

به نام خدا

مقالات

سیستم جامع آموزش فناوری نانو

www.irannano.org/edu

بخش دانشجویی

قسمت اول (۳۰۰ صفحه)

(فصل های ۱ و ۲ و ۳)

مناسب چاپ پشت و رو

لازمه خواندن این مقالات، مطالعه کامل کتاب های «مجموعه مقالات سایت باشگاه نانو» و «علوم و فناوری نانو مباحث عمومی» است.

بدلیل کپی شدن مقالات و ویرایش نسبی آن ها، اشکالات نگارشی و حتی علمی رایج است.

حاصل تلاش تعدادی از کاربران سایت باشگاه نانو

[http://www.nanoclub.ir
/forum/viewtopic.php?f=۱۲&t=۱۳۹۰](http://www.nanoclub.ir/forum/viewtopic.php?f=۱۲&t=۱۳۹۰)

خرداد و تیر ۱۳۹۲

فهرست

❖ فصل اول: مفاهیم پایه

۱-۱ فیزیک حالت جامد

- ۱-۱-۱ کریستالوگرافی ۱
- ۱-۱-۲ خواص الکتریکی مواد و تئوری نواری ۸

❖ فصل دوم: نانو ساختارها

۱-۲ نانو ساختارهای کربنی

- ۱-۲-۱ شیمی ترکیبات کربن ۱۳
- ۱-۲-۲ معرفی انواع صورت‌های کربن ۱۷
- ۱-۲-۳ گرافن پایه ساختارهای مهم کربنی ۲۷
- ۱-۲-۴ معرفی نانوفیبرهای کربنی ۳۵

۲-۲ نانو ساختارهای متخلخل

- ۲-۲-۱ مواد نانومتخلخل ۳۹
- ۲-۲-۲ چهارچوب‌های فلزی-آلی (Metal Organic Frameworks) ۵۰
- ۲-۲-۳ معرفی آئروژل‌ها (Aerogels) ۵۵
- ۲-۲-۴ کاربرد آئروژل‌ها ۶۲
- ۲-۲-۵ نانوحفره‌های اکسید آلومینیوم ۶۶

۳-۲ نانو الیاف

- ۳-۲-۱ مقدمه ای بر نانوالیاف و روش‌های تولید ۸۳
- ۳-۲-۲ پارامترهای تأثیرگذار بر الکترورسی نانوالیاف ۸۸
- ۳-۲-۳ خواص و کاربرد انواع ساختار نانوالیاف الکترورسی شده ۹۴

۴-۲ نانوفناوری مولکولی

- ۴-۲-۱ شیمی ابر مولکول‌ها ۹۸

۵-۲ نانو ساختارهای آلی

- ۵-۲-۱ ظهور و قلمرو درختسان‌ها ۱۰۷
- ۵-۲-۲ درختسان‌ها به عنوان عوامل کپسوله کننده و پایدارکننده ی نانوذرات معدنی ۱۱۳
- ۵-۲-۳ کاربرد های کاتالیستی کامپوزیت های درختسان / نانو ذره ۱۲۱

۶-۲ ساختارهای خود آرا

- ۶-۲-۱ خودآرایی تک لایه های مولکولی ۱۲۸
- ۶-۲-۲ خودآرایی نانوذرات ۱۳۳

۷-۲ نانو ساختارهای فلزی

- ۷-۲-۱ سنتز کنترل شده نانو بلور های فلزی ۱۳۹
- ۷-۲-۲ کنترل شکل، خواص و کاربردهای نانو ساختارهای فلزی ۱۴۵

۸-۲ نقاط کوانتومی

- ۸-۲-۱ معرفی نقاط کوانتومی ۱۵۳

۹-۲ لایه های نازک

- ۹-۲-۱ مقدمه ای بر لایه های نازک ۱۵۷
- ۹-۲-۲ خواص لایه های نازک ۱۶۰
- ۹-۲-۳ روش های سنتز، آنالیز و کاربردهای لایه های نازک ۱۶۴

❖ فصل سوم: روش های سنتز نانوساختارها

۱-۳ لیتوگرافی

- ۱۷۱ ۱-۳-۱ مقدمه ای بر روش نانو لیتوگرافی
- ۱۷۵ ۳-۱-۲ لیتوگرافی باریکه الکترونی
- ۱۸۱ ۳-۱-۳ لیتوگرافی میکروسکوپ پروب روبشی (Scanning Probe Lithography)

۲-۳ آلیاژسازی مکانیکی

- ۱۸۵ ۳-۲-۱ معرفی آلیاژسازی مکانیکی به عنوان روشی موثر برای فرآوری نانو مواد
- ۱۸۹ ۳-۲-۲ مقدمه ای بر آسیاب های مکانیکی
- ۱۹۵ ۳-۲-۳ مشکلات و چالش های موجود در آلیاژسازی مکانیکی
- ۱۹۹ ۳-۲-۴ تئوری ها و مدل های ارائه شده در مکانوشیمی
- ۲۰۴ ۳-۲-۵ ترمودینامیک فعال سازی مکانیکی

۳-۳ آندایزینگ

- ۲۰۷ ۳-۳-۱ معرفی فرآیند آندایز و روش های مختلف آن
- ۲۱۱ ۳-۳-۲ شرح مراحل فرآیند آندایزینگ

۴-۳ انباشت الکتروشیمیایی

- ۲۱۶ ۳-۴-۱ اصول کلی روش انباشت الکتروشیمیایی
- ۲۲۰ ۳-۴-۲ بررسی استفاده از ولتاژهای تناوبی و پالسی در انباشت الکتروشیمیایی

۵-۳ روش سل-ژل

- ۲۲۴ ۳-۵-۲ تهیه نانو مواد با روش سل-ژل

۶-۳ رسوب دهی از فاز مایع

- ۲۳۶ ۳-۶-۱ اصول سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی
- ۲۵۱ ۳-۶-۲ سنتز نانوذرات با روش تخریب حرارتی (Thermal Decomposition Method)
- ۲۵۵ ۳-۶-۳ روش های میکرومولسیون و مایسل معکوس

۷-۳ تغییر شکل پلاستیک شدید

- ۲۶۰ ۳-۷-۱ روش تغییر شکل پلاستیک شدید برای تولید مواد نانوساختار
- ۲۶۹ ۳-۷-۲ تغییر شکل پلاستیک شدید نانو کامپوزیت های زمینه فلزی
- ۲۷۶ ۳-۷-۳ تغییر شکل پلاستیک شدید نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری

۸-۳ روش های حرارتی

- ۲۸۱ ۳-۸-۱ تفجوشی؛ تولید قطعه نانوساختار از ماده اولیه پودری
- ۲۸۵ ۳-۸-۲ مکانیزم ها و مراحل تفجوشی

۹-۳ لایه نشانی تبخیری

- ۲۹۱ ۳-۹-۱ لایه نشانی تبخیری با باریکه الکترونی
- ۲۹۵ ۳-۹-۲ لایه نشانی تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی

❖ فصل اول: مفاهیم پایه

۱-۱ فیزیک حالت جامد

۱-۱-۱ کریستالوگرافی

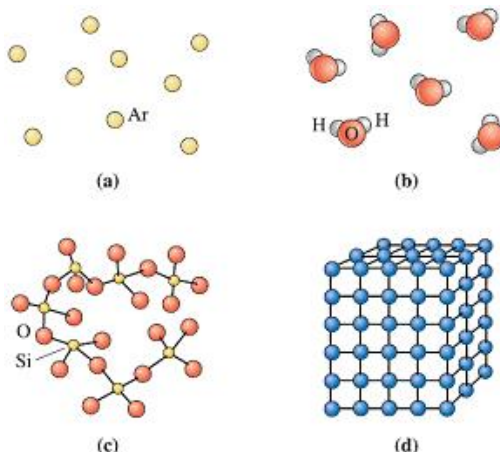
بسیاری از پیشرفت‌های صنعتی، به خصوص در حوزه تجهیزات الکترونیکی، ناشی از گسترش دانش جدید فیزیک حالت جامد هستند. اولین گام در معرفی فیزیک حالت جامد، مبانی کریستالوگرافی است. بلورشناسی یا کریستالوگرافی علمی است که به قوانین حاکم بر حالت بلورین مواد جامد، آرایش اتمی/مولکولی بلورها، شبکه‌های کریستالی، جهات و صفحات کریستالی و نحوه تشکیل و رشد بلورها می‌پردازد. نظم اتم‌ها و یون‌ها نقش اساسی در تعیین ریزساختار و خواص مواد ایفا می‌کند. در این قسمت ابتدا به معرفی اجمالی فیزیک حالت جامد پرداخته و سپس به بررسی مبانی کریستالوگرافی خواهیم پرداخت.

مقدمه ای بر فیزیک حالت جامد:

کامپیوترها، تلویزیونهای جدید، و تلفن‌های همراه نمونه‌هایی از تجهیزاتی هستند که هر روزه با آنها سروکار داریم و جهت بررسی رفتارهای آنها نیاز به مطالعه فیزیک حالت جامد است. محققان فیزیک حالت جامد ساختار درونی جامد را مطالعه می‌کنند. آنها در تلاشند که با درک رفتار اتم‌ها و مولکول‌ها، خواصی که جامدات از خود نشان می‌دهند را تحلیل کنند. این مطالعات به دستاوردهای ناشناخته و جدیدی در خواص مواد منجر شده است. ساخت ترانزیستورها بر پایه نظریات خواص الکتریکی جامدات نیمه رسانا، که توانست جای لامپهای خلاء حجیم در رادیوها، کامپیوترها و خیلی از ابزارهای دیگر را بگیرد؛ و ساخت لیزر بر اساس بررسی رفتار یاقوت در جذب و نشر امواج نوری، دو مورد از پیشرفت‌های اساسی در زمینه فیزیک حالت جامد است که در طول تاریخ همواره مورد توجه قرار می‌گیرد و روند پیشرفت صنایع را متحول کرده است. هم‌اکنون ابزارهای حالت جامد اغلب با پیش‌بینی‌های نظری ساخته می‌شوند تا خواص دلخواه را داشته باشند. اولین بار در سال ۱۹۱۲ بود که ماکس فون لاو نشان داد که کریستال‌ها، اشعه ایکس را به شکل منظمی متفرق می‌کنند. تفرق اشعه ایکس مشخص می‌کند که یک کریستال، شکل منظمی از اتم‌ها یا مولکول‌ها را در الگویی مرتب نشان می‌دهد. هم‌اکنون از روش تفرق اشعه ایکس جهت بررسی خواص کریستال‌ها از جمله، میزان کریستالی بودن مواد، ساختار کریستالی، اندازه کریستال‌ها و پارامترهای شبکه‌ای استفاده می‌شود.

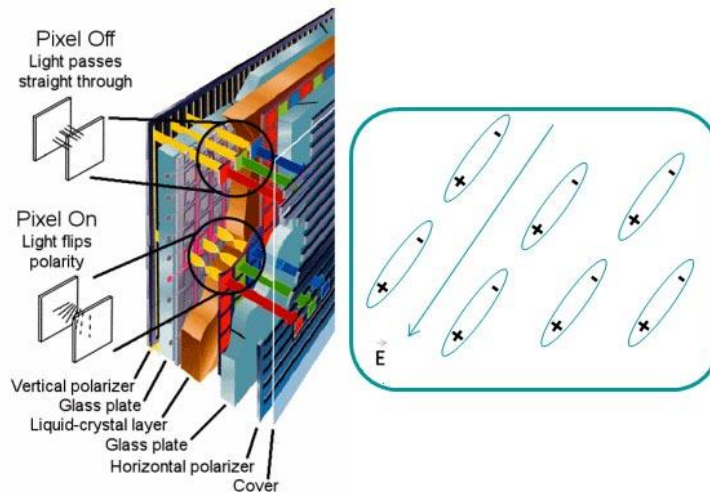
نظم در بعد کوتاه و در برد بلند

در حالت کلی ماده در سه حالت مختلف جامد، مایع و گاز قرار دارد. در این حالت‌ها، ماده سه حالت کلی نظم را می‌تواند به خود بگیرد. آرایش بی‌نظم، آرایش منظم در برد کوتاه (Short-Range Order) یا (SRO) و آرایش منظم در برد بلند (Long-Range Order) یا (LRO). شکل زیر ساختارهای اتمی و یونی مواد با درجه نظم مختلف را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده میشود شکل a ساختار بی‌نظم، شکل b و c ساختارهای منظم در برد کوتاه و شکل d ساختار در برد بلند را نشان می‌دهند.



درجات مختلف نظم در مواد مختلف

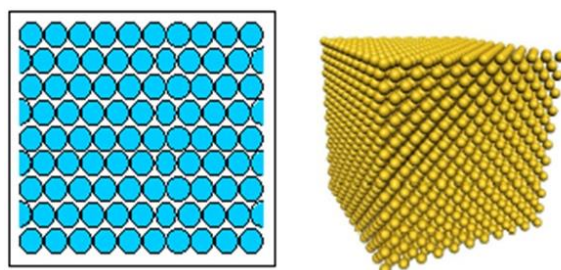
موادی شامل گازهای تک اتمی مانند آرگون، حتی در بعد کوتاه هم نظم ندارند و مواد نامنظم نامیده می‌شوند. این در حالی است که مواد منظم در بعد کوتاه، مانند آب، شیشه‌های سیلیکاتی و بسیاری از پلیمرها، تنها در برد چند اتمی و مولکولی دارای نظم هستند. در نهایت مواد منظم در برد بلند مانند بسیاری از فلزات و آلیاژها، نیمه‌هادی‌ها، سرامیک‌ها و بعضی از پلیمرها دارای نظم در بردی فراتر از برد اتمی و مولکولی (تقریباً بزرگتر از ۱۰ نانومتر) هستند. قابل ذکر است که برخی از مواد می‌توانند در شرایط مختلف درجات مختلف نظم را به خود بگیرند از این دسته از مواد می‌توان به کریستال‌های مایع (Liquid Crystals) اشاره کرد که در صفحات ال سی دی استفاده می‌شوند. با اعمال میدان خارجی مولکولهای قطبی به گردش در آمده و به سطح معینی از نظم می‌رسند. شکل زیر اساس کار صفحات ال سی دی را نشان می‌دهد.



اساس ال سی دی ها ایجاد نظم در کریستالهای مایع با اعمال میدان الکتریکی

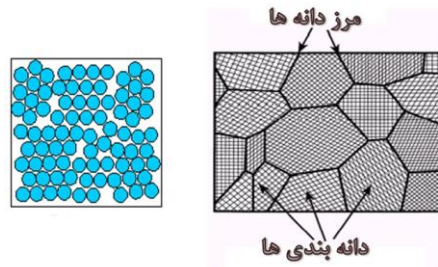
بر این اساس مواد منظم با برد کوتاه را مواد آمورف (Amorphous Materials) و مواد منظم با برد بلند را مواد کریستالی (Crystalline Material) می‌گویند. همانطور که اشاره شد جامدهای غیر کریستالی یا آمورف از اتمها، یونها، یا مولکولهایی که به شکل تصادفی در کنار هم قرار گرفته اند تشکیل شده‌اند که هیچ طرح منظم یا ساختار شبکه ای معینی را ایجاد نمیکنند.

مواد کریستالی: جامد کریستالی شکل جامدی از ماده است که در آن اتمها یا مولکولها در یک طرح تکرار شونده معین در سه بعد مرتب شده اند. در واقع در کریستالها اتمها با الگویی که در سه بعد تکرار می‌شود، کنار هم قرار می‌گیرند. به این آرایش منظم سلول واحد (Unit Cell) گفته می‌شود. علاوه بر مشخص بودن شکل هندسی، خاصیت ناهمسانگردی (تفاوت خواص در جهات مختلف کریستالی) و تقارن از خصوصیات دیگر کریستالها است. مواد کریستالی به دو دسته مواد تک‌بلور (Single Crystal) و چندبلور (Poly Crystal) تقسیم می‌شود. تک کریستال ساختار اتمی دارد که به طور منظم در کل حجم تکرار می‌شود. تک کریستالها در بهترین حالت ممکن هستند و درجه نظم بالایی دارند و تکرار هندسی منظم آنها در تمامی حجم ماده دیده می‌شود. شکل زیر چگونگی قرارگیری اتمها در یک تک‌بلور را نشان می‌دهد.



چگونگی قرارگیری اتمها در یک تک‌بلور

جامد چند کریستالی ماده‌ای است که از کنار هم قرار گرفتن تعداد زیادی تک کریستال متفاوت به نام کریستالیت یا دانه (Grain) ایجاد شده است. نظم اتمی از یک حوزه به حوزه دیگر در دانه‌ها تغییر می‌کند. این نواحی (دانه‌ها) از طریق مرزهایی از هم جدا شده اند که مرزدانه (Grain Boundary) نامیده می‌شود. تغییر نظم باعث ضعیف شدن پیوندها در مرزدانه‌ها می‌شود. نواحی منظم یا نواحی تک کریستال از نظر ابعاد و شکل مرتب شدن در کنار هم، با یکدیگر متفاوتند. قطر متوسط دانه بندی‌ها معمولاً ۱۰ نانومتر تا ۱۰۰ میکرومتر است و جامدهای چند کریستالی با دانه‌بندی‌هایی که متوسط قطر آن از ۱۰۰ نانومتر کمتر است نانو کریستال نامیده می‌شوند. شکل زیر نحوه قرارگیری اتم‌ها در یک چندبلور و محل مرزدانه‌ها را نشان می‌دهد.



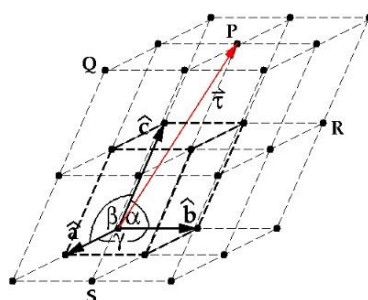
نحوه قرارگیری اتم‌ها در یک چندبلور

قابل ذکر است که نمی‌توان ساختاری ساخت و ادعا کرد این ساختار یک کریستال کامل است. عیوب کریستالی، عیوب حرارتی و ناخالصی‌ها از جمله عیوبی هستند که نظم کریستالی را کاهش می‌دهند. یک کریستال کامل کاملاً مات است و این در حالی است که با تغییر میزان حالت کریستالی، شفافیت کریستال تغییر می‌کند. همچنین تقارن نیز از پارامترهای مهم یک کریستال است که تاثیر فراوانی در خواص ماده دارد.

شبکه کریستالی (Crystal Lattice) یا شبکه فضایی (Space Lattice):

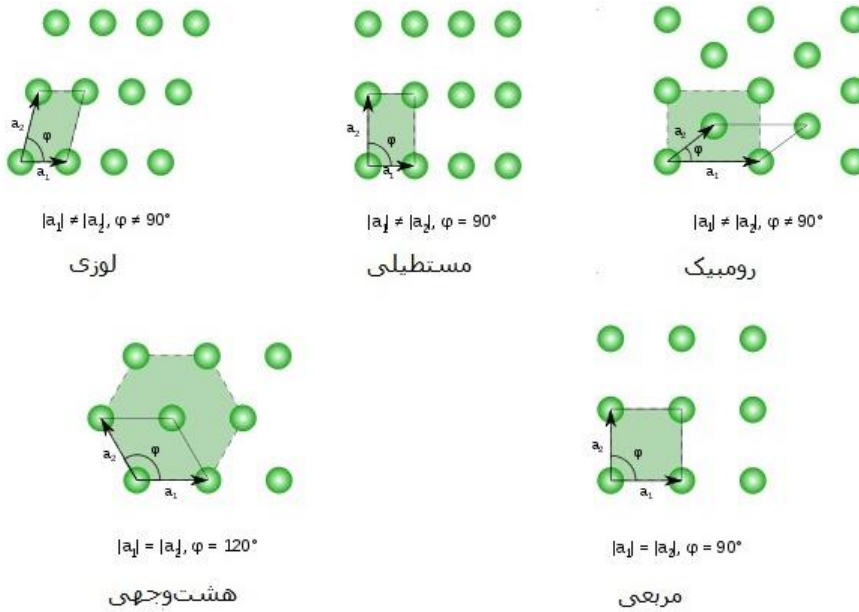
در کریستالوگرافی تنها خواص هندسی کریستال مورد توجه قرار می‌گیرند، بنابراین محل هر اتم یا مولکول با یک نقطه هندسی در محل تعادلی آن اتم یا مولکول نشان داده می‌شود. شبکه کریستالی دسته نامحدودی از نقاط در فضا است که در مکان‌های مشخص به شکل تناوبی تکرار می‌شوند. با قرار دادن یک اتم، گروه‌هایی از اتم‌ها یا مولکول‌ها در نقاط شبکه کریستالی، یک ساختار کریستالی به دست می‌آید. به هر اتم، گروه اتمی یا مولکولی که در نقاط دیگر تکرار می‌شود پایه (Basis) اطلاق می‌گردد. شبکه (Lattice) نیز دسته‌ای از نقاط در فضا است که هر نقطه محیط مشابهی دارد. ساده ترین واحد کریستال همانطور که بیان شد، سلول واحد نامیده می‌شود. فضا از تکرار سلول‌های واحد پر می‌شود و شبکه را پدید می‌آورد. شبکه‌های کریستالی به دو دسته معروف شبکه‌های براوه و شبکه‌های غیر براوه تقسیم می‌شوند. در شبکه‌های براوه همه اتم‌ها از یک نوع و همه نقاط شبکه معادل هم هستند. اما در شبکه‌های غیر براوه چند نوع اتم قرار دارد و برخی مکان‌های شبکه با هم متمایزند. در واقع شبکه‌های غیر براوه تلفیق دو یا چند شبکه براوه هستند. یک شبکه فضایی مجموعه‌ای از نقاط با فواصل برابر است که هر نقطه از شبکه را می‌توان با یک بردار مشخص کرد. در این رابطه n_1 ، n_2 و n_3 عددهای صحیح و a ، b و c بردارهای یک‌جهت می‌باشد. شکل

بعداً بردار نقطه P را در یک سلول واحد نشان می‌دهد. $R_n = n_1a + n_2b + n_3c$



بردار نقطه P را در یک سلول واحد

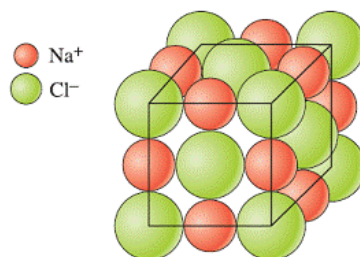
با بررسی مواد در حالت دو بعدی ۵ نوع شبکه براوه قابل تعریف است. شکل سلول‌های واحد این پنج شبکه کریستالی دو بعدی را نشان می‌دهد.



سلول‌های واحد پنج شبکه کریستالی دو بعدی

جهت بررسی دقیق‌تر باید کریستال را به صورت سه بعدی آنالیز کرد. بررسی ساختار سه بعدی کریستال‌ها در کتاب علوم و فناوری نانو (مباحث عمومی) وجود دارد. پیش از بررسی شبکه‌های براوه نیاز به تعریف چند پارامتر در کریستالوگرافی است. اطلاعاتی از سلول واحد که به واسطه آن‌ها بتوان اندازه، ابعاد و شکل سلول واحد را مشخص نمود. در شبکه‌های مکعبی طول یال سلول واحد و زاویه بین یال‌ها (که ۹۰ درجه است) پارامتر شبکه‌ای نامیده می‌شود. همچنین به یال یا اضلاع هر سلول واحد ثابت شبکه هم اطلاق می‌شود. اندازه ثابت شبکه نیز بر اساس انگستروم یا نانومتر بیان می‌شود و زاویه بین یال‌ها بر حسب درجه بیان می‌شود. در سلول واحد هگزاگونال به دلیل تفاوت در فاصله بین اتم‌ها در سطح مقطع و ارتفاع آن، ثابت شبکه با دو پارامتر a و c بیان می‌شود. شبکه کریستالی از روی هم قرار گرفتن تعدادی زیادی صفحات اتمی تشکیل شده است که نحوه قرار گرفتن این لایه‌ها روی هم را تسلسل چیدن می‌گویند. غیر از شبکه‌های کریستالی موجود در کتاب مباحث عمومی ساختارهای کریستالی پیچیده‌تری نیز وجود دارند که از ترکیب ساختارهای ساده ایجاد می‌شوند. در این قسمت به معرفی تعدادی از ساختارهای کریستالی ترکیبات و مواد کووالانسی می‌پردازیم.

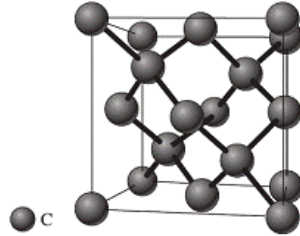
الف) ساختار کلرید سدیم: کلرید سدیم، فلورید لیتیم و تعدادی دیگر از ترکیبات یونی دیگر در شبکه کریستال مکعبی به نام ساختار کلرید سدیم متبلور می‌شوند. در اینجا سلول واحد اندکی متفاوت است. ساختار کلرید سدیم شامل تعداد برابری یون سدیم و کلر است که در نقاط یکی در میان یک شبکه کریستالی قرار گرفته‌اند بنابراین هر یون با شش نوع دیگر همسایه است. این ساختار کریستالی در شکل نشان داده شده است. اگر اتم‌های سدیم و یا کلر را در نظر نگیریم، متوجه می‌شویم که ساختار اتم‌های باقیمانده FCC می‌باشد. بنابراین ساختار کلرید سدیم ترکیبی از دو ساختار FCC است.



ساختار کلرید سدیم

ب) ساختار الماس

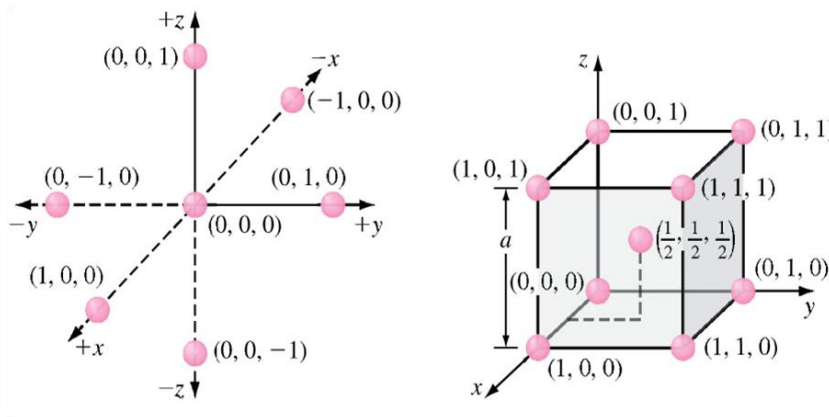
شبکه الماس شامل دو شبکه با وجوه مرکز پر است که به داخل همدیگر نفوذ کرده‌اند. ۸ اتم در ساختار الماس وجود دارد و هر اتم در این ساختار با چهار اتم دیگر پیوند برقرار کرده است. سیلیسیم و ژرمانیم نیز با همین ساختار بلوری می‌شوند. شکل ساختار الماس را نشان می‌دهد.



ساختار الماس

جهت و صفحات کریستالی

در هر سلول واحد می‌توان نقاط شبکه‌ای تعریف کرد که مکان قرارگیری اتم‌ها و یون‌ها می‌باشند. شکل زیر این مکان‌ها را در یک سلول واحد مکعبی نشان می‌دهد.

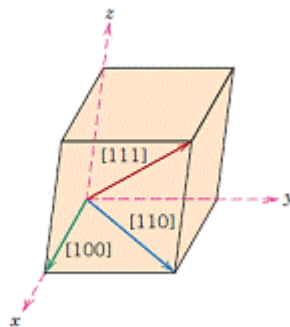


مکان‌ها شبکه‌ای در یک سلول واحد مکعبی

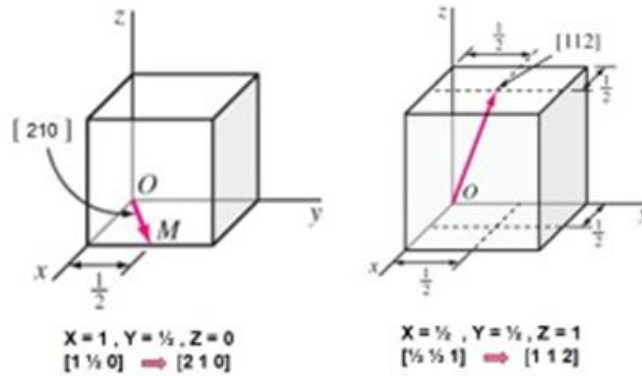
جهت تعیین جهت شبکه‌ای بدین صورت عمل می‌کنیم. در اینجا یک نقطه شبکه را به عنوان مبدا در نظر گرفته و اسم آن را مبدا (Origin) می‌گذاریم. انتخاب مبدا کاملاً دلخواه است زیرا نقاط شبکه تفاوتی با هم ندارند. سپس نقطه‌ای از شبکه را انتخاب کرده و آن را T می‌نامیم. نقطه O را به آن با یک خط وصل می‌کنیم. با کم کردن مولفه‌های این دو نقطه، بردار شبکه را

$$R = n_1x + n_2y + n_3z$$

می‌توان به این شکل نوشت: $R = n_1x + n_2y + n_3z$. برای نگارش جهت شبکه‌ای، سه مولفه فضایی n_1, n_2, n_3 را به گونه‌ای مرتب می‌کنیم تا به صورت کوچکترین اعداد صحیح تبدیل شوند. سپس آن‌ها را در داخل براکت [...] قرار می‌دهیم. این سه عدد به صورت $[u_1 u_2 u_3]$ نوشته می‌شوند. شکل زیر نمونه‌هایی از این جهت را نشان می‌دهد. این نحوه نگارش به اندیس میلر معروف است.



نمونه‌هایی از جهت شبکه‌ای



نمونه‌هایی از جهات شبکه‌ای

وقتی که جهت را برای اعداد داخل براکت می‌نویسیم به مبدا توجه کرده و علامت‌های منفی را در اینجا با یک خط روی هر عدد $[\bar{u} \ \bar{v} \ \bar{w}]$ نشان می‌دهیم.

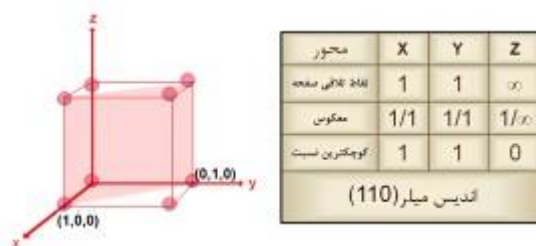
حال به بررسی صفحات کریستالی می‌پردازیم. پیش از انجام این بحث باید اشاره شود که بعضی صفحات در کریستال از اهمیت خاصی برخوردارند. به عنوان مثال شکل دهی فلزات در امتداد صفحات خاصی در کریستال رخ می‌دهد و یا اینکه رسانایی الکتریکی در امتداد صفحات مختلف ممکن است متفاوت باشد. بنابراین شناسایی صفحات مختلف از اهمیت خاصی برخوردار است. در یک شبکه کریستالی مجموعه صفحات، موازی و با فاصله برابر در کریستال قرار دارند. همچنین تراکم نقاط شبکه روی هر صفحه از دسته صفحات با هم برابر است و همه نقاط شبکه در صفحه و موقعیت مشابهی تکرار می‌شوند. در اینجا نیز به مانند جهات کریستالی اندیسه‌های میلر نمایش برداری نمادین برای آرایش یک صفحه از آنها در یک شبکه کریستال است و کسر معکوس محل تلاقی‌های صفحه با محورهای کریستالوگرافی در نظر گرفته می‌شود. برای تعیین اندیسه‌های میلر یک صفحه مراحل زیر را انجام دهید:

مرحله ۱- محل تقاطع صفحه را با سه محور کریستالوگرافی تعیین کنید.

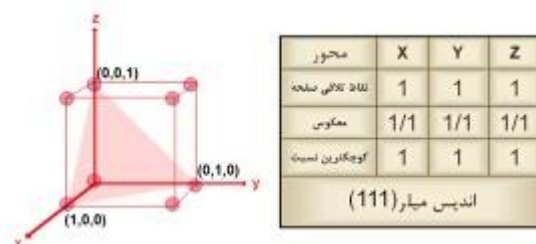
مرحله ۲- کسر معکوس هر نقطه را ترسیم کنید.

مرحله ۳- کسر معکوس را در کوچکترین ضرب کنید به گونه‌ای که کوچکترین اعداد صحیح پدید آید. حال به

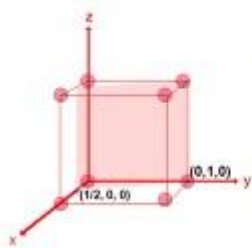
مثال‌های زیر در شکل‌های زیر توجه کنید.



صفحات کریستالی

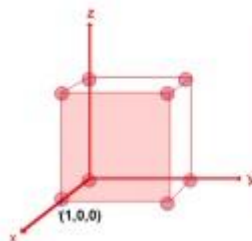


صفحات کریستالی



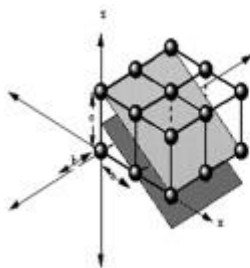
محاور	X	Y	Z
نقطه تلاقی صفحه	1/2	1	∞
معکوس	1/(1/2)	1/1	1/ ∞
کوچکترین نسبت	2	1	0
اندیس میار (211)			

صفحات کریستالی



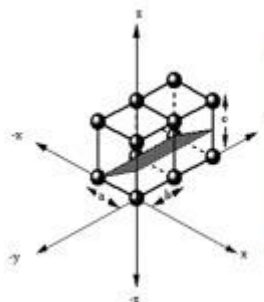
محاور	X	Y	Z
نقطه تلاقی صفحه	1	∞	∞
معکوس	1/1	1/ ∞	1/ ∞
کوچکترین نسبت	1	0	0
اندیس میار (100)			

صفحات کریستالی



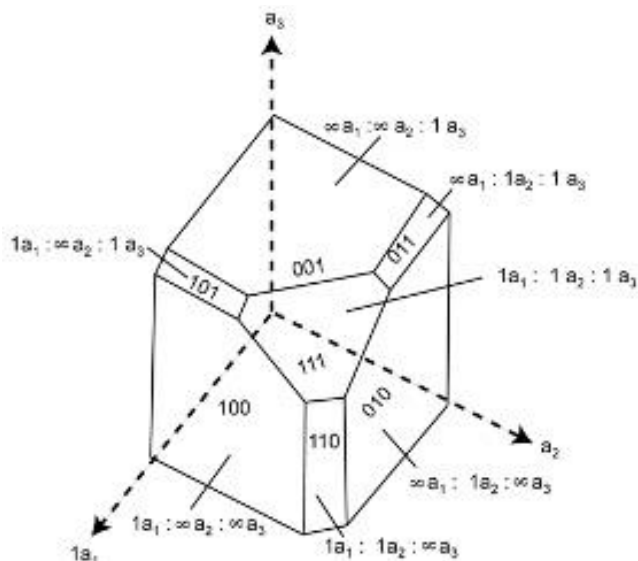
محاور	a	b	c
نقطه تلاقی صفحه	1	∞	1/2
معکوس	1/1	1/ ∞	1/(1/2)
کوچکترین نسبت	1	0	2
اندیس میار (102)			

صفحات کریستالی



محاور	a	b	c
نقطه تلاقی صفحه	-1	∞	1/2
معکوس	1/-1	1/ ∞	1/(1/2)
کوچکترین نسبت	-1	0	2
اندیس میار (102)			

صفحات کریستالی



صفحات کریستالی

۲-۱-۱ خواص الکتریکی مواد و تئوری نواری

در مقاله کریستالوگرافی به عنوان یکی از مباحث اساسی در فیزیک حالت جامد پرداخته شد. در این بخش به بحث خواص الکتریکی مواد و بحث‌های فیزیکی پیرامون، پرداخته خواهد شد. بر این اساس در ابتدا موضوعات کلی در ارتباط با رسانایی الکتریکی در مواد جامد مطرح خواهد شد و سپس تئوری نواری به عنوان یکی از مباحث فیزیکی مهم در این ارتباط ارائه می‌شود. در نهایت نیز نیمه‌هادی‌ها، به عنوان یکی از مواد پرکاربرد در الکترونیک و کاربردهای آن‌ها بررسی خواهند شد.



رسانایی الکتریکی در مواد جامد

میزان رسانایی الکترونیکی در مواد جامد بسیار متنوع است. بر اساس میزان مقاومت مواد در عبور جریان الکتریکی، مواد مختلف را می‌توان به دسته‌های مختلف رسانا، نیمه رسانا و عایق دسته‌بندی کرد. این در حالی است که ابررساناها ساز و کار متفاوتی را برای هدایت الکترون‌ها استفاده می‌کنند. رسانایی الکتریکی یک جامد را می‌توان به تعداد الکترونهای آزادی که تحت تاثیر یک میدان الکتریکی خارجی آزادانه در ماده حرکت می‌کنند؛ و همچنین موبیلیته (Mobility) که معیاری از توانایی و سرعت حرکت الکترونهای آزاد است، نسبت داد.

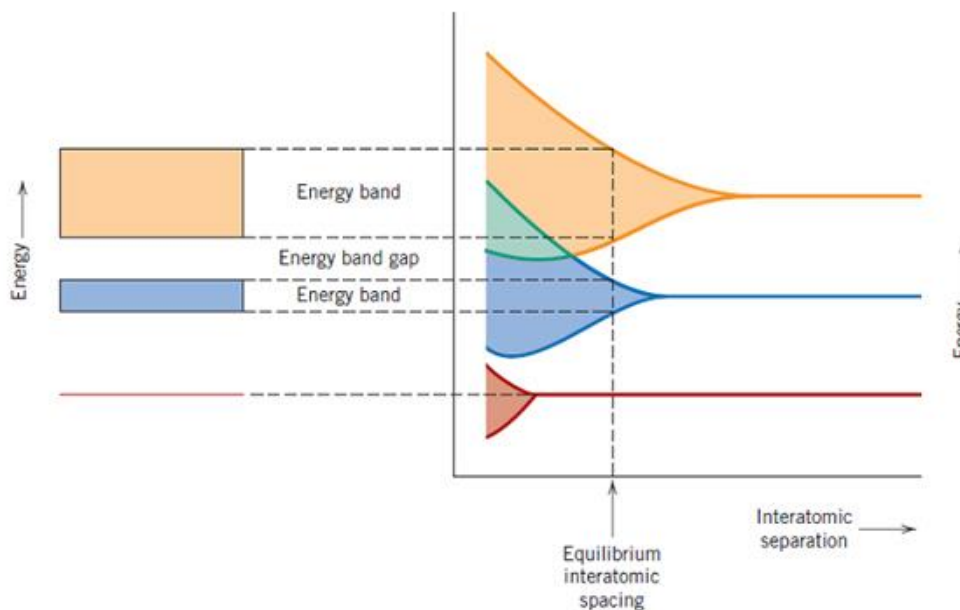
اتمهای مواد مختلف دارای الکترونهایی هستند که در فاصله‌های مختلف به دور هسته در حال گردش می‌باشند. الکترونی که به هسته نزدیکتر است انرژی کمتری دارد. اما نیروی جاذبه وارد شده از هسته به آن زیاد است و به آسانی نمی‌توان آن را از هسته اتم جدا کرد. به همین دلیل الکترونهای آخرین مدار دارای بیشترین انرژی و کمترین وابستگی هستند. به آخرین لایه هر اتم لایه ظرفیت یا والانس و الکترونهای این لایه نیز الکترونهای ظرفیت یا والانس گفته می‌شود. نیروی جاذبه ای که از هسته به الکترونهای ظرفیت وارد می‌شود بسیار ضعیف است و با انرژی کمی که از خارج به این الکترونها وارد شود، الکترونها از قید هسته آزاد می‌شوند. به الکترونی که از قید هسته آزاد شود و بتواند در ماده انتقال یابد الکترونهای آزاد می‌گویند. خواص الکتریکی اجسام به این الکترون‌ها وابسته است. الکترونهای آزاد در کریستال به طور نامنظم حرکت می‌کنند و تا زمانی که نیرویی از خارج اعمال نشود حرکت الکترونها در کریستال به طور نامنظم ادامه خواهد یافت. هنگامی که ولتاژی به دو سر کریستال اعمال شود، الکترونهای آزاد به طرف قطب مثبت باتری حرکت میکنند و جریانی را در مدار به وجود می‌آورند که ناشی از حرکت الکترونهاست و به آن جریان الکترون‌ها گفته می‌شود.

رساناها اجسامی هستند که الکترونهای آنها به راحتی از قید هسته آزاد می‌شوند. این اجسام دارای الکترون آزاد زیاد هستند و بنابراین جریان الکتریسیته را به راحتی عبور می‌دهند. در مورد مواد عایق به دلیل پیوندهای موجود، الکترون‌ها به سختی از اتم جدا می‌شوند. پس این اجسام در وضعیت معمولی، الکترونهای آزاد بسیار کمی دارند و از این رو عایق‌ها جریان الکتریسیته را به سختی از خود عبور می‌دهند. عناصری نظیر کربن، سیلیکون، ژرمانیم در حالت‌های خاصی نیمه رسانا هستند. دو عنصر سیلیکون و

ژرمانیم در برق و الکترونیک کاربرد فراوان دارند. در این بین نیمه‌رساناها قرار دارند که تعداد حامل‌های الکتریسته آن‌ها بستگی به دما و میزان عناصر ناخالصی دارد.

نظریه نواری جامدات

همانطور که اشاره شد الکترونهاى اطراف هسته در فاصله‌های متفاوتی قرار دارند. بنابراین الکترون‌ها سطوح انرژی تعریف شده‌ای دارند. هر سطح انرژی حداکثر دو الکترون را می‌تواند در خود جای دهد که این دو الکترون همان الکترون‌هایی است که با دو اسپین مخالف در یک اربیتال قرار می‌گیرد. حال هنگامی که تعداد زیادی اتم کنار یکدیگر قرار گیرند، روی هم اثر می‌گذارد. در یک ماده اختلاف در انرژی بین هر یک از این ترازهای کوچکتر آنقدر کم است که می‌توان هر یک از این دسته‌های انرژی را به جای آنکه تعداد بی‌شماری تراز مجزا در نظر گرفته شوند، نوارهای پیوسته‌ای از انرژی دانست. هر نوار مجاز از نوار دیگر به وسیله یک نوار ممنوعه (منطقه ممنوعه برای الکترونها) جدا شده است. الکترونها را می‌توان در نوارهای مجاز پیدا کرد اما آنها نمی‌توانند در نوارهای ممنوعه حضور پیدا کنند. شکل ساختار نواری مواد متشکل از تعداد زیادی اتم را نشان می‌دهد.



ساختار نواری مواد

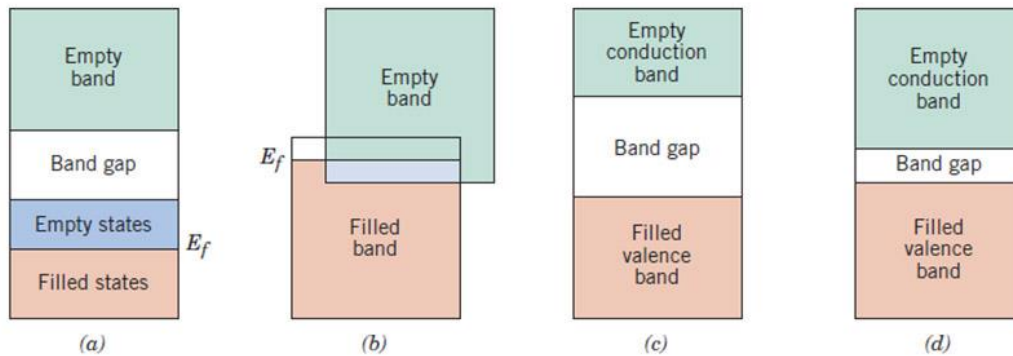
سطوح انرژی می‌توانند کاملاً پر، کاملاً خالی و یا شامل تعدادی الکترون باشند. نوارهای خالی و نوارهای پر در رسانایی

نقشی ندارند.

اگر تعداد الکترونهاى موجود، باند انرژی را کامل پر کنند و فاصله انرژی بین نوار پر و مسیر بعدی انرژی (نوار خالی) بزرگ باشد، ماده نوعی عایق است. این به خاطر آن است که الکترونها وقتی صاحب مقدار کمی انرژی اضافی در یک ولتاژ محدود می‌شوند، راهی ندارند که از آن انرژی استفاده کنند. تمام سطوح انرژی در مواد عایق یا کاملاً پر شده اند یا کاملاً دور از دسترس هستند. تنها یک ولتاژ بالا است که باعث جهش الکترون‌ها از نوار پر آخر تا نوار خالی بالاتر می‌گردد. وقتی چنین انتقالی در عایق رخ دهد خود عایق از شدت این انرژی از تخریب می‌شود.

اگر فاصله انرژی بین نوار پر شده و نوار خالی آنقدر کم باشد که انرژی گرمایی بتواند چند الکترون را وادار به پریدن به مدارهای خالی بالاتر کند، خواص الکتریکی فرق می‌کند. این مواد نیمه هادی‌های ذاتی نامیده می‌شود. به محض آنکه الکترون به لایه خالی می‌رسد، می‌تواند در رسانایی الکترونی سهمیم باشد. چون در این حالت در اطراف آنها سطوح انرژی خالی دیگری وجود دارد. جامد در این وضعیت از حالت عایق به حالت نیمه‌رسانا تبدیل می‌شود. لایه پری که از آن صحبت شد، لایه والانس و لایه خالی، لایه هدایت نامیده می‌شود. فاصله بین این دو گپ انرژی (Eg) نامیده می‌شود. این در حالی است که در مورد مواد

رسانا یا لایه‌های انرژی دارای تعدادی الکترون است (نه کاملاً پر و نه کاملاً خالی) و یا اینکه جهت انتقال الکترون به انرژی ناچیزی نیاز دارد. این مسیر انتقال الکترون می‌تواند تفاوت بین رساناها، نیمه رساناها و مواد عایق را تعیین کند. شکل زیر ساختار نواری مواد مختلف را نشان می‌دهد. قابل ذکر است که قسمت‌های a و b مربوط به مواد رسانا؛ قسمت c مربوط به مواد عایق و قسمت d مربوط به مواد نیمه‌رسانا می‌باشد و تفاوت بین مواد رسانا و نیمه‌رسانا در انرژی گپ انرژی است. بدین صورت که انرژی گپ انرژی در مورد مواد نیمه رسانا کمتر از ۲ الکترون ولت و در مورد مواد عایق بزرگتر از ۲ الکترون ولت می‌باشد.



ساختار نواری مواد مختلف

همانطور که در مورد نیمه‌رساناها گفته شد جهت شرکت الکترون در رسانایی و انتقال بار الکتریکی، الکترون باید از نوار ظرفیت به نوار هدایت انتقال یابد. وقتی الکترون چنین انتقالی را انجام می‌دهد یک حالت الکترون خالی را در محل قبلی خود ایجاد می‌کند که این جای خالی الکترون یا حالت الکترون از دست رفته یک حفره نامیده می‌شود. حفره مانند یک حامل بار عمل کرده و در انتقال جریان الکتریسیته کمک می‌کند. اندازه بار آن به اندازه بار الکترون و با علامت معکوس است. البته باید اشاره شود که حفره یک ذره آزاد نیست و یک حفره یک حالت الکترونی خالی از الکترون است. بعد از انتقال الکترون، لایه ظرفیت دیگر کامل پر نیست و تا حدی جریان الکتریکی را عبور دهد. رسانایی در این حالت با الکترونها و حفره‌ها صورت می‌گیرد و گاهی به این حالت رسانایی دوسویه اطلاق می‌شود.

پرسشی که اینجا مطرح می‌شود آن است که چه عاملی باعث انتقال الکترون از نوار والانس به نوار هدایت می‌شود. معمولاً عواملی مانند انرژی حرارتی، میدان الکتریکی، تابش الکترومغناطیسی باعث این انتقال می‌گردد.

نیمه‌رساناها

همانطور که در قسمت‌های گذشته اشاره شد، رسانایی مواد نیمه‌رسانا بین مواد رسانا و مواد عایق می‌باشد. ویژگی‌های مهمی که این دسته از مواد دارند، باعث مطرح شدن آنها به عنوان یکی از پرکاربردترین مواد در الکترونیک شده است. رسانایی این دسته از مواد بسیار حساس به حضور عناصر ناخالصی می‌باشد و بر این اساس نیمه‌رساناها به دو دسته نیمه‌رساناهای ذاتی و نیمه‌رساناهای غیرذاتی تقسیم‌بندی می‌شوند. همانطور که از نام این دو گروه مشخص است در مورد نیمه‌رساناهای ذاتی رسانایی تنها بر اساس ذات خود ماده و انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند رسانایی انجام می‌شود. این در حالی است که در مورد نیمه‌رساناهای غیر ذاتی حضور عناصر ناخالصی با تغییراتی که در ساختار نواری ماده بوجود می‌آورد، باعث رسانایی در ماده می‌شود. در عمل معمولاً از نیمه‌رساناهای غیرذاتی استفاده می‌شود. نیمه‌رساناهای ذاتی به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند:

نیمه‌رساناهای عنصری مانند سیلیکون و ژرمانیوم

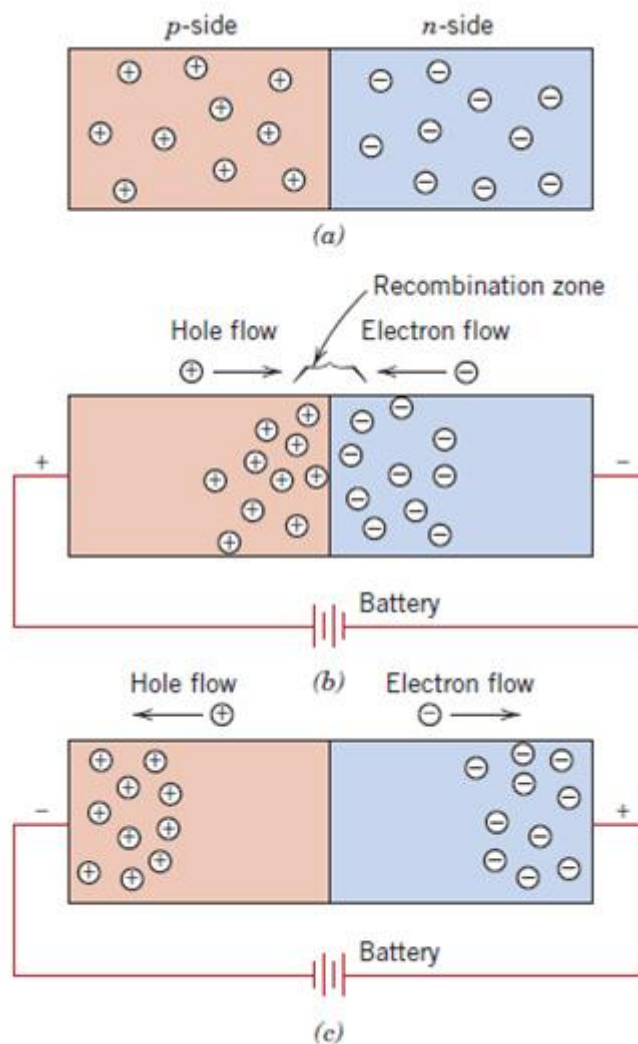
نیمه‌رساناهای ترکیبی مانند آرسنید گالیوم و سولفید کادمیوم

چون تعداد الکترونهای آزاد و حفره‌های ایجاد شده در کریستال نیمه رسانا ژرمانیم یا سیلیکون در اثر انرژی گرمایی به اندازه کافی نیست و از این نیمه رسانا نمی‌توان برای ساختن قطعاتی نظیر دیود یا ترانزیستور استفاده کرد، برای افزایش هدایت

نیمه هادی به آن ناخالصی اضافه می کنند. بر اساس نوع ناخالصی اضافه شده به نیمه رساناهای غیر ذاتی به دو دسته تقسیم می شوند که در کتب مقدماتی (مجموعه مقالات و مباحث عمومی) توضیح داده شده اند.

اتصال P-N کریستالی

هر گاه یک کریستال نیمه هادی به گونه ای ساخته شود که از یک طرف نیمه رسانای نوع N و از طرف دیگر نیمه رسانای نوع P ایجاد شود، اتصال P-N نامیده می شود. این دسته از مواد در دیودها و یکسوکننده ها کاربرد فراوانی پیدا کرده است. شکل ۵ این اتصال را نشان می دهد. مطابق انتظار حامل های بار در قسمت P حفره ها و در قسمت N الکترون های آزاد هستند.



اتصال P-N و نحوه عملکرد آن در حضور میدان الکتریکی در بایاس مستقیم و معکوس

هر گاه به اتصال P-N ولتاژی اعمال کنیم آن را بایاس نموده ایم. بایاس کردن اتصال P-N به دو صورت مستقیم و

معکوس انجام میگیرد:

بایاس مستقیم

اگر قطب مثبت باتری را به نیمه رسانای نوع P و دیگری را به نیمه رسانای نوع N وصل کنیم (مطابق شکل ۵ قسمت b)، این حالت اتصال ولتاژ، بایاس مستقیم یا بایاس موافق نامیده می شود. هنگامی که میدان الکتریکی ناشی از باتری خارجی میدان الکتریکی پتانسیل سد را خنثی کند، الکترون های کریستال N به سمت محل پیوند رانده می شوند. این الکترون ها وارد کریستال P شده و در اثر ترکیب با حفره ها به الکترون ظرفیت تبدیل می شوند. الکترون های ظرفیت از حفره ای به حفره دیگر می روند تا به

انتهای کریستال و سرانجام به قطب مثبت باتری برسند. چنین به نظر می‌آید حفره‌ها در کریستال P در خلاف جهت حرکت الکترونها حرکت می‌نمایند و جریانی را به وجود می‌آورند. در شکل حرکت الکترونها و حفره‌ها نشان داده شده است .
بایاس معکوس

اگر قطب مثبت باتری را به کریستال N و قطب منفی باتری را به کریستال P وصل کنیم (مطابق شکل ۳ قسمت C)، این حالت اتصال ولتاژ، بایاس معکوس یا بایاس نامیده می‌شود. در این حالت قطب منفی باتری حفره‌ها را به سمت خود می‌کشد، همچنین قطب مثبت باتری الکترونها را به سمت خود جذب می‌کند و به این ترتیب، حفره‌ها و الکترونها آزاد از ناحیه اتصال دور می‌شوند و عرض لایه تخلیه زیاد می‌شود. در شکل این حالت نشان داده شده است. با بزرگ شدن ناحیه تخلیه، جریان حاملها کاهش می‌یابد. به دلیل انرژی حرارتی، تعداد کم حاملهای ایجاد شده، در دو کریستال P و N از محل اتصال عبور می‌کنند و جریان ضعیفی را ایجاد می‌نمایند که به آن جریان اشباع معکوس یا نشتی گفته می‌شود. این جریان در درجه حرارت معین ثابت است و بستگی به ولتاژ معکوس ندارد، بلکه فقط به درجه حرارت بستگی دارد. پس به طور خلاصه در بایاس معکوس از دیود فقط جریان ضعیفی به نام جریان اشباع معکوس عبور می‌کند.

❖ فصل دوم: نانو ساختارها

۱-۲ نانو ساختارهای کربنی

۱-۱-۲ شیمی ترکیبات کربن

ترکیبات کربنی (ترکیبات آلی) گستردگی زیادی داشته و از اهمیت بسزایی برخوردارند. ترکیبات آلی در دو گروه آلیفاتیک و آروماتیک قرار می گیرند. این ترکیبات می توانند زنجیره ای، حلقوی و یا دربرگیرنده ساختارهای سه بعدی باشند. کربن می تواند هیبریدهای متنوع را در این ترکیبات دارا باشد. خصوصیات متنوع (نانو) ساختارهای کربنی مستقیماً با هیبرید اتم های کربن مرتبط است. به جز کربن و هیدروژن، اتم هایی همچون اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، هالوژن ها و ... نیز در ساختار ترکیبات آلی مشارکت می کنند. گروه های عاملی بخش هایی از مولکول آلی با آرایش اتمی مشخص اند که ویژگی ها و واکنش پذیری ترکیب را رقم میزنند.

مقدمه

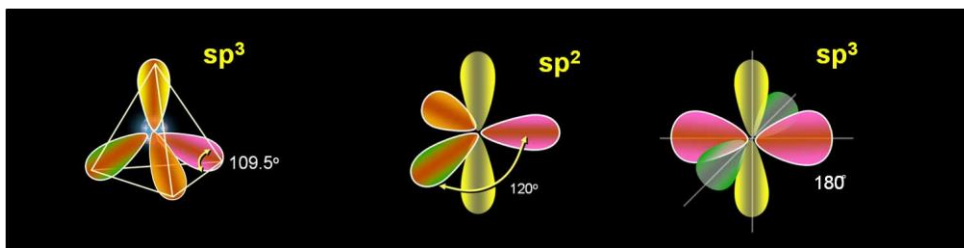
کربن (C) را می توان یک عنصر استثنائی در جدول تناوبی دانست. شیمی گسترده ترکیبات کربنی تا به آن حد است که یکی از گرایش های رشته شیمی با عنوان شیمی آلی (Organic Chemistry) به طور کامل به بررسی ترکیبات این عنصر از جدول تناوبی می پردازد. پیوند کوالانسی هر اتم کربن با انواع دیگر اتم ها یا اتم های کربن دیگر، ساختارهای نامحدود و بسیار متنوع را ایجاد می نماید. از جهت دیگر بسیاری از ترکیباتی که در طبیعت طی روش های طبیعی سنتز ساخته می شوند نیز از خانواده ترکیبات آلی (کربنی) اند. گستره وسیعی از ترکیبات شامل ترکیبات متنوع نفتی تا مواد دارویی و بسپارهای آلی (Polymers) زیر مجموعه ترکیبات کربن قرار می گیرند. در نانوفناوری نیز، ترکیبات کربنی دسته مهم و مشخصی را به خود اختصاص می دهند که با عنوان نانو ساختارهای کربنی (Carbon Nanostructures) خوانده می شوند. نانو ساختارهای کربنی خصوصیات فیزیکی-شیمیایی منحصر به فردی از خود نشان می دهند و نقش گسترده ای در زمینه فناوری های نوین و پیشرفته دارند. مطالعه شیمی پایه ترکیبات کربنی (شیمی آلی) می تواند راهگشای درک بسیاری از خصوصیات نانو ساختارهای کربنی و همچنین اصلاح (Modification) ساختاری آنان باشد.

دو ایزوتوپ (Isotope) عمده کربن شامل ^{12}C و ^{13}C می باشد که به صورت طبیعی وجود ندارد. ^{14}C ناپایدار است و جزء ترکیبات رادیواکتیو محسوب می شود. ^{13}C در مقایسه با ^{12}C فراوانی بسیار کمتری دارد اما یک هسته فعال در طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته (Nuclear Magnetic Resonance-NMR) محسوب می شود. ^{13}C یک تکنیک بسیار خوب و دقیق در بررسی ساختار مولکولی است.

هیبریدهای اتم کربن و پیوند کوالانسی

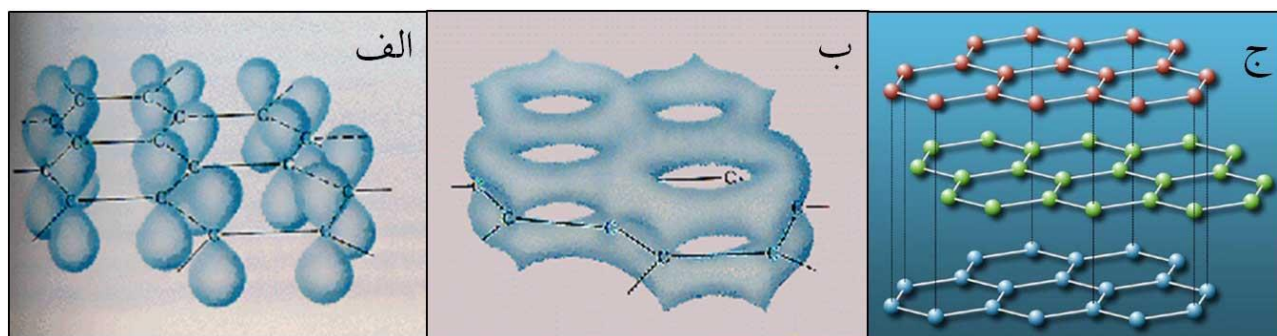
تشکیل ترکیبات آلی بر پایه پیوندهای کوالانسی (Covalent Bonding) است. مدل اوربیتال های هیبریدی، یک الگوی توصیفی از تشکیل پیوندهای کوالانسی بین اتم هاست. در این مدل اوربیتال های هر اتم (که دربرگیرنده الکترون های پیوندی است) با یکدیگر ترکیب شده و اوربیتال های هیبریدی را تولید می کند. اوربیتال های هیبریدی ایجاد شده، دارای ساختار و انرژی مشابه بوده و در تشکیل پیوند با اتم های دیگر مشارکت می کنند. ایم پیوند با نام پیوند سیگما (σ) شناخته می شود. برای مثال در تشکیل مولکول متان (CH_4) سه اوربیتال p و یک اوربیتال s از اتم کربن وارد واکنش می شود. از آنجا که هر چهار پیوند کربن-هیدروژن در متان کمابیش مشابهند، می توان تصور کرد که ترکیب (هیبرید) این چهار اوربیتال در ساخت مولکول به کار گرفته شده است. به عبارت دیگر به جای سه اوربیتال p و یک s جمعاً چهار اوربیتال، چهار اوربیتال مشابه sp^3 در واکنش شرکت نموده اند. در ترکیبات آلکان (Alkane) پیوندهای یگانه دارای هیبرید sp^3 ، پیوندهای دوگانه در ترکیبات آلکن

(Alkene) دارای هیبرید sp^2 ، و پیوندهای سه گانه در ترکیبات آلکین (Alkyne) هیبرید sp را دارا می باشد. اوربیتال هایی از کربن که در پیوند شرکت نمی کنند به صورت غیر هیبریدی (عمود بر صفحه پیوند) باقی می ماند. شکل زیر ساختار هیبریدی متفاوت اتم های کربن را نشان می دهد. در ساختار sp^2 ، سه اوربیتال های هیبریدی با زاویه 120° در یک صفحه قرار می گیرند که از ترکیب یک اوربیتال اتمی s کربن با دو اوربیتال p آن بدست آمده اند. اوربیتال p هیبرید نشده به صورت عمود بر صفحه سه اوربیتال هیبریدی قرار می گیرد. در ساختار sp ، اوربیتال های اتمی s و p از کربن با یکدیگر ترکیب شده و دو اوربیتال هیبریدی sp می سازند که با زاویه 180° نسبت به یکدیگر قرار می گیرند. دو اوربیتال p غیر هیبریدی در صفحاتی عمود بر اوربیتال های هیبریدی واقع می شوند. دو اوربیتال sp هیبریدی در تشکیل پیوند اصلی (سیگما σ) و دو اوربیتال p عمود بر هم در تشکیل پیوند های π دخالت می کنند.



اوربیتال های مولکولی هیبریدی اتم های کربن در آلکان (sp^3)، آلکن (sp^2) و آلکین (sp)

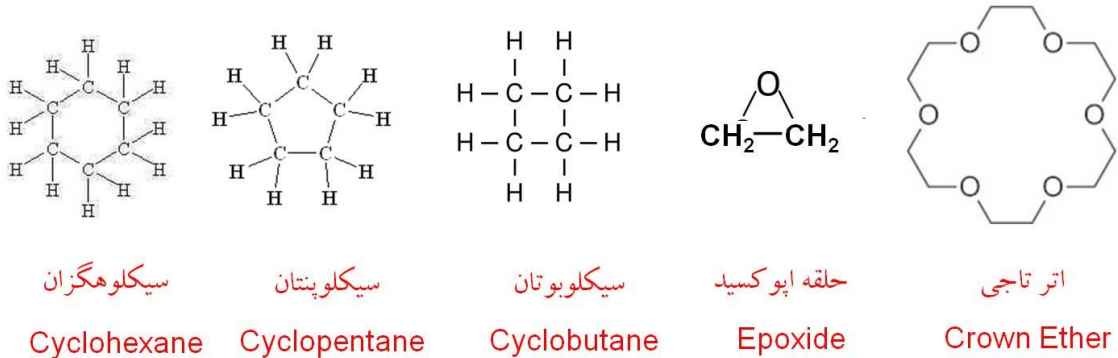
در اصل این هیبرید اتم کربن است که تفاوت های ساختاری و خصوصیات ترکیبات کربنی مختلف را باعث می شود. الماس یک ساختار بلوری کربنی با هیبرید sp^3 می باشد. در مورد گرافن (صفحات گرافیتی) هیبرید کربن، sp^2 می باشد. اوربیتال p باقی مانده (که در هیبرید sp^2 شرکت نمی کند) عمود بر صفحه گرافیتی باقی می ماند و پیوند های π را بین صفحات تشکیل می دهد (شکل ۲). استحکام پیوند میان اتم های کربن (پیوندهای سیگما σ) در صفحه گرافیتی در مقایسه با پیوندهای ضعیفتر π در میان صفحات، باعث خصوصیت ورقه ای بودن گرافیت می شود. وجود الکترون های π در ساختار گرافیت رسانش الکتریکی بالا را سبب می شود که در ساختار الماس با کربن هیبریدی sp^3 دیده نمی شود. از جهتی الماس به دلیل ساختار بسیار پایدار خود دارای رسانش گرمایی (Thermal Conductivity) بسیار بالا و از جهتی بالاترین میزان سختی (Hardness) در میان مواد توده ای (Bulk Material) است. در مقابل به دلیل فقدان الکترون های π ، رسانش الکتریکی در الماس دیده نمی شود.



ساختار صفحات گرافیتی، از چپ به راست: اوربیتال های p عمود بر صفحه، ابر π دربرگیرنده صفحات، شمای پیوندهای π در میان صفحات

شکل زیر ساختارهای حدواسط (Intermediate) از کربن را نشان می دهد. این ترکیبات کربنی پایدار نیستند و از این رو واکنش پذیری بالایی از خود نشان می دهند. بسیاری از واکنش های ترکیبات آلی از مسیر یکی از این حد واسط ها می گذرد (حدواسط در مسیر واکنش تولید و سپس مجددا مصرف می شود). هرچند در شکل بعد حدواسط های کربنی با ساختار مسطح نشان داده شده اند، برخی از این ترکیبات می توانند ساختارهای دیگر (مثلا هرمی) نیز داشته باشند.

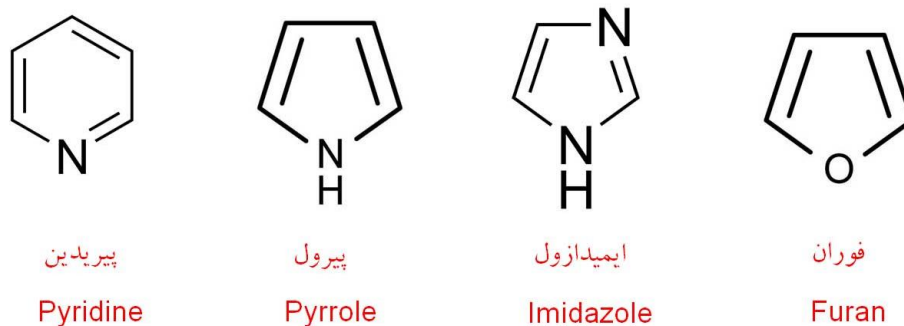
دسته دیگر، ترکیبات آلیفاتیک هستند. هر چند این ترکیبات به صورت زنجیره ای (Chain) یا حلقوی (Cyclic) وجود دارند و می توانند حاوی پیوند های π غیرمستقر (پیوندهای دوگانه و سه گانه) باشند، گردش الکترون در این ساختارها مشاهده نمی شود. از همین روست که ترکیبات آلیفاتیک پایداری خاص ترکیبات آروماتیک را ندارند و از این رو واکنش های شیمیایی گسترده تری را انجام می دهند. یک درشت مولکول (Macromolecule) می تواند دارای بخش های متفاوت آلیفاتیک و آروماتیک باشند. برخی از ترکیبات آلیفاتیک حلقوی (که می توانند شامل اتم هایی به غیر از هیدروژن و کربن نیز باشند) در شکل زیر آورده شده است:



برخی ترکیبات آلیفاتیک حلقوی

به طور کلی در ترکیبات حلقوی، پایدار ترین حلقه ها شش عضوی هستند (مثل سیکلو هگزان). حلقه های کوچکتر معمولاً دارای فشار بوده (Strain) و از این جهت ناپایدارتر می باشند (مثل سیکلو بوتان). این ترکیبات حلقوی مسطح نیستند (Planar) و در فضا ساختارهای متفاوت سه بعدی به خود می گیرند. معمولاً در رسم ساختارها در شیمی آلی اتم های کربن در نقاط شکست خط ها در نظر گرفته می شوند.

حلقه هایی که لااقل از دو نوع اتم ساخته شده اند (مثل اتر تاجی و اپوکسید) با نام هتروسیکل (Heterocyclic) خوانده میشوند. شکل زیر تعدادی از معروفترین ترکیبات هتروسیکل آروماتیک (Heteroaromatic) را نمایش می دهد:

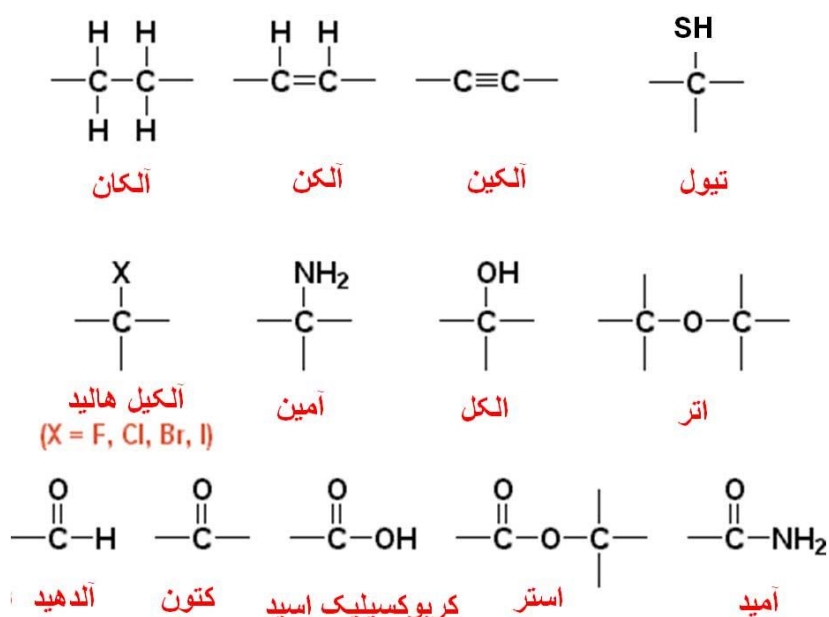


برخی ترکیبات هتروسیکل آروماتیک

وجود هترواتم ها (Heteroatoms) و گروه های عاملی

هر چند پیکره اصلی ترکیبات هیدروکربنی از کربن و هیدروژن تشکیل شده است، وجود عناصر دیگری همچون هالوژن ها و یا نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و ... (هترواتم ها) نیز ممکن است. معمولاً هترواتم ها خواص الکترونگاتیویته (Electronegativity) متفاوتی در مقایسه با اتم کربن دارند و از این جهت بر خصوصیات مولکول تاثیر به سزایی دارند. معمولاً هترواتم ها نسبت به کربن الکترونگاتیویته بالاتری دارند، از این رو در هنگام پیوند با کربن، ابر الکترونی مشترک را بیشتر به سمت خود کشیده و اندکی بار منفی میگیرند. در مقابل کربن نیز در پیوند با چنین اتم هایی اندکی بار مثبت میگیرد. معمولاً هترواتم ها نقش خود را در قالب گروه های عاملی (Functional Groups) اعمال می کنند. گروه های عاملی اکسیژن دار

نظیر هیدروکسیل (-OH) و کربوکسیل (-COOH) به ترتیب خاصیت الکلی و اسیدی به مولکول می بخشند. گروه CO (پیوند دوگانه کربن و اکسیژن) نیز گروه کربونیل خوانده می شود و بسته به آنکه در چه بخشی از مولکول واقع شود، خصوصیات آلدهیدی (Aldehyde) یا کتونی (Ketone) را ایجاد می کند. نیتروژن بیشتر در ساختار ترکیبات آمین و آمید شرکت می کند و گوگرد، گاه به صورت گروه عاملی تیول (-SH) حضور دارد. مکان قرار گرفتن هترواتم ها در ساختمان مولکولی نیز حائز اهمیت است. برای مثال اگر اکسیژن در میان زنجیره هیدروکربنی قرار گیرد (C-O-C) ساختار اتر (Ether) خوانده می شود اما اگر همین اکسیژن از یک طرف به گروه عاملی کربونیل (CO) متصل باشد (C-O-(CO)-)، ساختار و خصوصیات به کل متفاوت خواهد بود. نوع اتم های سازنده به همراه هندسه مولکولی نقشی اساسی در قطبیت مولکول آلی خواهد داشت. شمایی از گروه های عاملی مهم در شکل زیر آمده است.



تعدادی از گروه های عاملی مهم

مطالعه شیمی آلی در شناخت خصوصیات و اصلاح نانوساختارهای کربنی حائز اهمیت است. کربن با اوریتال های هیبریدی مختلف در ترکیبات متنوع شرکت می کند. اوریتال های p که در هیبریداسیون شرکت نمی کنند، می توانند در تشکیل پیوندهای π مداخله کنند. جفت شدگی پیوندهای π در ساختارهای حلقوی پایداری خاص آروماتیکی را ایجاد می کند. حضور اتم هایی همچون نیتروژن و اکسیژن (هترواتم ها) در ساختار مولکول آلی، ویژگی های خاص را باعث می شود. وجود پیوندهای دوگانه، سه گانه و یا گروه های عاملی مختلف و همچنین هندسه متنوع اتصال اتم های کربن به یکدیگر منجر به گستردگی و واکنش پذیری ترکیبات آلی می شود.

۲-۱-۲ معرفی انواع صورت های کربن

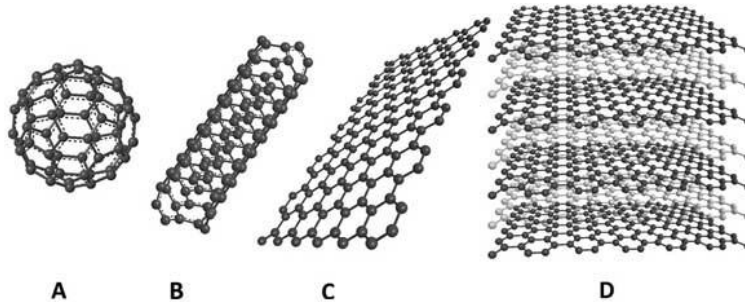
بخش اول

در این مختصر، انواع مختلف ساختارهای کربنی معرفی شده اند. ساختارهای بسیار متنوع گرافیت، گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا، فولرن، نانو الیافهای کربنی، نانولوله های کربنی و گرافن از این دسته اند. همچنین خصوصیات و ویژگیهای هریک، مورد بررسی قرار گرفته و روشهای تهیه آنها به اختصار شرح داده شده است.

مقدمه: انواع گونه های کربن

ساختارهای کربنی گستره وسیعی از تنوع و کاربرد را در شیمی به خود اختصاص داده اند. این گستردگی به دلیل شیمی خاص اتم‌های کربن است. خلاصه‌ای از شیمی اتم کربن در مقاله‌ای تحت همین نام آورده شده است تا آشنایی بیشتری برای مخاطب ایجاد شود.

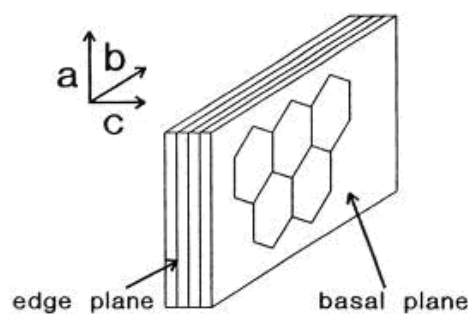
کربن در انواع میکروسکوپی مختلفی وجود دارد. ترکیباتی همچون گرافیت، الماس، کربن‌های بی‌شکل (آمورف)، فولرن (Fullerene)، نانو الیاف کربنی (Carbon Nanofibers, CNFs)، نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes, CNTs) و گرافن (Graphene) از این دسته اند. گرافن جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چند بعدی می‌باشد. فولرن به عنوان یک نانوماده ۰ بعدی (D-0)، نانولوله‌های کربنی به عنوان نانوماده ۱ بعدی (D-1) و گرافیت به عنوان یک ماده سه بعدی (D-3) در نظر گرفته می‌شوند.



انواع فرم‌های کربنی، (A فولرن، B نانولوله‌های کربنی، C گرافن و D گرافیت).

گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا (Highly Oriented Pyrolytic Graphite-HOPG)

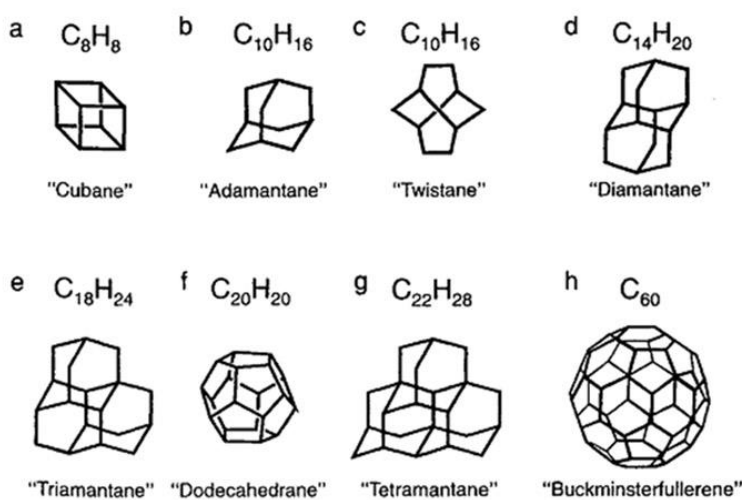
گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا یک نوع ویژه از کربن است که مشابه با یک فلز تک بلور (Single Crystal) می‌باشد. این نوع کربن با در معرض قرار دادن گرافیت پیرولیتی، ماده‌ای که از تخریب گازهای هیدروکربنی روی یک سطح داغ تشکیل می‌شود، در فشار و دمای بالا بدست می‌آید. این فرم از یک آرایش لایه‌ای از صفحات پلی‌آروماتیک به هم چسبیده (ورقه‌های گرافنی) با یک سبک نسبتاً شطرنجی که روی هم انباشته شده‌اند، تشکیل شده است. این ماده Turbostratic است یعنی ورقه‌های گرافنی جهت‌گیری زاویه‌ای اتفاقی نسبت به یکدیگر دارند. فاصله بین این صفحات به طور کلی گستره بین ۳,۳۹-۳,۳۵ آنگستروم است. ترتیب‌های سازمان یافته از این ورقه‌های گرافنی، بلورهایی با پارامترهای ابعادی L ارتفاع انباشته L_a عرض صفحه لایه‌ای و d فاصله بین صفحه‌های نامیده می‌شوند. L اندازه میانگین از میکرو کریستالیت گرافنی در طول محور x است که همیشه در صفحه شبکه شش‌وجهی قرار گرفته است. L_{CA} به طول پیوسته ورقه گرافن انباشته شده در جهت عمود بر L اشاره دارد. این پارامترها توسط اندازه‌گیری‌های پراش پرتو (X-ray Diffraction, XRD) x به دست می‌آیند که معمولاً برای پیشگویی بسیاری از خصوصیات مواد کافی هستند. سطح شش‌وجهی که عمود بر محور C است به عنوان بنیان صفحه "Basal Plane" در نظر گرفته می‌شود و در مقابل سطح برشی که به موازات محور C است لایه صفحه "Edge Plane" نامیده می‌شود.



ساختار HOPEG

تکنیک طیف سنجی رامان (Raman Spectroscopy) ابزار مناسبی برای شناسایی و بررسی خصوصیات میکروساختارهای مواد کربنی است. دلیل این که (HOPG) شبیه یک فلز تک بلور است، آرایش منظم اتمهای کربن در صفحات گرافیتی است. در یک صفحه لایه ای، هر اتم کربن به سه اتم دیگر پیوند شده است. فاصله بین اتمهای کربن همسایه ۱,۴۲ است که این مقدار بسیار نزدیک به فاصله پیوندی C-C در بنزن است. علاوه بر نظم بسیار بالا سطح نیز بسیار صاف و با ابعاد نسبتاً بالا (میکرومتری) است.

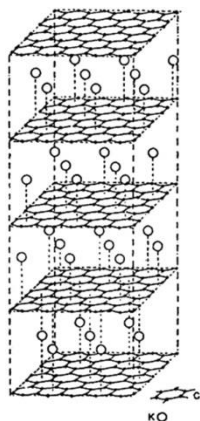
الماس واره: (Diamondoid): الماس واره اشاره به ساختاری دارد که در یک مفهوم وسیع شبیه الماس است، بدین معنی که ساختاری قوی شامل شبکه های متراکم سه بعدی از پیوند های کووالانسی است و عمدتاً از اتمهای ردیف اول و دوم با ظرفیتهای سه یا بیشتر تشکیل شده است. مثال های از این ساختارها یا قوت کبود و دیگر ساختارهای محکم مشابه الماس با جایگزینی اتمهای دیگر مثل N، Si، S و غیره می باشند. در محتوای شیمی کلاسیک الماس واره اشاره به نوعی از مولکول قفس کربن دارد که به عنوان کوچکترین واحد ساختار قفس یک شبکه کریستال الماس شناخته شده است.



مثالهایی از هیدروکربنهای قفسی؛ (a) Cuban C_8H_8 و (b) adamantane $C_{10}H_{16}$ و (c) twistane یک ایزومر از adamantane و (d) $C_{14}H_{20}$ diamantane که در آن دو قفسه adamantane یافت می شود و (e) $C_{18}H_{24}$ triamantane شامل سه قفس (f) adamantane $C_{20}H_{20}$ و (g) مولکول $C_{22}H_{28}$ tetramantane با چهار قفس adamantane و (h) مولکول C_{60} buckminsterfullerene

ترکیبات بین لایه ای گرافیت (Graphite Intercalated Compounds, GICs)

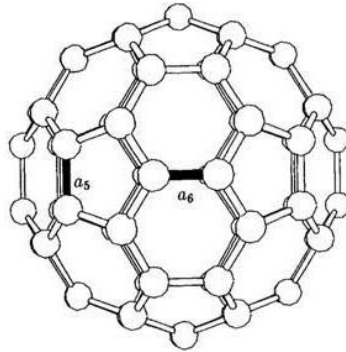
به دلیل نیروهای بین لایه ای ضعیف و اندروالسی مربوط به پیوندهای sp^2 در گرافیت، GICs ممکن است بوسیله ی وارد شدن لایه ای از گونه های میهمان بین لایه های گرافیت به عنوان میزبان شکل گیرند. شیمی میهمان-میزبان در مقاله شیمی ابرمولکولی به خوبی توضیح داده شده است. گونه های میهمان ممکن است اتمی یا مولکولی باشند، مانند فلز قلیایی پتاسیم. در ساختار الماس، پیوندهای بسیار قوی sp^3 و Isotropic اجازه ورود لایه های گونه های میهمان را نمی دهند.



مدل شماتیک برای ترکیبات بین لایه ای گرافیت

فولرن (Fullerene)

یک فرم مرموز از کربن که به عنوان "Bucky Ball" یا فولرن شناخته شده است، وجود دارد که در سال ۱۹۸۵ کشف شده است. "Bucky Ball" شبیه یک توپ فوتبال است و شامل ۶۰ اتم کربن (C) در یک ساختار کروی است که ۲۰ شش و ۱۲ وجهی و سطح منظم شده اند. هر کربن فولرن، دارای هیبرید sp^2 است و با سه اتم دیگر، پیوندهای سیگما تشکیل می‌دهد (شکل زیر). این کشف منجر به گسترش تحقیقات روی C_{60} و تنوعات این ساختار (مثل نانولوله ها) گردید. این مولکول‌های قفس مانند با فرمول های C_{60} ، C_{70} و C_{78} شناخته شده‌اند.



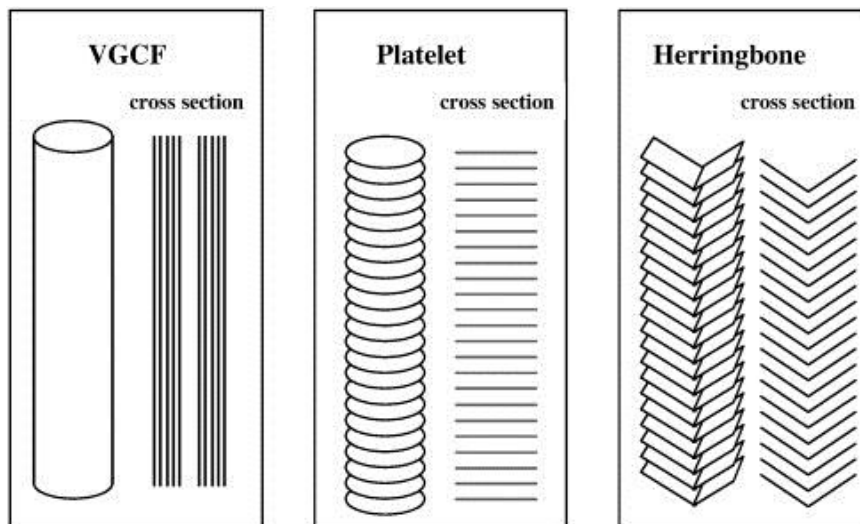
ملکول C_{60} نشان می‌دهد باندهای یگانه (a_5) و دوگانه (a_6)

فولرن توسط روشهای متنوعی در آزمایشگاه می‌تواند سنتز شود که همگی شامل تولید یک بخار یا پلاسمای غنی شده از کربن می‌باشند. در تمامی روشهای رایج برای سنتز فولرن در ابتدا C_{60} و C_{70} تولید می‌شوند و امروزه این مولکولها در مقادیر گرمی در آزمایشگاه تهیه می‌شوند و به طور تجاری در دسترس هستند.

نانوالیاف کربنی

(Carbon Nano-Fibers-CNFs)

نانوالیاف کربنی، نانو ساختارهای استوانه ای با لایه های گرافن می‌باشند که به صورت های مخروط انباشته (Stacked Cones)، فنجان (Cups)، و یا صفحات (Plates) و بدون هسته ی توخالی (No Hollow Core)، اما با سایت های لبه ای بسیار در دیوار بیرونی مرتب شده اند. VGCFs (فیبر کربن رشد یافته از بخار) و انواع کوچکتر آنها از نظر اندازه، VGCFNs (نانوالیاف کربن رشد یافته از بخار)، از جمله فیبرهای کربنی کوتاه می‌باشند که بعلاوه پتانسیل آنها برای پیشرفت خواص حرارتی، الکتریکی، محافظ فرکانس و مکانیکی توجه زیادی را به خود معطوف کرده اند. این مواد به طور گسترده در سیستم های مختلف مانند کامپوزیت ها مورد استفاده قرار می‌گیرند که به دلیل خواص استثنایی و قیمت پائین آنها می‌باشد.



ساختار انواع نانوالیاف های کربنی.

نانولوله های کربنی

(Carbon Nanotubes)

از زمان کشف نانولوله های کربنی در سال ۱۹۹۱، این ساختارها به دلیل خصوصیات منحصر به فرد در زمینه های بسیار متنوعی مورد توجه قرار گرفته اند. نانولوله های کربنی از واحدهای کربنی sp^2 تشکیل شده اند. آنها یک ساختار یکپارچه با شبکه های شش وجهی لانه زنبوری با قطر چند نانومتر و طول چند میکرومتر دارند. دو گروه از نانولوله های کربنی وجود دارند: نانولوله های کربنی چند جداره (Multi-Walled Carbon Nanotubes) و نانولوله های کربنی تک جداره (Single-Walled Carbon Nanotubes). نانولوله های کربنی چند جداره را می توان به صورت لوله های گرافنی متراکم و نزدیک به هم با لایه های متعددی از ورقهای گرافنی تعریف کرد که با حفره ای با قطر به طور معمول ۲ تا ۲۵ نانومتر متعادل مرکز با فاصله ۰,۳۴ نانومتر از هم جدا شده اند.

نانولوله کربنی تک جداره از یک ورقه گرافیتی تک که به طور یکپارچه پیچیده شده است تشکیل شده و یک استوانه با قطر ۲-۱ نانومتر را ایجاد کرده است.

نانولوله های کربنی می توانند مانند فلزات یا نیمه رسانه ها عمل کنند و با توجه به ساختار، قطر و چرخش خواص فلزی یا نیمه رسانا داشته باشند. مجموعه اندازه، ساختار و توپولوژی نانولوله ها باعث ایجاد خصوصیات مکانیکی و سطحی مهم در این ترکیبات می شود ساختار نانولوله های کربنی سراسر از کربن های هیبرید شده sp^2 تشکیل شده است که به طور قابل توجه از کربن های هیبرید شده sp^3 در الماس قویتر هستند. در واقع نانولوله های کربنی پایداری شیمیایی خوبی دارند و دارای استحکام کششی منحصر به فرد (۱۰۰ برابر بیشتر از استیل و ۱۰ برابر قویتر از Kelvar مارک تجاری برای فیبر های سنتزی پارا آمید)) و مدول یانگ بالا (مدول الاستیسیته: نسبت تنش به کرنش مواد جامد خطی در پایین تر از استحکام تسلیم، استحکام تسلیم: میزان تنشی که باعث آغاز تغییر فرم پلاستیک یا شارش ماده می شود) (۷ برابر استیل) می باشند. علاوه بر این نانولوله های کربنی تا دماهای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد پایداری حرارتی دارد و هدایت حرارتی آن $6000 W mK^{-1}$ است که دو برابر الماس می باشد. مهم این که الکترونها بسته به نحوه آرایش نانولوله های کربنی به طور متفاوتی در طول نانو لوله حرکت می کنند که باعث ایجاد خصوصیات نیمه رسانه یا فلزی در این مواد می شود.

روش های شناخته شده برای تهیه نانولوله های کربنی:

فرساب یا قطع لیزری (Laser ablation)

تخلیه قوس الکتریک (Electric ARC discharge)

تجزیه کاتالیزوری هیدروکربن ها

تبدیل CO با فشار بالا (HIPCO)

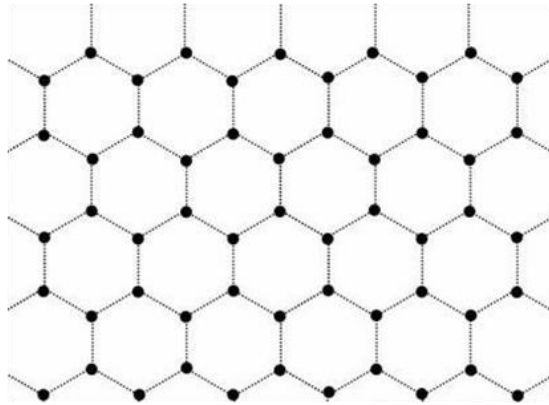
لایه نشانی بخار شیمیایی مواد آلی فلزی (MOCVD)

در این روش CNT با کایرالته، قطر و طول متفاوت سنتز می شود. به علاوه، کربن هایی که در ساختار CNT شرکت نکرده اند و باقیمانده کاتالیستهای فلزی در محصول نهایی وجود دارند. ذکر این نکته حائز اهمیت است که خارج کردن محصولات فرعی و ناخالصی ها نسبت به تهیه این ترکیبات بسیار پرهزینه تر می باشد.

گرافن (Graphene)

گرافن ورقه ای دو بعدی (۲-D) از اتم های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی می باشد که اتم ها با هیبرید sp^2 به هم متصل شده اند. صفحات گرافن با کنار هم قرار گرفتن اتم های کربن تشکیل می شوند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند داده است (شکل بعد). 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 (شکل ۸). البته این ایده‌آل‌ترین حالت یک صفحه ی گرافن است. در برخی مواقع، شکل این صفحه به گونه‌ای تغییر می‌کند که در آن پنج ضلعی‌ها و هفت ضلعی‌هایی نیز ایجاد می‌شود. طول پیوند کربن - کربن در گرافن در حدود ۰,۱۴۲ نانومتر است. گرافن تک لایه ساختار زیر بنایی برای ساخت ساختارهای کربنی می‌باشد که اگر بر روی هم قرار بگیرند توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند. بر هم کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی با فاصله ی بین صفحه ای ۰,۳۳۵ نانومتر می‌باشد. اگر تک لایه گرافنی حول محوری لوله شود نانو لوله کربنی شبه یک بعدی واگر به صورت کروی پیچانده شود فولرین شبه صفر بعدی را شکل می‌دهد.



ساختار اتمی صفحه گرافن: در این شکل اتم‌های کربن با نقاط سیاه و پیوندها با نقطه چین نمایش داده شده اند

لازم به ذکر است که انواع دیگر کربن شامل کربنهای آمورف، کربن شیشه ای (Glassy Carbon)، کربن سیاه (Carbon Black)، کربن های متخلخل (Porous Carbon) و غیره به طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفته اند. فرم‌های مختلف کربنی می‌توانند از نظر ساختار و خصوصیات بسیار متفاوت باشند. ساختارهای گرافن به عنوان یکی از اصلی ترین فرم های کربن معرفی شده اند. گرافن پایه بسیاری ترکیب های دیگر نظیر گرافیت، نانولوله کربنی و فولرین است.

بخش دوم

در این معرفی کوتاه، انواع دیگر کربن شامل کربنهای آمورف، کربن شیشه ای، کربن سیاه و کربن های متخلخل مورد بررسی قرار گرفته اند. همچنین خصوصیات و ویژگیهای هریک و روشهای تهیه آنها به اختصار شرح داده شده است.

کربن آمورف (Amorphous Carbon)

کربن آمورف اشاره به شبکه بسیار نامنظم اتمهای کربن دارد که به طور قابل توجهی دارای پیوندهای sp^2 و sp^3 و 10% پیوندهای sp^3 هستند. تقریباً هیچ پیوند sp در این ساختار وجود ندارد. اگرچه کربن آمورف در محدوده ی وسیع نظمی ندارد ولی برخی نظم‌ها در محدوده ی کوچک دیده می‌شود.

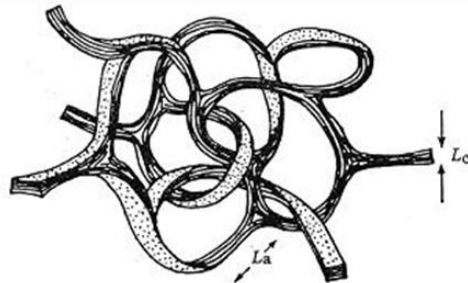
از آنجاکه ماهیت این نظم‌های کوچک بطور معین با توجه به روش تهیه تغییر می‌کند، خصوصیات فیلم‌های کربن آمورف وابسته به روشهای تهیه آنها می‌باشد.

دو پارامتر پیوند کربنی (نسبت پیوندهای SP^2/SP^3 و میزان هیدروژن، برای شناسایی نظم‌ها در محدوده ی کوچک که ممکن است در مقیاس 10 \AA وجود داشته باشد، پارامترهای بسیار مهمی هستند.

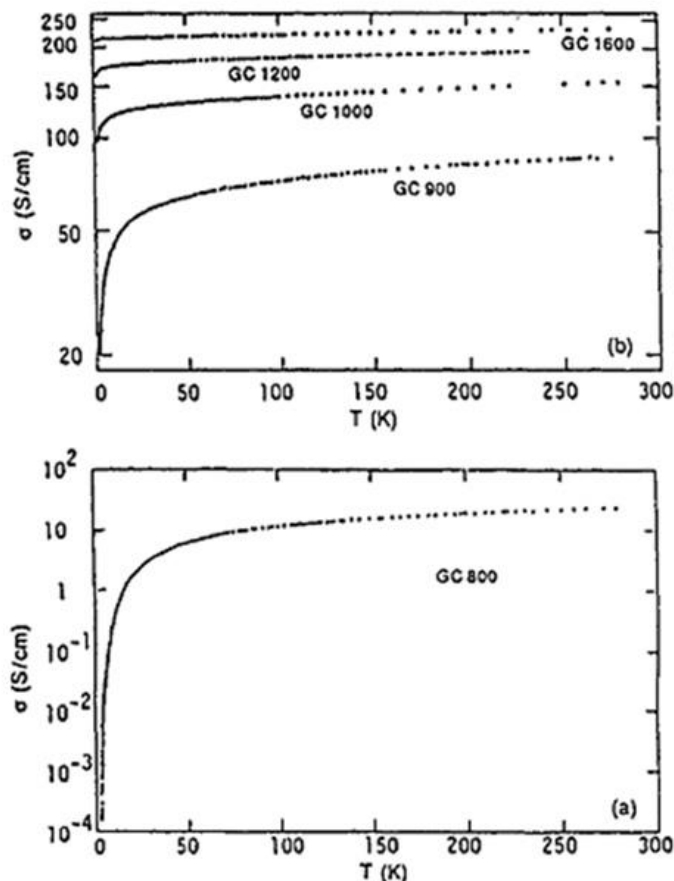
کربن شیشه ای (Glassy Carbon)

کربن شیشه ای یک نوع کربن دیگر است که به طور تجاری با تخریب کنترل شده پلیمر های مشخص در دماهای ۹۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد تهیه می‌شود. بنابراین نام کربن شیشه ای به یک خانواده از مواد کربنی بی نظم که شبیه شیشه هستند گفته می‌شود که به راحتی قابل پرداخت هستند و ظاهری سیاه و براق دارند. به دلیل اینکه این دسته از کربن ها در شرایط مختلفی تهیه

می شوند، خصوصیات متنوع نیز دارند و خصوصیات آنها به نوع پیش ماده پلیمری و به طور ویژه به شرایط تهیه آنها بستگی دارد. کربن های شیشه ای ساختاره دانه ای دارند، نسبتا سخت هستند، هادی حرارتی هستند، نفوذ ناپذیرند، با ترکیبات زیستی سازگاری دارند و در دماهای بالا پایدارند. چگالی ظاهری کربن شیشه ای صرف نظر از دمای اعمال شده در گستره ای بین ۱,۴۶-۱,۵۰ گرم بر سانتیمتر مکعب است که نشان دهنده حضور یک سری حفرات در زمینه آن است. مطابق با یک مدل ارائه شده، میکروساختار کربن شیشه ای از یک سری نوارها یا میکروفیبرهای شبیه گرافیت درهم پیچیده با طول ۱۰۰ و ۳۰ در برش عرضی تشکیل شده است و مشابه ساختار زنجیره پلیمری است که کربن شیشه ای از آن تهیه شده است. به خاطر میکروساختار نواری در هم پیچیده (شکل ۱ Jenkins و Kawamura) استدلالت کردند که کربن شیشه ای حتی در دماهای بالا ۳۰۰۰ درجه سانتیگراد به طور کامل گرافیتی نیست. مطالعات پراش پرتو (X-ray Diffraction, XRD) نشان می دهد که مابین نوارهای گرافیت شکل، اتمهای کربن در یک ساختار لانه زنبوری از لایه های گرافن منظم شده اند. مطالعه ی دقیق و جزئی ساختاری نشان داده است که کربن شیشه ای یک شبکه از ساختار های حفره دار به هم چسبیده دارد. شکل صفحه بعد وابستگی دمای هدایت الکتریکی کربن شیشه ای را در دماهای مختلف نشان می دهد. رفتار کلی در بسیاری از کربن های بی نظم دیده می شود.



مدل Jenkins-Kawamura کربن شیشه ای L_a و L_b طول های ابعاد افقی و عمودی گرافیتی نسبت به محور c گرافیت

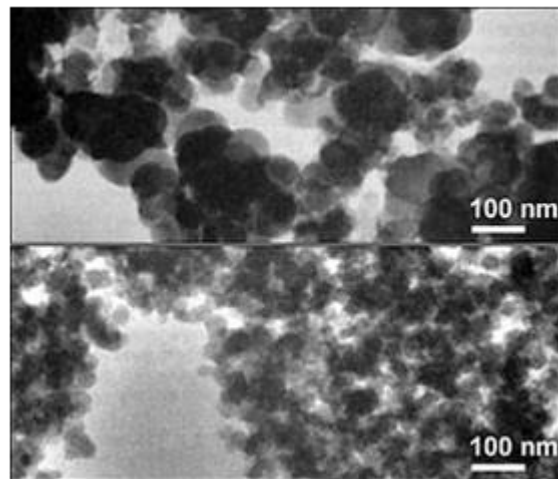


وابستگی دمایی هدایت الکتریکی نمونه های کربن شیشه ای گرما دیده در دماهای مختلف

کربن سیاه (Carbon black)

کربن سیاه شکل آمورف کربن است که به صورت تجاری از تجزیه‌ی حرارتی یا اکسایشی هیدروکربن‌ها حاصل می‌شود. از کربن سیاه در صنعت به عنوان ماده‌ی پرکننده (Filler) برای اصلاح خصوصیات الکتریکی و نوری موادی که در آنها پراکنده شده‌اند (ماده زمینه)، به طور وسیع استفاده می‌شود.

انواع مختلف از کربنهای سیاه صنعتی، با توجه به فرایند ساخت‌شان نامگذاری می‌شوند. به عنوان مثال کربن‌های سیاه حرارتی (Thermal Black) توسط تخریب حرارتی گاز طبیعی، Channel Blacks توسط احتراق جزئی گاز طبیعی و Acetylene Blacks توسط تخریب گرما زای اتیلن، به دست می‌آیند. انواع دیگر کربن سیاه با روش‌های ویژه‌ای شامل فرسب لیزر گرافیت، پیرولیز استیلن و اتیلن با لیزر CO_2 که توسط مقادیر جزئی $\text{Fe}(\text{CO})_5$ کاتالیز می‌شود و روش آماده‌سازی حرارتی زغال بدست می‌آیند. با این روش‌های سنتزی، انواع مختلف از کربن با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مختلف تولید می‌شوند. ساختار میکروبلوری چندین نوع از کربن‌های سیاه (در اندازه‌های 1000 \AA و بالاتر) (به فرم‌های محصول تازه سنتز شده و هم بعد از اعمال حرارت (بالاتر از 3000°C درجه سانتیگراد)، توسط تکنیک‌های پراش پرتو (XRD) ، میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرات تفکیک بالا (HRTEM) و پراکندگی رامان، اثبات شده است. مطالعات XRD بر روی کربن‌های سیاه نشان می‌دهد که کربنهای سیاه سنتز شده، از لایه‌های شبه گرافیت تشکیل شده است که در آن اتم‌های کربن، موقعیت‌های نسبتاً یکسانی با آنچه در گرافیت مشاهده می‌شوند، دارند.



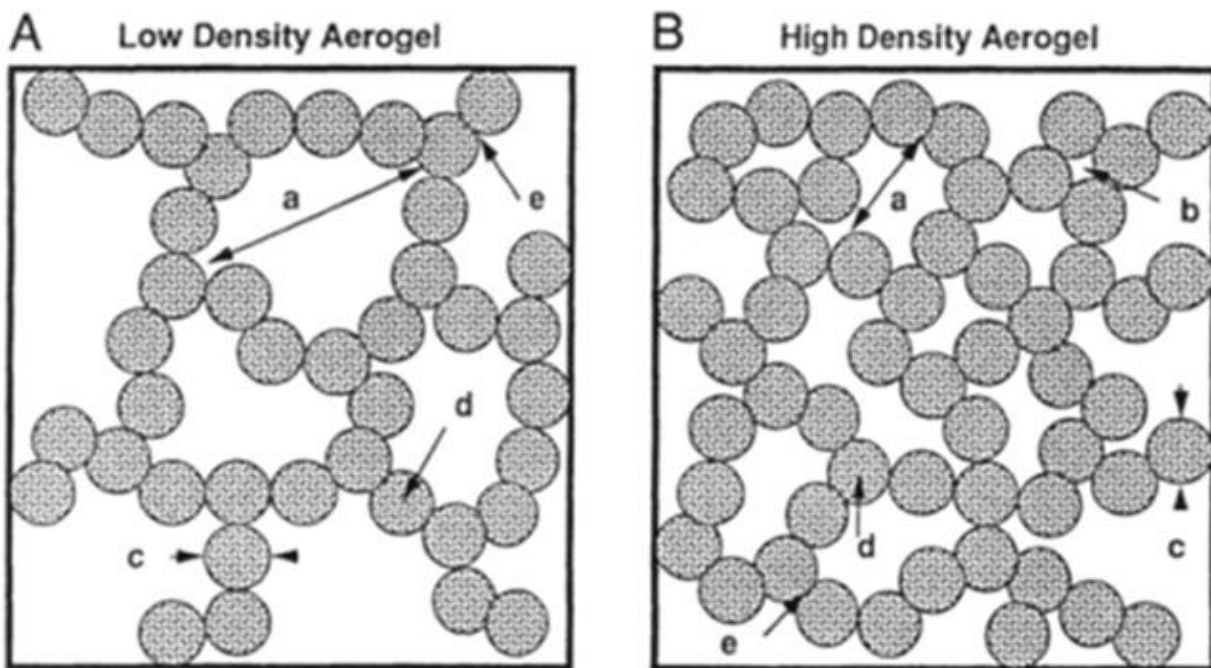
عکس و تصویر میکروسکوپ نوری از کربن سیاه

کربن‌های متخلخل (Porous Carbons)

کربن‌های متخلخل یک دسته از ساختارهای کربن‌ها هستند که تخلخل زیاد دارند. مساحت سطح آنها بالاست و دارای حفراتی با ابعاد نانومتری مشابه با ابعاد فولرن هستند. این دسته شامل کربن‌های فعال (Activated Carbon) ، گرافیت ورقه

ورقه شده (Exfoliated Graphite) و ابروژل های کربن (Carbon Aerogels) می باشند. نانوحفرات ممکن است به شکل های قفسه ای یا تونلی باشند. در تهیه کربن فعال، Isotropic Pitch و فنول به عنوان پیش ماده استفاده می شوند. گرافیت ورقه شده فرم دیگر از کربن دارای مساحت سطح بالاست که با حرارت دادن ترکیب بین لایه ای (Intercalated Compound) تهیه می شود.

کربن ابروژل یک فرم نامنظم از کربن پیوند شده sp^2 با دانسیته بالکی پایین است و به وسیله ی فرآیند فوق سرمایش (Supercooling) تهیه می شود. این مواد مثال هایی از مواد با چگالی کم و ساختار خوشه مانند هستند که از ذرات کربنی متصل شده به هم با قطر نزدیک به 12nm تشکیل شده اند. بین هر ذره یک نانو ساختار مشابه کربن شیشه ای شامل یک شبکه از نوارهای گرافیتی با عرض $2,5\text{nm}$ مشاهده می شود. مساحت سطح این ساختار بین 600 تا $800\text{m}^2\text{g}^{-1}$ می باشد.



شماتیک دیاگرام میکروساختار ابروژل کربن. هر دایره حاشور خورده نشان دهنده یک ذره کربن آمورف. میکروساختار نشان داده شده برای فرم های دانسیته (A کم) حدود $0,1$ گرم بر سانتیمتر مکعب) و (B زیاد). $(\sim 0,6\text{g/cm}^3)$ میکروساختار نشان می دهد و (a حالت mesopores که در فاصله مابین زنجیره های ذرات وصل شده، پل زده اند، و (b حالت micropores ساندویچ شده بین ذرات، (c ذرات جدا (قطر حدود 12 نانومتر). و (d حالت micropores درون ذرات و (e حالت micropores مابین ذرات همجوار

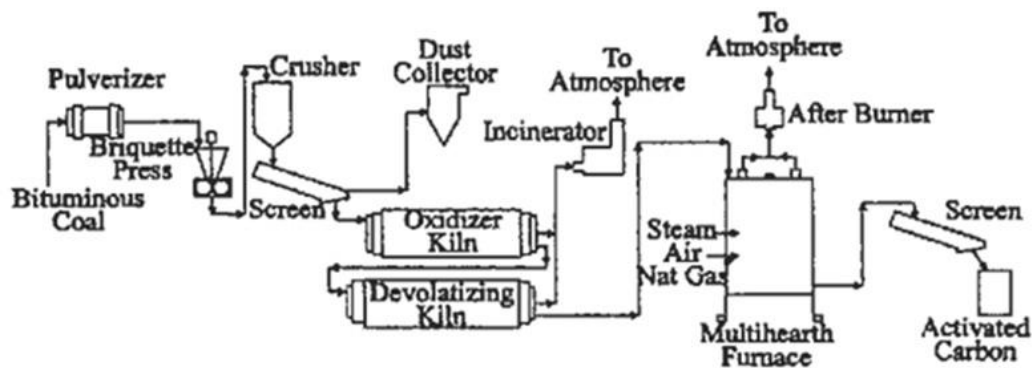
کربن فعال شده (Activated carbon)

کربن فعال شده به صورت جامد آمورف دارای ساختاری با مساحت سطح داخلی بالا می باشد که می تواند ملکول های مختلف را از فاز مایع یا گاز جذب کند. این ترکیب از تعدادی مواد ناخالص شامل چوب، پوست نارگیل، و زغال سنگ تولید می شود. فرایندهای ویژه ای برای تهیه کربن های فعال به فرمهای پودری، گرانول و کروی تا کنون گسترش یافته است. روشهای تهیه

تولید کربن فعال بر پایه ماده اولیه و کاربرد مد نظر، به دو دسته طبقه بندی می شود: فعال سازی حرارتی و فعال سازی شیمیایی. به طور کلی، فعال سازی حرارتی شامل حرارت دادن و تبدیل کردن کربن به گاز در دماهای بالا می باشد، در حالیکه

فعال سازی شیمیایی بوسیله ی آبگیری شیمیایی از ماده خام اولیه در دماهای بسیار پایین تر صورت می گیرد. فرایند فعال سازی حرارتی

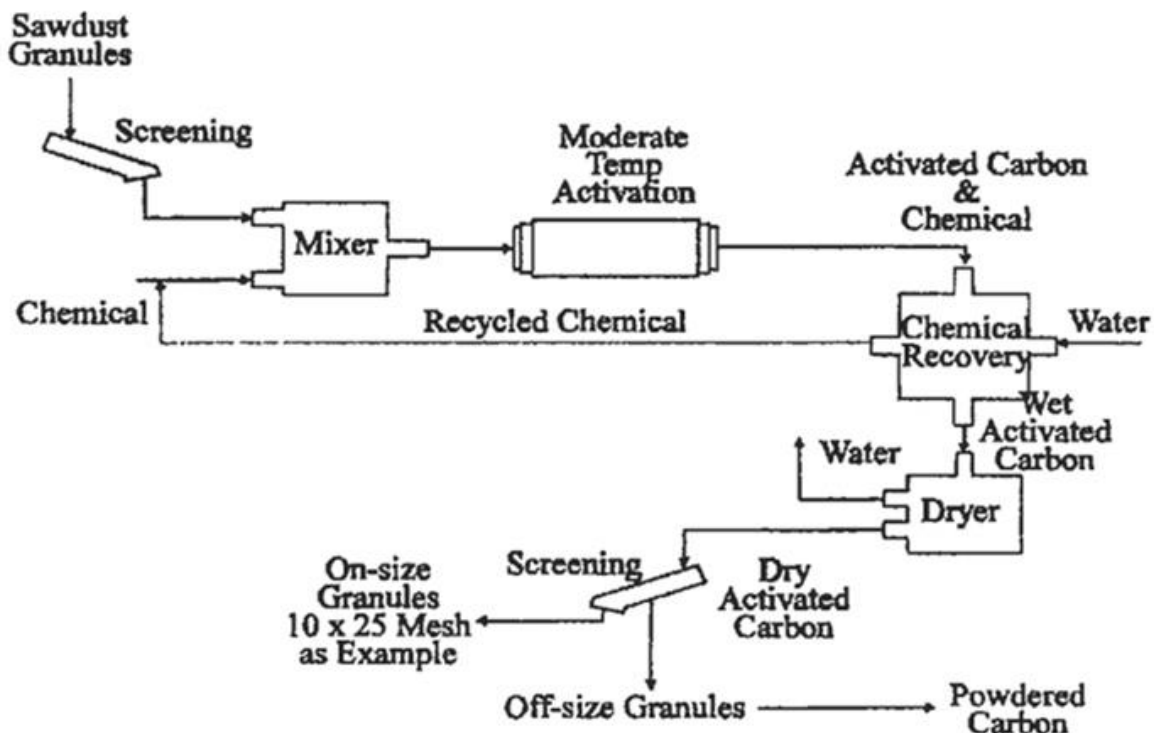
فعال سازی حرارتی در دو مرحله صورت می گیرد: تخریب حرارتی یا زغالی کردن (carbonization) پیش ماده و تبدیل به گاز کردن یا فعال سازی ماده زغالی شده. در مرحله زغالی شدن، هیدروژن و اکسیژن از پیش ماده خارج می شوند تا ساختار متخلخل اولیه کربنی تشکیل شود. در طول فعال سازی، برای افزایش حجم خلل و فرج و مساحت سطح ذره از طریق حذف محصولات فرار و تخلیه کربن (Carbon burn-off)، اتمسفر اکسید کننده ای مانند بخار آب استفاده می شود. فعال سازی حرارتی اغلب در کوره هایی با دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد انجام می شود. یک فرایند فعال سازی حرارتی برای تولید کربن فعال شده از زغال در شکل ۵ نشان داده شده است.



فرایند فعال سازی حرارتی برای تولید کربن فعال شده

فرایند فعال سازی شیمیایی

در فرایند فعال سازی شیمیایی، ابتدا پیش ماده با یک عامل فعال شیمیایی که اغلب فسفریک اسید است آماده سازی می شود و سپس تا دمای ۷۰۰-۴۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می شود. سپس زغال حاصل با آب شسته می شود تا اسید از کربن خارج شود و خشک می شود. شکل ۶ نمودار شماتیک فرایند فعال سازی شیمیایی چوب را نشان می دهد.



فرایند فعال سازی شیمیایی برای تولید کربن فعال شده

کربن مایع (Liquid carbon)

کربن مایع به فاز مایع از کربن اشاره دارد که نتیجه ی ذوب کربن خالص در فاز جامد (گرافیت، الماس، ...) می باشد. کربن مایع در فشار اتمسفر تنها در دماهای بسیار بالا پایدار است. (نقطه ذوب گرافیت ۴۴۵۰ درجه کلوین. از آنجا که کربن دارای بالاترین نقطه ذوب نسبت به هر جامد فلزی دیگری است، برای جلوگیری از آلوده شدن مذاب، جنس بوته استفاده شده برای تهیه کربن مذاب نیز باید از کربن باشد. کربن مایع به طور آزمایشگاهی با روش ذوب گرافیت توسط لیزر تهیه شده است. نکته جالب اینکه با وجود تفاوت دماهای ذوب الماس و گرافیت، اعتقاد بر این است که کربن مایع یکسانی از این دو ماده تولید می شود.

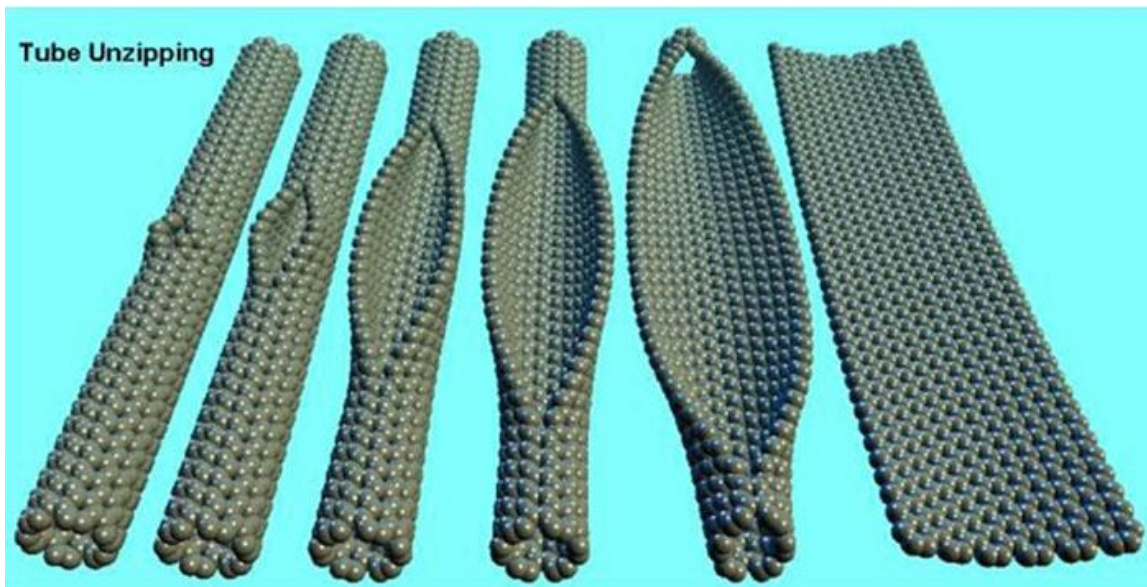
۳-۱-۲ گرافن پایه ساختارهای مهم کربنی

گرافن ورقه ای دو بعدی از اتم های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) است. اتم های کربنی در گرافن با هیبرید sp^2 به هم متصل شده اند. گرافن جدید ترین عضو خانواده ی مواد کربنی گرافیتی چند بعدی می باشد. این خانواده شامل فولرن به عنوان نانوماده ی صفر بعدی، نانولوله های کربنی به عنوان نانوماده ی یک بعدی و گرافیت به عنوان یک ماده سه بعدی میباشد. اصطلاح گرافن برای اولین بار در سال ۱۹۸۶ معرفی شد که از ترکیب کلمه ی گرافیت و یک پسوند -ن که به هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (Polycyclic) اشاره دارد ایجاد شد. غیر از گرافن تک لایه و دولایه، لایه های گرافنی از ۳ تا ۱۰ لایه را به نام گرافن کم لایه (Few Layer Graphene) و بین ۱۰ تا ۳۰ لایه را به نام گرافن چند لایه، گرافن ضخیم (Thick Graphene) و یا نانو بلور های نازک گرافیتی، می نامند. در این مقاله به طور مختصر به توصیف ساختارهای کربنی و به طور خاص گرافن و تاریخچه کشف گرافن می پردازیم.

مقدمه: ساختارهای کربنی

همانطور که می دانید، اتم های کربن در ساخت ترکیبات مهم شیمیایی بسیاری شرکت دارند. از این رو پایه و اساس فناوری های مختلفی هستند. این اتم ها علاوه بر ترکیب شدن با عناصر دیگر، می توانند با اتم های کربن نیز پیوند دهند. اتم های کربن چهار الکترون آزاد دارند که امکان تشکیل چهار پیوند را برای این اتم ها مهیا می سازد. پیوندهایی که این اتم ها تشکیل می دهند، در ترکیبات گوناگون به شکل های متفاوتی دیده می شود و بنابراین خواص متفاوتی نیز ایجاد می کند. این اتم ها در ساختار الماس چهار پیوند یگانه ی کوالانسی (Single Covalent Bond) ایجاد می کنند. یعنی هر اتم کربن با چهار اتم کربن دیگر پیوند می دهد. بنابراین از تمام ۴ ظرفیت خود برای تشکیل پیوند استفاده کرده است. در ساختار گرافیت، نانولوله، فولرن و گرافن نیز پیوندهای یگانه ای بین اتم های کربن وجود دارد. با این تفاوت که هر اتم تنها با ۳ اتم دیگر پیوند می دهد و در نتیجه سه پیوند یگانه کوالانسی دارد. در این ساختارها اتم کربن یکی از ظرفیت های خود را مصرف نمی کند. این ظرفیت خالی که در واقع یک الکترون اضافی است، می تواند به صورت خارج از صفحه ای با دیگر اتم ها تشکیل پیوند دهد. این ظرفیت آزاد یا معلق می تواند در شرایطی با گروه های عاملی یا دیگر اتم های رادیکالی موجود در محیط پیوند دهد.

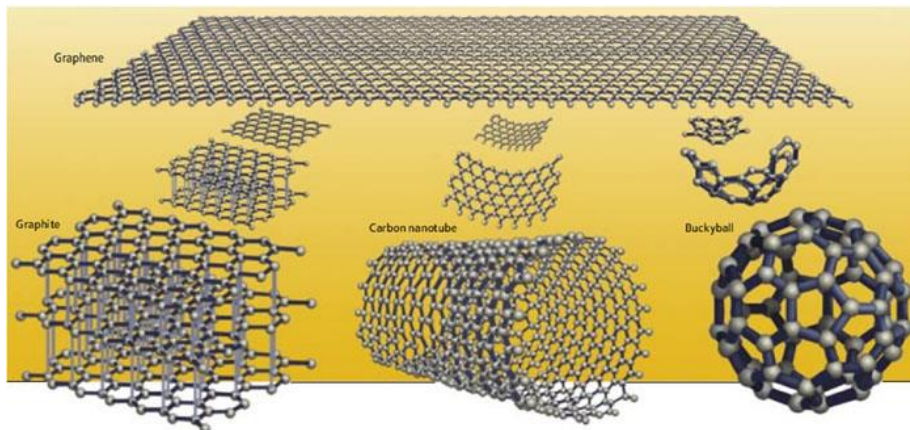
در ابعاد نانومتر، چند پارامتر مهم وجود دارد که تاثیر بسیاری بر خواص مواد می گذارد. اندازه و شکل فیزیکی نانومواد و چگونگی پیوندهای بین اتمی آنها از این قبیل پارامترها هستند. در مورد نانولوله های کربنی، پارامترهایی مانند طول، قطر، نحوه ی چینش اتم ها در ساختار نانولوله، تعداد دیواره ها، نقص های ساختاری و گروه های عاملی موجود بر روی نانولوله از جمله خواص فیزیکی و شیمیایی هستند که در تعیین خواص نقش دارند. یک نانولوله، همانطور که از نامش برمی آید، یک استوانه ی تو خالی با قطری در حد نانومتر است. طول هر نانولوله می تواند از چند نانومتر تا چند میکرومتر باشد. اگر یک نانولوله ی تک دیواره را در نظر بگیریم، با برش دادن دیواره ی آن در راستای طول نانولوله، یک صفحه از اتم های کربن به نام گرافن به دست می آید.



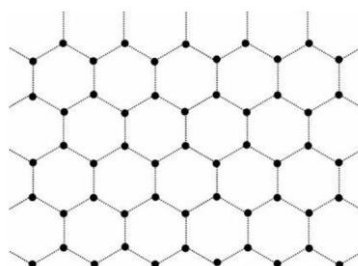
برش دادن دیواره‌ی نانولوله های کربنی در راستای طول نانولوله

گرافن

گرافن ورقه ای دو بعدی از اتم های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) می باشد که اتم ها با هم پیوند sp^2 به هم متصل شده اند. گرافن جدید ترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چند بعدی می باشد، که شامل فولرن به عنوان نانوماده ی صفر بعدی، نانولوله های کربنی به عنوان نانوماده ی یک بعدی و گرافیت به عنوان یک ماده سه بعدی می باشد صفحات گرافن با کنار هم قرار گرفتن اتم های کربن تشکیل می شوند. 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، اتم های کربن در وضعیتی قرار می گیرند که شبکه ای از شش ضلعی های منتظم را در حالت ایده آل ایجاد می کنند. طول پیوند کربن-کربن در گرافن در حدود 0.142 نانومتر است.



فرمهای مختلف کربن گرافیتی



ساختار اتمی صفحه گرافن: در این شکل اتم های کربن با نقاط سیاه و پیوندها با نقطه چین نمایش داده شده اند

گرافن تک لایه ساختار زیر بنایی برای ساخت ساختارهای کربنی می باشد که اگر بر روی هم قرار بگیرند توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می دهند. بر هم کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی با فاصله ی بین صفحه ای ۰,۳۳۵ نانومتر می باشد. اگر تک لایه گرافنی حول محوری لوله شود، نانو لوله کربنی شبه یک بعدی و اگر به صورت کروی پیچانده شود فلورن شبه صفر بعدی را شکل می دهد.

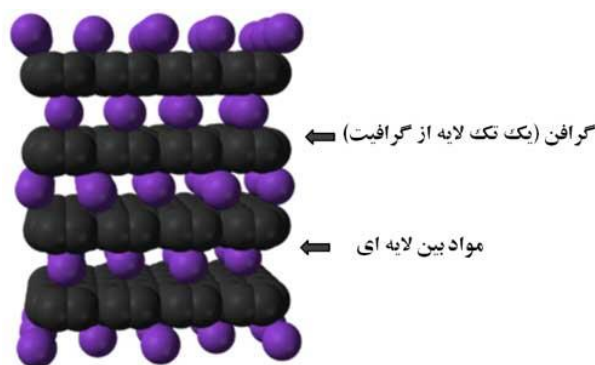
در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن یک اوربیتال در خارج از صفحه دارد. این اوربیتال مکان مناسبی برای پیوند با برخی گروه های عاملی و همچنین اتم های هیدروژن است. پیوند بین اتم های کربن در صفحه کوالانسی بوده و بسیار محکم است. بنابراین گرافن استحکام بسیار زیادی دارد و انتظار می رود که نانولوله های کربنی نیز استحکام زیادی داشته باشند. گرافیت نیز که یک ماده ی کربنی پر مصرف و شناخته شده است، از روی هم قرار گرفتن لایه های گرافن و تشکیل یک ساختار منظم تشکیل می شود. همانطور که می دانیم، گرافیت بسیار نرم است. آنچه لایه های گرافن را روی یکدیگر نگه می دارد، پیوندهای واندروالس بین آنهاست. این پیوند بسیار ضعیف است. بنابراین لایه های گرافن به راحتی میتوانند روی هم بلغزند و به همین دلیل گرافیت (نوک مداد سیاه) نرم است.

لایه های گرافنی از ۳ تا ۱۰ لایه را به نام گرافن کم لایه (Few Layer Graphene) و بین ۱۰ تا ۳۰ لایه را به نام گرافن چند لایه، گرافن ضخیم (Thick Graphene) و یا نانو بلور های نازک گرافیتی می نامند.

تاریخچه ی کشف گرافن

اصطلاح گرافن برای اولین بار در سال ۱۹۸۶ معرفی شد که از ترکیب کلمه ی گرافیت و یک پسوند (ان) که به هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (Polycyclic) اشاره دارد ایجاد شد. این نام برای توصیف یک تک لایه از گرافیت در یک ساختار بزرگتر مانند ترکیبات بین لایه ای گرافیت (Graphite Intercalation Compounds) مورد استفاده قرار گرفت.

هر چند که این مفهوم به طور تئوری نخستین بار در سال ۱۹۴۷ توسط فیلیپ والاس به عنوان یک نقطه شروع برای درک خواص الکترونیکی گرافیت سه بعدی مطرح شد. پس از آن زمان تلاش های زیادی برای ساخت آن صورت گرفت اما قضیه ای به نام قضیه ی مرین-واگنر در مکانیک آماری و نظریه ی میدان های کوانتومی (بر اساس علم فیزیک) وجود داشت که ساخت یک ماده ی دوبعدی را غیرممکن و چنین ماده ای را غیر پایدار و صرفاً یک ماده نظری می دانست.

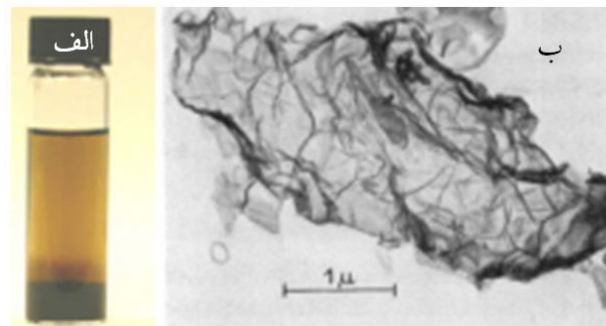


ترکیبات بین لایه ای گرافیت (graphite intercalation compounds)

همین مسئله باعث شد با وجود اینکه این ماده توسط افرادی ساخته شده بود در طی سال ها همچنان ناشناخته باقی بماند و تا سال ۲۰۰۴ هیچگونه توجهی به بررسی خصوصیات گرافن نشود.

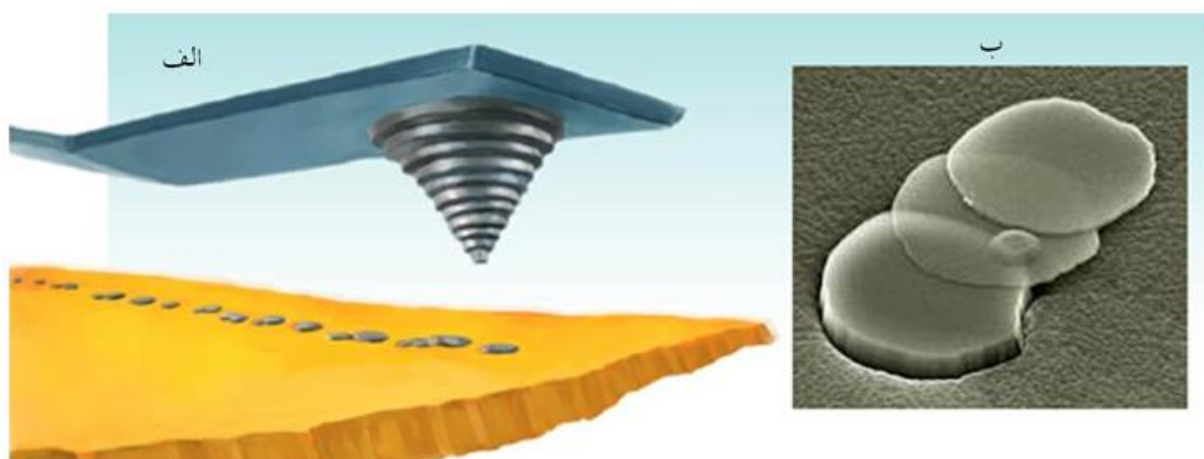
در طی سال ها تک لایه هایی از گرافیت در یک ساختار بزرگتر مانند ترکیبات بین لایه ای گرافیت با میکروسکوپ الکترونی عبوری دیده شدند. ساختارهایی که در واقع اکسید گرافن (ورقه ی از گرافن که با گروه های هیدروکسیل و اپوکسید

پوشیده شده است) یا اکسید گرافن کاهش یافته (Reduced Graphene Oxide) بودند که با میکروسکوپ الکترونی عبوری (اکسید گرافن توسط روئس و ووگت، ۱۹۴۸ و اکسید گرافن کاهش یافته توسط بوئم و هوفمن، ۱۹۶۲) دیده شدند. ساخت گرافن اکسید به سال ۱۸۵۹ برمی گردد. با قرار دادن گرافیت در اسیدهای قوی، ماده ای بدست آمد که در آن زمان کربونیک اسید نام گرفت. برودی تصور می کرد که فرم جدیدی از کربن با وزن مولکولی ۳۳ به نام گرافون کشف کرده است. ولی در واقع بعدها مشخص شد که او یک سوسپانسیون از بلورهای کوچک گرافن اکسید ساخته است. در سال ۱۹۴۸، روئس و ووگت میکروسکوپ الکترونی عبوری را به کار بردند و بعد از خشک کردن یک قطره از سوسپانسیون گرافن اکسید بر روی گرید TEM، تکه هایی با ضخامت کمتر از چند نانومتر مشاهده کردند. در سال ۱۹۶۲ بوئم و هوفمن جستجوی زیادی برای پیدا کردن نازکترین قطعه از گرافن اکسید کاهش یافته انجام دادند و تعدادی تک لایه پیدا کردند. ولی این مشاهدات تا سال های ۲۰۰۹ الی ۲۰۱۰ توجه زیادی به خود معطوف نکرد. در واقع بوئم و هوفمن در تشخیص سال ۱۹۶۲ به کانتراست نسبی TEM استاد کرده بودند که روشی است که پایه ی تحقیقات دقیق امروز نمی باشد (زیرا کانتراست به شدت به شرایط Focusing وابسته می باشد). با این وجود، امروزه کار بوئم و هوفمن (۱۹۶۲) به عنوان اولین مشاهده ی ورقه های گرافن با میکروسکوپ الکترونی عبوری در نظر گرفته می شود.



الف) سوسپانسیون ساخته شده به وسیله ی برودی ب) تصویر از تکه خیلی نازکی از گرافیت اکسید کاهش یافته در سال ۱۹۶۲ با شروع دهه ی ۱۹۷۰، گرافن تک لایه برای اولین بار بر روی سطح مواد دیگر با استفاده از روش رشد همبافته (Epitaxial Growth) تولید شد. این گرافن ایجاد شده شامل یک شبکه شش ضلعی از اتم های کربن پیوند شده با هیبرید sp^2 با ضخامت یک اتم بود. فیلم رشد یافته معمولا با استفاده از روش های علمی سطح، تجزیه و تحلیل می شد که در واقع در ناحیه ی بزرگی متوسط گیری می شد و هیچگونه بحثی در مورد کیفیت و پیوستگی این لایه ها نمی شد. با این حال، در بعضی موارد انتقال بار قابل توجه از بستر به گرافن رشد یافته و در برخی موارد، هیبریداسیون بین اوربیتال d از اتم بستر و اوربیتال π از گرافن اتفاق می افتاد. این به طور قابل توجهی منجر به تغییر ساختار الکترونیکی گرافن رشد یافته می شد.

همچنین با شروع سال ۱۹۹۰ تلاش های بسیاری برای ایجاد فیلم های بسیار نازک از گرافیت با خراش دادن و یا مالش گرافیت در برابر یک سطح دیگر (ورقه شدن میکرومکانیکی) انجام شد. اما در طول این سالها (تا سال ۲۰۰۴) هیچ ماده ی کربنی نازک تر از ۵۰ تا ۱۰۰ لایه تولید نشد. در سال ۲۰۰۰، کیم و همکارانش روش ورقه شدن میکرومکانیکی را تا حدی اصلاح کردند و یک مداد با تکنولوژی بالا (Nanopencil) ایجاد کردند. آنها یک میکرو کریستال از گرافیت را به بازوی تیرک یک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) متصل کردند و نوک این میکرو کریستال را در طول یک ویفر سیلیکون (شبهه به نوشتن با یک مداد) خراش دادند. با این روش ماده ای به ضخامت چند ده لایه ی اتمی بدست آمد و مواد بدست آمده در واقع گرافیت نازک بود، نه گرافن. به این ترتیب کسی واقعا انتظار نداشت که چنین ماده ای (گرافن) در طبیعت وجود داشته باشد.



الف) نانومداد (Nanopencil) ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از گرافن ضخیم

این فرض بدبینانه تا سال ۲۰۰۴ باقی ماند. در سال ۲۰۰۴، یک گروه از فیزیکدانان از دانشگاه منچستر بریتانیا به رهبری آندره گایم و کنستانتین نوسلف تغییری در مورد فرضیه بی ثباتی گرافن ایجاد کردند و نشان دادند که قضیه ی مرین-واگنر نمی تواند کاملاً درست باشد. آنها یک روش متفاوت و در نگاه اول ساده لوحانه برای بدست آوردن گرافن ارائه دادند که منجر به تحولی عظیم در این رشته شدند. آنها با استفاده از چسب نواری یک تک ورقه ی گرافن (یک مونو لایه از اتمهای کربن) را از گرافیت با روش ورقه ورقه شدن میکرومکانیکی (Scotch® tape technique) جدا کردند و سپس آن را به یک ویفر سیلیکون که با ورقه ی نازکی از SiO_2 پوشیده شده بود منتقل کردند که می تواند به این شکل در زمینه های مختلف مورد استفاده قرار گیرد. جایزه ی نوبل فیزیک ۲۰۱۰ نیز به خاطر ساخت ماده ای دوبعدی به این دو دانشمند تعلق گرفت.



الف) یک کلوخه از گرافیت، ب) چسب و ج) یک ترانزیستور گرافن

کشف گرافن به سیل عظیمی از تحقیقاتی بین المللی منجر شده است. با این حال، مانند دیگر فرمهای دیگر تازه کشف شده از کربن، مانند فولرن ها و نانولوله های کربنی (CNTs)، در دسترس بودن مواد و فرآیندپذیری، عوامل محدود کننده سرعت در مراحل ارزیابی کاربرد گرافن می باشد. برای گرافن، یک چالش مهم، سنتز و تولید گرافن خالص با کیفیت و در مقیاس بالا می باشد. با در نظر گرفتن توجه دانشمندان به گرافن و امید به کاربردهای مختلف آن در آینده ی نزدیک، تلاش های تحقیقاتی زیادی به روش های تولید، درک ساختار و خواص گرافن اختصاص داده شده است که در مقاله بعد به طور مختصر به این موارد پرداخته می شود.

با در نظر گرفتن توجه دانشمندان به گرافن و امید به کاربردهای مختلف آن در آینده ی نزدیک، تلاش های تحقیقاتی زیادی به روش های تولید، درک ساختار و خواص گرافن اختصاص داده شده است. به طور کلی انتظار می رود که گرافن تنها از یک لایه تشکیل شده باشد، اما علاقه قابل توجهی برای تحقیق در مورد گرافن دو لایه و کم لایه نیز وجود دارد. روش های

مختلفی برای تولید گرافن وجود دارد که هر کدام معایب و مزایای خود را دارد. روش های سنتز گرافن کلا به چهار روش کلی تقسیم شده است: ۱) رسوبدهی شیمیایی بخار (CVD) و رشد های همبافته (Epitaxial Growth) و ۲) لایه برداری میکرومکانیکی از گرافیت ۳) رشد همبافته در سطوح الکتریکی عایق مانند SiC و ۴) ایجاد تعلیق کلوئیدی از گرافن ساخته شده از گرافیت، مشتقات گرافیت (مانند اکسید گرافیت) و ترکیبات بین لایه ای گرافیت. انواع مختلف گرافن شامل تک لایه، دو لایه و چند لایه، دارای کاربردهای بالقوه در زمینه های مختلف می باشند. در ادامه به طور مختصر به ذکر روش های سنتز، خصوصیات، روش های تعیین خصوصیات و کاربردهای گرافن می پردازیم.

روش های ساخت انواع مختلف گرافن

تاکنون روش های متعدد شیمیایی و فیزیکی برای تولید انواع مختلف گرافن (از تک لایه تا چند لایه) مطرح شده است که برخی از این روش ها در ذیل آورده شده است:

از پایین به بالا

۱- رسوب دهی بخار شیمیایی (CVD) و رشد همبافته (Epitaxial growth) ۲- رسوب دهی بخار شیمیایی با پلاسما ی غنی شده ۳- گرمایی در حضور بستر فلزی (مانند روتنیوم، نیکل و مس) ۴- در عدم حضور بستر ۵- رشد همبافته بر روی بستر عایق SiC ۶- گرماکافت

از بالا به پایین

۱- لایه برداری مکانیکی ۲- چسب نواری (Scotch® tape technique) ۳- سوزن میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM Tip) ۴- سنتز شیمیایی ۵- با امواج فرا صوتی ۶- کاهش ۷- روش الکتروشیمیایی ۸- باز کردن نانولوله های کربنی ۹- تبدیل نانوالماس ۱۰- تبخیر قوس الکتریکی گرافیت در حضور مخلوط H_2/He هر یک از این روش ها مزایا و معایب خاص خود را دارند.

روش لایه برداری مکانیکی با استفاده از چسب نواری، برای تولید گرافن تک لایه و کم لایه مناسب می باشد اما راندمان تولید پائین می باشد. روش CVD با وجود اینکه پتانسیل زیادی برای تولید گرافن با سطح بزرگ از خود نشان می دهد، اما نیاز به انتقال نمونه به بسترهای دیگر از طریق انتقال مکانیکی و یا از طریق فرآوری محلول به منظور ایجاد وسایل سودمند را دارد. این روش پتانسیل زیادی برای تولید مقدار زیادی از گرافن با هدف استفاده برای کاربردهای الکترونیکی را دارا می باشد.

تجزیه حرارتی ویفر SiC تحت خلاء بالا روش دیگری برای تهیه گرافن می باشد. این روش نیاز به درجه حرارت بالا بیش از ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد برای تصعید سیلیکون دارد و کربن های باقی مانده به شکل گرافن مرتب می شوند. این روش می تواند برای الگودهی گرافن (Patterned Graphene) مورد استفاده قرار گیرد که برای کاربردهای الکترونیکی مناسب می باشد. نقطه ضعف این روش بسیاری نقص ساختاری در لایه ها می باشد. علاوه بر آن انتقال به بسترهای دیگر دشوار است. همچنین، نیاز به شرایط خلاء بالا دارد و در نتیجه گران است.

تبدیل نانوالماس، تبخیر قوس الکتریکی گرافیت در حضور مخلوط H_2/He و رسوب دهی بخار شیمیایی با پلاسما ی غنی شده با میکروویو نیز برای تولید گرافن استفاده شده است. این روش باعث تولید مقادیری از سایر مواد ناخواسته ی کربنی میشود. ایجاد تعلیق کلوئیدی از گرافیت و مشتقات گرافیت (مانند اکسید های گرافیت، ترکیبات بین لایه ای گرافیت (Graphite Intercalation Compounds) و گرافیت بسط پذیر (Expandable Graphite)) روش دیگری برای سنتز گرافن می باشد.

اگر ماده شروع کننده گرافیت باشد، تعلیق کلئیدی از گرافن می تواند در حلال های مختلف به دست آید اما گرافن به دست آمده با غلظت کم در اندازه ی کوچک می باشد. همچنین باقی مانده ی حلال ها ممکن است بر روی سطح گرافن باقی بماند و کاربردهای آن را محدود کند.

در مورد اکسید گرافیت، روش شامل اکسیداسیون اولیه گرافیت به اکسید گرافیت می باشد. پس از آن اکسید گرافیت به صورت مکانوشیمیایی و یا حرارتی به اکسید گرافن (GOx) تبدیل می شود و به دنبال آن با کاهش اکسید گرافن، گرافن ایجاد می شود. این روش برای تولید گرافن در مقیاس و راندمان بالا مناسب می باشد، اما با این وجود روشی وقت گیر می باشد و از واکنشگرهای اکسید کننده و کاهش دهنده ی خطرناک و سمی استفاده می شود. در واقع، اکسید گرافن عایق می باشد و از لحاظ هدایت تفاوت زیادی با گرافن دارد. با وجودی که این گروه های عاملی اکسیدی را می توان با کاهش دادن (Reduction) تا حدی از بین برد، اما مقدار قابل توجهی نقص ساختاری ایجاد می شود که خواص الکترونیکی را تحت تاثیر قرار می دهد. برای تهیه گرافن همچنین می توان از روش های ورقه ورقه شدن گرافیت توسط واکنش های شامل مواد بین لایه ای (Intercalant) ، و یا از طریق شوک حرارتی بعد از در معرض قرار دادن گرافیت طبیعی یا بسط پذیر (Expandable Graphite) با اسید نیز استفاده کرد. با این حال، این روش ها وقت گیر می باشند .

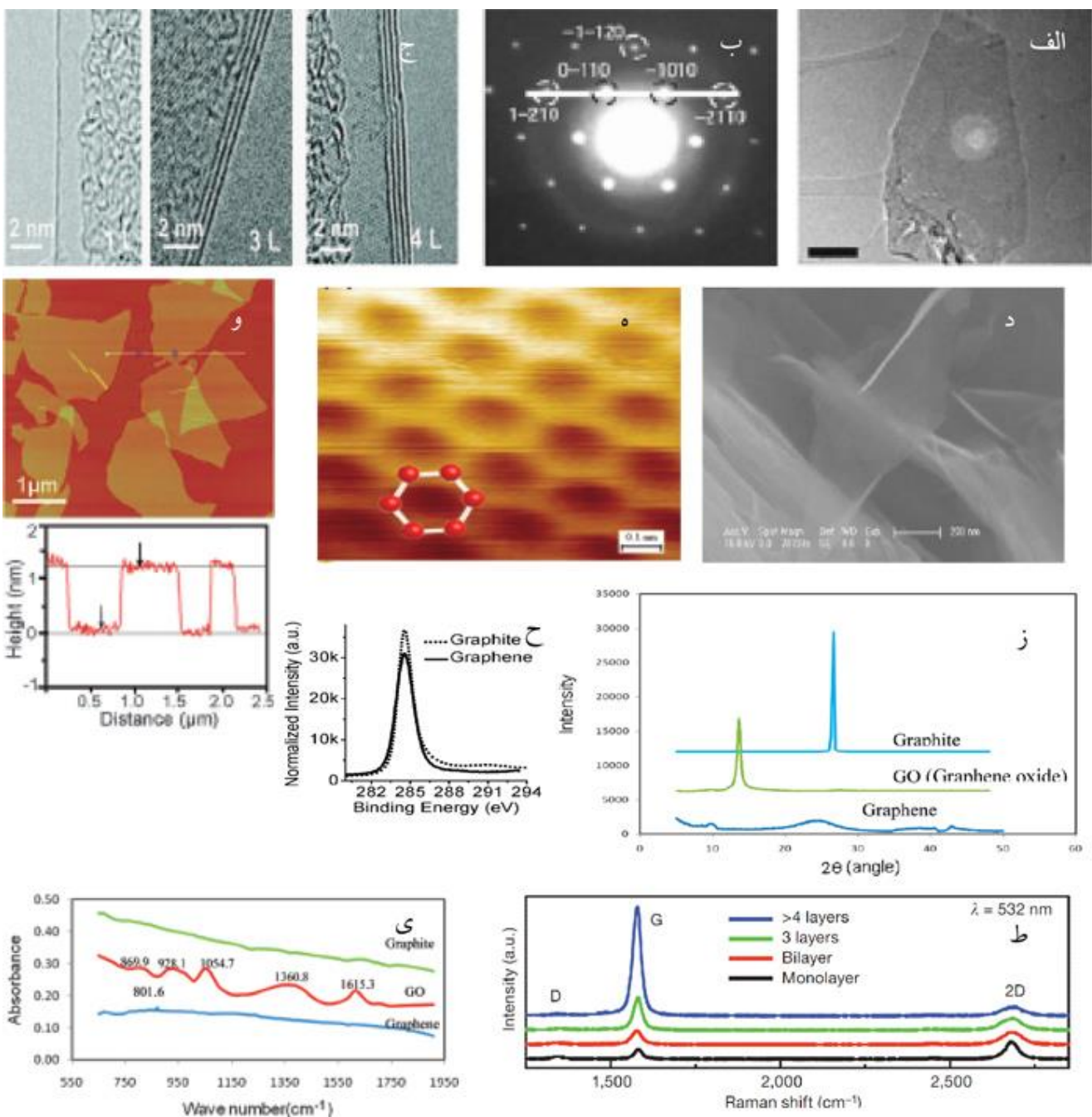
لایه برداری الکتروشیمیایی از گرافیت، روش دیگری برای تولید گرافن می باشد. اما این روش ها نیز نیاز به ولتاژ بالا دارد و معمولا چند مرحله ای و زمانگیر هستند. بنابراین، ارائه ی یک روش آسان، ساده و مستقیم برای تولید گرافن در مقیاس بالا و بدون نقص با مساحت بزرگ یک چالش بزرگ می باشد.

خصوصیات گرافن

با در نظر گرفتن توجه دانشمندان به گرافن و امید به کاربردهای مختلف آن در آینده ی نزدیک، تلاش های تحقیقاتی زیادی به درک ساختار و خواص گرافن اختصاص داده شده است. به طور کلی انتظار می رود که گرافن تنها از یک لایه تشکیل شده باشد، اما علاقه قابل توجهی برای تحقیق در مورد گرافن دو لایه و کم لایه نیز وجود دارد. گرافن های دو لایه و کم لایه به ترتیب شامل ۲ و ۳ تا ۱۰ لایه از این ورقه های دو بعدی می باشند. ساختار گرافن شامل بیش از ۱۰ عدد از این ورقه های دو بعدی به عنوان گرافن ضخیم در نظر گرفته شده و کمتر مورد علاقه دانشمندان می باشد. گرافن وضعیت خود را از یک ماده ی ناشناخته به یک ستاره پر فروغ در زمینه های مختلف علم و فن آوری تغییر داده است. این بدلیل خصوصیات استثنایی گرافن شامل چگالی بالای جریان، حمل و نقل بالستیک، بی اثر بودن شیمیایی، هدایت حرارتی بالا، عبور نوری و آبگریزی فوق العاده در مقیاس نانومتری می باشد. همانطور که قبلا گفته شد گرافن تک لایه به عنوان یک ورقه ی دو بعدی از اتمهای کربن که به صورت شبکه ای شش ضلعی کنار هم قرار گرفته اند تعریف شده است. گرافن دارای هیبرید sp^2 می باشد و اتم های کربن سه پیوند قوی کووالانسی (σ) در صفحه تشکیل می دهد که ساختار شش ضلعی را تشکیل می دهند و همچنین دارای یک اوربیتال عمود بر صفحه می باشند که تشکیل پیوندهای π خارج از صفحه را می دهند. این پیوند ها می توانند برهمکنش بین لایه های مختلف گرافن را در گرافن چندلایه کنترل کنند. گرافن طبیعی یک شبه فلز یا یک نیمه رسانا با گاف نواری صفر است و همچنین دارای تحرک پذیری الکترونی بسیار بالا در دمای اتاق می باشد. خواص نوری منحصر به فرد گرافن، موجب بروز یک شفافیت بالای غیر منتظره برای یک تک لایه ی اتمی شده است. یک تک لایه ی گرافن $\alpha \approx 2.3\%$ از نور سفید فرودی بر روی خود را جذب می کند که در آن α ثابت ساختار ریز شبکه می باشد. گرافن تک لایه همچنین به عنوان یکی از قویترین مواد در نظر گرفته می شود. با در نظر گرفتن این خواص جالب جدید گرافن انتظار میرود که مرزهای جدیدی در زمینه ی کاربردهای گرافن باز شود. گرافن دو لایه به عنوان نیمه رسانای بدون گاف در نظر گرفته شده است. گرافن تک لایه و دو لایه شفافیت بسیار بالا برای امواج نور در محدوده ی ماوراء بنفش تا مادون قرمز از خود نشان می دهند، و می توانند در ساخت الکتروود های شفاف در سلول

های خورشیدی کاربرد داشته باشند. تجزیه و تحلیل ساختار باند (گاف انرژی) گرافن کم لایه، کافی را نشان نمی دهد. این ساختار به طور فزاینده ای با افزایش تعداد لایه ها فلزی می شود. چند لایه گرافن، مساحت سطح بسیار بالا، تقریباً قابل مقایسه با تک لایه گرافن را نشان می دهد. چند لایه گرافن همچنین قابلیت خوبی برای عامل دار شدن با مواد مختلف به صورت کووالانسی و غیر کووالانسی از خود نشان می دهد که منجر به حل شدن آن در حلال های مختلف می شود.

تعیین خصوصیات گرافن: تکنیک های مختلفی می تواند برای تعیین خصوصیات گرافن و مشتقات آن به کار گرفته شوند. از جمله تکنیک های متداول مورد استفاده میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، پراش الکترونی (ED)، میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM)، میکروسکوپ تونل زنی روبشی (STM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه X و (XRD)، طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) و طیف سنجی رامان و تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) می باشند. به طور کلی، از این تکنیک ها می توان برای تعیین خصوصیات ماندمورفولوژی، تعداد لایه ها، کیفیت ساختارها، ساختار بلوری و خواص ذاتی مواد مبتنی بر گرافن استفاده کرد.



الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ب) پراش الکترونی (ED) ج) میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) د) میکروسکوپ تونل زنی روبشی (STM) ه) میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ز) پراش اشعه ایکس (XRD) ح) طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) ط) طیف سنجی رامان ی) تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) از گرافن

کاربردهای گرافن

انواع مختلف گرافن شامل تک لایه، دو لایه و چند لایه، دارای کاربردهای بالقوه در زمینه های مختلف می باشند. همانطور که در بالا گفته شد گرافن سخت ترین و نازک ترین ماده ای است که بشر تاکنون به آن دست یافته است. این ماده با وجود این که ساختار متراکمی دارد، به علت ضخامت بسیار اندکش که برابر با ضخامت یک اتم کربن است، نور را از خود عبور می دهد و از شفافیت بالایی برخوردار است؛ همچنین آسانی تهیه و رسانا بودن این ماده که حتی رساناتر از مس است و قابلیت آن در عبور دادن گرما و جریان الکتریسیته آنرا به گزینه ای جدید برای استفاده در صفحه های نوری و کامپیوترها تبدیل کرده است. تحمل این ماده در برابر فشاری که موجب از هم گسیختگی شود ۲۰۰ تا ۳۰۰ برابر فولاد است و حتی سخت تر از الماس است. گرافن بسیار سبک و انعطاف پذیر است با این ویژگی ها بی جهت نیست که گرافن را یک ابر ماده می نامند و پیش بینی می شود که این ماده در آینده انقلابی را در صنعت الکترونیک پدید بیاورد. این ماده جایگزین سیلیکون در محصولات الکترونیکی محسوب می شود. گرافن دارای چندین ویژگی است که آنرا برای کاربرد های الکترونیک مطلوب میسازد. یکی از این خواص، قابلیت حرکت بسیار بالای حامل های بار در آن است. الکترونها در گرافن نسبتاً آزادانه حرکت میکنند. همچنین گرافن می تواند به یک تک مولکول گاز واکنش نشان بدهد و در نتیجه برای ساخت ماده ردیاب در حسگرها از جذابیت زیادی برخوردار است. بنابراین گرافن می تواند کاربردهای مختلفی داشته باشد. برخی از کاربردهای گرافن می تواند موارد زیر باشد.

استفاده شدن به جای فیبرهای کربن در کامپوزیت ها که نتیجتاً باعث ایجاد هواپیماها و ماهواره های سبک تر می گردد. استفاده شدن به جای سیلیکون های نیمه رسانا در ترانزیستورها بدلیل خواص رسانشی فوق العاده گرافن. در این ماده الکترونها میتوانند ۱۰۰ برابر سریعتر از الکترونهای حاضر در سیلیکون حرکت کنند به همین علت به طور بالقوه گرافن می تواند کاربردهای زیادی در صنایع الکترونیک داشته باشد. این ماده در حال حاضر اصلی ترین رقیب سیلیکون به شمار می رود. جاسازی کردن گرافن در پلاستیک که می تواند پلاستیک مذکور را رسانا کند. امکان بالابردن دوام باتری ها با استفاده از غبار گرافنی. کاربرد در الکترونیک نوری. ایجاد پلاستیک هایی سخت تر، مستحکم تر و سبک تر. کاربرد به عنوان پوشش شفاف رسانا برای سلول های خورشیدی و نمایشگرها. مزیت اصلی گرافن در این است که می تواند نور و الکتریسیته را از خود عبور دهد. ایجاد توربین های بادی کارآمدتر. ایجاد ایمپلنت های مستحکم تر (پزشکی) کاربرد در تجهیزات ورزشی. ایجاد ابرخازن ها. کاربرد برای پیشرفت صفحات و نمایشگرهای لمسی و انعطاف پذیر. کاربرد در نمایشگرهای کریستال مایع (LCD). کاربرد در دیودهای گسیل نور (LED) و دیودهای ارگانیک گسیل نور (OLED) ساخت جوهرهای رسانا برای پوشش.

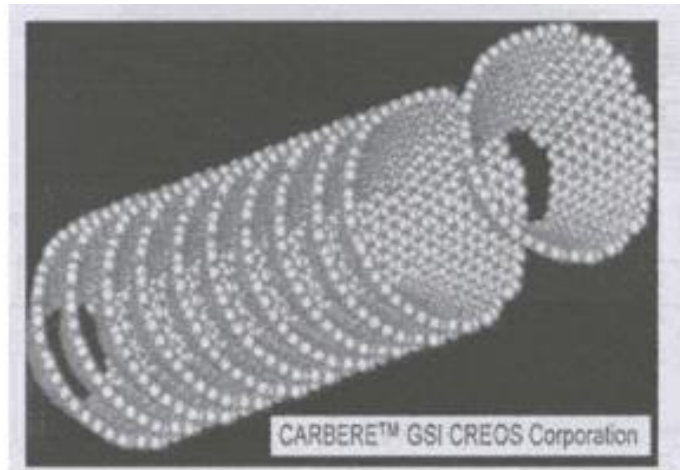
۴-۱-۲ معرفی نانوفیبرهای کربنی

کربن بلوک ساختمانی تعداد بیشماری از مواد آلی و معدنی در اطراف ما می باشد. این اتم چند منظوره قادر به پیوستن به اتمهای دیگر در ساختارهای هیبریدی SP ، SP^2 ، SP^3 می باشد که منجر به میلیون ها مولکول پایدار می شود. این عنصر می تواند فرمهای (پلی مورف) مانند الماس، گرافیت، و فولرن را با خواص مختلف اعم از بسیار سخت تا بسیار نرم تشکیل دهد. همچنین به فرم ساختار لوله ای شکل بنام رشته (Filament) و یا فیبر می تواند درآید. VGCFs فیبر کربن رشد یافته از بخار و انواع کوچکتر آنها از نظر اندازه، VGCFNs نانوفیبر کربن رشد یافته از بخار، از جمله فیبرهای کربنی کوتاه میباشند که بعلا پتانسیل آنها برای پیشرفت خواص حرارتی، الکتریکی، محافظ فرکانس و مکانیکی توجه زیادی را به خود معطوف کرده اند. خواص

منحصر به فرد فیبرهای کربن، باعث گسترش علم و فن آوری در زمینه های مختلف مخصوصا تولید مواد کامپوزیت منحصر به فرد در دهه های اخیر شده است.

مقدمه

نانوفیبر کربنی، نانو ساختارهای استوانه ای با لایه های گرافن می باشند که به صورت های مخروط انباشته (Stacked Cones، فنجان (Cups) و (شکل زیر)، و یا صفحات (Plates) و بدون هسته ی توخالی (No Hollow Core)، اما با سایت های لبه ای بسیار در دیوار بیرونی مرتب شده اند.



ساختار کربن نانوفیبرهای نوع (CSNF = Cup-stacked Carbon Nanofiber)

این مواد به طور گسترده در سیستم های مختلف مانند کامپوزیت ها مورد استفاده قرار می گیرند که به دلیل خواص استثنایی و قیمت پائین آنها می باشد.

تاریخچه

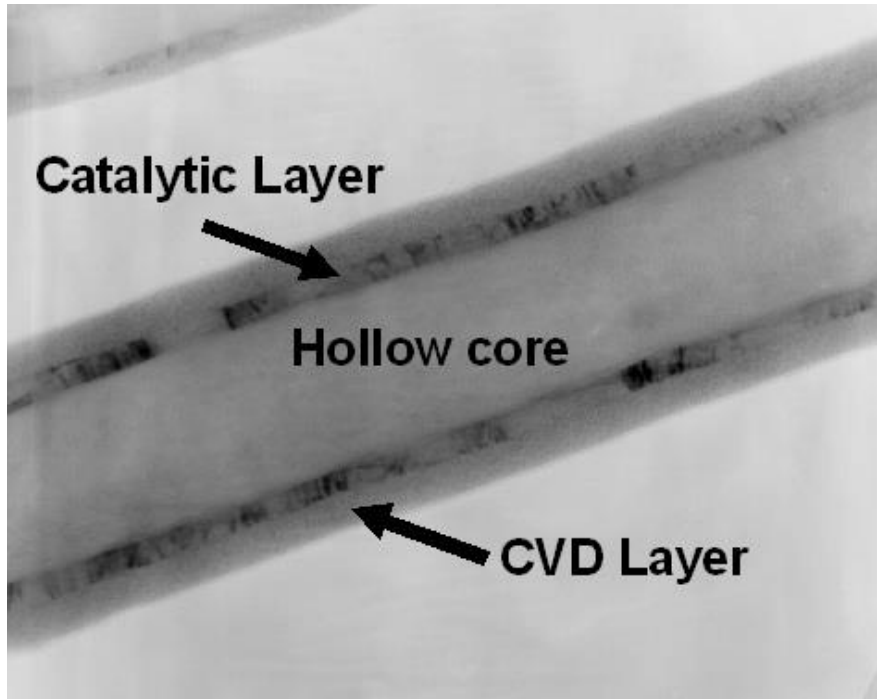
اولین گزارش در مورد نانوفیبر کربن که به سال ۱۸۸۹ بر می گردد سنتز کربن رشته ای توسط Hughes و همکارانش میباشد. آنها از مخلوط گازی متان/هیدروژن استفاده کردند و رشته های کربن را از طریق پیرولیز گاز، رسوب کربن و رشد رشته ایجاد کردند. درک واقعی این فیبر، با این حال، خیلی بعد هنگامی که ساختار آنها توسط میکروسکوپ الکترونی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت انجام شد اولین مشاهدات نانوفیبر کربنی با میکروسکوپ الکترونی در اوایل دهه ی ۱۹۵۰ توسط دانشمندان اتحاد جماهیر شوروی Radushkevich و Lukyanovich انجام شده است، که فیبر های کربنی گرافیتی توخالی با قطر ۵۰ نانومتر را شناسایی کردند.

در اوایل دهه ی ۱۹۷۰، محققان ژاپنی Koyama و Endo، موفق به ساخت VGCF با قطر ۱ میکرومتر و طول بالاتر از ۱ میلی متر شدند. بعدها، در اوایل دهه ی ۱۹۸۰، Tibbetts در ایالات متحده آمریکا و Benissad در فرانسه روند ساخت VGCF را کامل کردند. در ایالات متحده آمریکا، مطالعات عمیق تر با تمرکز بر سنتز و خواص این مواد برای کاربردهای پیشرفته توسط R. Terry K. Baker انجام شد و با نیاز به مهار رشد نانوفیبر کربنی به علت مشکلات مداوم ناشی از تجمع مواد در انواع فرآیندهای تجاری به ویژه در زمینه ی خاص پردازش نفت، ترغیب شد. برای اولین بار تجاری شدن VGCF توسط شرکت ژاپنی Nikosso در سال ۱۹۹۱ تحت نام تجاری Grasker انجام شد

VGCF از طریق فرایند ی مشابه VGCF تولید می شود، فقط قطر به طور معمول کمتر از ۲۰۰ نانومتر است. شرکت های متعددی در سراسر جهان به طور جدی در تولید در مقیاس تجاری از نانوفیبر کربن و برنامه های کاربردی مهندسی جدید در تلاش می باشند.

روش های سنتز

نانوفیبرهای کربنی عمدتاً بر اساس روش های تولید نانولوله های کربنی تولید می شوند. با این توضیح که در برخی روش ها نانولوله ها و در برخی روش های دیگر نانوفیبر کربنی درصد بیشتری از محصول را شامل می شوند. به عنوان مثال در روش های تخلیه قوس الکتریکی و سایش لیزری، عمدتاً نانولوله های کربنی تولید می شوند، این در حالی است که در روش رسوب شیمیایی بخار (CVD) این درصد خیلی کمتر خواهد بود.



تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوفیبر کربنی

رسوب شیمیایی بخار کاتالیستی (CCVD) و یا به سادگی رسوب شیمیایی بخار (CVD) شامل انواع مختلف حرارتی و همچنین به کمک پلاسما، روش غالب تجاری برای ساخت VGCF و VGCFN می باشد. در اینجا، مولکول ها در فاز گاز در دمای بالا تجزیه می شوند و کربن در حضور یک کاتالیزور فلز واسطه بر روی یک بستر رسوب می دهد که در آن رشد فیبرها در اطراف ذرات کاتالیزور انجام می شود. به طور کلی، این فرآیند شامل مراحل مجزا مانند تجزیه گاز، رسوب کربن، رشد فیبر، افزایش ضخامت فیبر، گرافیتی شدن (Graphitization)، و خالص سازی می باشد و منجر به فیبر توخالی (Hollow Fibers) می شود. قطر نانوفیبر بستگی به اندازه ی کاتالیزور دارد. فرآیند CVD برای ساخت VGCF به طور کلی به دو دسته طبقه بندی می شود:

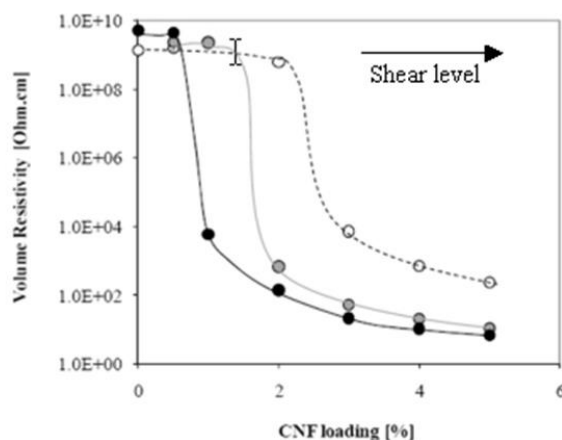
۱) فرایند کاتالیزور ثابت (Fixed-catalyst Process or Batch)، و ۲) فرایند کاتالیزور شناور (پیوسته Floating-catalyst Process) است.

در فرایند Batch که توسط Tibbetts ارائه شده، مخلوطی از هیدروکربن/هیدروژن/هلیوم که از روی Mullite (سیلیکات آلومینیوم بلورین) عبور داده می شود همراه با ذرات رسوبات ریز آهن به عنوان کاتالیست در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد استفاده می شوند. هیدروکربن مورد استفاده متان در غلظت ۱۵٪ حجمی می باشد. رشد فیبر در چند سانتی متر فقط در ۱۰ دقیقه با زمان اقامت گاز ۲۰ ثانیه به دست می آید. به طور کلی، طول فیبر را می توان با زمان اقامت گاز در راکتور کنترل کرد. گرانش و جهت جریان گاز به طور معمول بر جهت رشد فیبر تاثیر می گذارد.

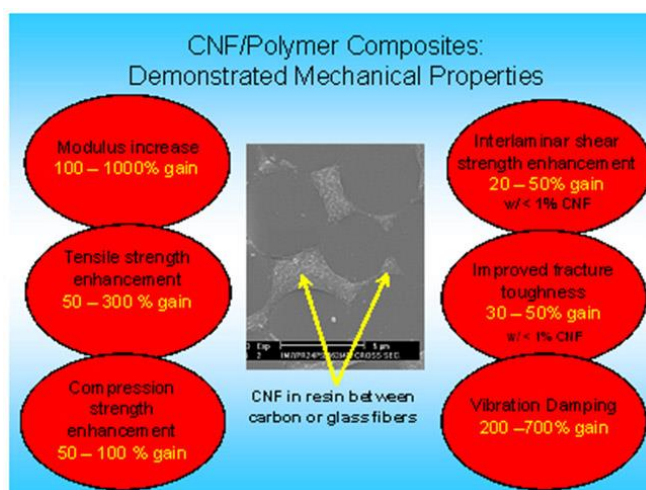
فرایند کاتالیزور پیوسته یا شناور در اوایل توسط Koyama و Endo ارائه شد و بعد از آن توسط Hatano و همکاران تغییر یافته است. این فرآیند به طور معمول، VGCF را با قطر زیر میکرونی و طول از چند تا ۱۰۰ میکرون ایجاد می کند، که مطابق تعریف نانوفیبر کربنی می باشد. در این روش ترکیبات آلی فلزی محلول در یک حلال فرار مانند بنزن استفاده می شود که

مخلوطی از ذرات بسیار ریز کاتالیست (۵-۲۵ نانومتر در قطر) در گاز هیدروکربنی را وقتی که درجه حرارت تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد ایجاد می کند. در کوره، رشد فیبر بر روی سطح ذرات کاتالیزور آغاز می شود و ادامه می دهد تا زمانی که مسمومیت کاتالیزور با ناخالصی های موجود در سیستم رخ می دهد. در مکانیزم رشد فیبر شرح داده شده توسط بیکر و همکاران، فقط بخشی از ذرات کاتالیزور که در معرض مخلوط گاز قرار می گیرند منجر به رشد فیبر می شوند. به محض اینکه بخشی که در معرض مخلوط گاز قرار می گیرد پوشیده شود رشد متوقف می شود، که در واقع کاتالیزور مسموم شده است. ذرات کاتالیزور در نوک رشد یافته ی فیبر در غلظت نهایی در حدود چند قسمت در میلیون باقی مانده است. در این مرحله، افزایش ضخامت فیبر اتفاق می افتد. شایع ترین کاتالیزور استفاده شده آهن می باشد، که اغلب با گوگرد، سولفید هیدروژن و غیره تحت عمل قرار می گیرند که باعث کاهش نقطه ذوب و تسهیل نفوذ آن به منافذ کربن می شود و در نتیجه، باعث تولید سایت های رشد بیشتر می شود. آهن/نیکل، نیکل، کبالت، منگنز، مس، وانادیم، کروم، مولیبدن و پالادیم نیز به عنوان کاتالیزور استفاده می شوند [۱۲،۳]. استیلن، اتیلن، گاز متان، گاز طبیعی، و بنزن، شایع ترین گازهای کربنی استفاده شده می باشند. اغلب مونواکسید کربن (CO) در جریان گاز برای افزایش بازدهی کربن از طریق کاهش اکسیدهای آهن موجود در سیستم، اضافه می شود.

کاربردها: نانوالیاف کربنی کاربردهای بسیاری دارند که قطر آنها تاثیر زیادی روی کاربردشان دارد، اما کنترل قطر نانوفیبر بسیار زمان بر و پرهزینه است. نانوفیبر کربنی نیز مانند نانو لوله های کربنی یکی از گزینه های امیدبخش جهت تقویت انواع مختلف زمینه های پلیمری می باشند. قطر این نانو ذرات در حدود ۱۰ تا ۵۰۰ نانومتر می باشد. نانوفیبر کربنی نیز خواص حرارتی، الکتریکی و مکانیکی خوبی از خود نشان می دهند. جهت افزایش خواص نانوفیبر کربنی آنها را تحت عملیاتی خاص سازی، آسیاب گلوله ای و عملیات سطحی قرار می دهند.



مقاومت الکتریکی حجمی یک کامپوزیت ساخته شده از نانوفیبر کربنی به عنوان تابعی از وزن نانوفیبر استفاده شده



مروری بر خواص مکانیکی مواد کامپوزیت مبتنی بر نانوفیبر کربنی

از جمله کاربردهای نانوفیبر کربنی شامل منابع نشر الکترونی زمينه، مواد کامپوزیت، نوک‌های (Tips) میکروسکوپ پروبی روبشی، مواد حامل برای کاتالیست‌های مختلف در پتروشیمی، به صورت آرایه‌های مرتب شده به صورت عمودی (یک سکو برای حمل ژن)، به عنوان مواد الکتروود و رفع نشت نفت می باشد.

۲-۲ نانو ساختارهای متخلخل

۱-۲-۲ مواد نانومتخلخل

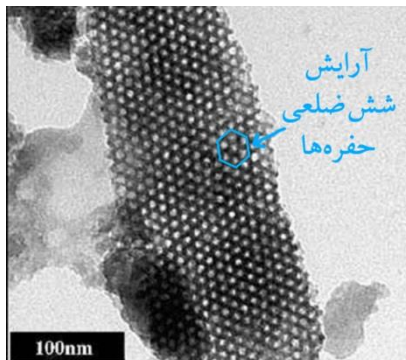
مواد نانومتخلخل (Nanoporous Materials) دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو بوده و بسیار متنوع می باشند. سطح ویژه بالا، گزینش پذیری شکل و اندازه (Size and Shape Selectivity) از مهم-ترین ویژگی‌های این مواد است که سبب کاربردهای فراوان کاتالیزوری، تصفیه و جداسازی شده و نقش آن‌ها را در نانوفناوری پررنگ تر کرده است. پیشرفت این مواد در آینده وابسته به ساخت مواد نانومتخلخل مهندسی شده و کنترل شده برای کاربردهای مورد نظر است. زئولیت‌ها (Zeolites)، کربن و سیلیکای نانومتخلخل، از مهم ترین ساختارهای نانومتخلخل هستند. رایج ترین روش سنتز این مواد نانومتخلخل، روش‌های برپایه الگوست (Templated Synthesis) روش‌های مشخصه‌یابی، اندازه و شکل حفره‌ها را مشخص کرده و در بهینه سازی ساختار کمک می کند. استفاده از تخلخل‌های این مواد برای ساخت نانو کامپوزیت‌ها بسیار مهم و کاربردی است. مواد نانومتخلخل معدنی بسیار متنوع تر از مواد نانومتخلخل آلی هستند، از این رو در این مقاله بیشتر توضیح داده شده اند. مواد نانومتخلخل دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو هستند و حجم زیادی از ساختار آن‌ها را فضای خالی تشکیل می دهد. نسبت سطح به حجم (سطح ویژه) بسیار بالا، نفوذپذیری یا تراوایی (Permeability) زیاد، گزینش پذیری خوب و مقاومت گرمایی و صوتی از ویژگی‌های مهم آن‌ها می باشد. با توجه به ویژگی‌های ساختاری، این مواد به عنوان تبادل گر یونی (Ion Exchanger)، جداکننده (Separator)، کاتالیزور، حس گر، غشا (Membrane) و مواد عایق استفاده می شوند.

تعریف تخلخل

نسبت حجمی فضای خالی ماده‌ی متخلخل به حجم کل ماده تخلخل (Porosity) نامیده می شود. به موادی که تخلخل آنها بین ۰٫۲ تا ۰٫۹۵ باشد نیز مواد متخلخل (Porous) می گویند. حفره‌ای که متصل به سطح آزاد ماده است حفره‌ی باز (Open Pore) نام دارد که برای صاف کردن (Filtration)، غشا، جداسازی و کاربردهای شیمیایی مثل کاتالیزور و کروماتوگرافی (جداسازی مواد با استفاده از رنگ آن‌ها) (Chromatography): مناسب است. به حفره‌ای که دور از سطح آزاد ماده است حفره‌ی بسته (Closed Pore) می گویند که وجود آن تنها سبب افزایش مقاومت گرمایی و صوتی و کاهش وزن ماده شده و در کاربردهای شیمیایی سهمی ندارد.

حفره‌ها دارای اشکال گوناگونی همچون کروی، استوانه‌ای، شیاری، قیفی شکل و یا آرایش شش گوش (Hexagonal)

هستند. هم چنین تخلخل‌ها می توانند صاف یا خمیده یا همراه با چرخش و پیچش باشند.



ماده‌ای نانومتخلخل با آرایش شش ضلعی حفره‌های استوانه‌ای

دسته بندی مواد نانومتخلخل

مواد نانومتخلخل بر اساس اندازه ی حفره ها، مواد سازنده و نظم ساختار به سه گروه تقسیم بندی می شوند:

دسته بندی بر اساس اندازه ی حفره

اتحادیه ی جهانی شیمی محض و کاربردی (IUPAC: International Union of Pure and Applied

Chemistry) مواد متخلخل را به صورت زیر نام گذاری کرده است:

میکرومتخلخل (Microporous): دارای حفره هایی با قطر کم تر از ۲ نانومتر.

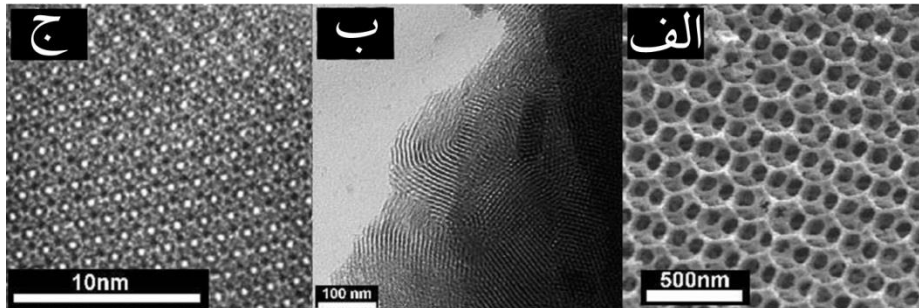
مزومتخلخل (Mesoporous): دارای حفره هایی با قطر ۲ تا ۵۰ نانومتر.

ماکرومتخلخل (Macroporous): دارای حفره هایی با قطر بیش تر از ۵۰ نانومتر.

بر اساس تعریف مصطلح نانوفناوری، دانشمندان شیمی در عمل عبارت نانومتخلخل (Nanoporous) را برای موادی که

دارای حفره هایی با قطر کم تر از ۱۰۰ نانومتر هستند به کار می برند که ابعاد رایجی برای مواد متخلخل در کاربردهای

شیمیایی است.



انواع سیلیکا بر اساس اندازه ی حفره: الف: ماکرومتخلخل، ب: مزومتخلخل، ج: میکرومتخلخل

دسته بندی بر اساس مواد تشکیل دهنده

۱- مواد نانومتخلخل آلی ۲- مواد نانومتخلخل معدنی

دسته بندی بر اساس نظم ساختار

۱- ساختارهای بلوری (Crystalline) یا منظم (Ordered) که دارای آرایش ساختاری منظمی هستند.

۲- ساختارهای بی شکل (Amorphous) یا بی نظم (Disordered) که نظم خاصی در آرایش ساختاری خود ندارند.

تقسیم بندی مواد نانومتخلخل آلی

۱- مواد کربنی: کربن فعال (Activated Carbon)، کربنی است که حفره های بسیار زیادی دارد و مهم ترین کربن از

دسته ی مواد میکرومتخلخل است.

۲- مواد بسپاری (Polymeric): مواد نانومتخلخل بسپاری به دلیل ساختار انعطاف پذیر خود، حفره های پایداری ندارند و

تنها چند ترکیب محدود از این نوع وجود دارد.

مواد نانومتخلخل معدنی

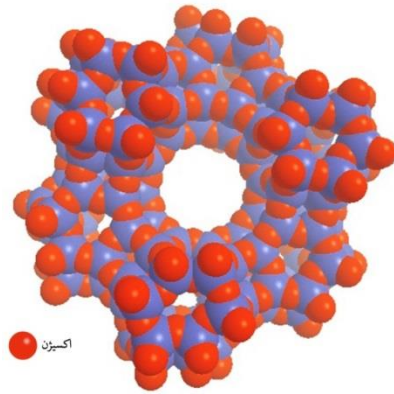
مواد میکرومتخلخل

۱- زئولیت ها: مهم ترین ترکیبات میکرومتخلخل بوده که دارای ساختار منظم بلوری و حفره دار با بار ذاتی منفی می باشند.

در اکثر موارد ساختار زئولیتی از قطعات چهاروجهی (Tetrahedral) با چهار اتم اکسیژن و یک اتم مرکزی مثل آلومینیوم،

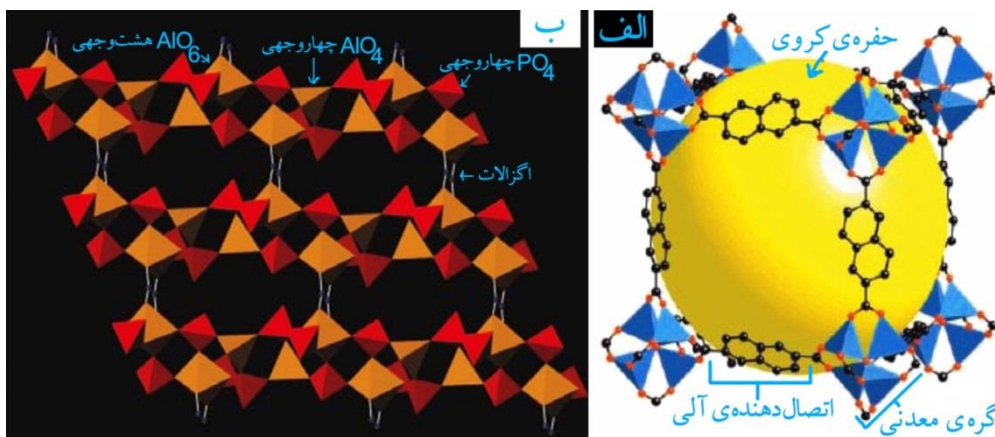
سیلیکون، گالیم یا فسفر تشکیل شده اند که با کاتیون ها خنثی می شوند. زئولیت ها به دو دسته ی اصلی آلومینوفسفات ها

(Alumino-phosphates) و آلومینوسیلیکات ها (Alumino-silicate) تقسیم شده و ویژگی هایی همچون قدرت اسیدی بالا همراه با گرینش پذیری، سطح ویژه زیاد و پایداری گرمایی بالا دارند.



ساختار یک زئولیت (اتم های آبی رنگ می توانند آلومینیوم و یا سیلیکون باشند)

- ۲- چارچوب فلزی-آلی (MOF: Metal-Organic Framework): از واحدهای یون فلزی یا خوشه ی (Cluster) معدنی و گروه های آلی به عنوان اتصال دهنده (linker) تشکیل شده است که اتصال آن ها به هم، حفره ای با شکلی معین مانند کره یا هشت وجهی به وجود می آورد. ویژگی بارز این ترکیبات، چگالی کم و سطح ویژه ی بالای آن هاست.
- ۳- هیبرید های آلی-معدنی (Inorganic-organic Hybrids): از قطعاتی معدنی تشکیل شده اند که توسط واحدهای آلی به هم متصل هستند.



الف: چارچوب آلی-فلزی، ب: ترکیب دو گانه ی آلی-معدنی شامل لایه های معدنی و اتصال دهنده ی اگزالات ($C_2O_4^{2-}$)

مواد مزومتخلخل:

- ۱- سیلیکا: ترکیبات MCM که (Mobile Composition of Matter)، معروف ترین سیلیکای مزومتخلخل هستند.
۲. اکسید فلزات و سایر ترکیبات مزومتخلخل: اکسیدهای نانومتخلخل فلزات مثل تیتانیوم دی اکسید (TiO_2)، روی اکسید (ZnO)، زیرکونیوم دی اکسید (ZrO_2) و آلومینا (Al_2O_3)، فعالیتی بسیار بیشتر از حالت معمولی خود دارند. ترکیبات سولفید و نیتريد هم می توانند ساختار مزومتخلخل داشته باشند.

مواد ماکرومتخلخل

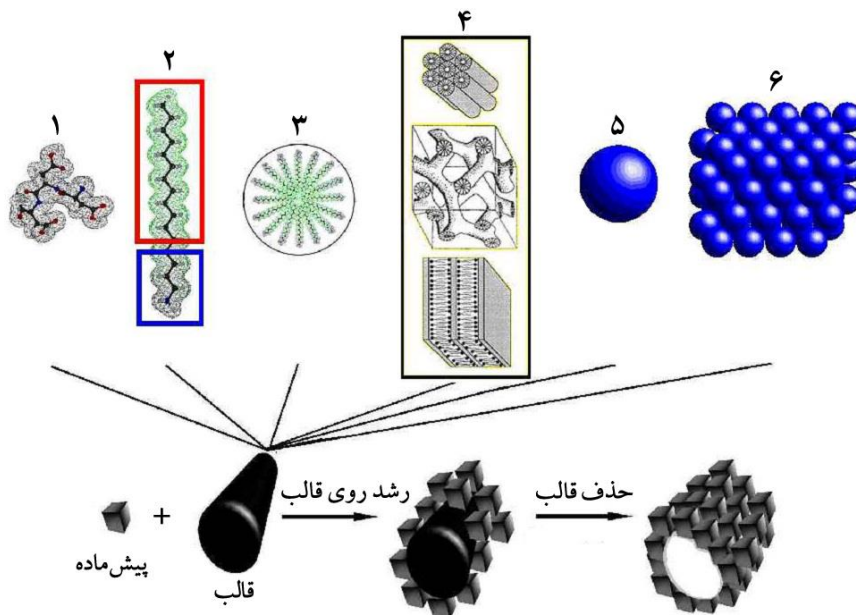
بلور کلوییدی (Opal or Colloidal Crystal): از مجموعه کره هایی مانند سیلیکا ساخته می شود که فضای بین آن ها خالی است. در بلور کلوییدی معکوس (Inverted Opal) کره ها تو خالی و فضای بین آنها پر است. مقایسه برخی از مواد نانومتخلخل:

اندازی حفره	بسیار	گرین	شیشه	ژئولیت‌ها	اکسیدها	فلزی
مزو-ماکرو	مزو-ماکرو	میکرو-مزو	مزو-ماکرو	میکرو-مزو	میکرو-مزو	مزو-ماکرو
بیش از ۰/۶	۰/۳ تا ۰/۶	۰/۳ تا ۰/۶	۰/۳ تا ۰/۶	۰/۳ تا ۰/۷	۰/۳ تا ۰/۶	۰/۱ تا ۰/۷
کم تا متوسط	کم تا متوسط	کم تا متوسط	زیاد	کم	کم تا متوسط	زیاد
کم تا متوسط	کم	کم	قوی	ضعیف	ضعیف تا متوسط	قوی
کم	کم	زیاد	خوب	متوسط تا زیاد	متوسط تا زیاد	زیاد
کم تا متوسط	کم تا متوسط	زیاد	زیاد	زیاد	خیلی زیاد	زیاد
کم	کم	زیاد	زیاد	کم تا متوسط	متوسط	متوسط
کوناد	بلند	بلند	بلند	متوسط تا بلند	بلند	بلند

روش های سنتز عمومی

۱- روش ریزموج (MW: Microwave) و هیدروترمال (Hydrothermal) برای سنتز مواد نانومتخلخل، ژل آبی شامل مواد اولیه و مواد کمکی واکنش مانند عامل های هدایت ساختار (Structure-directing Agents)، محیط واکنش را تشکیل داده و گرمای واکنش توسط امواج ریزموج تأمین می شود.

۲- روش سنتز با استفاده از الگو (Templated Synthesis) در این روش، برای ایجاد حفره ها از مولکول ها یا دسته ای از مولکول ها با شکل مشخص به عنوان قالب استفاده شده و بعد از رشد ماده روی آن ها، قالب توسط روش های فیزیکی و شیمیایی حذف می شود. مزیت بارز سنتز قالبی، کنترل دقیق شکل و اندازه ی حفره است .



روش سنتز قالبی و قالب های رایج در آن: ۱. تک مولکول، ۲. مولکول دوگانه دوست (دارای یک رشته ی آلی چربی دوست (قرمز) و یک سر آب دوست (آبی) (Amphiphile))، ۳. مایسل (خوشه ای از مولکول های دوگانه-دوست (Micelle))، ۴. مواد پیچیده تر، ۵. یک ساختار کروی، ۶. دسته ای از ساختارهای کروی

مشخصه یابی و اندازه گیری تخلخل

بررسی ساختار مواد نانومتخلخل، به شناخت ویژگی های فیزیکی و شیمیایی این مواد کمک می کند. اندازه و شکل حفره ها، شیارها و مجراها، توانایی غریبال کردن مولکول ها را نشان می دهد. هم چنین کوئوردیناسیون، حالت اکسایش و قدرت پیوند فلزات واسطه ای که بار ساختار را خنثی می کنند، فعالیت و گزینش پذیری در واکنش ها را مشخص می کند.

روش های میکروسکوپ الکترونی

مهم ترین مزیت این روش ها، به دست آوردن یک تصویر واضح از ساختار است. روش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM: Scanning Electron Microscopy)، تصاویر واضحی از مواد نانومتخلخل در اختیار می گذارد. میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscopy) روشی برای مطالعه ی ترکیبات جامد مزومتخلخل و بی شکل است که توزیع و اندازه ی حفره ها را نشان داده و تنها روشی است که می تواند حضور حفره های مزو و میکرو را در یک ترکیب کامپوزیتی به طور هم زمان تشخیص دهد.

روش های پراش (Diffraction Methods): این روش ها شامل پراش نوترون و پرتوی ایکس (XRD: X-Ray Diffraction) هستند و با پراکنده شدن پرتوها توسط هسته و الکترون های اتم، ساختار کلی را تشخیص داده و اندازه-ی حفره، سطح ویژه، حجم و شکل فضایی حفره را در اختیار میگذارند.

روش جذب گاز (Gas Adsorption Method)

روش جذب گاز برای مواد میکرو و مزومتخلخل به کار می رود که در آن گازهایی مثل نیتروژن (N_2)، کریپتون (Kr) و کربن دی اکسید (CO_2) به صورت فیزیکی، جذب سطح ماده میشوند تا از مقدار گاز جذب شده، مقدار سطح ماده مشخص شود.

روش طیف بینی جذب پرتوی ایکس (XAS: X-ray Absorption Spectroscopy)

روش XAS یکی از روش های اختصاصی مطالعه ی مواد میکرو و مزومتخلخل می باشد که مبنای آن، جذب پرتوی ایکس است و اطلاعاتی از اتصالات و اتم های مجاور یک اتم می دهد.

روش طیف بینی تشدید مغناطیسی هسته: (NMR: Nuclear Magnetic Resonance)

روش طیف بینی تشدید مغناطیسی هسته با استفاده از چرخش (Spin) مغناطیسی هسته، اطلاعات زیادی از خواص ساختاری بلور مثل مکان و نوع چارچوب ها، اتم ها و گونه های اطراف آن ها به ما می دهد. در این روش، فرکانس رادیویی جذب شده توسط هسته های اتمی فعال، نسبت به محیط شیمیایی اطراف هسته تغییر می کند. هسته های سیلیسیوم (Si^{29})، آلومینیوم (Al^{27})، فسفر (P^{31}) و گالیوم (Ga^{69}) و (Ga^{71}) در ساختار اصلی و هسته های کاتیون های جبران کننده ی بار ساختار مانند هیدروژن (H^1)، سدیم (Na^{23})، لیتیم (Li^7) و سزیم (Cs^{133}) در این روش، فعال هستند. جابه جایی شیمیایی (Chemical Shift) یعنی جابه جایی مکان قله ها (Peak) در محور بسامد (Frequency) طیف NMR، نوع و تعداد اتم های مجاور را نشان می دهد.

سایر روش ها: در روش تخلخل سنجی جیوه (MP: Mercury Porosimetry) با استفاده از تزریق جیوه با فشار زیاد به حفره ها، ویژگی های ماده ی نانومتخلخل را با توجه به جیوه ی مصرفی تعیین می-کنند. روش طیف بینی عمر نابودی پوزیترون (PALS: Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) برای تشخیص نقص (Defect) در ساختار مواد جامد به کار می رود و با تابش پوزیترون و اندازه گیری مقدار پوزیترون تبدیل شده به پرتوی گاما (هر پوزیترون به دو فوتون گاما تبدیل می شود)، اطلاعاتی از حفره ها و حتی حفره های بسته ی داخلی به دست می آید.

کاربردها:

۱- جداسازی و حذف آلاینده ها: جداسازی گزینشی مولکول ها با توجه به شکل و اندازه ی آن ها و جداسازی و حذف آلاینده هایی مثل سولفور دی اکسید (SO_2)، کربن اکسیدها و نیتروژن اکسیدها توسط حفره های مواد نانومتخلخل به عنوان غربال های مولکولی (Molecular Sieves)، به خوبی انجام می شود. ۲- تولید و ذخیره ی انرژی (Hydrogen Generation and Storage): تولید و ذخیره ی گاز هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک می تواند در حفره های مواد نانومتخلخل انجام شده و در زمان استفاده آزاد شود. ۳- کاتالیزور: مواد نانومتخلخل برای ساخت کاتالیزورهای بسیار فعال و گزینش پذیر به-کار می

روند؛ زیرا دارای سطح ویژه ی زیاد و ساختار گزینش پذیر هستند و در واکنشهای کاتالیزوری بعنوان کاتالیزور یا بستر ذرات کاتالیزوری شرکت میکنند. ۴- حسگرها: مواد نانومتخلخل به دلیل سطح فعال بالا، نسبت به کوچک ترین تغییرات محیط حساس بوده و گزینه ی خوبی برای حس گرهای گازهای سمی یا قابل اشتعال می باشند. ۵- کاربردهای زیستی: مواد نانومتخلخل با ساختار گزینش پذیر و سطح ویژه ی عالی، می توانند جداساز و حامل مولکول های زیستی باشند، در فرآیندهای آزادسازی دارو (Drug Delivery) شرکت کنند و حتی به عنوان زیست حس گر (Biosensor) نیز به کار روند. ۶- تصفیه ی آب و پساب: در حفره های ژئولیت، کاتیون هایی (مثل سدیم)، بار منفی ساختار را خنثی می کنند. این کاتیون ها می توانند با کاتیون ها و فلزات مضر داخل آب مثل فلزات سنگین (کادمیوم، جیوه و سرب)، عناصر پرتوزا (استرنتسیوم و سزیم)، آمونیوم و سایر فلزات تعویض شده (Exchange) و کاتیون های سالم و بی خطر مانند سدیم را وارد آب کنند. هم چنین مواد نانومتخلخل می توانند به عنوان غشا و صافی در تصفیه و حذف آلاینده های آلی به کار روند. ۷- سایر کاربردها: مواد نانومتخلخل برای تهیه ی صافی های مؤثرتر و غشاهای مجزاکننده ی بهتر، غشاهای کاتالیزوری برای فرآیندهای شیمیایی، ساخت الکترودهای متخلخل برای پیل سوختی (Fuel Cell) و الکتروشیمی و باتری (Battery) و همچنین به عنوان عایق های بسیار مؤثر گرمایی و صوتی به کار روند.

مروری بر مواد نانومتخلخل آلی

بسیاری	گرمایی	
پلی اتیلن تری متاکریلات پلی استایرن/دی وینیل بنزن	الباک کربن کربن شیشه ای (Glassy Carbon) کربن فعال	مثال
سنتز قالبی همراه با بسیارش (polymerization)، قالب ریزی مولکولی (Molecular <u>imprinting</u>)	کربن دار کردن و فعال سازی (Carbonization and Activation) مواد آلی در دمای بالا	روش سنتز
غشا	تصفیه ی آب، الکترونیک، جداسازی گازها، کاتالیزور	کاربرد

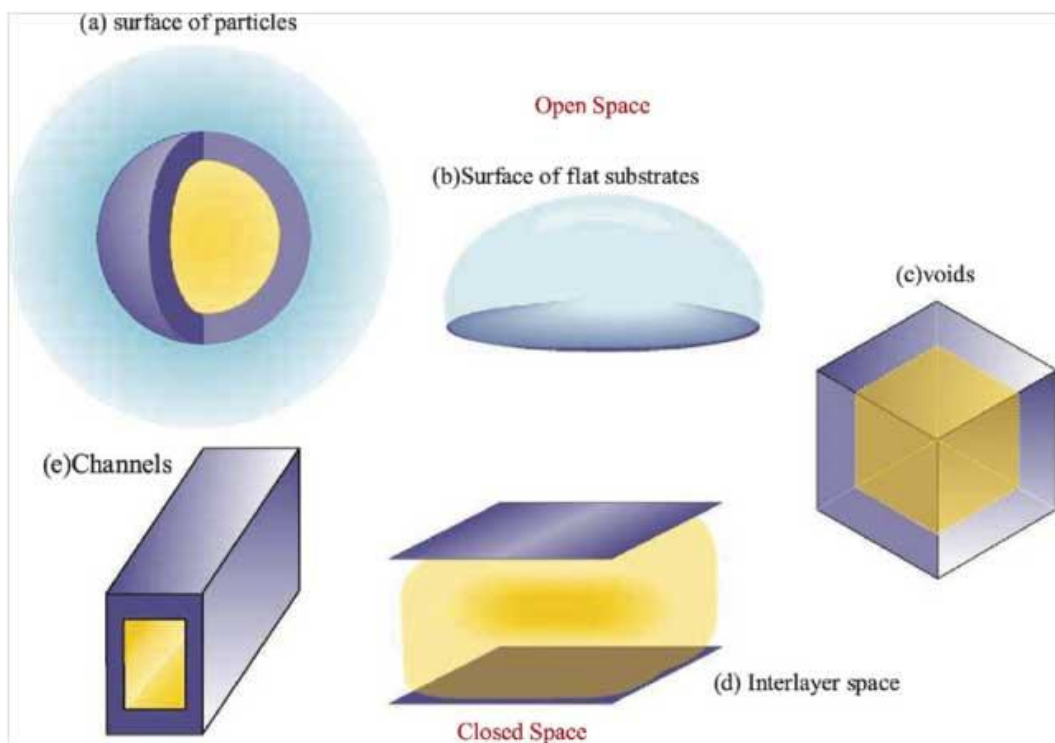
مروری بر مواد نانومتخلخل معدنی

بلور کلوئیدی	اکسید فلزات	سیلیکا	چارچوب فلز-آلی	ژئولیت	
کردهای سیلیکا	تیتانیوم دی اکسید وانادیوم اکسید	MCM-41 MCM-48	MOF-5 IRMOF-6	آلومینوسفات آلومینوسیلیکات	مثال
کردهای latex	آلومینیوم اکسید	MCM-50	IRMOF-8	گالوسفات	
سنتز با استفاده از الگو	سنتز با استفاده از الگو با مواد فعال سطحی (Surfactant)	سل-ژل سنتز با استفاده از الگو	حلال گرمایی (Solventothermal)، امواج ریزموج، امواج فراصوت (Ultrasound)	آب گرمایی (Hydrothermal)	روش سنتز
صافی، لیزر، تراشه ی نوری	کاتالیزور و کاتالیزور نوری، حس گر گاز و رطوبت	کاتالیزور، عایق	ذخیره و جداسازی گازها، آزادسازی دارو، کاتالیزور، الکترونیک	تبادل یون و تصفیه ی آب، غربالگری مولکولی	کاربرد

نانومواد متخلخل ها آلی و معدنی تنوع ساختاری و ابعادی زیادی دارند و پژوهش های زیادی روی آن ها انجام شده است. شناخت مواد نانومتخلخل با روش های مشخصه یابی جدید، بسیار دقیق و مفید است و باعث پیشرفت سنتز بهینه ی این مواد می شود. چالش های اصلی در پژوهش های مواد نانومتخلخل، شامل فهم ویژگی های ساختار و بهینه کردن طراحی آن ها برای کاربردهای مختلف است. این مواد کاربردهای بسیار گسترده و ارزشمندی دارند.

در این بحث سعی شده است تا به معرفی ویژگی های ترکیبات متخلخل مختلف پردازیم و بخصوص به معرفی انواع ترکیبات متخلخل از جمله زئولیت ها ، کربن فعال و چهار چوب های فلزی - آلی اشاره کنیم و خصوصیات آنها را با یکدیگر مقایسه نماییم.

در دنیای نانو ، دیوار ها و فضا هایی در ابعاد بسیار کوچک وجود دارند که از اتم ها و مولکول ها ساخته شده است. وقتی آرایه ای از مولکول ها در یک فضای محدود جای می گیرند، دچار فشار (Stress) می شوند که در نتیجه آن از ساختار های پایدار سینتیکی و ترمودینامیکی خود منحرف شده و انرژی تبدیلات و واکنش های شیمیایی آنها دگرگون می شود. زمانی که یک مولکول خارجی (مولکول میهمان) وارد چنین فضاهایی می شود، با مولکول های سازنده فضا برهمکنش نموده و همین امر می تواند تاثیر قابل توجهی بر جهت گیری (Orientation) ، برهمکنش (Interaction) و انباشتگی (Assembly) آن ها بگذارد. در نتیجه می توانیم با ایجاد تغییر در شکل و مواد به کار رفته در دیواره فضاهای نانو ساختار ، رفتار و واکنش پذیری مولکول های میهمان را کنترل کنیم. فضا های تقسیم شده توسط اتم ها و مولکول ها می توانند نقش جدیدی بر اساس شکل و خواص دینامیکی دنیای نانو ایجاد کنند. در پایان قرن گذشته شیمیدانان بر روی چهارچوب های ابر مولکولی ساخته شده از مولکول ها تمرکز کرده بودند ، اما در قرن بیست و یکم با خلق فضاهایی متنوع ، بخش جدیدی از شیمی فضای نانو را معرفی کردند.



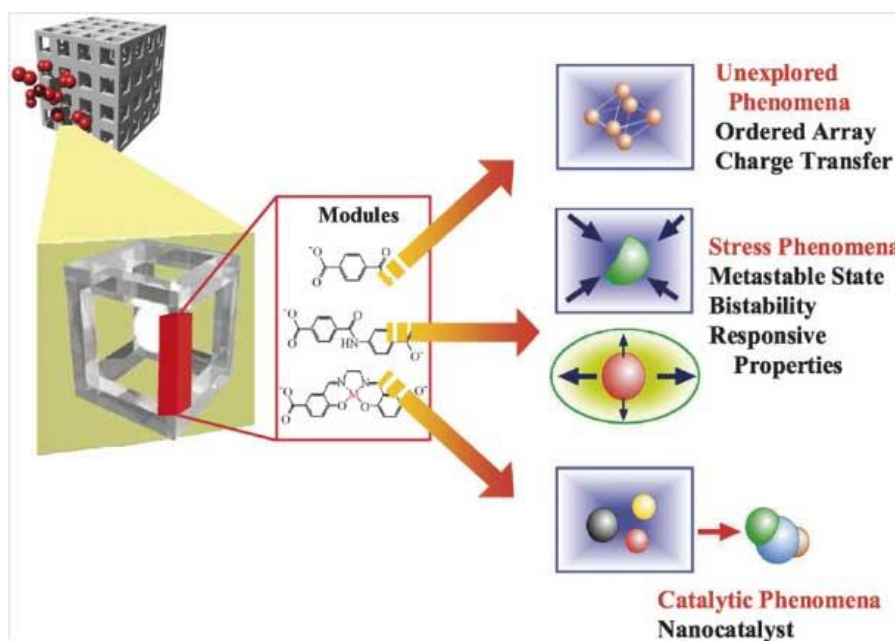
انواع فضاهای نانو

نانو ساختار های متخلخل و شیمی ابرمولکولی (Supramolecular Chemistry)

همانطور که در بالا ذکر شد، تخلخل های ریز نانومتری، نه تنها نسبت سطح به حجم نانو ساختار را بسیار بالا می برند، بلکه هرفضا به نوبه خود یک فضای شیمیایی خاص است. این فضای شیمیایی خاص می تواند تاثیر قابل توجهی بر رفتار یک مولکول خارجی میهمان داشته باشد. این پدیده از پایه ای ترین مباحث در شاخه پیشرفته ای از علم شیمی با عنوان شیمی ابرمولکول ها (Supermolecular Chemistry) است. شیمی ابرمولکولی به ناحیه ای از دنیای شیمی اشاره دارد که مافوق مولکول ها را بحث می کند. به بیان دیگر، شیمی ابرمولکولی یک مولکول منفرد و ساختار خاص آن را بررسی نمی کند، بلکه بر روی سیستم های مولکولی تمرکز دارد. سیستم های مولکولی از تعدادی مجموعه معجزای مولکولی ساخته شده است که با یکدیگر برهمکنش (Interaction) دارند. برخلاف شیمی سنتی که بر پیوند های کووالانسی تمرکز دارد، شیمی ابرمولکول ها، بیشتر برهمکنش های ضعیف تر و غیر کووالانسی بین مولکول ها را توضیح می دهد. مطالعه بر همکنش های غیر کووالانسی در فهم بسیاری از فرآیند های زیستی از ساختار سلول ها گرفته تا نحوه عملکرد آنها، حیاتی است. اغلب سیستم های زیستی الهام بخش زمینه تحقیقاتی شیمی ابرمولکول هاست. این نیروها موارد زیر را شامل می شوند:

پیوند هیدروژنی (جاذبه بین یک اتم هیدروژن با یک اتم الکترون گاتیو مثل نیتروژن، اکسیژن یا فلئور)، پیوند کئوردیناسیونی (تعدادی مولکول یا آنیون [لیگاند] به عنوان الکترون دهنده با یک فلز واسطه به عنوان الکترون گیرنده، الکترون رد و بدل می کنند-پیوند داتیو)، نیروی آب گریزی (تمایل گونه ای غیر قطبی به تجمع در محلول های آبی و حذف مولکول های آب از بین خود)، نیروهای واندروالس (جاذبه بین مولکول های خنثی بدلیل ممان های دو قطبی موقت یا دائمی آنها)، برهمکنش های $\pi-\pi$ (جاذبه ای غیر کووالانسی بین حلقه های آروماتیک)، نیروی الکتروستاتیک (جاذبه بین بارهای مثبت و منفی مولکول ها).

شیمی میهمان و میزبان (Host-guest Chemistry) به عنوان یک مفهوم پرکاربرد در شیمی ابرمولکولی توصیف کننده تعدادی مولکول یا یون است که در کنار هم و با یک ارتباط ساختاری خاص بوسیله نیروهایی به غیر از نیروهای کووالانسی قرار گرفته اند. پیوند های غیر کووالانسی در حفظ ساختار سه بعدی مولکول های بزرگ مثل پروتئین ها و همچنین در بسیاری از فرآیند های زیستی که در آنها مولکول های بزرگی بطور اختصاصی ولی موقت به یکدیگر متصل می شوند، نیز حیاتی است. یکی از عملی ترین رویکردهای پایین به بالا برای ساخت فضاهایی با اندازه های نانو، انباشتگی (Self-assembly & Self-organization) شیمیایی و تشکیل پیوند های کئوردیناسیونی است که اخیراً به عنوان یک فناوری جدید سنتزی مورد توجه قرار گرفته اند. پیوند های کئوردیناسیونی قوی تر از پیوندهای هیدروژنی و ضعیف تر از پیوند های کووالانسی هستند. اجزای مولکول های آلی و یون های فلزی تحت شرایط ملایمی به یکدیگر متصل شده و ساختار های فضایی سازمان یافته و متنوعی را ایجاد می کنند. به بیان دیگر، ما با دقت فراوان ساختارهایی را طراحی می کنیم که شامل فضاهایی با خصوصیات شیمیایی خاص باشند. چنین فضاهای محدودی ما را قادر می سازند که پدیده های جدیدی را بر اساس تجمعات مولکولی، فشار های مولکولی و فعال تر شدن مولکول ها کشف کنیم. برای این هدف، نیاز به گسترش شیمی جدیدی است که به ما این اجازه را بدهد تا ساختارها و قابلیت فضاهای آنها را کنترل کنیم.



عملکرد های متنوع فضا های بسته

نمونه هایی از فضاهایی با قابلیت برهمکنش های ابر مولکولی در زیر آمده است:

۱- کریستال های کنوردیناسیونی با ساختارهای نامحدود که از واکنش یون های فلزی بعنوان پذیرنده (Acceptor) با لیگاند های آلی بعنوان رابط (Linker) تشکیل می شوند. ما می توانیم فضا هایی با اندازه های مختلف متشکل از چندین و یا ده ها مولکول بسازیم.

۲- سطوح مواد توده ای (Bulk Material) و نانو ذرات نیز می توانند با مولکول ها برهمکنش های خاص داشته و ازین رو بعنوان فضای کنوردیناسیونی در نظر گرفته شوند.

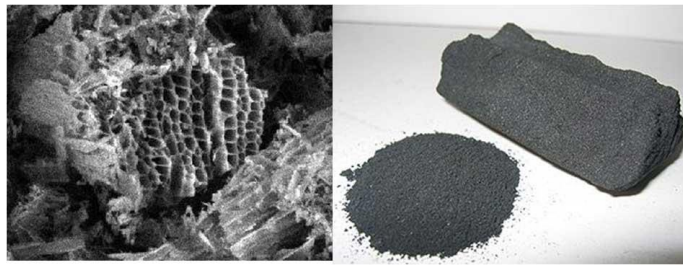
۳- فضای کنوردیناسیونی کمپلکس های فلزی که در درون پروتئین ها قرار گرفته اند از نمونه های زیستی هستند که عملکرد آن ها تا مدتها برای دانشمندان نادانسته بود. برای مثال، یون آهن در فضای پروتئینی هموگلوبین به نحوی قرار گرفته است که واکنش کنترل شده با مولکول اکسیژن (به عنوان مولکول میهمان) را رقم می زند.

معرفی موردی برخی ترکیبات متخلخل

ترکیبات متخلخل توجه شیمیدان ها، فیزیک دان ها و دانشمندان مواد را به خود جلب کرده است. این ناشی از علاقه علمی به خلق فضاهایی با اندازه های نانو و مشاهده پدیده های نوین است. همچنین علایق کاربردی و تجاری بالایی شامل کاربرد آنها در زمینه جداسازی، ذخیره سازی و کاتالیست های ناهمگن نیز وجود دارد. بطور کلی تا اواسط دهه ۱۹۹۰ دو نوع مواد متخلخل با پایه کربنی و معدنی وجود داشت. در مورد جامدات معدنی با تخلخل ریز دو زیر مجموعه اصلی آنها آلومینیوم سیلیکات ها و آلومینیوم فسفات ها هستند. توصیف ساختارهای کربن فعال، زئولیتها و چهارچوب های فلزی-آلی به عنوان نمونه هایی از مواد متخلخل در زیر آمده است:

کربن فعال

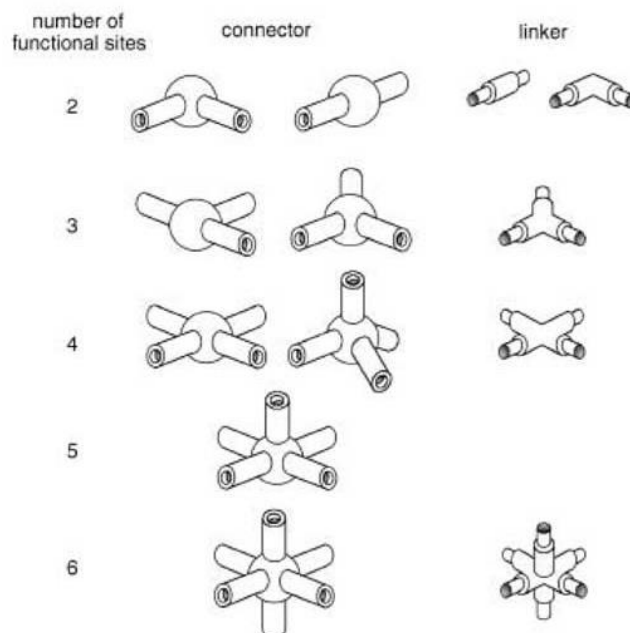
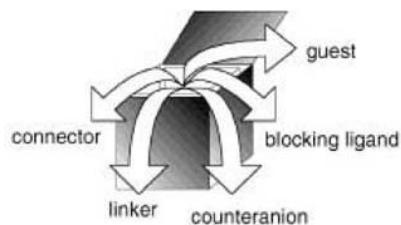
کربن فعال به عنوان گونه ای از کربن به نحوی تهیه می شود که تعداد زیادی حفرات ریز با حجم کم داشته باشد. براین اساس مساحت سطح (Surface Area) در دسترس بسیار زیادی برای جذب سطحی یا واکنش های شیمیایی فراهم می آید. با توجه به وجود تخلخل های ریز، فقط یک گرم از کربن فعال مساحت سطحی بیش از ۵۰۰ متر مربع را داراست. مساحت سطح بالا به همراه غنی بودن سطح از گروه های عاملی (Functional Groups)، فعالیت بسیار بالا را بخصوص در کاربردهای مرتبط با جذب سطحی فراهم می سازد. کربن فعال معمولاً از فرآوری زغال سنگ بدست می آید.



نمایی از کربن فعال و تصویری از آن توسط میکروسکوپ الکترونی

چهارچوب های فلزی-آلی

چهارچوب های فلزی-آلی (Metal-Organic Frameworks) ترکیباتی بلوری بوده و شامل یون های فلزی یا خوشه ها (Cluster) می باشند که اغلب به مولکول های صلب آلی به عنوان اتصال دهنده (Linker) متصل شده اند. چنین اتصالات متعددی ساختار های یک، دو و یا سه بعدی را ایجاد می نماید که می تواند متخلخل نیز باشد. به بیان دیگر چهارچوب های فلزی-آلی از دو جز اصلی تشکیل شده اند: یک یون فلزی و یا خوشه ای از یون های فلزی و یک لیگاند (Ligand) آلی بنام اتصال دهنده. انتخاب فلز و اتصال دهنده ها تاثیر بسزایی بر ساختار و خواص چهارچوب های فلزی-آلی دارند. واحد های آلی اتصال دهنده معمولا لیگاند های یک، دو، سه و یا چهار دندانه ای هستند (از یک، دو ... یا چند طرف پیوند برقرار می کنند). به جز ساختار و نوع لیگاند، اولویت کنوردیناسیون فلز نیز بر روی شکل و اندازه حفرات تاثیر گذار است. اینکه چه تعدادی لیگاند می تواند به مرکز فلزی متصل شود و چه جهت گیری فضایی داشته باشد، در ابتدا با انتخاب فلز تعیین می شود. در شکل ۴ ساختارهای کوئوردیناسیون مراکز فلزی و اتصال دهنده ها به صورت شماتیک نمایش داده شده است. با یک تصور فضایی ساده می توان دریافت که از اتصال مراکز فلزی متفاوت با اتصال دهنده های مختلف می توان به شمار زیادی از حفره ها با ساختار هندسی و در نتیجه عملکرد متنوع دست یافت.

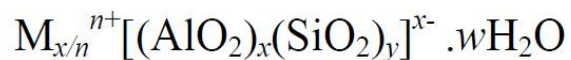


اجزای تشکیل دهنده چهارچوب های فلزی-آلی

بسیار کئوردیناسیونی متخلخل Porous Coordination Polymer (PCP) می تواند عنوان دیگری برای ترکیبات MOF باشد. استفاده از لغت پلیمر های کئوردیناسیونی به قبل از دهه ۱۹۵۰ بر می گردد ، در حالی که استفاده از لفظ چهارچوب های فلزی- آلی از اواخر دهه ۱۹۹۰ مرسوم شده است. لفظ بسپارهای کئوردیناسیونی از اصطلاح بسپارهای آلی مشتق شده است و در اصل جزئی از خانواده بسپارهای مخلوط آلی و معدنی (Inorganic-organic Hybrid Polymers) است. بسپارهای کئوردیناسیونی آرایه ای از مراکز فلزی است که لیگاندها بصورت پل بین مراکز فلزی قرار گرفته اند. از آنجا که هر مرکز فلزی به بیش از یک لیگاند متصل است، یک آرایش بی نهایی از مراکز فلزی را ایجاد کند. این پلیمر های کئوردیناسیونی متخلخل یک شبکه نامحدود و مستحکم متشکل از یون های فلزی بعنوان بست (Connector) و لیگاندها بعنوان اتصال دهنده (Linker) هستند .

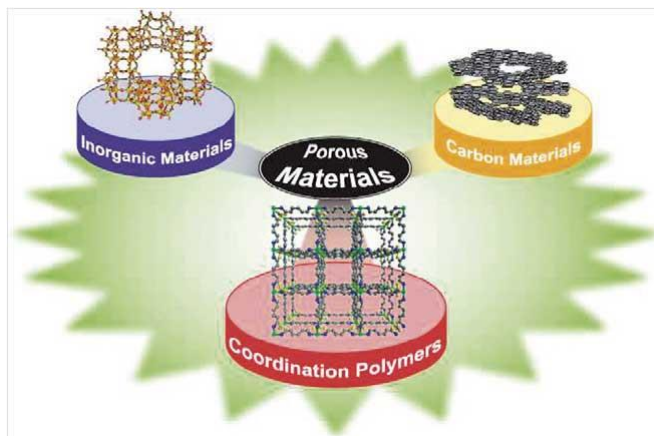
زئولیت ها:

زئولیت ها بلورهای سه بعدی معمولا از جنس آلومینیوم سیلیکات با فرمول عمومی:



هستند. همان گونه که از فرمول مشخص است، فلزات قلیایی و قلیایی خاکی آب دار، در شبکه وجود دارند و بارهای منفی ساختار سیلیکات را جبران می کنند .

در مقایسه با دیگر ساختارها، فضاها داخلی در زئولیت ها بطور ذاتی صلب تر بوده و محدودیت های ساختاری محکمی را بر روی مولکول ها ایجاد می کند. چنین شرایطی به ایجاد حفرات و کانال های باز منجر می شود. زئولیت های آلومینیوم سیلیکات همگی دارای ساختار شبکه ای چهار وجهی ناشی از هیبریداسیون sp^3 در مرکز سیلیکون ، پیوند های منظم Si-O را تولید می کند. در عین حال هنوز تعداد زیادی از وضعیت های فضایی ممکن برای زئولیت ها وجود دارد که اخیرا مورد بررسی قرار گرفته اند. چهارچوب ها در زئولیت های طبیعی و اکثر زئولیت های سنتزی بدلیل نقص های جانشینی Al^{3+} در مراکز سیلیکونی دارای بار منفی هستند. لذا گونه هایی مثبت توازن بار مثبت در فضای اضافی حفرات چهارچوب ها را برقرار می کنند. برای این منظور در مراحل سنتز زئولیت ها از فلزات قلیایی ، قلیایی خاکی و یا کاتیون های آلکیل آمونیوم استفاده می شود. بار و قطبیت چهارچوب ها بر اساس نسبت Si / Al تعیین می شود. زئولیت های آلومینیوم سیلیکات به دلیل قدرت بالای پیوند های Si-O که یکی از قوی ترین پیوند های شناخته شده نیز هستند ، پایداری حرارتی ، گرمایی و شیمیایی (به جز در برابر اسید های قوی) بسیار زیادی دارند. این چنین ویژگی کلیدی این دسته از مواد است که منجر به استفاده از آنها در دما های بالا می شود. تخلخل دائمی آنها یکی از ویژگی های مشخص زئولیت ها است. فرآیند های صنعتی زیادی وجود دارد که وابسته به زئولیت ها است. از این جمله می توان فرآیندهای جداسازی (مثل جداسازی گاز O_2 از N_2 و کاربردهای کاتالیستی (مثل شکست کاتالیزوری هیدروکربنها) را نام برد .



دسته های مواد متخلخل

در فرآیندهای سنتز زئولیت های مصنوعی، ساختار محصول نهایی تا حدودی قابل کنترل بوده و با استفاده از ترکیباتی می توان به حفره هایی با بیشینه اندازه (Size) دست یافت. در راستای رسیدن به حفره های بزرگتر، تغییر Si به Al^{3+} / P^5 و دیگر گونه های جامد چهاروجهی اکسی آنیون همشکل، می تواند برای رسیدن به ابعاد بزرگتر پنجره ها بکار رود. البته پایداری گرمایی (Hydrothermal) این دسته از ترکیبات کمتر از گونه های آلومینیوم سیلیکات می شود.

ترکیبات با تخلخل نانو یکی از مهمترین گروه از نانو ساختارها را تشکیل می دهند. مزایایی همچون سطح فعال بالا، واکنش پذیری زیاد و خصوصیات عایق بودن، کاربرد این ترکیبات را در زمینه های مختلف، گسترده می سازد. برهمکنش حفره ها با مولکول های میزبان بر اساس شیمی ابرمولکولی قابل بررسی است. با کنترل محیط فیزیکی-شیمیایی حفره ها می توان خصوصیات جدیدی را در برهمکنش با مولکول های میهمان فراهم آورد و ساختار را در راستای کاربردهای بیشتر بهینه ساخت.

۲-۲-۲ چهارچوب های فلزی-آلی (Metal Organic Frameworks)

در این بحث سعی شده تا به مرور انواع خصوصیات و ویژگی های چهارچوب های فلزی - آلی (Metal-Organic Framework, MOF) پرداخته شود. همچنین به عوامل مهم و کلیدی در سنتز این ترکیبات که منجر به ایجاد ویژگی های اساسی آنها می گردد پرداخته شده است. در پایان نیز به روش های شناسایی و بررسی خواص این ترکیبات نیز اشاره شده است. در این مقاله بطور تخصصی به شیمی چهارچوب های فلزی-آلی به عنوان یکی از جدیدترین انواع مواد نانومتخلخل پرداخته شده است. جهت فهم بهتر و آسان مفاهیم مربوط به شیمی کئوردیناسیون و ترکیبات کمپلکس، پیشنهاد می شود تا مقالات مواد نانو متخلخل را پیشتر مورد مطالعه قرار دهید.

طراحی شیمیایی مواد متخلخل با استفاده از تجمع بر پایه پیوند های هیدروژنی و کئوردیناسیونی

علی رغم آنکه زئولیت های آلومینیوم سیلیکات به عنوان گونه ای از مواد متخلخل بطور فوق العاده ای در صنعت موفق هستند، هنوز چالش های قابل توجهی باقی مانده و مطالعات فراوانی نیز بر آن ها صورت می گیرد. این موضوع شیمیدانان سنتز کار را برانگیخته تا روش های سنتزی کاملاً جدیدی را برای تولید مواد متخلخل با حفراتی با ابعاد مولکولی و با آرایش فضایی منظم ابداع کنند. طراحی مواد با ساختار غیر اکسیدی و با تخلخل ریز، از این جهت که بطور کلی محدود به شبکه های فضایی چهاروجهی زئولیت ها نمی شوند جذاب هستند. فضای داخلی این دسته از جامدات متخلخل می توانند قطبیت (Polarity)، موقعیت فضایی، عملکرد و واکنش پذیری کاملاً متفاوتی نسبت به زئولیت های آلومینیوم سیلیکات معمول داشته باشند. اخیراً توجه شدیدی بر روی چهارچوب های فلزی-آلی (Metal Organic Framework, MOF) و یا مخلوط های آلی-معدنی (Organic-Inorganic Hybrid) انجام شده است. ساختارهای متخلخل جدید حاصل پژوهش هایی در اوایل دهه ۱۹۹۰، بخصوص بوسیله رابسون (Rabson) و هاسکینز (Hoskins) است. این دانشمندان با ساخت چهارچوب های جامد بوسیله کئوردیناسیون لیگاند های چند دندانه به فلزات، چهارچوب هایی با فضایی ویژه را طراحی می کردند. این ساختارها از پیوند های کووالانسی خطی لیگاند های چند دندانه (Multidendate Chelate) و استرئوشیمی (آرایش فضایی مولکول) دیکته شده توسط آرایش الکترونی و اندازه مرکز فلزی ناشی می شود.

برای ایجاد ساختارهایی نامتناهی از چهارچوب ها، از پیوند های کئوردیناسیونی فلز-لیگاند و پیوند هایی بین مولکول های دهنده (Donor) و پذیرنده (Acceptor) پیوند هیدروژنی استفاده می شود. تنوع شبکه های نامتناهی بدست آمده قابل توجه است. یاغی (Yaghi) و اوکیفه (O'Keeffe) پیشنهاد داده اند که این چهارچوب ها بطور پیش فرض ساختار های فضایی شبکه ماندنی را ایجاد می کنند که از اتصال راس ها به یکدیگر بدست می آید. یکی از جذاب ترین دیدگاه ها "رئوس و فاصله اندازه ها" (Nodes and Spacers) است که ساختار های کئوردیناسیونی و فلزات نقش رئوس و گروه های آلی نقش فاصله اندازه ها را دارند. جذابیت این دیدگاه این است که روشی را برای ایجاد حفرات بسیار بزرگ ارائه می دهد. اگر اندازه نسبی راس ها و فاصله

هرچند مثال های موفقیت آمیز و شبکه های قابل پیش بینی زیادی بر اساس این اصول ساخته شده است، بطور مشخص تهیه چهارچوب هایی که پس از حذف مولکول های میهمان (به عنوان قالب) پایدار بمانند مشکل است. این بدان معنی است که یک جامد با وجود فضای خالی درون کانال ها و حفره های ساختار خود، پایدار باقی بماند. حلال نقش یک قالب (پرکننده موقت فضاهای خالی) را در ساخت اکسید های متخلخل بازی می کند و در انتهای فرآیند سنتز از کانال های تشکیل شده در چهارچوب های فلزی- آلی خارج می شود. بخشی از حفره های چهارچوب های باردار بر اساس تبادل یون (Ion Exchange) می توانند قابل دسترسی شوند. این بدان معنی است که یون های همراه بزرگ (Counter Ions) که معمولاً برای خنثی سازی بار شبکه حضور دارند، با یون همراه کوچکتر جابجا می شوند که باعث ایجاد تخلخل می گردد. در بسیاری موارد، نبود استحکام شیمیایی و مکانیکی منجر به فروریختن (برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر) ساختار شبکه ای می شود. هرچند این مواد ممکن است چهارچوب هایی با حجم بسیار بزرگی داشته باشند، نباید آنها را بر اساس مواد با تخلخل ریز طبقه بندی کرد. به هر حال در سیستم هایی که چهارچوب های آنها کاملاً مقاوم بوده و تخلخل دائمی را نشان می دهند، حجم حفرات و ابعاد پنجره ها بطور رضایت بخشی از آنچه در زئولیت ها پیدا شده بهتر است.

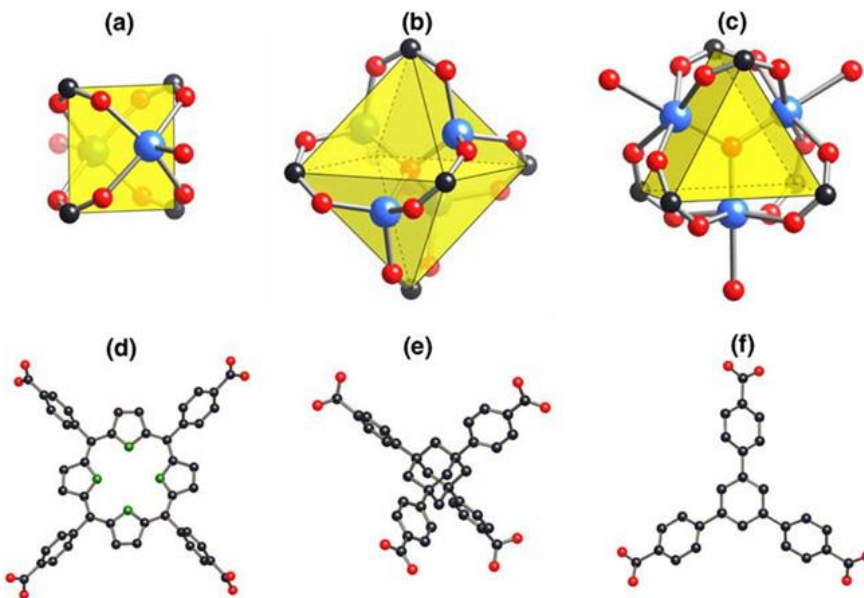
ویژگی چهارچوب های فلزی- آلی

سه نکته زیر از اصلی ترین ویژگی های این ترکیبات است:

- 1- قابلیت طراحی بالا: کلید موفقیت برای رسیدن به مواد با عملکرد بالا، طراحی ساختار، کنترل خواص شیمیایی و فیزیکی مطلوب در سنتز ترکیبات جامد است. اکثر واکنش پلیمر های کئوردیناسیونی متخلخل در شرایطی آرام انجام می شوند و انتخاب مخلوطی از واحد های ساختاری مجزا با احتمال بالایی منجر به تولید شبکه گسترده مورد نظر خواهد شد.
- 2- نظم و قاعده: مرتب بودن و نظم حفره ها در یک جامد با تخلخل های ریز برای پدیده جذب بسیار مهم است. وقتی که اندازه حفرات ریز قابل مقایسه با مولکول های میهمان باشد، دیواره حفرات می توانند بر جهت گیری مولکول های میهمان جذب شده تاثیر بگذارند. پخش منظم حفره ها برای پلیمر های کئوردیناسیونی نیز همانند مواد متخلخل معدنی به راحتی قابل تشخیص است. با توجه به فرم بلوری پلیمر های کئوردیناسیونی، حفرات ریز، ساختار متناوب منظمی دارند که موجب یک قابلیت تناوبی در سطح کانال ها می شود. ارتباط ساختاری بین مولکول میهمان جذب شده و چهارچوب میزبان، برای مثال، (1) موقعیت مولکول میهمان در کانال، (2) ساختار مجموعه مولکول های میهمان در کانال، (3) تاثیر مولکول های میهمان بر روی ساختار کانال، از موضوعات کلیدی برای درک رفتار جذب و خواص فیزیکی و شیمیایی مولکول های میهمان جذب شده در نانو کانال ها هستند. بعلاوه، مولکول ها بطور انحصاری در یک ساختار محدود و مشخص نانو، یک مجموعه مولکولی را تشکیل می دهند و خواص گروهی ویژه ای را تولید می کنند که در حالت توده ای (Bulk) دیده نمی شود.
- 3- انعطاف پذیری و پویایی: اخیراً گزارش های زیادی بر روی خواص دینامیکی پلیمر های کئوردیناسیونی متخلخل انجام شده است که نشان می دهند آنها بسیار انعطاف پذیر تر از چیزی بودند که بطور معمول در نظر گرفته می شد. حفرات انعطاف پذیر از یک چهارچوب نرم و شبه پایدار (Bistability) ایجاد می شوند که می توانند بین دو حالت حد پایدار تغییر کنند. در پاسخ به مولکول میهمان با یک نوآرایی ساختاری، حفرات از یک فاز بسته به یک فاز باز تبدیل می شوند. برخی از پلیمر های کئوردیناسیونی متخلخل این نوع انعطاف پذیری را دارند که می توان از آنها به عنوان یک دسته ویژه ای از مواد نام برد که بعنوان حسگر گاز با انتخاب پذیری بالا و یا ترکیبات جدا کننده گاز ها استفاده می شوند. این در حالی است که نمی توان از مواد متخلخل محکم و صلب (Rigid) در این موارد استفاده نمود. تبدیلات ساختاری پویا بر اساس چهارچوب های انعطاف پذیر یکی از جالبترین خواص این ترکیبات است، به طوری که یکی از خواص پلیمر های کئوردیناسیونی نسل سوم در نظر گرفته میشود.

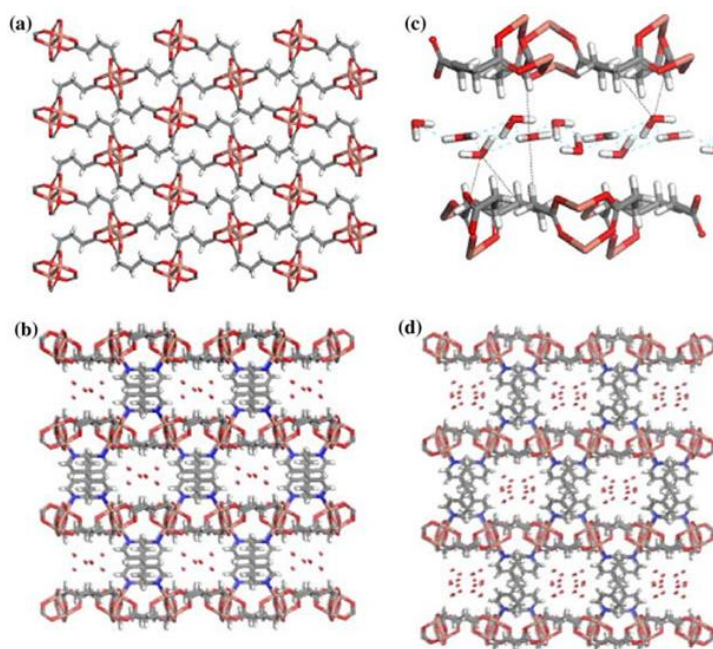
ویژگی ذاتی جامداتی که نام چهارچوب های فلزی-آلی به آنها اطلاق شده است تشکیل پیوند های قوی است تا استحکام چهارچوب خود را حفظ کنند. واحد های اتصال دهنده گوناگونی نیز با اصلاح ساختار واحد های آلی خود در دسترس هستند و از نظر ساختار هندسی بطور مناسب تنظیم می شوند. هم چنین این خاصیت باعث می شود که این جامدات به شدت متبلور و بلورین شوند که معیار مهمی برای برقراری رابطه خاصیت با ساختار است. نتیجه جالبی که از این مجموعه کریستالی در حال رشد بدست می آید پیدا شدن فرصتی برای از بین بردن اغلب پیچیدگی های سر در گم کننده و جستجو برای ایجاد تمایل در ارتباط بین آنها است. این به نوبه خود به تشخیص اصولی برای طراحی و ساخت چهارچوب های هدف منجر می شود. (استراتژی بنام سنتز مشبک Reticular Synthesis)

مشابه سنتز کو پلیمر های آلی، واحد های ساختاری چهارچوب های فلزی-آلی به دقت انتخاب می شوند تا خواص آنها حفظ شده و در محصولات نشان داده شود. در حالی که در یک پلیمر آلی نوع و غلظت مونومر ها در تعیین خواص فیزیکی، نوری و فرآیند پذیری آنها موثر است، اتصالات شبکه ی واحد های ساختاری به طور زیادی خواص یک چهارچوب فلزی-آلی را تعیین می کند. این مورد ممکن است شامل کاربرد های تبدیلات مغناطیسی، خواص نوری غیر خطی و یا ایجاد کانال های بزرگ در دسترس برای عبور مولکول ها باشد. جذب مراکز کایرال (ساختار مولکولی با آرایش فضایی خاص و فعالیت نوری-Chiral Centers) یا جایگاه های فعال درون یک چهارچوب باز نیز هدفی مناسب برای تولید مواد عامل دار است. در نتیجه، سنتز چهارچوب های فلزی-آلی نه تنها نیاز به انتخاب و یا تهیه مدل های مد نظر دارد بلکه نیاز به برخی پیش بینی هاست که آنها چگونه در جامد نهایی مجتمع می شوند. برای کمک به فرایند پیش بینی، بخش هایی از واحد های ساختاری ثانویه (SBU) بعنوان یک پارامتر ساختاری که از آنالیز ساختاری زئولیت ها بدست می آید، در نظر گرفته می شود. واحد های ساختاری ثانویه (SBU) به بخش معدنی یک MOF گفته می شود که کمپلکس های فلزی هستند که با اتصال به انواع لیگاند های پل ساز انواع ساختارها را تولید می کنند و بعنوان یک قاعده تنظیم کننده برای طبقه بندی ساختار MOF ها استفاده می شود.



واحد های ساختاری ثانویه معدنی (SBUs) که معمولاً در کمپلکس های فلزی کربوکسیلات وجود دارند، شامل (a) چرخ های پره دار مربعی با دو موقعیت لیگاند انتهایی، (b) کلاستر هشت وجهی بر پایه استات مس، (c) منشور مثلثی سه تایی با مراکز اکسو. واحد های ساختاری ثانویه با اتصال به اتم های کربن گونه های کربوکسیلات در چهارچوب های فلزی-آلی قرار می گیرند. بطور مثال واحد های ساختاری ثانویه آلی شامل باز های مزدوج (d)، (e) و (f) هستند. فلزات با کره های آبی، کربن با کره های سیاه، اکسیژن با کره های قرمز و نیتروژن با کره های سبز رنگ نشان داده شده است.

اینها شکل های ساختاری ساده ای هستند که نشان دهنده خوشه های معدنی یا کره های کئوردیناسیونی بوده که به وسیله گونه های آلی (عموما خطی) چهار چوب های محصول را تشکیل می دهند. اگر چه بسیاری از این واحدهای ساختاری ثانویه بصورت گونه های مولکولی دیده می شوند، عموما بصورت مستقیم وارد واکنش نشده و تحت شرایط ویژه ای در حین انجام واکنش تولید می شوند. اتصالات آلی شاخه دار که می توانند به بیش از دو نقطه متصل شوند بعنوان واحدهای ساختاری ثانویه (SBU) عمل می کنند. موفقیت واحدهای ساختاری ثانویه (SBU) در طراحی چهارچوب های باز، به صلب و محکم بودن آنها و جهت تشکیل پیوند آنها بستگی دارد که باید در طول فرآیند مجتمع شدن بطور کامل و ثابت باقی بمانند. نگرش اصولی به این که کدام چهارچوب های فلزی-آلی سنتز و مجتمع شده اند سنتز مشبک نامیده می شود. بر این پایه چگونگی جمع شدن واحدهای ساختاری و تشکیل یک شبکه مورد بررسی است. این طور فرض شده و در واقع برای تعداد زیادی از ترکیبات هم دیده شده است که شبکه هایی با وضعیت فضایی متنوعی بوسیله چهارچوب های فلزی-آلی تشکیل می شود که بوسیله تعداد کمی از ساختارهای با تقارن بالا و ساده نشان داده می شود. همچنین اطلاعات بسیار کمی برای بررسی احتمال زنجیر شدن (Catenation) وجود دارد. در حالت زنجیری شدن تعداد دو یا بیشتری از چهارچوب ها در هم رشد کرده و حجم حفرات را اشغال کنند. این مورد ممکن است باعث تشکیل در هم فرو رفتگی (Interpenetration) شود. بر اثر فرو رفتگی ممکن است شبکه ها کاملا در هم فرو روند و یا موجب در هم تنیدگی (Interweaving) شود که آنها به میزان کمی جابجا می شوند و از نزدیک با هم در تماس هستند. همچنین ممکن است این پدیده منجر به تقویت متقابل شبکه ها نیز شود. عموما به مورد اول بعنوان یکی از موانع اصلی اشاره می شود که باید برای گسترش چهارچوب های فلزی-آلی متخلخل بر آن غلبه شود. احتمال وقوع هر دوی این موارد مستقیما به وضعیت فضایی شبکه و یا انحراف آنها بستگی دارد. حتی با وجود یک لیگاند پل ساز یا فاصله انداز نیز می توان چندین ساختار با اتصالات متنوع را بوجود آورد مثل Pt_3O_4 یکی از تناقضات آشکار بین سیستم های مشابه ژئولیتی با چهارچوب های فلزی-آلی، توانایی تشکیل بیش از یک نوع چهارچوب با یک نوع لیگاند است. اگر چه اغلب بهینه سازی شیمیایی آنها مشکل است اما پتانسیل قابل توجهی برای افزایش تنوع ساختاری در چهارچوب های فلزی-آلی وجود دارد. همان طور که در شکل مشاهده می کنید، لیگاند های دو دندانه ای کربوکسیلیک اسید گلوترات (Glutarate) تولید صفحاتی از دایمر چرخ های پره دار که با لیگاند های بی پیریدین و یا اتان بی پیریدین یک مکعب ساده از راس ها را بوجود می آورند.



(a) - صفحات دایمری گلوترات مس با ستون های ۴و۴- بی پیریدین (b) و اتان بی پیریدین (d) در هر دو ساختار مولکول های

آب درون کانال ها وجود دارد.

روش های شناسایی ساختار و اندازه گیری تخلخل در ساختارهای MOF

در نهایت باید به روش هایی اشاره شود که برای توصیف تخلخل در اغلب چهارچوب های فلزی-آلی استفاده می شود. صفت تخلخل اغلب در گزارش هایی جدید از سنتز چهارچوب های فلزی-آلی بیان می شود که توسط آنالیز کریستالوگرافی شناسایی شده اند. روش کریستالوگرافی برای چهارچوب هایی که حاوی مولکول های حلالی هستند که نمی توانند خارج شوند و یا بدون از بین رفتن چهارچوب جریان یابند، به هیچ عنوان مناسب نیست. لفظ چهارچوب های باز (Open Framework) عموماً توصیفی از مواد با انحراف زیاد همراه است، که مولکول های حلال با آزادی درون فضای حفره های مشخصی از چهارچوب ها جریان پیدا می کنند. برای تشخیص یک چهارچوب باز، این ضروری است که خروج آسان حلال نیز از چهارچوب های فلزی-آلی مورد آزمایش قرار گیرد. متداول ترین روش برای امتحان پایداری یک چهارچوب فلزی-آلی در غیاب میهمان های مشخص، آنالیز پراش اشعه ایکس از توده مواد پودری (PXRD) بعد از حرارت دادن و یا خلا کردن آنها است که با رجوع به الگوی محاسبه شده از ساختار میزبان بدست می آید. سپس با ارتباط دادن آن با آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) که با از دست دادن وزن به میزان جزئی بین دما های واجذب میهمان و تخریب شدن آن، پایداری چهارچوب بدست می آید. بطور ویژه هیچ یک از روش های آنالیز برای اثبات باز بودن یک چهارچوب به تنهایی کافی نیستند. به علاوه اثبات خواهد باید به صورت تغییرات در ترکیب عناصر (N, H, C, M) و غیره) و طیف سنجی زیر قرمز IR و یا رزونانس مغناطیس هسته ای NMR نشان داده شود. در بعضی موارد در حین واجذب مولکول میهمان تنها کلیت یک نمونه کریستالی باقی می ماند و با ایجاد شدن یک چهارچوب باز و تفاوت ها در پالایش ساختار اثبات قابل توجهی فراهم می شود.

در کنار روش های آنالیز مقدماتی، ایجاد یک ماده متخلخل نیازمند بررسی شواهد جریان برگشت پذیر مولکول های میهمان به درون و به خارج از فضای حفرات نیز هست. یک روش، تبادل مایعات بوسیله غوطه ور سازی است. این نیازمند دنبال کردن وضعیت فضایی کریستال است تا بتوان مطمئن شد که حل شدن و یا تجزیه اتفاق نمی افتد. همچنین این روش بوسیله آنالیز عنصری (Elemental Analysis =EA) و اسپکتروسکوپی دنبال شود. متأسفانه این روش ثابت نمی کند که چهارچوب تخلخل دائمی را نشان می دهد و در حالت خلا شده بطور کامل پایدار باقی می ماند. بهترین شاهد از تکنیک های سنتی جذب سطحی همدمايي (Isothermal Sorption) گاز ها و یا اندازه گیری تخلخل توسط جیوه (Mercury Porosimetry) است. اینها تنها روش هایی هستند که تعیین خاصیت تخلخل چهارچوب ها را اجازه می دهند و نتایج جالب توجه بدست آمده بوسیله این مطالعات منجر به هیجان موجود در زمینه تحقیقات چهارچوب های فلزی-آلی شده است.

در این مقاله سعی شد که خواننده با طراحی و ویژگی های شیمیایی و تا حدودی فیزیکی چهارچوب های آلی-فلزی آشنا شود. همچنین مراکز اتمی و کمپلکس ها و لیگاند های تشکیل دهنده آنها و روش های شناسایی و آنالیز ویژگی های چهارچوب های آلی-فلزی تا حدی توضیح داده شده است. در مقالات آتی به معرفی کاربردهای متعدد این ترکیبات پرداخته خواهد شد.

۳-۲-۲ معرفی آئروژل ها (Aerogels)

آئروژل ها موادی با حفره های نانومتری، چگالی پایین، منافذ زیاد (تخلخل بالا) و مساحت داخلی بالا هستند. این ویژگی ها باعث ایجاد خصوصیات استثنایی و منحصر به فرد مانند هدایت گرمایی پایین، سرعت صوت پایین و عملکرد به عنوان عایق صوتی و همچنین گذردهی نوری بالا می شود. لذا آئروژل ها نانو موادی هستند که پتانسیل زیادی برای کاربردهای مختلف دارند. فرایند ساخت آئروژل شامل دو مرحله می باشد. مرحله ساخت ژل که حلال در آن نفوذ می کند و مرحله حذف حلال یا خشک کردن می باشد. واژه آئروژل بیشتر بر ساختار داخلی ماده دلالت دارد تا به مواد سازنده، بنابراین ساختار آئروژل ها از مواد اولیه مختلف امکان پذیر است. آئروژل ها معدنی، آلی و هیبریدی سنتز شده اند و علاوه آئروژل ها کامپوزیتی و آئروژل های تقویت شده با الیاف نیز تهیه شده اند.

مقدمه

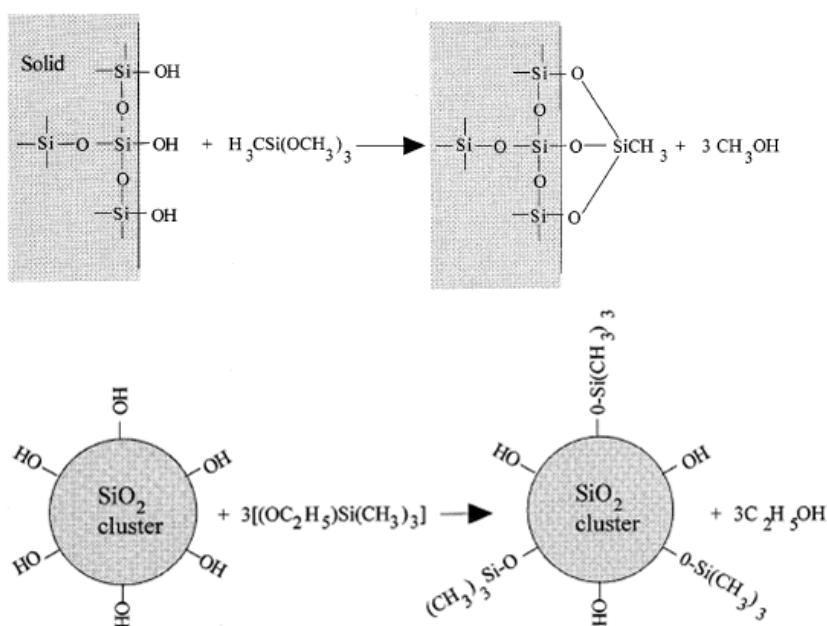
واژه آئروژل از دو کلمه هوا و ژل تشکیل شده است. آئروژل ها سبک ترین و کم دانسیته ترین جامدهایی هستند که تاکنون شناخته شده اند. به طور عمده ۵۰-۹۹٫۵ درصد حجم آنها را هوا تشکیل داده است. آئروژل ها سطحی حدود ۲۵۰-۳۰۰۰ مترمربع در هر گرم دارند، بطوریکه یک اینچ مکعب آن سطحی حدود یک زمین فوتبال دارد. در بسیاری مواد آئروژل، ساختارهایی بی شکل را نشان می دهند که با روش های مشخصه یابی X-Ray مشخص می شود. آئروژل اولین بار توسط استیون کیستلر در سال ۱۹۳۱ ساخته شد. اولین نوع آئروژل ها از نوع سیلیکا آئروژل ها بودند.

خواص آئروژل ها: خواص عایق بودن آئروژل ها: آئروژل ها بهترین مواد عایق حرارتی شناخته شده هستند. آئروژل ها اگر چه بسیار ترد هستند، می توانند بسیار شفاف ساخته شوند. هدایت پایین آئروژل ها از بافت متخلخل آنها سرچشمه می گیرد. بطور کلی سیلیکا آئروژل با دانسیته نزدیک ۱۲۰ کیلوگرم بر متر مکعب هدایتی حدود $5\text{mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$ دارد. سیلیکا آئروژل ها در پنجره های عایق کاربرد دارند که مانع از ورود و خروج گرما می شوند.

شیمی یکپارچگی آئروژل ها: از نظر شیمی تقویت خواص فیزیکی سیلیکا آئروژل ها بدون از بین رفتن دیگر خواص آنها لازم و ضروری است، بویژه وقتی که از اینها در ابر عایق ها حرارتی و ... استفاده می شود. شفافیت سیلیکا آئروژل ها مزیت مهم آنها در کاربردهای مختلف است. برای این منظور دو فرایند قبل از خشکاندن آئروژل صورت می گیرد:

۱- شستن ژل مرطوب با محلول اتانول و آب ۲- مرحله پیرسازی (Aging) یعنی قرار دادن ژل شسته شده در تماس با محلول اتانولی که شامل پیش ماده سیلیکونی مثلا تترامتیل ارتوسیلیکات است. با این فرایندها بدون اینکه خواص تراوایی آئروژل ها از بین برود، سختی آنها افزایش می یابد.

شیمی آبگریزی آئروژل ها: سیلیکا آئروژل ها خواص آبگریزی (Hydrophobicity) زیادی از خود نشان می دهند. ساختارهای آبگریز آئروژلی بوسیله Schwertfeger از متیل تری متوکسی سیلان و تترامتوکسی سیلان در شرایط بازی سنتز شدند و در متانول فوق بحرانی خشک شدند. در این روش خشکاندن با حرارت بالا منجر به آب گریز شدن سطح آئروژل ها می شود. آئروژل هایی که از ۲۰ درصد متیل تری متوکسی سیلان تشکیل شده اند روی آب شناور می مانند و بنابراین آبگریز هستند. آبگریز کردن سیلیکا آئروژل بوسیله متیل تری-متوکسی سیلان در شکل نشان داده شده است.



آبگریز کردن آئروژل

خواص مکانیکی آئروژل ها:

یکی از مشخصات بارز آئروژل ها، سبکی و شکنندگی آنهاست. در عین حال این مواد به اندازه کافی محکم هستند که بتوان آنها را با دست حمل کرد. قدرت فشردگی، قدرت کششی و الاستیسیته (Elasticity) آنها بسیار پایین است و بزرگی این خواص وابسته به بهم پیوستگی شبکه آئروژل و دانسیته پایین آن است. طی فرایند پیرسازی (Aging)، ژل های در محلول های الکوکسید قرار می گیرند و شبکه محکمتری می یابند. این فرایند، ژل ها را در مقابل فشار موئینگی مقاومتر می سازد و خواص مکانیکی آنها را بهبود می بخشد.

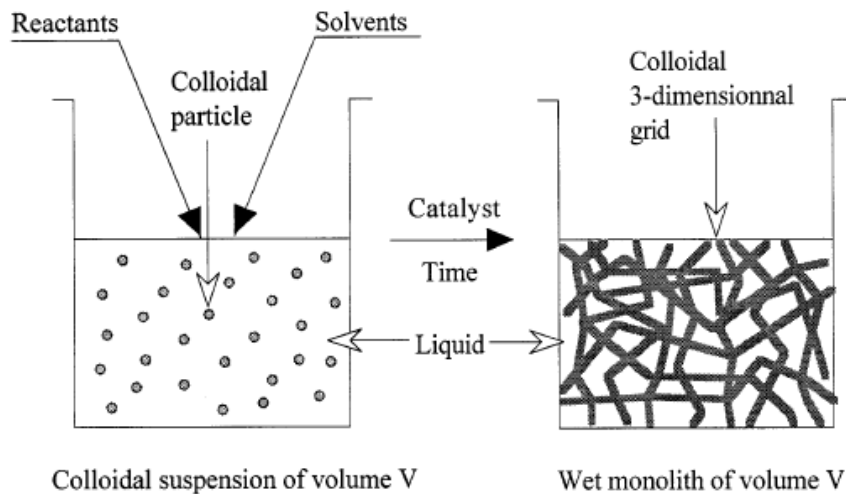
روش های ساخت آئروژل:

آئروژل ها ابتدا توسط واکنش های پلیمریزاسیون ترکیبات مختلف بصورت ژل تهیه می شوند و سپس این ژل های مرطوب بوسیله روشهای مختلفی خشکانده می شوند. در نتیجه نمونه های خشک که موادی با بافت بسیار متخلخل و سبک هستند، تولید میشوند.

فرایند ساخت سل-ژل

در این فرایند که درجه حرارت پایین (معمولاً کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی گراد) و در مایع رخ می دهد، مواد جامدی بدست می آیند. این مواد جامد در نتیجه فرایند پلیمریزه شدن که شامل برقراری پل های M-OH-M یا M-O-M بین اتم های فلز در مواد اولیه است، بوجود می آیند.

در اولین مرحله از این فرایند ذرات جامد کلئیدی مستقل از هم بوجود می آیند که ابعاد آنها در حد نانومتر است. در دومین مرحله این ذرات کلئیدی در حالی که آنها هنوز در حلال هستند بهم می پیوندند و تشکیل ژل می دهند. برای آشنایی بیشتر با تکنیک سنتزی سل-ژل می توانید به مقاله "تهیه نانو مواد با روش سل-ژل" مراجعه فرمایید.

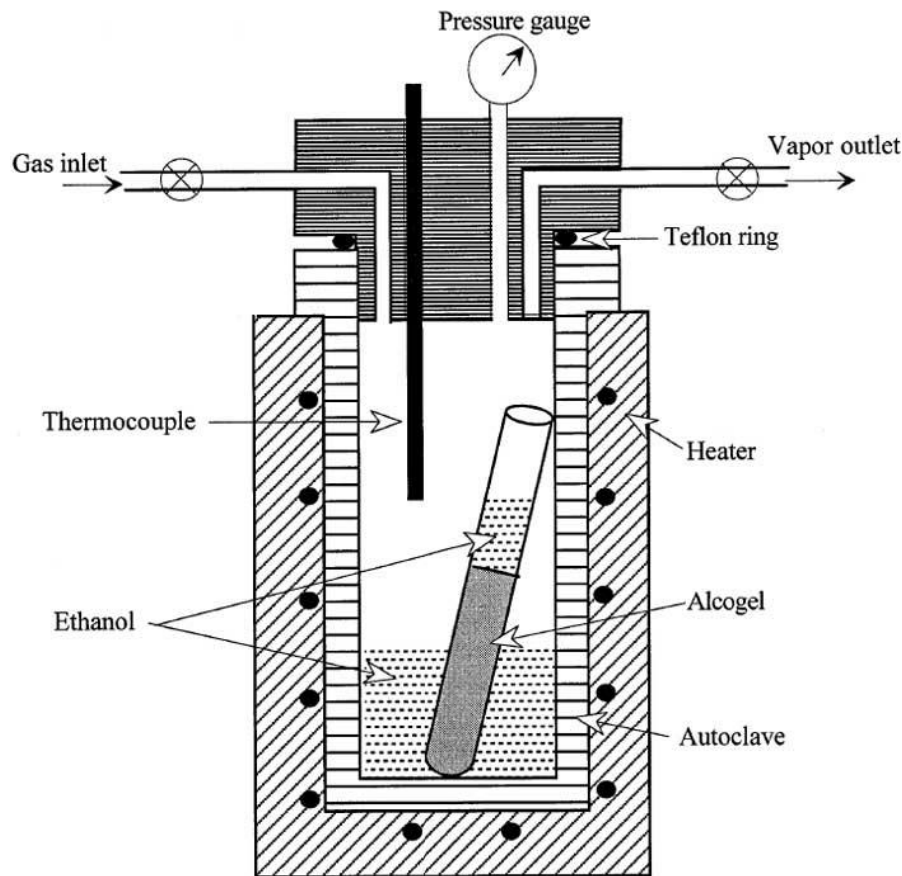


فرایند سل-ژل: الف: سل: ب: ژل

تبدیل ژل های مرطوب به آئروژل ها:

خشکاندن به روش فوق بحرانی:

در این روش ژل های مرطوب در یک فضای بسته حرارت داده می شود که درجه حرارت و فشار این محیط برای مایعی که در خلل و فرج های ژل به دام افتاده است، در ناحیه بحرانی است. در نتیجه حلال بصورت گاز خارج می شود.



دستگاه اتوکلاو برای خشک کردن آئروژل به روش فوق بحرانی

حلال های فوق بحرانی همزمان شبیه مایعات و شبیه گازها هستند که معمولاً فشار و حرارت بالایی دارند. سیال های فوق بحرانی مثل گازها پخش می شوند، اما دانسیته و هدایت گرمایی شبیه مایع ها دارند. همچنین حلال های فوق بحرانی کشش سطحی کمی نسبت به مایع ها دارند که باعث حفظ ساختار متخلخل آئروژل و جلوگیری از فروپاشی ساختار در هنگام خشکاندن می شود. در جدول ۱ نام و مشخصات برخی از سیال های فوق بحرانی آورده شده است. در جدول زیر TC دمای بحرانی و PC فشار بحرانی است. جدول مشخصات سیال های فوق بحرانی :

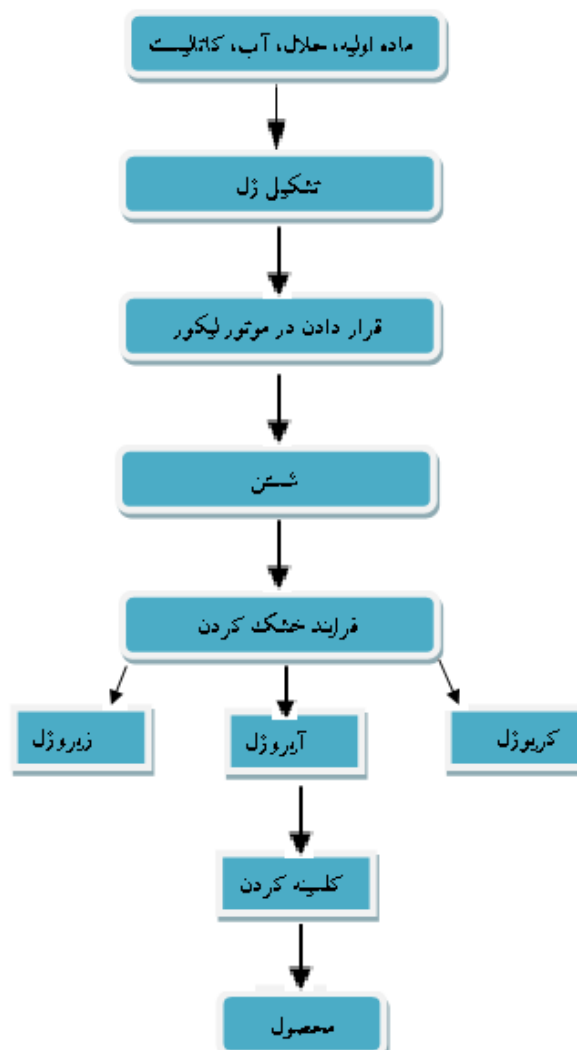
fluid	T_c (°C)	P_c (MPa)
water	۳۷۴.۱	۲۲.۰۴
Carbon dioxide	۳۱.۰	۷.۳۷
Freon 16	۱۹.۷	۲.۹۷
Aceton	۲۳۵.۰	۴.۶۶
Nitrous oxide	۳۶.۴	۷.۳۴
methanol	۲۳۹.۴	۸.۰۹
ethanol	۲۴۳	۶.۳

دیگر تکنیک های خشک کردن:

ژل های آلی مرطوبی که در حلال های آلی ساخته شده اند را می توان بوسیله تبخیر حلال در فشار محیط با یک انقباض ملایم خشک کرد. سورفکتانت ها را نیز می توان برای کاهش فشار موئینگی به سیستم افزود . روش های دیگر که برای خشک کردن می توان استفاده کرد موارد زیر را شامل می شود:

استفاده از افزودنی های شیمیایی کنترل کننده خشک کردن از قبیل گلیسرول، فرمالدهید، اگزالیک اسید و تترامیتیل آمونیوم هیدروکسید.

روش هایی که در مقیاس صنعتی استفاده می شود و شامل خشک کردن در فشار محیط است. خشک کردن انجمادی: در این روش مایع درون ژل ابتدا منجمد می شود و سپس بوسیله تصعید خشکانده می شود. موادی که به این ترتیب بدست می آید کریوژل (Cryogel) نامیده می شوند. زیروژل ها (Xyrogel) ترکیباتی هستند که در شرایط معمول خشک شده اند. این مواد با آئروژل ها تفاوت چندانی ندارند، فقط آئروژل ها به این دلیل که به روش فوق بحرانی خشک می شوند حفرات بیشتر و بزرگتری دارند. ساخت و بافت آئروژل ها آنها را برای بسیاری کاربردها مناسب می سازد. در شکل مراحل انجام شده برای تهیه آئروژل نشان داده شده است.



انواع آئروژل:

- ۱- آئروژل های معدنی که شامل سیلیکا آئروژل، آلومینا آئروژل و... هستند.
 - ۲- آئروژل های آلی
 - ۳- کربن آئروژل ها
 - ۴- آئروژل های هیبریدی
- آئروژل های معدنی:

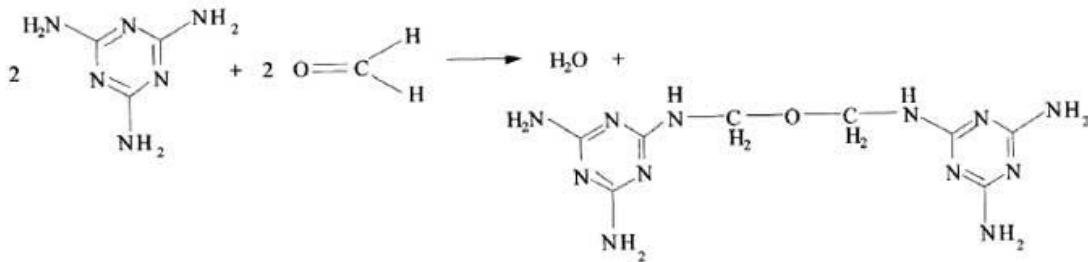
اولین ژل های معدنی که در شرایط اسیدی سنتز شدند، سیلیکاژل ها بودند که بوسیله ایلمین در سال ۱۸۴۶ تهیه شدند. ژل های طبیعی با ماهیت آلی در دنیای امروز معمولترند. تقریباً همه فلزات یا اکسیدهای نیمه هادی می توانند به فرم ژل تبدیل شوند. علاوه بر سیلیکون یا آئروژل سیلیکا، آئروژل معدنی بر پایه تیتانیوم، زیرکونیوم، قلع، آلومینیوم، وانادیم، کروم، آهن، تانتالیم،

مولیدن، و نئوبوم (Nb) در مقادیر کم سنتز می شوند. همچنین آئروژل اکسید دوتایی یا سه تایی نیز ساخته شده اند که یکی از معایب این ترکیبات شکننده بودن آنها است. این شکنندگی به دلیل طبیعت سرامیکی این ترکیبات است.

آئروژل های آلی:

پیش ماده های آلی که می توانند پلیمرهای آلی با پیوند کوالانسی قوی (C-C) تولید کنند، سنتز دسته جدیدی از آئروژل ها یکپارچه را ممکن ساخته است. بیشترین موادی که برای تهیه این آئروژل ها استفاده می شوند، رزوسینول-فرمالدهید یا ملامین-فرمالدهید هستند.

این آئروژل ها از تراکم (Condensation) رزورسینول یا ملامین یا فرمالدهید در محلول آبی قلیایی که (اغلب سدیم هیدروکسید یا سدیم هیدروژن کربنات به عنوان کاتالیست) تهیه می شوند. واکنش تراکم ملامین با فرمالدهید به این صورت است.



آئروژل تهیه شده از ملامین با فرمالدهید

مواد دیگری که برای سنتز آئروژل های آلی استفاده می شود شامل فنول و فورفورال مخلوط شده با پلی دی متیل سیلوکسان، پلی آکریلونیتریل و پلی ایزوسیانات ها هستند.

این دسته از آئروژل ها کاربردهای بسیار سودمندی دارند. آنها می توانند با پلی اورتان ها بهم پیوسته، به پلی اوره ها و ... تبدیل شوند. از این آئروژل ها در مواد عایق هم در خلا و هم در شرایط محیط استفاده می شود. این آئروژل ها شفاف نیستند اما عایق های حرارتی خوبی.

جدول ویژگی های آئروژل های رزورسینول-فرمالدهید

۰/۱-۰/۶	دانسته (گرم بر سانتیمتر مکعب)
۴۰۰-۱۰۰۰	مساحت سطح (متر مکعب بر گرم)
۴-۳۰	متوسط سایز حفره ها (نانومتر)

آئروژل های کربن:

کربن آئروژل ها اولین بار در سال ۱۹۹۰ ساخته شدند. این آئروژل ها اغلب از گرماکافت (Pyrolysis) آئروژل های آلی در درجه حرارت های بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی گراد بدست می آیند. با این روش، آئروژل های آلی به شبکه کربن هادی الکتریسته تبدیل می شوند. کربن آئروژل بدست آمده در طول گرماکافت، مساحت سطح و حجم بالای خلل و فرج های خود را حفظ می کنند. طی پیرولیز در دمای زیر ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد، تعداد میکروپرزه ها بسیار افزایش می یابد. بنحوی که بزرگترین مساحت سطح در حدود دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد بدست می آید. در دمای بالاتر از ۲۱۰۰ درجه سانتی گراد حجم حفرات به صفر می رسد، که بیانگر تشکیل حفرات بسته است. کربن آئروژل ها به شکل های متفاوتی از جمله: یکپارچه، پودر، فیلم، دانه دانه هستند.

۰/۱-۰/۶	دانسته (گرم بر سانتیمتر مکعب)
۴۰۰-۱۰۰۰	مساحت سطح (متر مکعب بر گرم)
۴-۳۰	متوسط سایز حفره‌ها (نانومتر)
۱-۱۰	هدایت الکتریکی

کربن آتروژل های قرارداده شده (Supported) روی سطح پلاتین هم تولید شده اند که در تهیه الکتروود در پیل سوختی کاربرد دارند.

ویژگی های کربن آتروژل های ساپورت شده روی پلاتین

۰/۱-۰/۶	دانسته (گرم بر سانتیمتر مکعب)
۴۰۰-۱۰۰۰	مساحت سطح (متر مکعب بر گرم)
۴-۳۰	متوسط سایز حفره‌ها (نانومتر)
۱-۱۰	هدایت الکتریکی
۱-۵۰	مقدار پلاتین

آتروژل های هیبریدی: محققان تلاش می کنند تا با سنتز مواد هیبریدی آلی - معدنی، گستره مواد را توسعه دهند. لذا آتروژل های هیبریدی در دستور کار آنها قرار دارد. وارد کردن ساختار آلی به زمینه سیلیکا آتروژل ها باعث بهبود خواص آبگریزی و الاستیکی آنها می شود. سنتز این قبیل هیبریدها غالباً از طریق سل-ژل است. آتروژل های یکپارچه آلی در دمای اتاق هدایت گرمایی به بزرگی سیلیکا آتروژل دارند. مزیت مهم آتروژل های هیبریدی در مقایسه با سیلیکا آتروژل ها این است که کمتر شکننده هستند.

معرفی کاربردهای آتروژل ها: ساختار نانو و درجه تخلخل بالای آتروژل ها باعث القا خصوصیت بسیار جالبی می شود که کاربردهای ویژه ای به آنها می بخشند. کاربردهای زیر از جمله کاربردهای برجسته و ویژه آتروژل ها است:

استفاده به عنوان عایق حرارتی: سیلیکا آتروژل با خاصیت عایق حرارتی و گرمایی بسیار عالی شناخته شده اند. عایق حرارتی آتروژل نسبت به عایق های دیگر مثل پلی استایرن منبسط شده کارایی بهتری دارد. استفاده به عنوان عایق صوتی: بطور کلی آتروژل ها عایق های صوتی بسیار خوبی هستند. انتقال صوت در آتروژل ها به نوع گاز درون شبکه ای، دانسیته و به طور عمده به بافت ماده اولیه بستگی دارد.

استفاده در الکترونیک و تجهیزات انرژی: باتری ها: بخاطر تخلخل بالای اکسید آتروژل ها، بسیاری از یون های کوچک را می توان در شبکه آنها جای داد. علاوه بر این، این دسته از آتروژل ها عایق های حرارتی خوبی هستند که می توانند در باتری های الکتریکی با حرارت بالا استفاده می شوند.

الکتروود خازن: آتروژل ها به عنوان الکتروود دولایه ای (Double Layer) در ابر خازن ها کاربرد دارند. آنها مقاومت الکتریکی کمی در حد 10^{-3} اهم دارند. ظرفیت ویژه کربن آتروژل های مشتق شده از آتروژل های رزورسینول-فرمالدهید حدود ۴۵ فاراد بر گرم در هر الکتروولت آبی است.

مواد دی الکتریک: فیلم نازک سیلیکا آتروژل ها به عنوان مواد با ثابت دی الکتریک بسیار کم شناخته شده است که کاربرد آن در مدار مجتمع بسیار بزرگ است.

ذخیره کننده انرژی: آتروژل با دارا بودن مساحت داخلی بالا می توانند بارهای الکتریکی یونها را به سرعت در فضا کوچک ذخیره کنند و به سرعت آنها را آزاد کنند.

استفاده در صفحه نمایش: آتروژل ها بر پایه مغناطیس های شفاف می توانند در ساخت حافظه های غیرفعال یا در ساخت صفحه نمایش های تخت که پیکسل آنها به صورت مغناطیسی کنترل شوند، استفاده شوند.

به عنوان نیمه هادی: برخی از آتروژل ها مخصوصاً آتروژل هایی از نوع کامپوزیت های فلزی-کالكوزید در صنعت نیمه هادی می توانند کاربرد داشته باشند.

کاربرد آتروژل به عنوان حامل مواد مختلف: آتروژل ها می توانند به عنوان حامل ترکیبات مختلف برای مثال رنگدانه ها در داروسازی و کشاورزی استفاده شوند.

کاربرد آتروژل در کاتالیست ها: آتروژل سیلیکا-آلومینا با $ZnCl_2$ به عنوان کاتالیست در واکنش های آلکیل کردن فریدل کرافتس بکار می رود. مثال های متعددی از این دسته می تواند ذکر شود.

حسگر: آتروژل ها به خاطر داشتن مساحت سطح داخلی بالا می توانند در ساختار سنسورهای شیمیایی زیستی به کار گرفته شوند. همچنین باعث افزایش سطح فعال و حساسیت حسگر می شود.

مواد ساختمانی: آتروژل ها دارای چگالی بسیار پایین و مستعد برای ساخت مواد سبک هستند. اما پایداری مکانیکی این مواد همچنان مسئله ساز است. برای رفع این مشکل اصلاح پلیمرها با الیاف طبیعی مانند سلولز صورت گرفته است.

ضربه گیرها: شکنندگی آتروژل از معایب این مواد در کاربردهای مهندسی و ساختمانی می باشد. این خاصیت آتروژل ها در جذب انرژی سنتیکی بسیار عالی است و در کاربردهای مانند ضربه گیر مفید است.

آتروژل ها حفره ها یا تخلخل های فراوانی دارند که از هوا پر شده است. در این مقاله روش ساخت آتروژل و فرایندهای خشک کردن را مرور کردیم. فرایند ساخت آتروژل شامل دو مرحله می باشد. مرحله ساخت ژل که حلال در آن نفوذ می کند و مرحله حذف حلال یا خشک کردن می باشد. در ادامه از ویژگی های و کاربردهای آتروژل بحث کردیم. آتروژل به خاطر چگالی پایین خصوصیت ویژه ای از خود نشان می دهند که برای عایق حرارتی و عایق صوتی جالب به نظر می رسند. به خاطر هدایت الکتریکی بالا و پایداری بالای آتروژل ها، این مواد به عنوان الکتروود در پیل سوختی و ابرخازن ها (Supercapacitors) استفاده می شوند.

۲-۴ کاربرد آتروژل ها

آتروژل ها، نانو موادی هستند که پتانسیل زیادی و کاربردهای مختلف دارند. محدوده کاربردی آتروژل بسیار گسترده است و شامل مهندسی معماری، نساجی، کاربردهای خانگی، مهندسی محیط زیست، انرژی، صنعت خودروسازی و کاربردهای فضایی می شود. آتروژل ها دارای طیف وسیعی از خواص فیزیکی برجسته مانند هدایت حرارتی پایین، خواص مکانیکی مناسب، سبک بودن و توانایی بالا در جذب انرژی هستند. به همین دلایل آتروژل ها گزینه مناسبی برای کاربردهای عایق سازی هستند.

آتروژل ها مواد جامد متخلخلی هستند که خصوصیات منحصر به فردی از خود نشان می دهند و از لحاظ فنی در حوزه های مختلف می توانند کاربرد داشته باشند. به خاطر چگالی پایین آتروژل ها، کاربردهای زیادی به عنوان مواد سبک دارند. در مهندسی برق، کاتالیزورهای و حسگرها، موادی با مساحت سطح ویژه بالا نیاز است و در این زمینه ها آتروژل ها می توانند به خوبی نقش آفرینی کنند. آتروژل ها می توانند در کشاورزی و داروسازی عمل رهاسازی کنترل شده را انجام دهند. در بخش علوم فضایی به عنوان مثال در شناسایی گرد و غبار فضایی به کار برده می شوند. به دلیل قیمت پایین آتروژل ها، این مواد می توانند به عنوان پرکننده در محصولات متنوع در صنعت شیمیایی و داروسازی، جوهر تونر، مواد شوینده و مواد آرایشی استفاده شوند. در ادامه به بررسی کاربردهای مهم آتروژل ها خواهیم پرداخت.

کاربرد به عنوان عایق:

آتروژل ها طیف وسیعی از خواص فیزیکی برجسته مانند هدایت حرارتی پایین، خواص مکانیکی مناسب، وزن بسیار پایین و توانایی بالایی در جذب انرژی را دارا می باشند. به همین دلایل آتروژل ها گزینه مناسبی برای کاربرد عایق سازی هستند.

کاربرد آتروژل ها به عنوان عایق های حرارتی:

آئروژل ها بهترین مواد عایق حرارتی شناخته شده هستند، هدایت پایین آئروژل ها از بافت متخلخل آنها سرچشمه می گیرد که از هوا پر شده است.

کاربرد آئروژل ها به عنوان عایق های صوتی:

بطور کلی آئروژل ها عایق های صوتی بسیار خوبی هستند. انتقال صوت در آئروژل ها به نوع گاز درون شبکه ای، دانسیته و به طور عمده به بافت ماده اولیه بستگی دارد. دامنه و سرعت امواج صوتی در این ترکیبات کاهش می یابد. سرعت امواج طولی صوت در حدود ۱۰۰ متر بر ثانیه است. این خاصیت، سیلیکا آئروژل ها را برای کاربرد در مقاومت های صوتی، تقویت کننده های مافوق صوت و ... مناسب می سازد. مصارف خانگی آنها به عنوان مثال جهت پوشاندن کف اتاق ها برای جلوگیری از پیچیدن صدای راه رفتن است. از دیگر مصارف آنها در صنایع حمل و نقل و ماشین سازی است. همچنین از این مواد در ساختن اتاق هایی که صدا در فضای آن ها منعکس نمی شود استفاده می شود.

کاربرد نوری آئروژل ها:

سیلیکا آئروژل مواد متخللی هستند که می توانند به صورت شفاف ساخته شوند. کاربرد های نوری آنها به همگن بودنشان بستگی دارد. غیرهمگن بودن در محدوده نانومتر باعث تفرق تابش است؛ به نحوی که وقتی نور از میان یک نمونه می گذرد، بر اثر پدیده تفرق نمونه زرد بنظر می رسد. آئروژل ساخته شده از تترا متوکسی سیلان در متانول طی دو مرحله هیدرولیز کاتالیز شده با باز و تراکم کاتالیز شده با اسید نمونه خوبی با عبور بالاتر از ۹۳ درصد در طول موج ۹۰۰ نانومتر تولید می کند.

کاربرد الکتریکی آئروژل: باتری:

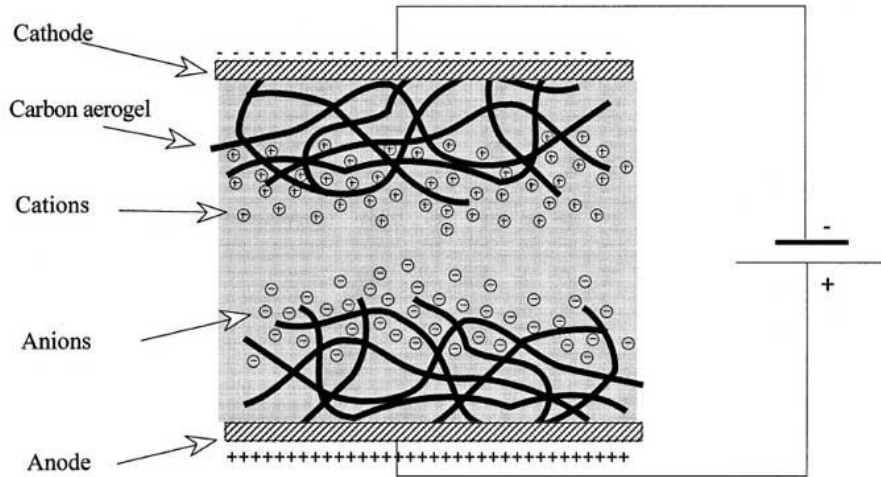
مشکل شیمیایی در این بخش، توانایی جای دادن یون ها بصورت برگشت پذیر در شبکه آئروژل است. به دلیل تخلخل بالای اکسید آئروژل ها، بسیاری از یون های کوچک را می توان در شبکه آن جا داد. علاوه بر این، این دسته از آئروژل ها عایق های حرارتی خوبی هستند که می توانند در باتری های الکتریکی با حرارت بالا استفاده می شوند. بیشتر این آئروژل های مطالعه شده از جنس وانادیم اکسید، منگنز اکسید، مولیبدن اکسید هستند که یون های لیتیم در آنها جای داده شده است. آئروژل V_2O_5 ماده بی شکل است که شبکه جامد بسیار بهم پیوسته ای دارد و مساحت سطح آن بالاتر از ۴۵۰ مترمربع بر گرم و حجم ویژه سوراخ ها به بزرگی ۲,۳ سانتی متر مکعب بر گرم است. بیشتر از ۵,۸ اکی والان لیتیم بر مول آئروژل بوسیله روش های الکتروشیمیایی می تواند جایگزین شود. این مواد بخاطر ظرفیت بالایی که دارند در الکترودهای مثبت با انرژی بالا در باتری های لیتیم کاربرد دارند. علاوه بر لیتیم (Li)، یون های منگنز (Mn)، روی (Zn) و آلومینیم (Al) هم می توانند بصورت برگشت پذیر جایگزین شوند. آئروژل های هیبریدی وانادیم پنتو اکسید و پلی پیرول که با پلیمریزه شدن پیرول و وانادیم الکوکسید در مخلوط استون و آب و پیرول تولید می شوند بسیار یکپارچه هستند و رنگ سبز تیره ای دارند. مساحت سطح آنها حدود ۱۵۰ تا ۲۷۵ متر مربع بر گرم و دانسیته آنها ۰,۱ تا ۰,۲ گرم بر سانتی متر مکعب است. آنها بقدر کافی محکم هستند که بتوان آنها را بدون اینکه خرد شوند برید. هدایت الکتریکی آنها با افزایش سهم پیرول کاهش می یابد. دیگر ترکیب های ممکن $AgI-Al_2O_3$ است که هدایت الکتریکی حدود 10^{-3} $\times 2,8$ ثانیه بر سانتیمتر در دمای اتاق است.

الکترو د خازن:

آئروژل ها به عنوان الکترو د دولایه های (Double Layer) در ابر خازن ها کاربرد دارند. آنها مقاومت الکتریکی کمی در حد 10^{-3} اهم دارند. ظرفیت ویژه کربن آئروژل های مشتق شده از آئروژل های آلی رزورسینول-فرمالدهید حدود ۴۵ فاراد بر گرم در الکترو لیت آبی است.

مشکل شیمیایی در اینجا قرار دادن برگشت پذیر مقدار زیادی از حامل های بار الکتریکی در شبکه آتروژل است. به هر حال آتروژل خودش باید الکتریسته را هدایت کند. قابل توجه است که این خواص بیشتر در مورد کربن آتروژل مطالعه شده است. در شکل ۱ استفاده از کربن آتروژل در ابرخازن ها نشان داده شده است .

کربن آتروژل های بدست آمده از گرماکافت (Pyrolysis) آتروژل های پلی-اکریلونیتریل می توانند به ظرفیت ویژه ای حدود ۱۳۰ فاراد بر گرم در محلول آبی پتاسیم هیدروکسید ۵ مولار برسند.



دولایه های کربن آتروژل در ابر خازن ها

مواد دی الکتریک: (Dielectric Materials)

فیلم نازک سیلیکا آتروژل ها به عنوان مواد با ثابت دی الکتریک بسیار کم شناخته شده اند که کاربرد آن در مدارهای مجتمع (Integrated Circuit) است. این فیلم ها برای مثال می توانند از محلول بازی تترا متوکسی سیلان مخلوط شده با دی متیل سولفو کسید ساخته شوند و بعد از پوشش بوسیله CO_2 بصورت فوق بحرانی خشک می شوند. ثابت دی الکتریک مربوط حدود ۱,۱ بدست می آید. خواص دی الکتریک آتروژل های آلی در بخش خازنی فیلترها قابل استفاده است.

کاربرد آتروژل به عنوان حامل (Carrier) مواد مختلف:

آتروژل ها می توانند به عنوان حامل ترکیبات مختلف برای مثال رنگدانه ها در داروسازی و کشاورزی استفاده شوند. در مواردیکه نیاز به ارتباط گسترده مواد فعال است، آتروژل ها می توانند مثل یک هدایت کننده برای انتقال مواد مختلف باشد. آتروژل ها در مقابل فشار موئیگی مقاوم هستند. برای نگهداری یا حمل مایعاتی پرخطر مثل ۱ و ۱ دی متیل هیدرازین نامتقارن که برای سوخت موشکها استفاده می شوند، مناسب هستند. علاوه بر این، از این ترکیبات برای محبوس کردن ضایعات رادیواکتیو یا فیلترهای گازی استفاده می شود.

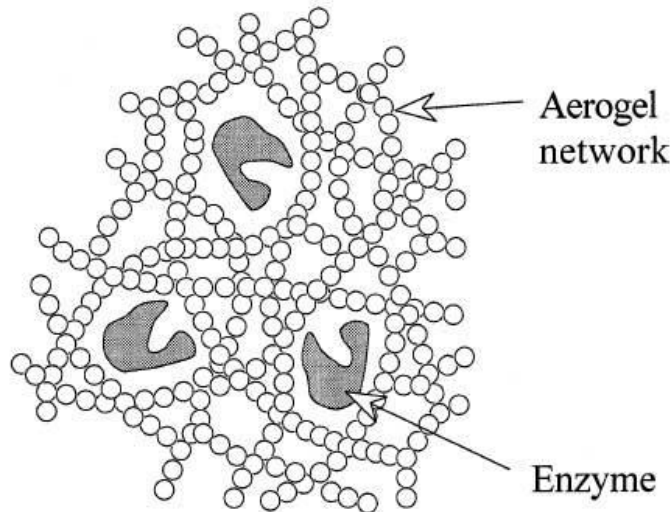
در شیمی، سیلیکا، آلومینا و کربن آتروژل ها با $CaCl_2$ ، $LiBr$ ، $MgCl_2$ اشباع می شوند و به عنوان جاذب آب برای ذخیره سازی گرما در درجه حرارت های پایین کاربرد دارند.

کاربرد آتروژل در ساختار کاتالیست ها:

اتم های فلزات واسطه از قبیل Fe , Cu , Mo , V و فلزات نجیب Pt , Pd , Ir در بسیاری واکنش ها به عنوان کاتالیست استفاده می شوند. در مورد دسته اول آتروژل های اکسید فلزات در واکنش ها استفاده می شوند و در مورد دسته دوم آتروژل ها اکسید فلزی به عنوان بستر این فلزات به کار می روند. در همه این موارد مزیت مهم آتروژل ها که آنها را برای مصارف مناسب می سازد مساحت سطح بالای آنها است که باعث افزایش تعداد جایگاه های فعال (بر گرم) مواد می شود. به هر حال در مقایسه با زیروژل (Xyrogel) تجاری، آتروژل ها برای این کاربردها مناسب تر هستند. آتروژل ها در حفاظت محیط زیست نیز بکار برده

می شوند، به این ترتیب که باعث کاهش پخش آلودگی های ناشی از گازهای خارج شده از اتومبیل ها می شود. این آلودگی ها اغلب منوکسید کربن، هیدروکربن های باقیمانده و اکسید نیتروژن هستند. برای سوخت کامل در اتومبیل ها نیاز به کاتالیست ها داریم، بنابراین بوسیله این کاتالیست ها انواع مهم از آلودگی ها حذف می شوند و فقط دی اکسید کربن، آب و نیتروژن در فضا آزاد می شوند. این عمل یعنی بهینه سازی سوخت با استفاده از کاتالیزور در مورد موتورهای دیزلی اهمیت بیشتری دارد. در عمل کاتالیست ها باید در شرایط حرارت ۹۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه-ساعتی گراد عمل کنند و بیشتر آئروژل ها در این شرایط مساحت سطح خود را از دست می دهند. با وجود این مشکلات، موفقیتی در زمینه سوخت متان با آئروژل های مشتق شده از هگزا آلومینات ($Al_{12}O_{19}$) تهیه شده با منگنز، کروم، آهن، نیکل یا کبالت بدست آمده است. این ترکیب ساختار لایه لایه دارد. دیگر واکنش های کاتالیستی شیمیایی که در حرارت های ملایم انجام می شوند را می توان با پیوند زدن کمپلکس های آلی-فلزی (Organometallic Complexes) به جداره داخلی آئروژل ها انجام داد.

شاید بهترین نتایج در این مورد، کاتالیست های زیستی بدست آمده از قراردادن آنزیم ها در سیلیکا آئروژل است. بهترین موفقیت در این مورد آنزیم لپاز است که در واکنش های استری شدن استفاده می شود.



روکش دار کردن آنزیم در سیلیکا آئروژل

آئروژل سیلیکا-آلومینا با $ZnCl_2$ به عنوان کاتالیست در واکنش های آلکیله کردن فریدل کرافتس (Friedel Craft alkylation) می روند. کاتالیست های معمول واکنش های فریدل کرافتس BF_3 ، $AlCl_3$ ، H_2SO_4 ، HF حل شده در حلال های مختلف هستند که این ترکیبات بسیار اثر خورنده گی دارند. همچنین ضرورت جداسازی کاتالیست در مورد استفاده از آنها وجود دارد. انتخاب پذیری پایین از دیگر اشکالات این کاتالیست ها است. به این دلایل، هالیدهای فلزی بطور ویژه $ZnCl_2$ قرارداده شده روی سطح آئروژل ها بطور وسیع به عنوان کاتالیست های بهتری نسبت به زیروژل ها هستند. مساحت سطح بالاتر و حجم حفرات بزرگتر باعث این فعالیت بیشتر می شود.

کاربرد آئروژل در پوشش ها:

پوشش های آئروژلی در بعضی حوزه ها کاربرد مناسبی دارند. از این جمله می توان به الکترونیک، حسگر، کاتالیزور و مهندسی پزشکی اشاره کرد. فیلم های سیلیکا آئروژل به عنوان دی الکتریک بین فلزی در الکترونیک استفاده می شود. فیلم نازک آئروژل از طریق پوشش دهی ریسندگی بستر سیلیکون با مخلوط تتراآلکوکسید سیلان/پروپانول به عنوان سل، انجام می گیرد. طی فرایند خشک کردن فوق بحرانی بدون اینکه حجم حفره ها تغییر کند حلال خارج می شود.

لایه های آئروژل دی اکسید تیتانیوم بر روی بستر فلزی برای ایمپلنت های پزشکی:

فرایند سل-ژل فرایند جالبی است زیرا طی این فرایند امکان اعمال لایه ها یا پوشش هایی از سرامیک متخلخل و یا متراکم بر روی بسترهای مختلف وجود دارد. پیش ماده های آلی-فلزی و تکنیک سل-ژل امکان سنتز پوشش های تیتانیومی را فراهم می سازد. مقدار مواد جامد و شرایط هیدرولیز، خشک کردن در طول فرایند سنتز باعث سنتز آنروژل های متراکم، پوشش های شفاف زیروژل دی اکسید تیتانیوم و یا پوشش های آنروژل با درجه تخلخل بالا می شود. تحت فرآیندهای خشک کردن متفاوت، آنروژل دی اکسید تیتانیوم به فرم گرانول های متخلخل سنتز می شود که در ایمپلنت های طبی کاربرد دارد.

شیمی آنروژل های لومینسانس کننده:

مواد فتولومینسانس قرار داده شده روی سیلیکا آنروژل ها را می توان بوسیله روکش دار کردن ذرات لومینسانس دهنده در طول فرایند ژلی شدن (Gelation) تهیه کرد. مشکل شیمیایی در اینجا ماندن ذرات در شبکه آنروژل حتی بعد از مرحله شستشو و خشکاندن به روش فوق بحرانی است به نحوی که خواص آن ها حفظ شود. ذرات می توانند بوسیله پیوند هیدروژنی جذب سطح شوند، یا بوسیله نیروهای الکتروستاتیک برگشت پذیر یا پیوند برگشت ناپذیر کوالانسی روی آنروژل ثابت شوند و یا به صورت فیزیکی به دام بیفتند.

تکنیک جدید برای جمع آوری غبارهای کپکشان

جمع آوری غبارهای کپکشان از بزرگترین علایق ستاره شناسان است. این ذرات کوچک کیهانی با ابعادی در حدود میکرون فضا را با سرعت بسیار طی می کنند؛ به همین دلیل این ذرات ابر سریع نامیده می شوند. این مهم است که این ذرات را بدون اینکه دست خورده شوند (به عنوان مثال بدون ذوب شدن) جمع آوری کنیم و این عمل فقط با استفاده از آنروژل ها میسر می شوند.

آنروژل ها برای این منظور باید خواص زیادی داشته باشند از جمله اینکه شفاف باشند تا ذرات در آنها قابل تشخیص باشند، تخلخل زیاد، چگالی کم و ضریب حرارتی پایین داشته باشند. همچنین مواد باید در مقابل تغییر ناگهانی دما مقاوم باشند، در مقابل امواج مغناطیسی و رادیویی و در مقابل تشعشعات یونی مقاوم باشند و وزن بسیار کمی هم داشته باشند.

کاربردهای دیگر:

آنروژل ها به عنوان نیمه هادی، حسگر و همچنین به عنوان مواد ذخیره کننده انرژی به کار می روند. همچنین می توانند در پزشکی، کشاورزی، و در محیط زیست جهت تصفیه آب کاربرد داشته باشند. همچنین این ترکیبات در مواد ساختمانی به عنوان ضربه گیر به کار برده شده اند.

آنروژل ها حفره ها یا تخلخل های فراوانی دارند که از هوا پر شده است. آنروژل به خاطر چگالی پایین خصوصیت ویژه ای از خود نشان می دهند که برای عایق حرارتی و عایق صوتی جالب به نظر می رسند. به خاطر هدایت الکتریکی بالا و پایداری بالای آنروژل ها، این مواد به عنوان الکتروود در پیل سوختی و ابر خازن ها استفاده می شوند. با توجه به قیمت پایین آنروژل ها این مواد می توانند به عنوان پرکننده، در محصولات در صنعت شیمیایی و داروسازی استفاده شود. در این مقاله کاربردهای مختلفی از آنروژل مرور شد از جمله:

کاربرد الکتریکی آنروژل، کاربرد آنروژل ها به عنوان عایق، کاربرد نوری آنروژل ها، کاربرد آنروژل در کاتالیست ها، کاربرد آنروژل در پوشش ها، کاربرد آنروژل در بخش علوم فضایی و....

۲-۲-۵ نانوحفره های اکسید آلومینیوم

در سال های اخیر، بیشتر تلاش محققان برای یافتن و گسترش روش های مؤثر و نسبتاً ساده، برای تولید نانوساختارها بوده است. در این راستا، روش های تولید نانوساختارهای خود نظم یافته با آرایه های متناوب، به طور ویژه ای مورد توجه قرار گرفته اند. فرآیند آندایز، که منجر به تشکیل لایه های اکسید فلزی متخلخل شامل آرایه های منظمی از نانوحفره ها می شود، یکی از این

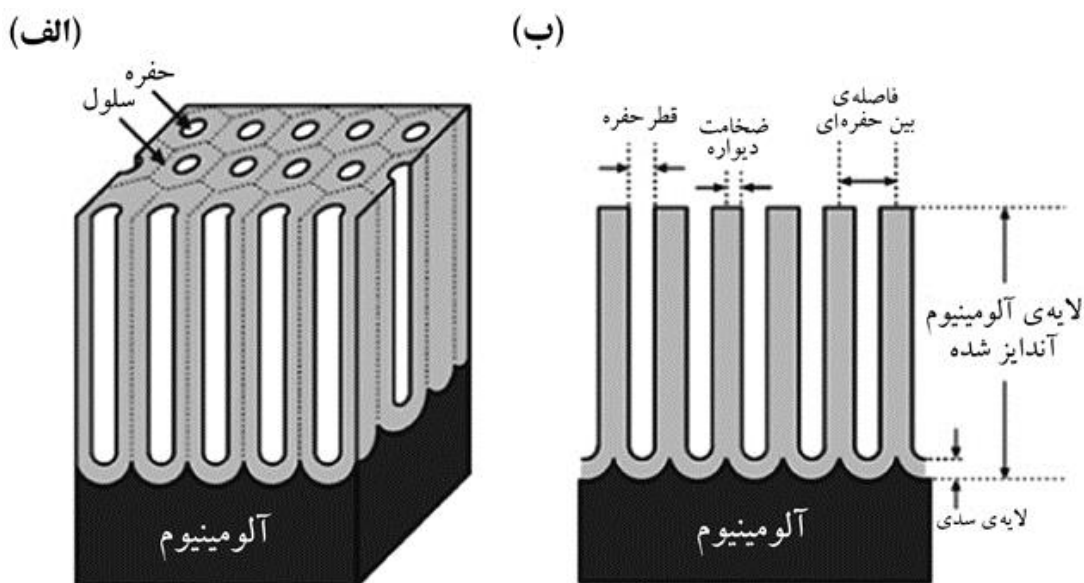
روش هاست. با توجه به کاربردهای فراوان آلومینیوم، پژوهش‌های مربوط به فرآیند آندایز بیشتر بر روی این فلز متمرکز بوده است. اکسید آلومینیوم آندی یک ماده‌ی نمونه‌ای کلیدی برای ساخت نانو ساختارهایی مانند نانوسیم، نانولوله و ... می‌باشد. فرآیند آندایز آلومینیوم که منجر به تشکیل نمونه‌های آلومینای متخلخل می‌شود، نسبتاً آسان بوده و در نهایت آرایه‌ای از نانوحفره‌های موازی با چگالی بالا را نتیجه می‌دهد. در این مقاله، به توضیح ساختار کلی آلومینای متخلخل و چگونگی شکل‌گیری آن می‌پردازیم.

آندایز یک فرآیند الکتروشیمیایی آندی است که به منظور افزایش ضخامت لایه‌ی اکسیدی که به صورت طبیعی روی سطح فلزات تشکیل می‌شود، به کار می‌رود. این فرآیند برای اولین بار، در سال ۱۹۲۳، در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گرفت؛ سپس به سرعت گسترش یافت و برای اولین بار در سال ۱۹۲۷، توسط گور (Gower) و اوبرین (O'Brien)، در الکترولیت اسید سولفوریک انجام شد. فرآیند آندایز در تولید لایه‌های دی‌الکتریک برای ساخت خازن‌های الکترولیتی، ساخت انواع حسگرها و ابزار اپتیکی، موارد استفاده‌ی فراوانی دارد. مقاومت لایه‌های آندی در برابر خوردگی و سائیدگی و همچنین فراهم آوردن بستر مناسبی برای آسترهای رنگی و چسبی روی سطح فلزات، موجب شده است که فرآیند آندایز علاوه بر کاربردهای صنعتی، در زمینه‌هایی مانند معماری نیز بسیار مورد توجه قرار گیرد.

انجام آندایز روی سطح فلزات، باعث تغییر بافت سطح و تغییر ساختار کریستالی فلز در نزدیکی سطح می‌شود. تشکیل لایه‌ی اکسید متخلخل در الکترولیت‌هایی با خاصیت اسیدی بسیار قوی مانند اسید سولفوریک (Sulfuric acid)، اسید اکسالیک (Oxalic acid)، اسید فسفریک (Phosphoric acid) و اسید کرمیک (Chromic acid)، گزارش شده است؛ که این لایه به صورت جزئی قابلیت حل شدن دارد. در آلومینای آندی متخلخل، رشد لایه، ناشی از حل شدن موضعی اکسید می‌باشد که در نهایت منجر به تشکیل حفره‌ها در لایه‌ی اکسید می‌گردد.

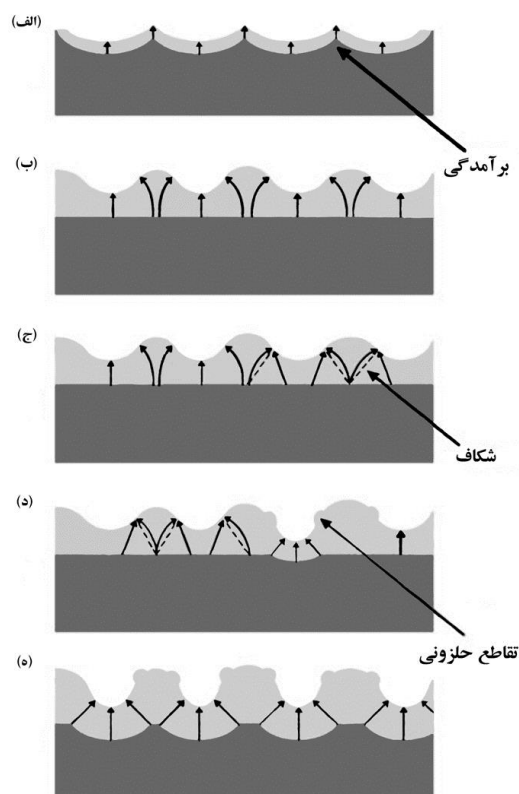
ساختار کلی آلومینای آندی متخلخل

تشکیل فیلم نازک اکسید سدی آلومینیوم، تنها مربوط به فرآیند آندایز نبوده و حتی در یک فرآیند اکسایش ساده نیز حاصل می‌شود. اما آنچه که توجه بسیاری را به خود جلب کرده است، ماهیت ویژه‌ی لایه‌ی متخلخل اکسید آلومینیوم می‌باشد که تحت شرایط خاصی تشکیل شده و کاربردهای فراوانی در فناوری نانو دارد. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، ساختار لایه‌ی آلومینای آندی متخلخل خود نظم یافته، که تحت آندایز آلومینیوم تشکیل شده است، را می‌توان به شکل آرایه‌ای از سلول‌های شش‌وجهی که به صورت تنگ‌پکیده در کنار هم قرار گرفته‌اند توصیف کرد که هر حفره در مرکز یک سلول قرار گرفته است. شکل، تصویر شماتیکی از لایه‌ی آلومینای آندی متخلخل را نشان می‌دهد.



(الف) ساختار آلومینای آندی متخلخل، (ب) سطح مقطع لایه‌ی آندایز شده

تئوری‌های مختلفی برای تشکیل نانوحفره‌ها در لایه‌ی آلومینا پیشنهاد شده است؛ اما آنچه مسلم دانسته شده، این است که رشد لایه‌ی اکسیدی، در مرز اکسید و فلز، در انتهای حفره‌ها اتفاق می‌افتد. به این ترتیب که ابتدا لایه‌ی را که به طور طبیعی روی سطح بوجود آمده و از قبل وجود داشته را به لایه‌ی سدی و سپس آن را به لایه‌ی اکسید متخلخل تبدیل می‌کند. در حین فرآیند شکل‌گیری اکسید متخلخل، یک لایه‌ی سدی نازک و فشرده، در سطح مشترک الکترولیت و ته حفره، به طور پیوسته توسط افزایش محلی میدان الکتریکی، حل شده و یک لایه‌ی سدی جدید در سطح مشترک اکسید و فلز شکل می‌گیرد. در حالت پایای رشد لایه، یک تعادل دینامیکی بین سرعت رشد لایه و سرعت حل شدن به کمک میدان، به وجود می‌آید. همه‌ی پارامترهای اصلی لایه‌ی اکسید متخلخل آندی، به طور مستقیم، به شکل‌گیری لایه در حالت پایا بستگی دارند. در حین رشد لایه‌ی اکسید در حالت پایا، چگالی جریان آندایز، تحت پتانسیل ثابت (و یا پتانسیل آندایز تحت چگالی جریان ثابت)، تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند. قسمت استوانه‌ای شکل که در مقطع حفره‌ها ظاهر می‌شود، نتیجه‌ی رشد در حالت پایا می‌باشد. نانو ساختارهای منظم، اغلب با پارامترهایی مانند قطر حفره (Pore diameter)، ضخامت دیواره (Wall thickness)، ضخامت لایه‌ی سدی (Barrier layer thickness)، فاصله‌ی بین حفره‌ی (Interpore distance) و ... توصیف می‌شوند. قطر یکنواخت حفره‌ها، که به سادگی با تغییر شرایط آندایز قابل کنترل می‌باشد، از چند نانومتر تا چند صد نانومتر قابل دسترسی است. عمق حفره‌های موازی بسیار باریک، می‌تواند به ۱۰۰ میکرومتر هم برسد؛ این ویژگی، آلومینای آندی متخلخل را به یکی از پرطرفدارترین نانو ساختارها با کشیدگی (Aspect ratio) بسیار زیاد و چگالی حفره‌ی (Pore density) بالا، تبدیل کرده است. مکانیزم رشد لایه‌ی اکسید متخلخل در حضور میدان: ساختار آلومینای متخلخل، از لایه‌ی سدی که در ابتدای آندایز روی سطح آلومینیوم تشکیل می‌شود، شروع شده و گسترش پیدا می‌کند. رشد لایه‌ی سدی ناشی از هدایت یونی میدان قوی، رخ می‌دهد. این امر در حضور میدانی با قدرت ثابت اتفاق می‌افتد؛ بزرگی میدان الکتریکی به صورت نسبت افت پتانسیل (V) در طول لایه‌ی سدی به ضخامت لایه‌ی سدی (d) تعریف می‌شود. لایه‌ی اکسید سدی، به صورت یکنواخت، با توزیع یکنواخت جریان، کنترل شده با میدان ثابت، مانند شکل، روی همه‌ی جای سطح گسترش می‌یابد. رشد یکنواخت، نوعی هموارسازی سطح ناصاف اولیه‌ی آلومینیوم را نتیجه می‌دهد.



تصویر شماتیک توزیع جریان در شروع و گسترش رشد حفره‌ها در آلومینای آندی

اما اثر تغییرات موضعی در قدرت میدان، روی سطح به صورت نقص‌ها، ناخالصی‌ها یا ویژگی‌هایی از قبیل ریزمرزدانه‌ها (Subgrain boundaries)، برآمدگی‌ها (Ridge) و گلوگاه‌ها (Trough) می‌تواند ظاهر شود. این توزیع غیر یکنواخت جریان، منجر به افزایش انحلال میدانی لایه‌ی اکسید و ضخیم شدن موضعی لایه‌ی متخلخل می‌گردد.

جریان بیشتر، در بالای برآمدگی‌های فلز با یک گرمایش موضعی ژول همراه است؛ که نتیجه‌ی آن، لایه‌ی اکسید سدی ضخیم‌تر می‌باشد. به طور هم‌زمان، انحلال میدانی لایه‌ی اکسید، تمایل دارد که مرز مشترک اکسید و فلز را مسطح نماید. گرمای موضعی یاد شده، در انتهای حفره‌ها، سبب افزایش انحلال میدانی اکسید شده و به این ترتیب افزایش موضعی چگالی جریان را به دنبال دارد. این روند افزایش چگالی جریان موضعی و در نتیجه انحلال اکسید در قسمت زیرین حفره‌ها، ادامه دارد.

لایه‌ی اکسیدی که روی برآمدگی‌ها (روی نقاط معیوب سطح) تشکیل شده است، مستعد ایجاد یک فشار موضعی بالاست. در نتیجه‌ی این امر ترک‌های پی در پی در لایه‌ی اکسید به وجود می‌آید اما در چگالی جریان موضعی بالا، این ترک‌ها به طور ناگهانی بهبود پیدا می‌کنند.

بنابراین با مصرف آلومینیوم به عنوان زیر لایه و افزایش دیواره‌های لایه‌ی اکسیدی تشکیل شده در بالای نواحی معیوب، رخدادهای ترک - التیام، بسیار دیده می‌شود؛ این امر باعث ریزش بخشی از دیواره، جهت افزایش انحنا کروی شکل حفره‌ها در سطح مشترک فلز و اکسید می‌گردد.

رشد ترجیحی اکسید، بالای نواحی معیوب و ضخیم شدن لایه‌ی سدی به طور پیوسته، تا زمانی که جریان در ناحیه‌ی نازک‌تر فیلم، در انتهای حفره‌ی بعدی متمرکز شود، ادامه می‌یابد. از طرف دیگر، افزایش انحنا حفره، چگالی جریان مؤثر در لایه‌ی سدی را کاهش می‌دهد. در نتیجه، به منظور حفظ یک میدان یکنواخت، رشد دیگر حفره‌ها، از حفره‌های اولیه شروع می‌شود. وقتی انحنا لایه‌ی اکسید در سطح مشترک فلز و اکسید به اندازه‌ی کافی افزایش می‌یابد و تقاطع مناطق نیم کروی رخ می‌دهد، شرایط حالت پایدار رشد حفره فرا می‌رسد. برای رشد لایه‌ی آلومینای متخلخل در حالت پایا، یک تعادل دینامیکی بین رشد اکسید در مرز مشترک اکسید و فلز، و انحلال اکسید در مرز مشترک اکسید و الکترولیت به وجود می‌آید.

نفوذ آنیون‌ها

نفوذ آنیون‌ها در ساختار لایه‌ی اکسید آندی، به شدت وابسته به نوع لایه‌ی اکسید تشکیل شده، است. آنیون‌های نفوذی در لایه‌ی اکسید متخلخل بسیار بیشتر از آنیون‌های نفوذی در لایه‌ی اکسید سدی می‌باشد. مقدار آنیون‌های نفوذی برای الکترولیت‌های رایج آندایز، در جدول آورده شده است.

درصد مشارکت آنیونها در لایه‌ی اکسید متخلخل

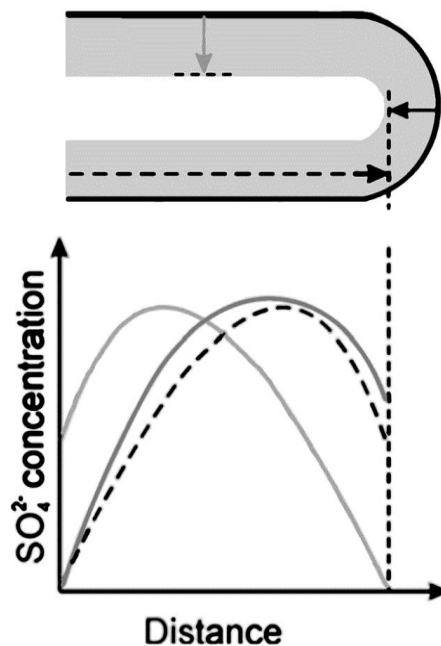
Electrolyte	H ₂ CrO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ SO ₄
Anion content (%)	0.1-0.3	6-8	2-3	10-13

در حین تشکیل لایه‌ی اکسید سدی در حالت پایا، رشد اکسید به طور هم‌زمان هم در مرز اکسید و فلز و هم در مرز اکسید و الکترولیت رخ می‌دهد؛ که ناشی از مهاجرت یون‌های Al^{3+} و OH^- / O^{2-} در جهت‌های مخالف یکدیگر، میباشد. به هر حال بخشی از یون‌ها Al^{3+} مستقیماً به درون محلول الکترولیت رانده می‌شوند و در شکل‌گیری لایه‌ی اکسید نقشی ندارند. فیلم اکسید سدی که روی آلومینیوم تشکیل می‌شود، آمورف می‌باشد.

برای رشد لایه‌ی آلومینای متخلخل، نفوذ آنیون‌ها به درون لایه‌ی اکسید، در ته حفره‌ها اتفاق می‌افتد؛ که نتیجه‌ی مستقیم مهاجرت گونه‌های الکترولیت می‌باشد. گونه‌های الکترولیت می‌توانند بار مثبت یا منفی داشته باشند و یا خنثی باشند، در نتیجه می‌توانند روی سطح اکسید غیرقابل حرکت باشند و یا با نرخ مشخصی، به درون و یا بیرون آن مهاجرت کنند؛ این موضوع برای

الکترولیت‌های مختلف، متفاوت است. به عنوان مثال، آنیون‌های فسفات، سولفات و اکسلات به داخل لایه‌ی اکسید مهاجرت می‌کنند در حالی که آنیون‌های کرومات مهاجرت خارجی انجام می‌دهد. در حین تشکیل آلومینای متخلخل، رشد لایه‌ی اکسید، تنها در مرز اکسید و فلز رخ می‌دهد و آنیون‌ها به دلیل حضور میدان الکتریکی به داخل لایه‌ی سدی مهاجرت می‌کنند. میدان الکتریکی در لایه‌ی سدی، به دلیل شکل کروی ته حفره‌ها، یکنواخت نیست. میدان الکتریکی در ته حفره‌ها که در مرز اکسید و الکترولیت قرار دارد، بسیار بیشتر از میدان الکتریکی در ته سلول است که در مرز اکسید و فلز واقع شده است. به همین دلیل، ادامه‌ی نفوذ آنیون‌های الکترولیت، بسیار آسان می‌باشد.

هرچه دیواره‌های اکسید، به مدت طولانی‌تری در معرض نفوذ فعال اسید قرار بگیرند، میزان آنیون‌های نفوذی به درون لایه‌ی آلومینای متخلخل نیز بیشتر می‌شود. توزیع سهموی گونه‌های نفوذی، به طور شماتیک در شکل نشان داده شده است.



نمودار شماتیک توزیع غلظت SO_4^{2-} در آلومینای متخلخل تشکیل شده در اسید سولفوریک

چنانچه در شکل نمودار مشکی پیوسته نشان می‌دهد، میزان قابل توجهی از آنیون‌های نفوذی را می‌توان در ته حفره‌ها یافت. به طوری که در طول لایه‌ی سدی، یک بیشینه‌ی موضعی به دست می‌آید و سپس یک کاهش تدریجی دیده می‌شود. آنالیز آنیون‌های نفوذی به درون لایه‌ی سدی، حاکی از این است که مقدار ناچیزی در مرز دیواره‌ی سلول (نمودار مشکی خط چین و نمودار طوسی) دیده می‌شود ولی غلظت SO_4^{2-} به آرامی افزایش یافته و به بیشینه می‌رسد و پس از آن، به آرامی، در مرز دیواره‌ی سلول کاهش پیدا می‌کند.

لایه‌ی آلومینای آندی متخلخل شامل آرایه‌ی منظمی از نانوحفره‌هاست که موازی هم در سلول‌های شش وجهی و در یک آرایش فشرده، کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. در حالت پایای رشد لایه، یک تعادل دینامیکی بین سرعت رشد لایه و سرعت حل شدن به کمک میدان، به وجود می‌آید. پارامترهای هندسی مهم در این ساختار قطر حفره، فاصله‌ی بین حفره‌ای، ضخامت لایه‌ی سدی و ... می‌باشد که در مقاله‌های آینده به توضیح این کمیت‌ها و عوامل مؤثر بر آنها پرداخته می‌شود. تشکیل لایه‌ی آلومینای متخلخل، از حالت لایه‌ی سدی تشکیل یافته روی سطح آلومینیوم در ابتدای آندایز، شروع شده و گسترش پیدا می‌کند. لایه‌ی اکسید سدی، به صورت یکنواخت، با توزیع یکنواخت جریان، کنترل شده با میدان ثابت، روی همه‌جای سطح گسترش می‌یابد. اما توزیع غیر یکنواخت جریان در نواحی برآمده‌ی سطح زیر لایه‌ی آلومینیومی، منجر به افزایش انحلال میدانی لایه‌ی اکسید و ضخیم شدن موضعی لایه‌ی متخلخل می‌گردد و به این ترتیب فرآیند شکل‌گیری حفره‌ها شروع می‌شود.

در حین تشکیل لایه‌ی اکسید سدی در حالت پایا، ناشی از مهاجرت یون‌های Al^{3+} و O^{2-}/OH^{-} در جهت‌های مخالف یکدیگر، می‌باشد و بخشی از یون‌های Al^{3+} که مستقیماً به درون محلول الکترولیت رانده می‌شوند، در شکل‌گیری لایه‌ی اکسید نقشی ندارند.

ساختار کلی آلومینای آندی متخلخل و هم‌چنین مکانیزم رشد این لایه در حضور میدان الکتریکی و نفوذ گونه‌های الکترولیت به درون لایه‌ی اکسید، شرح داده شد. اکنون به توضیح مکانیزم رشد لایه‌ی اکسید متخلخل در حالت پایا و ساختار دیواره‌ی سلول‌های شش‌وجهی و هم‌چنین بررسی عوامل مؤثر بر پارامترهای هندسی ساختار آلومینای متخلخل نظیر قطر حفره‌ها، فاصله‌ی بین حفره‌ای، ضخامت دیواره و ضخامت لایه‌ی سدی پرداخته می‌شود.

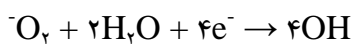
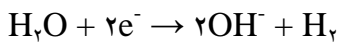
تحولاتی را که در اثر اعمال میدان الکتریکی، در ساختار آلومینای متخلخل و در مکانیزم رشد این لایه ایجاد می‌شود، توضیح داده شد. همان‌طور که گفته شد، رشد لایه‌ی آلومینای آندی در حالت پایا از تعامل دو فرآیند رقابتی، که به‌طور هم‌زمان اتفاق می‌افتند، نتیجه می‌شود. یکی از این فرآیندها، حل شدن لایه‌ی اکسید در انتهای حفره‌ها در مرز مشترک لایه‌ی اکسید و الکترولیت است و دیگری تشکیل اکسید در مرز مشترک لایه‌ی اکسید و فلز می‌باشد.

در ادامه به توضیح فرآیند رشد در حالت پایا و واکنش‌هایی که طی این فرآیند انجام می‌گیرد، پرداخته می‌شود.

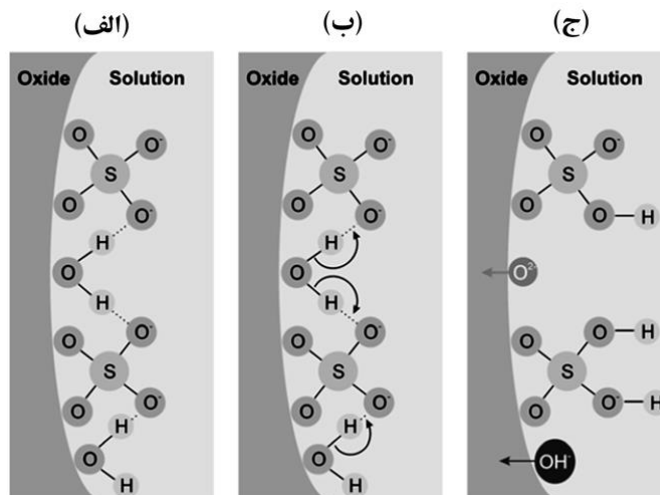
رشد حالت پایای لایه‌ی اکسید متخلخل در فرآیند آندایز خود نظم یافته

یون‌های OH^{-} در محلول الکترولیت، در تجزیه‌ی ساده‌ی آب یا به وسیله‌ی کاهش کاتدی آب و اکسیژن حل شده، طی

واکنش‌های زیر تولید می‌شوند:



از طرف دیگر یون‌های O^{2-} در مرز بین اکسید و الکترولیت در اثر از بین رفتن جای خالی اکسیژن که منجر به جذب یون‌های OH^{-} می‌گردد، یا در تجزیه‌ی ساده‌ی آب و یا در واکنش آب با آنیون‌های جذب شده‌ی الکترولیت، تشکیل می‌شود. فرآیند تولید یون‌های O^{2-} و OH^{-} ، که در سطح مشترک اکسید و الکترولیت رخ می‌دهد، در شکل ۱ نشان داده شده است.

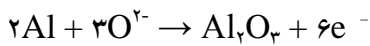


نمایش شماتیک تشکیل یون‌های O^{2-} و OH^{-} در مرز اکسید و الکترولیت، به وسیله‌ی واکنش آب با آنیون‌های جذب

شده‌ی SO_4^{2-} از منبع

قطبش آندی آلومینیوم در الکترولیت اسیدی، طبق واکنش‌های زیر، منجر به رشد لایه‌ی اکسیدی آمورف می‌گردد:



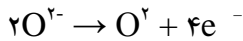
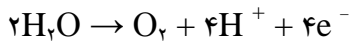


واکنش زیر، نقش اصلی را در جریان آندی بر عهده دارد:



حرکت اکسیژن در نزدیکی مرز اکسید و فلز، برای آندایز آلومینیوم در الکترولیت‌های مختلف گزارش شده است [۳-۵].

این واکنش‌ها به صورت زیر هستند:



تشکیل حباب‌های اکسیژن درون آلومینای آندی، طبق واکنش (۹) در مجاورت مرز لایه‌ی اکسید و فلز، به دلیل حضور

ناخالصی‌ها، می‌تواند ادامه داشته باشد. هم چنین پیشنهاد شده است که حرکت اکسیژن مستقیماً با رشد لایه‌ی آلومینای متخلخل مرتبط است.

فرآیند آندی با حضور آنیون‌های الکترولیت، که نسبت به اکسید شدن حساس می‌باشند، پیچیده‌تر می‌شود:



چنانچه قبلاً نیز اشاره شد، شکل‌گیری حفره‌ها، به انحلال گرمایی ناشی از حضور میدان لایه‌ی اکسید در انتهای حفره‌ها

نسبت داده می‌شود. از طرف دیگر، برای الکترولیت‌های اسیدی رایج شامل اسید سولفوریک، اسید فسفریک و اسید اکسالیکیک،

رشد لایه‌ی اکسید اساساً در مرز مشترک اکسید و فلز انجام می‌گیرد. رشد آلومینای متخلخل به دلیل مهاجرت یون‌های حامل

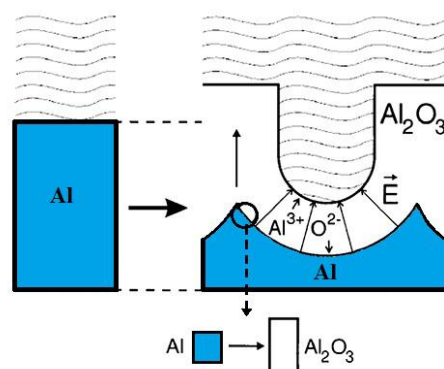
اکسیژن (O^{2-}) و (OH^-) از محلول الکترولیت به درون لایه‌ی اکسید، در ته حفره‌ها اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر،

یون‌های Al^{3+} که در لایه‌ی اکسید در حال پیشروی هستند، در سطح مشترک لایه‌ی اکسید و الکترولیت، به درون محلول

الکترولیت رانده می‌شوند. در واقع مهاجرت یون‌های فلزی به درون محلول الکترولیت، شرط لازم برای رشد لایه‌ی اکسید متخلخل

می‌باشد؛ زیرا زمانی که این یون‌ها به سطح مشترک لایه‌ی اکسید و الکترولیت می‌رسند، موجب رشد لایه‌ی سدی می‌شوند و به این

ترتیب در شکل‌گیری لایه‌ی اکسید ایفای نقش می‌نمایند.



اما تنها بخشی از شار یون‌های Al^{3+} در مرز مشترک اکسید/فلز و اکسید/الکترولیت در تشکیل لایه‌ی اکسید مشارکت دارد.

به علاوه، یون‌های الکترولیت نیز به درون لایه‌ی سدی مهاجرت می‌کنند و می‌توانند در ترکیبات اکسید فلز شرکت نمایند.

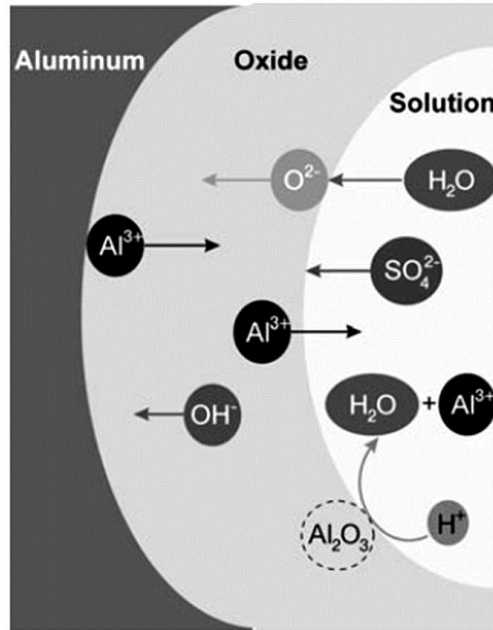
برای رشد حالت پایای اکسید متخلخل، افزایش محلی میدان در مرز مشترک اکسید و فلز، روی انحلال لایه‌ی اکسید در ته حفره‌ها

اثر می‌گذارد. افزایش انحلال میدانی لایه‌ی اکسید، باعث افزایش نرخ رشد اکسید در سطح مشترک اکسید و فلز می‌شود؛ علت این

امر، تعادل دینامیکی بین نرخ انحلال میدانی اکسید و نرخ تشکیل اکسید می‌باشد. انحلال میدانی اکسید، از قطبش پیوندهای Al-O

آغاز می‌گردد؛ و به دنبال آن یون‌های Al^{3+} از ساختار اکسید جدا می‌شوند. جدا شدن یون‌های Al^{3+} در حضور میدان، بسیار آسان‌تر اتفاق می‌افتد.

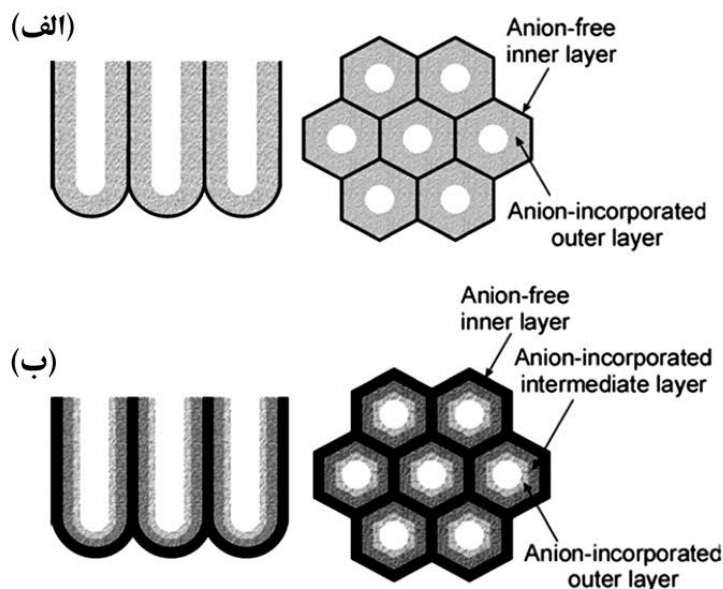
یک فرآیند اصلی برای رشد آلومینای متخلخل، به طور شماتیک در شکل نشان داده شده است.



نمایش حرکت یون‌ها و حل شدن لایه‌ی اکسید در الکترولیت اسید سولفوریک

ساختار دیواره‌ی سلول

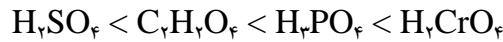
خصوصیات لایه‌ی آلومینای متخلخل تشکیل شده تحت فرآیند آندایز، وابسته به نفوذ گونه‌های الکترولیت به درون دیواره‌های اکسید می‌باشد. به علاوه، خواص مکانیکی لایه‌ی آلومینای آندی، شامل قابلیت انعطاف، سختی و مقاومت در برابر سایش، به شدت تحت تأثیر نفوذ آنیون‌ها قرار دارد. مقدار گونه‌های نفوذی و توزیع آن‌ها، به شرایط آندایز مثل پتانسیل آندایز و دما بستگی دارد.



نمایش سطح مقطع و سطح بالایی ساختار (الف) دوتایی و (ب) سه تایی دیواره‌ی سلول آلومینای متخلخل، به ترتیب در

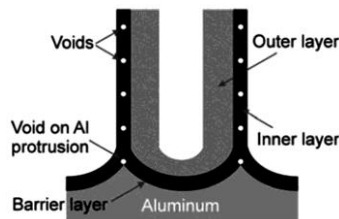
اسیدسولفوریک و اسید فسفریک

ساختار دوتایی دیواره‌ی سلول در شکل نشان داده شده است. تامسون و همکارانش (Thompson et al.) پیشنهاد کردند که این ساختار از دو ناحیه تشکیل شده است، لایه‌ی داخلی شامل آلومینای تقریباً خالص و لایه‌ی خارجی دارای آنیون‌های نفوذی الکترولیت می‌باشد. ضخامت لایه‌ی داخلی، بسته به نوع اسید انتخابی، به صورت زیر افزایش می‌یابد:



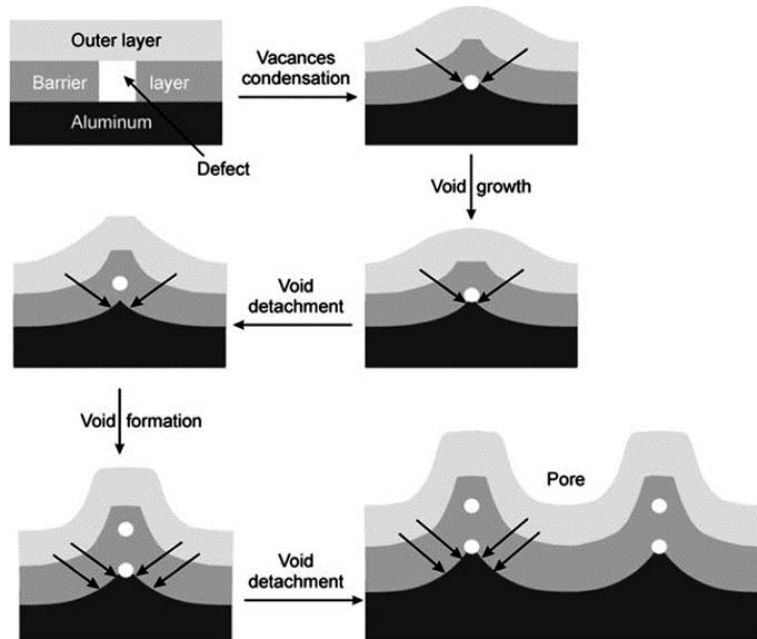
یک گذار از حالت جامد به حالت ژله مانند در حرکت در عرض دیواره‌ی سلول به سمت داخل حفره وجود دارد. نسبت ضخامت لایه‌ی داخلی به لایه‌ی خارجی، بستگی به الکترولیت دارد و به ترتیب برای الکترولیت‌های اسید سولفوریک، اسید اکسالیک و اسید فسفریک برابر است با ۰٫۵، ۰٫۱ و ۰٫۰۵.

اخیراً ساختار سه‌تایی دیواره‌ی سلول، چنانچه در شکل قبل دیده می‌شود، گزارش شده است. لایه‌های خارجی و میانی، توسط گونه‌های الکترولیت، عمدتاً با پروتون و آنیون، ناخالص می‌شوند. لایه‌ی خارجی به وسیله‌ی آنیون‌ها و پروتون‌ها غنی می‌شود؛ در حالی که لایه‌ی میانی به طور عمده شامل آنیون‌هاست. لایه‌ی داخلی نیز از آلومینای خالص تشکیل شده است. مقدار آب درون لایه‌ی آلومینای متخلخل، از ۱ تا ۱۵ درصد تغییر می‌کند. به طور کلی میزان آب درون آلومینای متخلخل، به شرایط آندایز و تکنیک‌های اندازه‌گیری و جابه‌جا کردن نمونه بستگی دارد. لایه‌های اکسیدی متخلخل که در الکترولیت اسید سولفوریک شکل می‌گیرند، اساساً خشک هستند.



جاهای خالی در ساختار آلومینای آندی متخلخل

اونو و همکارانش (Ono et al.) گزارش کردند که در ساختار آلومینای متخلخل، فضاهایی خالی (Void)، مطابق شکل‌ها، روی نوک برآمدگی‌های آلومینیوم، در سطح مشترک فلز و اکسید، در لایه‌ی داخلی دیواره‌های سلول مشاهده می‌شود. پیشنهاد شده است که این فضاهای خالی، که به دلیل حرکت اکسیژن به وجود آمده‌اند، برای تحمل فشار در لایه ایجاد می‌شوند. فضاهای خالی تشکیل شده در لایه‌ی اکسید متخلخل، با افزایش پتانسیل آندایز افزایش می‌یابد.



مراحل تشکیل جاهای خالی در ساختار آلومینای آندی متخلخل

پارامترهای هندسی مشخصه‌ی نانوحفره‌های آلومینای آندی

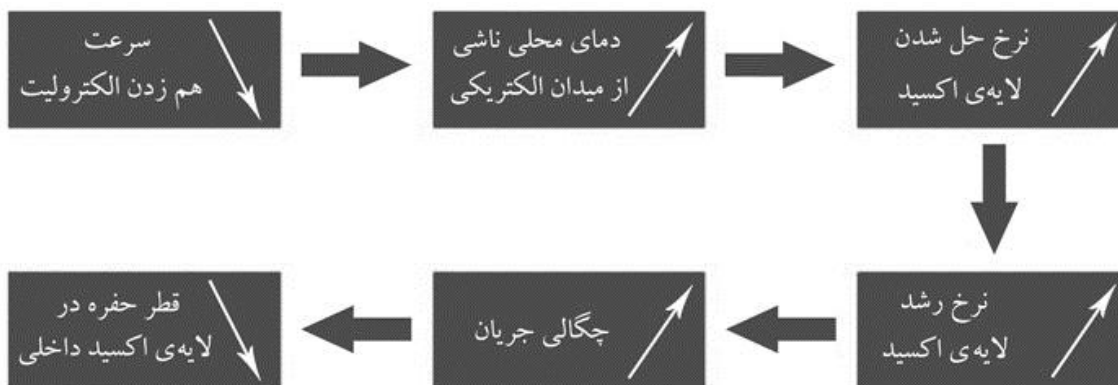
نانوساختارهای منظم، اغلب با پارامترهایی مانند قطر حفره (Pore diameter)، فاصله‌ی بین حفره‌ای (Interpore distance)، ضخامت دیواره (Wall thickness)، ضخامت لایه‌ی سدی (Barrier layer thickness)، تخلخل (Porosity)، چگالی حفره (Pore density) و ضخامت لایه‌ی اکسید توصیف می‌شوند. در اینجا سه مورد اول توضیح داده می‌شود و سایر موارد در مقاله‌ی نانوحفره‌های اکسید آلومینیوم ۳ مورد بررسی قرار می‌گیرد.

قطر حفره

عموماً برای ساختار آلومینای آندی متخلخل، قطر حفره با پتانسیل آندایز رابطه‌ی خطی دارد و ثابت تناسب این رابطه، λ_p ، برای آندایز نرم، برابر با 0.9 نانومتر بر ولت و برای آندایز سخت، 0.4 نانومتر بر ولت می‌باشد (آندایز نرم و سخت در مقاله‌ی فرآیند آندایز ۲، معرفی شده‌اند).

$$D_p = \lambda_p \cdot U$$

D_p معرف قطر حفره (nm) و U معرف پتانسیل آندایز (V) می‌باشد. وابستگی قطر حفره به پتانسیل آندایز، نسبت به تغییر الکترولیت حساس نیست. در توصیف ساختار آلومینای آندی متخلخل، عموماً محققان اصطلاح لایه‌ی خارجی (Outer layer) را برای نواحی نزدیک سطح لایه‌ی اکسید، و اصطلاح لایه‌ی داخلی (Inner layer) را برای نواحی نزدیک به انتهای حفره‌ها، به کار می‌برند. در حالت پایدار، با گذشت زمان، تغییر محسوسی در قطر حفره‌های لایه‌ی اکسید خارجی مشاهده نمی‌شود؛ قطر زیادتر حفره‌ها در نزدیکی سطح لایه‌ی اکسید، نتیجه رشد اولیه و بی‌قاعده‌ی لایه‌ی آلومینای متخلخل در مراحل اولیه‌ی رشد است. بدیهی است که دمای الکترولیت و شرایط هیدرودینامیکی درون سلول الکتروشیمیایی بر روی قطر حفره‌ها تأثیرگذار می‌باشد. در آندایز در دماهای بالاتر (نزدیک دمای اتاق)، افزایش قابل توجهی در سرعت انحلال شیمیایی لایه‌ی اکسید خارجی، خصوصاً در الکترولیت‌های با خاصیت اسیدی قوی، انتظار می‌رود. از طرف دیگر، کاهش سرعت هم زدن الکترولیت حین آندایز تحت پتانسیل ثابت، باعث افزایش دمای محلی در لایه‌ی اکسید داخلی شده و بنابراین چگالی جریان را افزایش می‌دهد؛ در نتیجه‌ی این امر، انحلال شیمیایی لایه‌ی اکسید داخلی و هم چنین شکل‌گیری الکتروشیمیایی لایه‌ی اکسید آندی، با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد و در نهایت قطر حفره‌های تشکیل شده کوچک‌تر خواهد بود. در شکل ۷ تأثیر هم زدن الکترولیت روی قطر حفره‌ها، شرح داده شده است.



تأثیر هم زدن الکترولیت روی قطر حفره‌های آلومینای آندی.

از دیگر مواردیکه بر روی مقدار قطر حفره‌ها اثر دارد میتوان به غلظت الکترولیت، pH الکترولیت و زمان آندایز اشاره کرد. فاصله‌ی بین حفره‌ها: عموماً پذیرفته شده است که فاصله‌ی بین حفره‌ای در ساختار آلومینای آندی متخلخل، با پتانسیل رشد لایه‌ی اکسیدی رابطه‌ی خطی دارد و ثابت تناسب این رابطه، λ_c ، برای آندایز نرم، تقریباً برابر 2.5 نانومتر بر ولت و برای آندایز سخت، در محدوده‌ی $2-1.5$ نانومتر بر ولت می‌باشد (فرآیندهای آندایز نرم و سخت در مقاله‌ی فرآیند آندایز ۲، معرفی شده‌اند).

$$D_c = \lambda_c \cdot U$$

تحقیق شده است که فاصله‌ی بین حفره‌ای می‌تواند به صورت جزئی، در پتانسیل ثابت، وابسته به دمای آندایز و یا مستقل از آن باشد. اگر آندایز در حضور اسید اکسالیکنک، به عنوان الکترولیت، انجام شود، فاصله‌ی بین حفره‌ای وابسته به دما نخواهد بود. برخلاف این، اگر الکترولیت آندایز، اسید سولفوریک باشد، فاصله‌ی بین حفره‌ای وابستگی به دما خواهد داشت. در تحقیقات انجام شده توسط اوسالیوان و وود، نشان داده شده است که افزایش غلظت الکترولیت، فاصله‌ی بین حفره‌ای را کاهش می‌دهد. آن‌ها آندایز را در الکترولیت اسید سولفوریک و در چگالی جریان ثابت انجام دادند و مشاهده کردند که افزایش دمای آندایز هم به میزان افزایش غلظت الکترولیت روی کاهش فاصله‌ی بین حفره‌ای تأثیر می‌گذارد.

ضخامت دیواره

طبق تحقیقات اوسالیوان و وود، قطر حفره برای آندایز تحت پتانسیل ثابت، از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود

$$D_p = D_c - 2W$$

که در آن D_p قطر حفره، D_c فاصله‌ی بین حفره‌ای و W ضخامت دیواره است. به این ترتیب ضخامت دیواره را می‌توان از رابطه‌ی فوق، به شکل زیر محاسبه کرد:

$$W = (D_c - D_p) / 2$$

آنها هم چنین نشان دادند که برای آندایز در اسید فسفریک، ضخامت دیواره با ضخامت لایه‌ی سدی رابطه‌ی خطی دارد:

$$W = 0,71B$$

آن‌ها گزارش کردند که تناسب بین ضخامت دیواره و ضخامت لایه‌ی سدی در آندایز در الکترولیت اسید اکسالیکنک، در محدوده‌ی ولتاژ ۵ تا ۴۰ ولت، کمی تغییر می‌کند. برای ولتاژهای بین ۵ تا ۲۰ ولت، این ثابت تناسب برابر ۰,۶۶ می‌باشد که با بالا رفتن ولتاژ تا رسیدن به ۴۰ ولت، این مقدار نیز به آرامی افزایش پیدا می‌کند و نهایتاً به مقدار ۰,۸۹ می‌رسد. یون‌های OH^- و O^{2-} مهم‌ترین عوامل شکل‌گیری لایه‌ی اکسید متخلخل شناخته شده‌اند که هر کدام از طریق واکنش‌های مربوط به خود، وارد فرآیند آندایز می‌شوند. این یون‌هایی که به دیواره‌ی سلول‌ها نفوذ می‌کنند، خصوصیات لایه‌ی آلومینای متخلخل را تعریف می‌نمایند. ساختارهای دوتایی و سه‌تایی برای دیواره‌ی سلول‌ها پیشنهاد شده است که در هر دو مورد، لایه‌ی داخلی دیواره متشکل از آلومینای خالص می‌باشد.

در ساختار آلومینای متخلخل، فضاهایی خالی روی نوک برآمدگی‌های زیر لایه‌ی آلومینیوم، در سطح مشترک فلز و اکسید، در لایه‌ی داخلی دیواره‌های سلول مشاهده می‌شود که برای تحمل فشار در لایه ایجاد می‌شوند. با توجه به آنچه گفته شد، پارامترهای هندسی از قبیل قطر حفره‌ها، فاصله‌ی بین حفره‌ای و ضخامت دیواره‌ی سلول‌ها، تحت تأثیر عواملی مانند ولتاژ آندایز، دمای الکترولیت، غلظت الکترولیت و عوامل دیگر، قابل کنترل می‌باشند.

هدف از ارائه مقالات «نانوحفره‌های اکسید آلومینیوم»، آشنایی با ساختار این آلومینای متخلخل و نحوه شکل‌گیری آن و همچنین آشنایی با عوامل کنترل پارامترهای هندسی حفره‌ها می‌باشد. تاکنون در مورد ساختار و عملکرد لایه اکسید در حضور میدان، واکنش‌هایی که در طی فرآیند آندایز رخ می‌دهند و نیز ساختار دیواره سلول‌های شش وجهی در این آرایه، بحث شده است. همچنین مکانیزم رشد لایه اکسید متخلخل در حالت پایا و پارامترهای قطر حفره، فاصله بین حفره‌ای و ضخامت دیواره‌ها، مورد بررسی قرار گرفت. در این مقاله به توضیح سایر پارامترهای هندسی مانند ضخامت لایه سدی، تخلخل، چگالی حفره و... و همچنین تأثیر شرایط آندایز روی تغییر هر کدام از این مشخصات، پرداخته می‌شود.

تأثیر شرایط آندایز مانند پتانسیل اعمالی، دما و غلظت الکترولیت و روی خصوصیات هندسی ساختار آلومینای متخلخل بررسی شد. به عبارت دیگر، با تغییر شرایط آندایز می توان پارامترهای هندسی آلومینای متخلخل را کنترل کرد و به این ترتیب به ساختار مورد نظر دست یافت. در ادامه، سایر خصوصیات نانوحفره های آلومینا، مورد بررسی قرار می گیرد.

پارامترهای هندسی مشخصه ی نانوحفره های آلومینای آندی

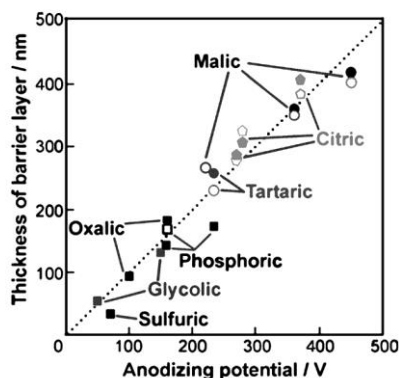
در این قسمت، عوامل کنترل کننده ی پارامترهایی مانند ضخامت لایه ی سدی (Barrier layer thickness)، تخلخل (Porosity)، چگالی حفره (Pore density) و ضخامت لایه ی اکسیدی معرفی می شود.

ضخامت لایه ی سدی

در حین آندایز آلومینیوم، یک لایه ی دی الکتریک بسیار نازک، چگال و فشرده در انتهای حفره ها شکل می گیرد که لایه ی سدی نام دارد. این لایه، ماهیتی مانند لایه ی اکسیدی که به طور طبیعی در اتمسفر تشکیل می شود، دارد و تنها هنگامی اجازه ی عبور جریان را می دهد که در ساختارش نقص هایی وجود داشته باشد. حضور این لایه ی سدی فشرده در انتهای حفره ها، انباشت الکتروشیمیایی فلزات به درون حفره ها را تقریباً غیر ممکن می سازد. با در نظر گرفتن این محدودیت، ضخامت لایه ی سدی از اهمیت ویژه ای برخوردار می شود؛ و به نوعی عامل تعیین کننده ای برای کاربردهای بعدی نانوحفره های ساخته به وسیله ی آندایز خواهد بود.

ضخامت لایه ی سدی به طور مستقیم به پتانسیل آندایز وابسته است. در برخی گزارشات، به تغییرات ضخامت لایه ی سدی با تغییر غلظت الکترولیت نیز اشاره شده است. در بررسی داده های آزمایشگاهی، محققان به این نتیجه رسیده اند که تغییرات ضخامت لایه ی سدی با ولتاژ آندایز، وابسته به این است که آندایز در رژیم پتانسیل ثابت یا در رژیم چگالی جریان ثابت انجام شده باشد. با افزایش دمای آندایز، در رژیم پتانسیل ثابت، کاهش ضخامت لایه ی سدی مشاهده شده است؛ در صورتی که در رژیم جریان ثابت، رابطه ای درست برعکس آن دیده شده است. به همین ترتیب افزایش غلظت اسید فسفریک در دمای ثابت، برای آندایز در پتانسیل ثابت، کاهش ضخامت لایه ی سدی و در آندایز در چگالی جریان ثابت، افزایش این کمیت را به همراه دارد.

تأثیر پتانسیل آندایز روی ضخامت لایه ی سدی در ساختار آلومینیوم آندی متخلخل، که در الکترولیت های مختلف تشکیل شده اند، در شکل ۱ نشان داده شده است. خط قطری نقطه چین در این نمودار، مربوط به نرخ آندایز، (BU نسبت بین ضخامت لایه ی سدی و پتانسیل آندایز)، برابر ۱ نانومتر بر ولت می باشد.



ضخامت لایه ی سدی در ساختار آلومینای آندی، در الکترولیت های مختلف

به طور کلی نرخ آندایز، برای الکترولیت های مختلف و در کل محدوده پتانسیل آندایز، بسیار نزدیک به ۱ نانومتر بر ولت به دست آمده است. این نتیجه، یک رابطه عمومی بین نرخ آندایز و پتانسیل آندایز را پیشنهاد می کند. نیلچ و همکارانش (Nielsch et al.) بهترین شرایط خود نظم یافته ی آندایز که منجر به ۱۰ درصد تخلخل نانو ساختار و چیدمان شش گوشه کامل نانوحفره ها می شود، رابطه ی زیر را برای ضخامت لایه ی سدی و فاصله ی بین حفره ای پیشنهاد کردند.

$$B \approx D_c / 2$$

که در آن، B ضخامت لایه‌ی سدی است.

تخلخل

تخلخل به عنوان نسبت سطح اشغال شده توسط حفره‌ها به کل سطح لایه اکسید متخلخل، تعریف می‌شود. برای یک شش

ضلعی منظم با h حفره در مرکز آن، فرمول تخلخل به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\alpha = S_{\text{pores}} / S = S_p / S_h$$

فرض می‌کنیم که هر حفره‌ی تنها، یک دایره‌ی کامل باشد. بنابراین برای S_h و S_p خواهیم داشت:

$$S_p = \pi (D_p / 2)^2$$

$$S_h = (\sqrt{3} / 2) D_c^2$$

با جایگذاری روابط (۳) و (۴) در رابطه‌ی (۲)، عبارت زیر برای محاسبه‌ی تخلخل نانوساختاری متشکل از آرایه‌ی سلول‌های

شش‌گوشی به دست می‌آید:

$$\alpha = (\pi / 2\sqrt{3}) (D_p / D_c)^2$$

تخلخل نانوساختارهای تولید شده به وسیله‌ی آندایز آلومینیوم، به طور اساسی به نرخ رشد لایه‌ی اکسید و نرخ انحلال

شیمیایی آن در الکترولیت اسیدی و هم چنین به شرایط آندایز از جمله نوع الکترولیت، غلظت الکترولیت، پتانسیل و دمای آندایز

بستگی دارد. مهم ترین فاکتور در تعیین میزان تخلخل نانوساختار آلومینای آندی، پتانسیل آندایز و pH الکترولیت مورد استفاده،

می‌باشد. کاهش نمایی تخلخل با افزایش پتانسیل آندایز در اسید سولفوریک و اسید اکسالیک گزارش شده است.

همان طور که انتظار می‌رود، تخلخل نانوساختارها ممکن است تحت تأثیر زمان آندایز نیز باشد. طولانی شدن مدت زمان آندایز،

اغلب منجر به افزایش تخلخل نانوساختار تشکیل شده در تترابورات و اسید فسفریک می‌گردد.

افزایش دمای آندایز، باعث کاهش میزان تخلخل در نانوساختار تشکیل شده در اسید اکسالیک می‌شود، در صورتی که در آندایز

در اسید سولفوریک اثر معکوسی مشاهده می‌گردد.

چگالی حفره

در صنعت میکروالکترونیک، نانو مواد با نظم بالا و با ساختاری شامل آرایه‌ای فشرده از نانو حفره‌ها یا نانو تیوب‌ها، بسیار مورد

توجه هستند. نانو حفره‌های آلومینای آندی متخلخل، به دلیل تقارن شش وجهی سلول‌ها، یک نانوساختار با بالاترین چگالی و

فشرده‌گی می‌باشد؛ و بنابراین تعداد حفره‌هایی که در حین آندایز شکل می‌گیرند، نمایانگر یکی از مهم ترین ویژگی‌های آلومینای

متخلخل است.

برای توزیع شش گوشی سلول‌ها در نانوساختارها، چگالی حفره‌ها به عنوان تعداد کل حفره‌هایی که مساحت ۱ سانتی متر مربع را

اشغال کرده‌اند، تعریف می‌شود. رابطه‌ای که برای محاسبه‌ی چگالی حفره‌ها پیشنهاد شده است، به صورت زیر می‌باشد:

$$n = 10^{14} / P_h = (2 \times 10^{14} / \sqrt{3}) \cdot D_c^2$$

P_h مساحت سطح یک تک سلول شش گوشی (nm^2) است و D_c در ابعاد نانومتر می‌باشد. با جایگذاری D_c از رابطه‌ی

$$D_c = \lambda_c \cdot U$$

$$n = (2 \times 10^{14} / \sqrt{3} \lambda_c^2 \times U^2) \approx 18,475 \times 10^{14} / U^2$$

چنانچه از روابط (۶) و (۷) انتظار می‌رود، افزایش پتانسیل آندایز یا فاصله‌ی بین حفره‌ای، منجر به کاهش تعداد حفره‌های

ساخته شده در ساختار آلومینای متخلخل می‌گردد.

ضخامت لایه اکسیدی

روش های مختلف و گسترده ای برای اندازه گیری ضخامت لایه ی آلومینای آندی متخلخل وجود دارد. اخیراً تکنیک های اپتیکی و میکروسکوپی مانند (SEM = Scanning Electron Microscope) و (TEM Transmission Electron Microscopy) برای ارزیابی ضخامت لایه اکسید آندی مورد استفاده قرار می گیرند. به طور کلی پذیرفته شده است که در آندایز با جریان ثابت، ضخامت اکسید مطابق رابطه ی زیر، به طور خطی با افزایش چگالی جریان، افزایش می یابد.

$$h = k \cdot i \cdot t$$

که i چگالی جریان (mA/cm^2) بوده، t زمان (s) و k مقداری ثابت و مستقل از چگالی جریان و دماست. مقدار k برای آندایز جریان ثابت در اسید سولفوریک $1,53$ مولار، حدود $3,09 \times 10^{-6}$ با $(\text{cm}^3/\text{mA} \cdot \text{min})$ تخمین زده شده است.

ضخامت لایه ی اکسیدی تشکیل شده تحت آندایز با پتانسیل ثابت نیز می تواند به شکل زیر محاسبه شود:

$$h = k \int i(t) dt$$

انتگرال روی بازه ی t_0 تا t گرفته می شود.

ضخامت لایه ی اکسید رشد یافته در رژیم پتانسیل ثابت در الکترولیت اسید اکسالیک $0,3$ مولار را می توان به آسانی، از تصاویر SEM سطح مقطع لایه و نرخ تشکیل اکسید در دماهای مختلف، طبق رابطه ی زیر تخمین زد.

$$R_h = 392,30 - 26,92 U + 0,63 U^2 \quad \text{در دمای } 5 \text{ درجه سانتیگراد}$$

$$R_h = 123,43 - 9,19 U + 0,23 U^2 \quad \text{در دمای } 15 \text{ درجه سانتیگراد}$$

$$R_h = 15,33 - 3,71 U + 0,095 U^2 \quad \text{در دمای } 30 \text{ درجه سانتیگراد}$$

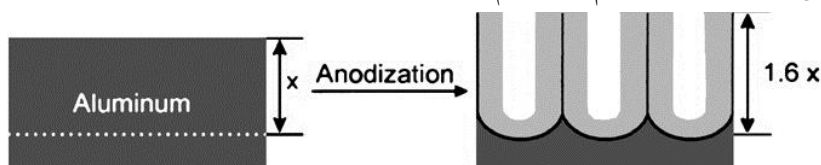
در کل، حالت پایدار رشد آلومینای آندی متخلخل، نتیجه ی تعادل بین نرخ رشد و انحلال لایه ی اکسید می باشد. مقدار کلی اکسید حل شده، مجموع انحلال شیمیایی ناشی از حضور میدان الکتریکی و سونش شیمیایی است. از این رو انحلال لایه ی اکسید باید تابعی از غلظت یون های هیدروژن در الکترولیت آندایز باشد؛ که خصوصاً با جذب H^+ تسریع می گردد. نرخ انحلال میدانی آلومینای متخلخل در دمای اتاق حدود 300 نانومتر بر دقیقه است، در صورتی که مقدار آن در غیاب میدان (انحلال شیمیایی) در حدود $0,1$ نانومتر بر دقیقه می باشد. کنترل دقیق رشد آلومینای متخلخل نیاز به دسترسی به اطلاعات دقیق مرتبط با نرخ انحلال شیمیایی اکسید در الکترولیت های اسیدی دارد که این اطلاعات اجازه ی کنترل دقیق قطر نانوحفره را نیز می دهد.

انبساط حجم: انبساط حجم آلومینای آندی متخلخل (R)، تحت عنوان نسبت پلینگ-بدورس، (PBR (Pilling-Bedworth Ratio)) هم شناخته می شود. انبساط حجم به صورت نسبت حجم اکسید آلومینیوم، که در فرآیند آندایز تولید شده است، به حجم آلومینیوم مصرف شده، تعریف می شود:

$$R = V_{\text{Alumina}} / V_{\text{Al}} = M_{\text{Alumina}} \cdot d_{\text{Alumina}} / M_{\text{Al}} \cdot d_{\text{Al}}$$

در این رابطه، M_{Alumina} وزن مولکولی اکسید آلومینیوم، M_{Al} وزن اتمی آلومینیوم، d_{Alumina} چگالی آلومینای متخلخل ($2,7 \text{ gr/cm}^3$) و d_{Al} چگالی آلومینیوم ($2,7 \text{ gr/cm}^3$) می باشند.

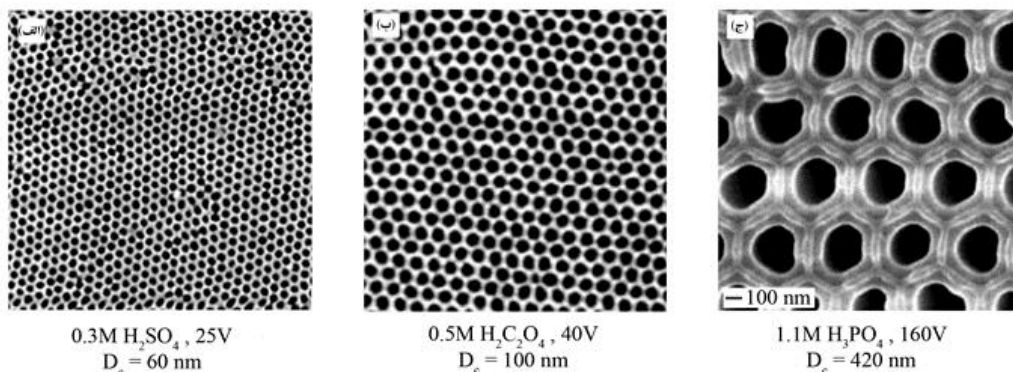
مقدار نظری PBR برای تشکیل آلومینای آندی متخلخل با بازدهی 100% جریان، $1,6$ است. مقدار تجربی انبساط حجمی، به دلیل بازدهی زیر 100% جریان، اندکی با مقدار نظری آن متفاوت می باشد و معمولاً از $0,9$ تا $1,6$ تغییر می کند. به این ترتیب، همانگونه که در شکل نیز قابل مشاهده است، حجم آلومینیوم طی فرآیند آندایز، به مقدار چشمگیری افزایش می یابد.



نمای شماتیکی از میزان انبساط حجمی اکسید آلومینیوم طی فرآیند آندایز.

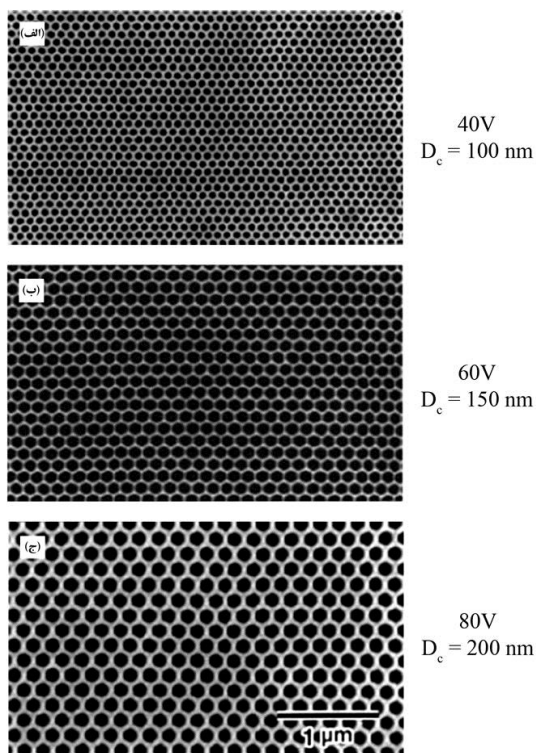
عوامل مؤثر بر پارامترهای هندسی ساختار آلومینای متخلخل

شرایط آندایز که شامل نوع الکترولیت، چگالی الکترولیت، پتانسیل آندایز، دما، هم زدن الکترولیت و زمان آندایز می باشد، تأثیر به سزایی روی انواع پارامترهای ساختاری آلومینای آندی متخلخل مانند قطر حفره، فاصله‌ی بین حفره‌ای، تخلخل و چگالی حفره دارد. آرایش حفره‌هایی که در شرایط مختلف تولید شده‌اند، با بزرگ‌نمایی یکسان، در شکل نمایش داده شده است.

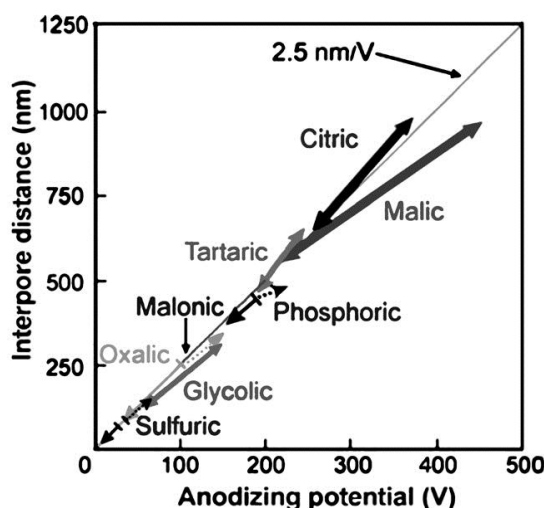


تصاویر SEM از انتهای حفره‌های آلومینای آندی با آرایش فشرده شش گوشه نانوحفره‌ها، پس از باز کردن حفره‌ها. نانو ساختارها تحت آندایز خود نظم یافته و در الکترولیت‌های مختلف در (الف) ۱۰ درجه سانتیگراد، (ب) ۵ درجه سانتیگراد و (ج) ۳ درجه سانتیگراد تولید شده‌اند

تأثیر پتانسیل: همان طور که قبلاً گفته شد، فاصله‌ی بین حفره‌ها با پتانسیل آندایز رابطه‌ی خطی دارد و بنابراین با افزایش پتانسیل، فاصله‌ی بین حفره‌ای نیز افزایش پیدا می کند. این حقیقت در شکل‌ها به وضوح دیده می شود.



تصاویر SEM از نانوحفره‌های آلومینای آندیز شده در ولتاژهای مختلف و در الکترولیت اسید اکسالیکیک ۰,۳ مولار در (الف و ب) ۵ درجه سانتیگراد و (ج) ۵ درجه سانتیگراد.



تأثیر پتانسیل آندایز بر روی فاصله‌ی بین حفره‌ای، برای آلومینای آندی متخلخل تشکیل شده در الکترولیت‌های مختلف. پیکان‌های نقطه‌چین مربوط به آندایز سخت در الکترولیت‌های اسید سولفوریک، اسید اکسالیکی و اسید فسفریک می‌باشد باید خاطر نشان کرد که تأثیر پتانسیل آندایز بر روی قطر حفره‌ها کمتر از اثر آن بر فاصله‌ی بین حفره‌ایست.

تأثیر نوع الکترولیت

هر الکترولیت مربوط به محدوده‌ی مشخصی از پتانسیل آندایز می‌باشد. آنالیز داده‌ها نشان می‌دهد که بیشترین چگالی حفره‌ها، در آندایز با الکترولیت اسید سولفوریک حاصل می‌شود.

تأثیر هم زدن الکترولیت

هم زدن الکترولیت (Stirring) در حین انجام فرآیند آندایز، امری ضروری و غیر قابل تردید است. در حقیقت بدون هم زدن الکترولیت، دما در انتهای حفره‌ها به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. در اثر خروج ضعیف گرما، شکست لایه‌ی اکسیدی و یا حل آندی، خصوصاً در جریان‌های بالا (رژیم سخت)، به راحتی اتفاق می‌افتد (فرآیند آندایز سخت در مقاله‌ی فرآیند آندایز ۲، معرفی شده است). علاوه بر این، ترکیبات الکترولیت در ته حفره‌ها با بالک الکترولیت متفاوت می‌شود. به طور کلی با افزایش سرعت هم زدن الکترولیت و کاهش غلظت اسیدی آن، رشد خود نظم یافته‌ی حفره‌ها اتفاق می‌افتد و مقادیر بالاتر پتانسیل را می‌توان اعمال کرد. هم زدن الکترولیت یکی از پارامترهای مهم در هندسه ساختار آلومینای متخلخل، یعنی قطر حفره‌ها، می‌باشد.

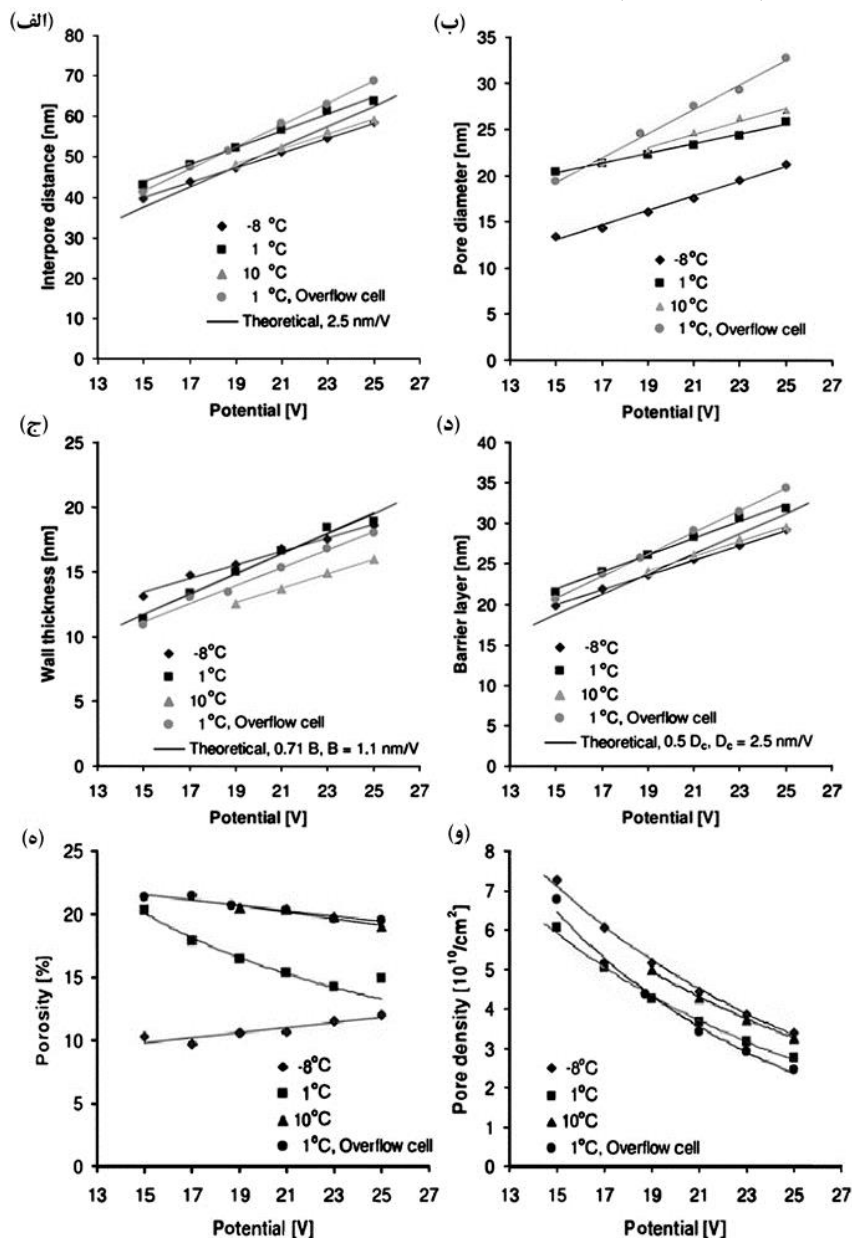
تأثیر دمای آندایز

با افزایش دمای آندایز، محدوده‌ی پتانسیل آندایز کم می‌شود. چنانچه در دمای ۱۰ درجه سانتیگراد آلومینای متخلخل، تنها در گستره‌ی ۱۷ تا ۲۵ ولت تشکیل می‌شود.

بررسی نتایج تجربی حاکی از این است که دمای آندایز تأثیر چندانی بر تغییر فاصله‌ی بین حفره‌ای و ضخامت لایه‌ی سدی ندارد؛ اما تغییرات قطر حفره و ضخامت دیواره با تغییر دمای آندایز، قابل توجه می‌باشد. به طور کلی با افزایش دمای آندایز، قطر حفره افزایش یافته و ضخامت دیواره کاهش پیدا می‌کند. کمترین سرعت حل شدن لایه‌ی اکسید در دمای ۸- درجه سانتیگراد اتفاق می‌افتد و کوچک‌ترین حفره‌ی تولید شده نیز در همین دما، گزارش شده است. به همین ترتیب، نازک‌ترین دیواره‌های سلولی در بیشترین دمای مطالعه شده، مشاهده می‌شود.

دمای آندایز بر میزان تخلخل لایه‌ی آلومینای آندی و چگالی حفره نیز مؤثر است. تخلخل لایه‌ی اکسید آلومینیوم، در کل محدوده‌ی پتانسیل و برای تمام دماهای مطالعه شده، بین ۱۰ تا ۲۰ درصد می‌باشد. در آخرین شکل این بخش تأثیر دمای آندایز بر فاصله‌ی بین حفره‌ها، قطر حفره‌ها، ضخامت دیواره، ضخامت لایه‌ی سدی، تخلخل و چگالی حفره‌های آلومینای آندی نشان داده شده.

تأثیر زمان آندایز: به طور کلی پذیرفته شده است که، با وجود این که مدت زمان آندایز روی قطر حفره‌ها اثر می‌گذارد، اندازه‌ی سلول را تغییری نمی‌دهد. با بالا رفتن مدت زمان آندایز، قطر حفره‌ها افزایش پیدا می‌کند؛ این پدیده، تنها ناشی از حل شیمیایی لایه‌ی اکسید نمی‌باشد، بلکه به هم آمیختن (Coalescence) و شکل‌گیری دیواره‌ی محکم حفره نیز در وقوع این امر تأثیر گذار می‌باشد. مدت آندایز هم‌چنین بر نظم چیدمان حفره‌ها نیز تأثیر می‌گذارد؛ با افزایش زمان آندایز در الکترولیت‌های مختلف، آرایه‌ی نانو حفره‌ها منظم‌تر می‌شود. علاوه بر این، با گذشت زمان، تعداد ترک‌ها و نقص‌های خطی (Dislocation) نیز در ساختار آلومینای متخلخل کاهش می‌یابد. عوامل اصلی مؤثر در مقدار ضخامت لایه‌ی سدی، پتانسیل آندایز و غلظت الکترولیت هستند؛ اما چگونگی تأثیر آن‌ها روی ضخامت لایه‌ی سدی، بسته به این موضوع است که فرآیند آندایز در رژیم پتانسیل ثابت انجام شود یا در رژیم جریان ثابت. انبساط حجمی آلومینای آندی متخلخل که به صورت نسبت حجم اکسید آلومینیوم، که در فرآیند آندایز تولید شده است، به حجم آلومینیوم مصرف شده، تعریف می‌شود، با چگالی و وزن مولکولی آلومینا نسبت مستقیم و با چگالی و وزن مولکولی آلومینیوم، نسبت عکس دارد. به طور کلی، فاکتورهایی مانند پتانسیل آندایز، نوع و غلظت الکترولیت و هم‌چنین دمای آندایز، به صورت مستقیم یا غیر مستقیم روی خصوصیات هندسی ساختار آلومینای متخلخل تأثیر می‌گذارد.



تأثیر دمای آندایز، بر حسب تغییرات پتانسیل، روی پارامترهای (الف) فاصله‌ی بین حفره‌ای، (ب) قطر حفره، (ج) ضخامت دیواره (د)

ضخامت لایه‌ی سدی، (ه) تخلخل (و) چگالی حفره‌ها؛ برای نمونه‌ی آندایز شده در الکترولیت اسید سولفوریک ۲،۴ مولار

۲-۳ نانوالیاف

۲-۳-۱ مقدمه ای بر نانوالیاف و روش های تولید

الیاف موادی هستند که دارای نسبت طول به قطر بالایی بوده و دارای کاربردهای بسیار زیادی در صنایع مختلف هستند. با پیشرفت فناوری و ظهور فناوری نانو، تولید الیاف در مقیاس نانومتری (نانوالیاف) مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و صنعتگران در حوزه های مختلف قرار گرفته است. این الیاف سطح تماس بسیار زیادی فراهم می کنند که موجب بهبود خواص آن ها نسبت به الیاف معمول می شود. در این مقاله در مورد روش های مختلف تولید نانوالیاف شامل کشش، تولید از قالب، جدایش فازی، خودآرایی، الکتروریسی و ویژگی های هر کدام از این روش ها بحث شده است و همچنین روش های مذکور از نظر پیشرفت تکنولوژیکی، مقیاس پذیری، تکرارپذیری، سهولت فرایند و کنترل ابعاد الیاف با یکدیگر مقایسه شده اند. در ادامه کاربردهای نانوالیاف در زمینه پزشکی، مهندسی بافت و فیلتراسیون به طور مختصر معرفی شده است.

مقدمه

الیاف در یک جمله، رشته های بسیار باریکی هستند که دارای طول بلندی نسبت به قطر خود بوده و کاربردهای متفاوتی دارند. الیاف به طور کلی به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم بندی می شوند. محدودیت هایی که از نظر تأمین منابع در مورد الیاف طبیعی وجود دارد، موجب جهت دهی دانشمندان به سمت تولید الیاف مصنوعی شده است. این الیاف معمولاً دارای قطری در محدوده ۵ تا ۵۰۰ میکرومتر هستند، ولی در سال های اخیر با پیشرفت فناوری نانو، تولید الیاف با قطر نانومتری مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. نانوالیاف به صورت الیاف با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر تعریف می شوند و با دارا بودن یک بعد خارج از محدوده نانومتری، جزء دسته نانو مواد تک بعدی قرار می گیرند. نسبت سطح به حجم بسیار بالا (این نسبت در مورد نانوالیاف تقریباً ۱۰۰۰ برابر الیاف میکرونی است)، انعطاف بالا در عامل دار کردن سطوح و خواص مکانیکی عالی از قبیل چقرمگی و استحکام کششی از خواص مورد توجه نانوالیاف در مقایسه با الیاف معمولی است. این خواص برجسته موجب شده است تا نانوالیاف گزینه مناسبی برای بسیاری از کاربردهای مهم باشند.

روش های تولید نانوالیاف

روش های متعددی برای تولید الیاف وجود دارد، ولی روش هایی که می توانند منجر به تولید الیاف با قطرهای نانومتری یا نانوالیاف شوند عبارتند از کشش، تولید از قالب، جدایش فازی، خودآرایی و الکتروریسی.

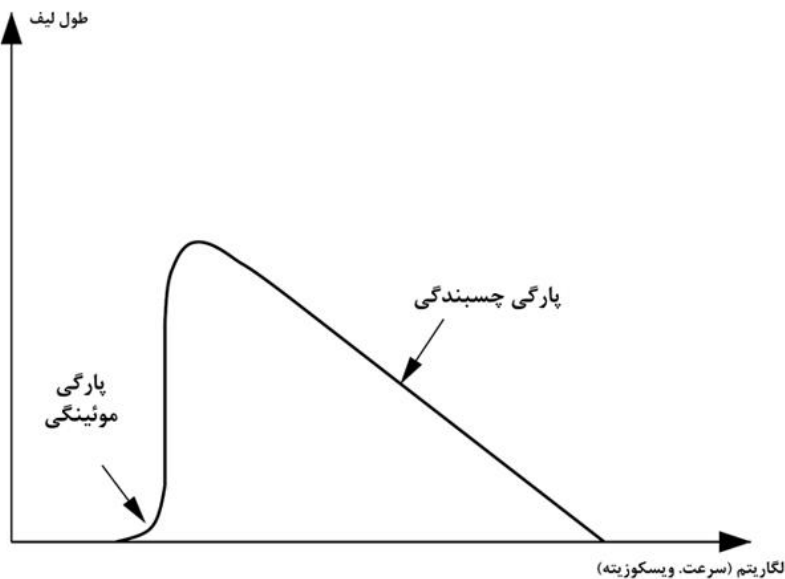
کشش

این روش قادر است الیافی با طول زیاد و قطر چند نانومتری تولید کند. هر نانولیف از یک میکروپیپت در حین تبخیر حلال و در لحظه شروع انجماد کشیده می شود. این الیاف می توانند طولی در حدود چند صد میکرومتر و قابلیت دستکاری با میکروسکوپ نیروی اتمی را داشته باشند.

این روش همواره با انجماد همراه است، که مواد رسیده شده را به الیاف جامد تبدیل می کند. مرحله انجماد در مورد ذوب ریسی با سرد کردن و در خشک ریسی با تبخیر حلال صورت می پذیرد. این فرایندهای پیچیده، قطر الیاف تولیدی را به نرخ کشش، نرخ سرد کردن یا تبخیر و ترکیب دقیق ماده اولیه وابسته می سازد.

فرایندهای استاندارد کشش تاکنون نتوانسته اند الیافی با قطر کمتر از ۲۰۰ نانومتر تولید کنند، زیرا موادی پیدا نشده اند که بتوانند به قله منحنی شکل ۱ برسند. برای رسیدن به الیاف با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر نیاز به استفاده از مولکول های کوتاه به جای زنجیره های بلند پلیمری است. همچنین کشیدن الیاف در هنگام تبخیر حلال در دمای اتاق خواص ماده اولیه را بهبود می بخشد و اجازه رسیدن به ویسکوزیته بهینه برای کشش الیاف را می دهد.

روش کشش نیازمند موادی با رفتار ویسکوالاستیسیته (خصوصیتی از ماده که نشان دهنده ویسکوزیته و الاستیسیته ماده در حال تغییر شکل است) برای تحمل تغییر شکل بالا است درحالیکه چسبندگی کافی برای مقاومت در برابر فشار وارده در طول عملیات کشش را داشته باشند.



نمایش شماتیک طول بیشینه لیف به عنوان تابعی از محصول سرعت کشش با ویسکوزیته ماده اولیه

تولید از قالب

در این روش اکستروژن محلول ماده اولیه در محلول در حال انجماد، تحت فشار موجب تولید نانوالیاف می شود. قالب های مورد استفاده در این روش، مواد متخلخل مانند اکسید فلزات آندایز شده هستند که حفرات موازی دارند. بسته به اندازه تخلخل قالب، می توان نانوالیافی با قطرهای متفاوت و چگالیهای متفاوت تولید کرد. مراحل تولید نانوالیاف در روش تولید از قالب مطابق ذیل است.

- ۱- قرار دادن قالب تمیز و خشک درون محفظه بر روی محلول در حال انجماد و ریختن محلول ماده اولیه روی قالب. ۲-
- اکستروژن محلول ماده اولیه درون محلول در حال انجماد تحت فشار آب روی محلول (حدود ۰,۱ مگاپاسکال)، بنابراین نانوالیاف درون محلول در حال انجماد تشکیل می شوند. ۳- برداشتن نانوالیاف تولید شده و شستن تمام مجموعه با آب یون زدایی شده.
- از مهمترین ویژگیهای این روش می توان به تولید نانوالیاف پلیمرهای هادی، فلزات، نیمه هادی ها و کربن اشاره کرد. ولی با استفاده از این روش نمی توان نانوالیاف پیوسته تولید کرد.

جدایش فازی

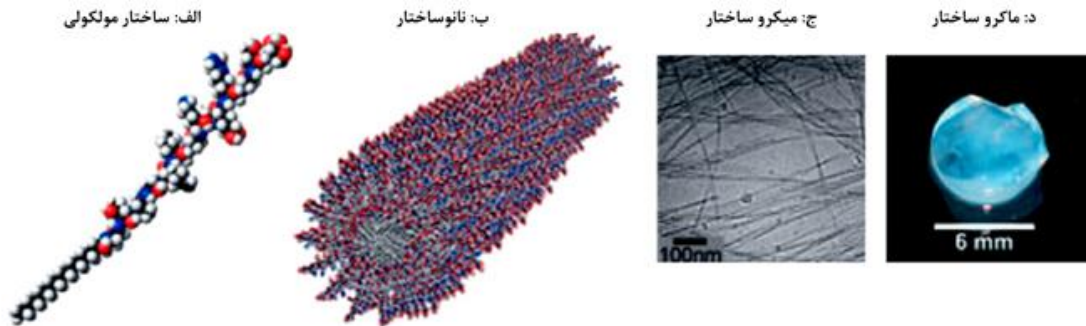
ماده اولیه پلیمری به همراه حلال، درون ظرفی به نسبت مشخص اضافه شده و محلول تولید می شود. سپس محلول تولید شده درون فریزر قرار داده می شود تا تبدیل به ژل شود و مدتی در آن دما باقی می ماند. به منظور تعویض حلال، ظرف حاوی ژل درون حلال دیگری غوطه ور می شود. سپس ژل از حلال جدا شده و پس از فیلتر شدن درون فریزر قرار می گیرد و در محیط خلاء خشک می شود. به طور کلی تولید نانوالیاف با استفاده از این روش به ۵ مرحله تقسیم می شود: انحلال، ژله ای شدن، استخراج با استفاده از حلال دیگر، منجمد کردن و خشک کردن که منجر به تولید فوم متخلخل نانو مقیاس می شود.

این فرایند نیاز به دوره زمانی زیادی برای انتقال پلیمر جامد به فوم نانومتخلخل دارد.

خودآرایی

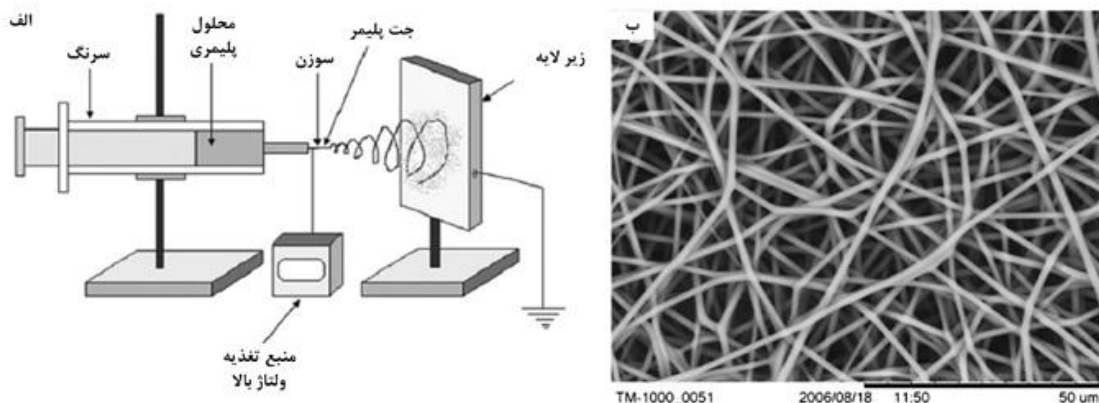
به طور متداول خودآرایی نانوالیاف به ساخت الیاف نانو مقیاس با استفاده از مولکول های کوچک تر به عنوان واحدهای سازنده اولیه اطلاق می شود. شکل ۲ به صورت شماتیک روش خودآرایی برای تولید نانوالیاف را نشان می دهد. یک مولکول

کوچک به طور هم مرکز قرار می‌گیرد و با مولکول‌های دیگر به طور هم مرکز پیوند برقرار می‌کند. پیشرفت فرایند در صفحه عمود، محور طولی نانولیف را تشکیل می‌دهد. سازوکار اصلی برای روش خودآرایی، نیروهای بین مولکولی است، که واحدهای کوچک تر را کنار هم جمع می‌کند و مشخص کننده شکل مولکول‌های بزرگ نانولیف است. این روش نیز مانند روش جدایش فازی، برای تولید نانوالیاف پیوسته، روشی وقت گیر است.



شما تیک الف) ساختار مولکولی، ب) نانو ساختار، ج) تصویر میکروساختار و د) تصویر ماکروساختار شبکه نانوالیاف پیتید خودآرایی شده الکتروریسی

الکتروریسی روشی با نیروی محرکه الکترواستاتیکی برای تولید نانوالیاف است. نانوالیاف از محلول مایع یا مذاب پلیمری که از لوله موئین به منطقه با میدان الکتریکی بالا تغذیه می‌شود، تشکیل می‌شوند. زمانی که نیروهای الکترواستاتیکی بر تنش سطحی مایع غلبه می‌کنند، یک مخروط تیلور تشکیل می‌شود و یک جت باریک به سرعت به سمت هدف (جمع کننده) متصل به زمین و یا با بار مخالف شتاب می‌گیرد. ناپایداری در این جت موجب حرکت‌های ضربه‌ای شدید می‌شود که به تبع آن جت طویل و باریک شده و اجازه می‌دهد حلال تبخیر شود و یا مذاب سرد شود و نانوالیاف روی سطح هدف تشکیل شوند. بار الکتریکی جت، موجب خم شدن لیف می‌شود به طوری که با هر بار حلقه شدن، قطرش کاسته می‌شود. اندازه و ریزساختار نانوالیاف با متغیرهای عملیاتی متفاوتی کنترل می‌شود. این متغیرها، ویسکوزیته محلول، ولتاژ، نرخ تغذیه، هدایت محلول، فاصله هدف و لوله موئین و اندازه لوله هستند. روش الکتروریسی بسیار تطبیق پذیر بوده و محدوده وسیعی از مواد پلیمری با محدوده وسیعی از قطر الیاف (نانومتر تا چند میکرومتر)، با این روش تولید میشوند. انواع مختلفی از مولکول‌ها به راحتی می‌توانند برای تولید نانوالیاف عامل دار در فرایند شرکت داده شوند. نانوالیاف الکتروریسی شده معمولاً به صورت بی نظم یا جهت دار روی صفحه دوبعدی جمع آوری می‌شوند. در شکل فرایند الکتروریسی به همراه تصویر میکروسکوپی نانوالیاف تولید شده به این روش آورده شده است و در جداول روش‌های تولید نانوالیاف با یکدیگر مقایسه شده اند.



الف) دستگاه استاندارد الکتروریسی و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوالیاف پلی اورتان الکتروریسی شده

مزایا و معایب روش های تولید نانوالیاف

معایب	مزایا	روش تولید
<ul style="list-style-type: none"> - نرخ تولید پایین - تولید غیر پیوسته 	<ul style="list-style-type: none"> - فرایند ساده - تجهیزات کم - طیف وسیعی از مواد 	کشش
<ul style="list-style-type: none"> - تلف شدن مواد - محدودیت چیدمان و ابعاد الیاف 	<ul style="list-style-type: none"> - طیف وسیعی از مواد - کنترل قطر و طول الیاف 	تولید از قالب
<ul style="list-style-type: none"> - فرایند پیچیده - عدم کنترل چیدمان الیاف - محدود به پلیمرهای خاص 	<ul style="list-style-type: none"> - چیدمان ۳ بعدی منافذ - تجهیزات کم 	جدایش فازی
<ul style="list-style-type: none"> - فرایند پیچیده - عدم کنترل جهت و چیدمان الیاف - محدودیت قطر الیاف (۲ تا ۳۰ نانومتر) و طول (۱۰ میکرومتر) 	<ul style="list-style-type: none"> - چیدمان ۳ بعدی منافذ 	خودآرایی
<ul style="list-style-type: none"> - رخنه دهی ضعیف - منافذ ۲ بعدی - اغلب حلال های سمی به کار می رود. 	<ul style="list-style-type: none"> - نصب ساده - مقرون به صرفه - تطبیق پذیری بالا اجازه کنترل قطر، میکروساختار و چیدمان الیاف را می دهد. - طیف وسیعی از مواد 	الکترورسی

فرایند	پیشرفت تکنولوژیکی	مقیاس پذیری	تکرار پذیری	راحتی فرایند	کنترل ابعاد الیاف
کشش	آزمایشگاهی	خیر	بله	بله	خیر
تولید از قالب	آزمایشگاهی	خیر	بله	بله	بله
جدایش فازی	آزمایشگاهی	خیر	بله	بله	خیر
خودآرایی	آزمایشگاهی	خیر	بله	خیر	خیر
الکترورسی	آزمایشگاهی (با قابلیت تبدیل به صنعتی)	بله	بله	بله	بله

کاربردها

امروزه تحقیقات در زمینه نانو فناوری با سرعت بالایی در حال پیگیری است و روز به روز کاربردهای متنوعی از این فناوری در زمینه های مختلف زندگی، برای انسان روشن می شود. در مورد نانو الیاف هم وضع به همین صورت است و کاربردهای متنوعی از آن گزارش شده است که ما در اینجا تنها به چند مورد از آن-ها اشاره خواهیم کرد .

کاربردهای پزشکی

نانوالیاف مصنوعی کاربردهای فراوانی در صنعت پزشکی دارند. در این زمینه، هم پلیمر های تجزیه پذیر و هم غیر تجزیه پذیر برای کاربردهای متنوع مورد بررسی قرار گرفتند چند نمونه از این کاربردها شامل تحویل دارو و ژن، رگ های خونی مصنوعی، اندام های مصنوعی و ماسک های صورت می شود. برای مثال، الیاف کربنی تو خالی که قطر کمتر از رگ های خونی دارند، برای حمل دارو درون رگ بسیار مناسب هستند. نانوالیاف و شبکه های ساخته شده از آن ها قادر به تحویل مستقیم دارو به

بافت های داخلی هستند. مواد نجسب ساخته شده از سلولز هم اکنون در برخی از کارخانه ها در حال تولید هستند. محققان ترکیبی طبیعی که در خون وجود دارد را الکتروویسی کرده اند. این نانوالیاف می توانند برای کاربردهای بسیار زیاد پزشکی از قبیل باندپیچی و بخیه که به طور کامل درون بدن حل می شوند، استفاده شوند. نانوالیاف مذکور همچنین نرخ عفونت را به حداقل رسانده و به طور کامل جذب بدن می شود. بدلیل اندازه بزرگ گلبول های قرمز خون (حدود ۷ میکرومتر) نسبت به حفره های ماتریس نانو الیاف، این گلبول ها نمی توانند از حفره های ماتریس نانو الیاف عبور کنند، به همین دلیل برای ساخت رگ گزیننه مناسبی خواهند بود.

کاربرد پزشکی دیگر نانوالیاف استفاده از نانوالیاف بی بافت، در مهندسی بافت است. نقش مواد زیستی در مهندسی بافت، به این صورت است که می توانند به عنوان داربست برای سلول ها عمل کنند تا آنها به بافت مورد نظر متصل شوند و در آن آرایش یابند. علت توجه به این بخش شاید به این خاطر است که ساختار و شکل صفحات نانو الیاف بی بافت، مشابه ماتریس های پر سلولی بافت های طبیعی است. مطالعات نشان می دهد که اگر سلول های از بافت انسان روی نانو الیاف تجزیه پذیر تخم ریزی شوند، می توانند به لیف متصل شوند و در آن جا تکثیر یابند و بافت را بوجود آورند. استفاده از نانو الیاف برای داربست های سه بعدی که از پلیمرهای تجزیه پذیر مصنوعی و یا از پلیمرهای زیستی تولید شده است بخش وسیعی از مطالعات را به خود اختصاص داده است.

بکارگیری نانو الیاف پلیمری به عنوان زخم بند هم مورد مطالعه قرار گرفته است. به این صورت که اگر از ماتریس نانوالیاف باندازی تولید کنیم و از آن برای پوشاندن زخم استفاده کنیم، چون اندازه حفره های ماتریس نانوالیاف بسیار کوچک است، به باکتری و عوامل میکروبی بیرونی اجازه ورود به منطقه زخم را نمی دهند، اما اکسیژن قابلیت نفوذ دارد یعنی براحتی از حفره های ماتریس نانو الیاف عبور کرده و به زخم می رسد، بنابراین مشکلی در تنفس پوست به وجود نمی آید.

انعطاف پذیری بالای فرآیند الکتروویسی، این اجازه را به ما می دهد که داروها و یا پروتئین ها را با پلیمر مخلوط کرده و ریسندگی را انجام دهیم، در این صورت نانوالیافی تولید خواهد شد که حامل مواد دارویی است و با آزاد کردن مواد دارویی به زخم می تواند باعث افزایش سرعت بهبود زخم شود.

مهندسی بافت

قطر، ساختار و خواص فیزیکی ماتریس های نانوالیاف می توانند به طور مؤثر با متغیرهای مختلفی که بر فرایند الکتروویسی اثر می گذارند کنترل شوند. ابعاد و ساختار ماتریس های نانوالیاف پلیمری بیشتر فاز کولاژن ماتریس خارج سلولی طبیعی را شبیه سازی می کنند. خواص فیزیکی عالی از قبیل مساحت سطح بالا، تخلخل بالا، ماتریس های نانوالیافی با حفرات مرتبط بهم و خواص مکانیکی مناسب، نرخ تخریب کنترل شده و زیست سازگاری، ماتریس های نانوالیاف پلیمری زیست تخریب پذیر را گزینه مناسبی برای توسعه داربست ها در مهندسی بافت می کند.

فیلتراسیون

الیاف سلولز از نانوالیاف بزرگ تر هستند و فضای خالی بیشتری بین الیاف سلولز وجود دارد که منجر به ورود آلودگی ها در عمق قطعه شده و مسیر عبور هوا را مسدود می کنند، بنابراین ظرفیت کاری فیلتر کاسته می شود. با اعمال نانوالیاف تولید شده بر روی سطح فیلترهای سلولزی، ذرات و آلودگی های با اندازه کمتر از میکرومتر بر روی سطح فیلترها گیر افتاده و از ورود آن ها به عمق قطعه جلوگیری می شود.

غشاهای بی بافت تولید شده از نانو الیاف، سایز حفره های خیلی کوچکی دارند و تخلخل این غشاها زیاد است، پس راندمان فیلتراسیون در آن ها بالاست. این ویژگی باعث شده که مورد مناسبی برای کاربردهای متنوع فیلتراسیون در زمینه های نظامی (مثل ماسک های شیمیایی) و یا صنعتی (مثل فیلتر برای موتورها و ژنراتورهای که خیلی کثیف می شوند) و بهداشتی (مثل

فیلترهای هوا) باشند. اخیراً اثبات شده که راندمان فیلتراسیون این غشاها را می توان توسط الیاف باردار شده ای که خصوصیت جذب الکترواستاتیکی ذرات در آن ها اصلاح شده است، افزایش داد.

بحث و نتیجه گیری

روش های تولید نانوالیاف شامل کشش، تولید از قالب، جدایش فازی، خودآرایی و الکترورسی هستند. از معایب روش کشش می توان به نیازمندی موادی با رفتار ویسکوالاستیسیته برای تحمل تغییر شکل بالا اشاره کرد درحالیکه چسبندگی کافی برای مقاومت در برابر فشار وارده در طول عملیات کشش را داشته باشند. از مهمترین ویژگی های روش تولید از قالب می توان به تولید نانوالیاف پلیمرهای هادی، فلزات، نیمه هادی ها و کربن اشاره کرد. ولی با استفاده از این روش نمی توان نانوالیاف پیوسته تولید کرد. فرایند جدایش فازی نیاز به دوره زمانی زیادی برای انتقال پلیمر جامد به فوم نانومتخلخل دارد. روش خودآرایی نیز مانند روش جدایش فازی، برای تولید نانوالیاف پیوسته، روشی وقت گیر است. روش الکترورسی بسیار تطبیق پذیر بوده و محدوده وسیعی از مواد پلیمری با محدوده وسیعی از قطر الیاف را می توان در مقیاس صنعتی تولید نمود.

۲-۳-۲ پارامترهای تأثیرگذار بر الکترورسی نانوالیاف

الکترورسی بعنوان یک روش ساده و ارزان در تولید الیاف بسیار نازک از محلول پلیمری مطرح می باشد. در این بخش پارامترهایی که بر مرفولوژی نانوالیاف الکترورسی شده مانند قطر الیاف و یکنواختی آن تأثیرگذار است، مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در واقع با تغییر این پارامترها، کنترل نرخ تبخیر حلال، گره خوردگی زنجیره پلیمری و مساحت رسوب دهی نانوالیاف بر جمع کننده امکان پذیر خواهد بود. در نتیجه می توان الیافی با مرفولوژی مختلف تولید کرد. این پارامترها به سه گروه کلی پارامترهای محلول (وزن مولکولی و ویسکوزیته محلول، کشش سطحی، هدایت و اثر دی الکتریک محلول)، پارامترهای دستگاهی (دما، ولتاژ، نرخ تغذیه، اثر جمع کننده، قطر روزنه و فاصله سوزن و جمع کننده) و پارامترهای محیطی (رطوبت، نوع جو و فشار) تقسیم میشوند.

فرایند الکترورسی شامل اعمال میدان الکتریکی به منظور کشیده شدن محلول بطور پیوسته از سوزن سرنگ به صفحه جمع کننده است. در الکترورسی با استفاده از ولتاژ بالایی که به سیال پلیمری اعمال می شود، بارهایی در آن ها تولید خواهد شد. هنگامی که بارها در سیال به مقدار بحرانی می رسد، جت سیال در نوک سوزن تشکیل می شود. جت الکترورسی شده به سمت صفحه جمع کننده حرکت می کند. مرفولوژی لیف مانند قطر آن و یکنواختی الیاف پلیمری الکترورسی شده به پارامترهای زیادی بستگی دارد. این پارامترها به سه گروه پارامتر محلول پلیمری، پارامتر دستگاهی و پارامتر محیطی تقسیم می شوند. در ادامه به بررسی بیشتر این پارامترها خواهیم پرداخت.

پارامترهای محلول پلیمری

خواص محلول پلیمری اثر چشمگیری بر فرایند الکترورسی و مرفولوژی الیاف تولید شده دارد. کشش سطحی به عنوان عامل مؤثر در تشکیل دانه ها در محور طولی الیاف نقش ایفا می کند. ویسکوزیته محلول و خواص الکتریکی آن، میزان کشیدگی محلول را تعیین خواهد کرد. این عامل ها بر قطر الیاف الکترورسی شده نیز تأثیرگذار است.

وزن مولکولی و ویسکوزیته محلول

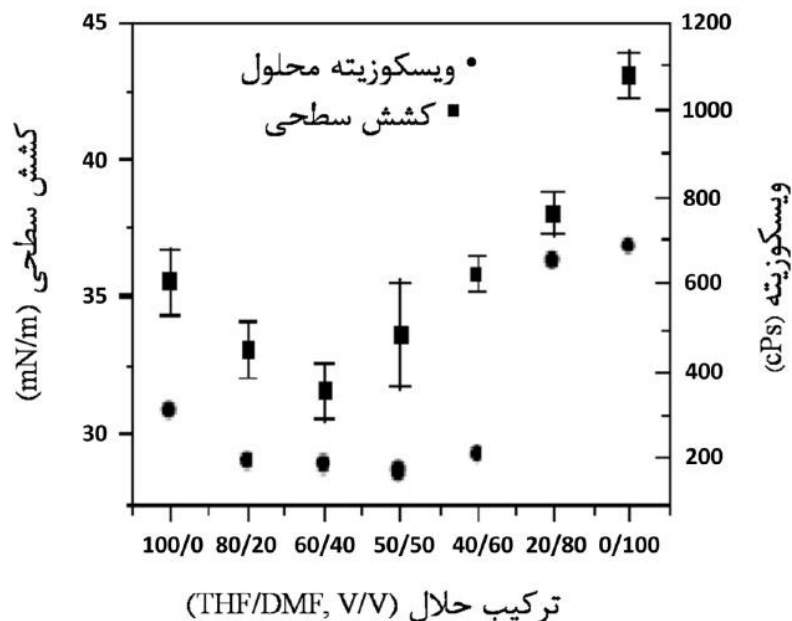
چون غلظت پلیمر و وزن مولکولی پلیمر، ویسکوزیته محلول را تعیین می کند، ویسکوزیته محلول به عنوان یک پارامتر مستقل تعریف نمی شود. محلول حاصل از انحلال پلیمر با وزن مولکولی زیاد در حلال نسبت به محلول بدست آمده از پلیمرهایی با وزن مولکولی کم، ویسکوزیته بیشتری دارد. وزن مولکولی پلیمر متناسب با طول زنجیره پلیمری است. بنابراین این پارامتر معیاری از میزان گره خوردگی مولکول های پلیمری در حلال می باشد. در واقع گره خوردگی زنجیره پلیمری از شکست جت در طول

کشیده شدن محلول پلیمری جلوگیری کرده و منجر به حفظ پیوستگی جت محلول می شود. بنابراین وزن مولکولی پلیمر مورد استفاده در الکتروریسی لیف باید به اندازه کافی بوده و محلول پلیمری نیز باید از ویسکوزیته مناسبی برخوردار باشد. مشاهدات تجربی در الکتروریسی تأیید می کند که برای تشکیل الیاف یک مقدار مینیمم از غلظت پلیمر مورد نیاز است. پایین تر از این مقدار بحرانی، اعمال ولتاژ به علت ناپایداری منجر به تشکیل دانه می شود. در واقع در این غلظت های کم، گره خوردگی زنجیره پلیمری کافی نیست. همانطور که غلظت افزایش می یابد، مخلوط دانه و زنجیره تولید خواهد شد. افزایش بیشتر غلظت منجر به تشکیل الیاف پیوسته می شود. قابل ذکر است که در غلظت خیلی زیاد، الیاف یکنواخت طولانی تر به علت افزایش ویسکوزیته محلول، تولید نخواهد شد.

اثر دیگر افزایش ویسکوزیته، افزایش قطر الیاف است. در طول الکتروریسی، جت های ثانویه ای ممکن است از جت اصلی تولید شود که به اندازه کافی در یک غلظت معین برای تولید الیاف با قطر کوچک تر پایدار می باشند. این پدیده می تواند علت مشاهده الیاف با توزیع قطرهای متفاوت در بعضی از موارد باشد. در هر حال وقتی که ویسکوزیته به اندازه کافی زیاد می شود، تشکیل جت های ثانویه از شکست جت اصلی کاهش می یابد که منجر به تولید الیافی با قطر بزرگتر می شود. از سایر اثرات افزایش غلظت می توان به مساحت کوچکتر رسوب دهی اشاره کرد. در واقع در غلظت های زیاد، ویسکوزیته محلول در حرکت جت به فاصله های دور از سوزن محدودیت ایجاد می کند. این کاهش مسیر جت به معنی کشش کمتر محلول می باشد که در نهایت منجر تولید الیاف با قطر بزرگتر می شود.

کشش سطحی

کشش سطحی به تشکیل دانه کمک می کند. در واقع کاهش کشش سطحی برای تشکیل الیاف بدون دانه مفید خواهد بود. ضریب کشش سطحی به حلال و پلیمر بستگی دارد و با تغییر نسبت آن ها، تغییر خواهد کرد. با افزودن پایدار کننده به محلول نیز می توان کشش سطحی را کاهش داد. افزودن پایدارکننده، بازدهی تولید الیاف یکنواخت را افزایش می دهد. حتی زمانی که پایدارکننده نامحلول به عنوان پودرهای ظریف در محلول توزیع می شود، مرفولوژی الیاف بهبود خواهد یافت. شکل اثر ترکیب حلال روی کشش سطحی محلول های PVC در غلظت ثابت پلیمر را نشان می دهد.



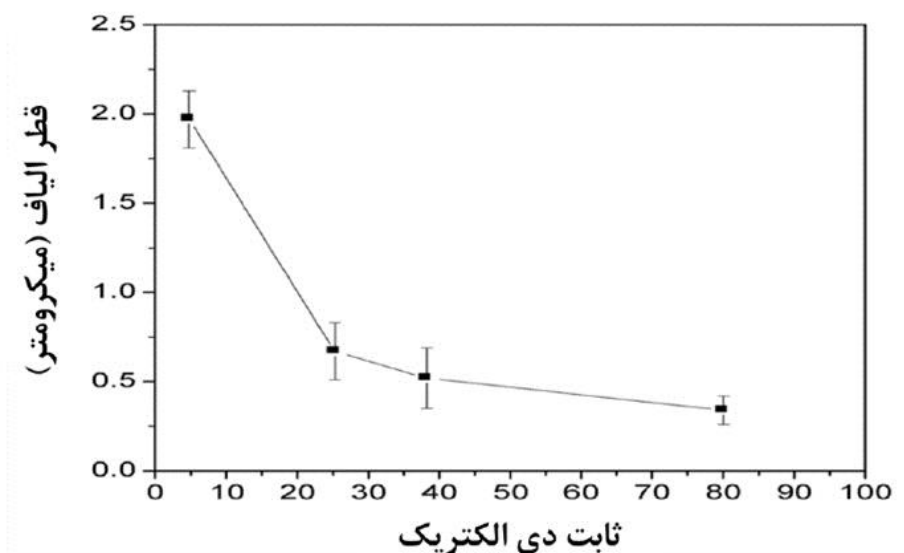
اثر ترکیب حلال روی کشش سطحی محلول های PVC در غلظت ثابت پلیمر

هدایت محلول: فرایند الکتروریسی اساساً نیازمند انتقال بار الکتریکی از الکترود به قطره ریسندگی در انتهای روزنه می باشد. بنابراین حداقل رسانایی الکتریکی در محلول برای الکتروریسی ضروری است و محلول های فاقد رسانایی نمی توانند

الکتروریسی شوند. حلال هایی که عمدتاً در الکتروریسی استفاده می شوند رسانایی به مراتب کمتر از آب مقطر دارند. هدایت محلول با افزودن یون ها افزایش خواهد یافت. همانطور که قبلاً ذکر شد، هنگامیکه کشش محلول به طور کامل صورت نگیرد، دانه هایی در الیاف تشکیل خواهد شد. با افزودن یون و افزایش بارها، کشیدگی جت بیشتر شده، در نتیجه الیاف با قطر کوچکتری تولید خواهد شد. اثر دیگر بارهای افزایش یافته، بیشتر شدن مساحت سطح رسوب دهی الیاف است. این امر به علت افزایش مسیر جت منجر به کاهش قطر الیاف تولید شده می شود. اندازه یون ها در مرفولوژی الیاف تأثیرگذار است. یون ها با شعاع اتمی کوچکتر قابلیت تحرک بیشتری در میدان الکترواستاتیک خارجی دارند. در نتیجه نیروی کشیدگی بیشتری بر جت اعمال کرده و الیافی با قطر کوچکتر را تولید خواهند کرد.

اثر دی الکتریک حلال

ثابت دی الکتریک حلال تأثیر محسوسی بر الکتروریسی دارد. این پارامتر معیاری از قطبیت محلول است. بارها بر حلال قطبی اثر بیشتری نسبت به حلال غیرقطبی دارند. همانطور که بار حمل شده توسط جت افزایش می یابد، نیروهای گره خوردگی بیشتری تحت میدان الکتریکی به جت وارد می شود و متعاقباً دانه های کمتر و الیاف با قطر کوچکتر تولید خواهد شد. شکل ۲ منحنی قطر الیاف PEO را بر حسب ثابت دی الکتریک نشان می دهد. از شکل پیداست که با افزایش ثابت دی الکتریک، قطر کاهش می یابد.



رابطه بین دی الکتریک حلال و میانگین قطر الیاف PEO از

شرایط فرایند

پارامترهای مهم دیگری که فرایند الکتروریسی (مانند قطر و یکنواخت بودن الیاف تولید شده) را تحت تأثیر قرار می دهند، نیروهای خارجی مختلف مورد استفاده در الکتروریسی کردن جت است. این پارامترها شامل ولتاژ اعمالی، نرخ تغذیه، دمای محلول، نوع جمع کننده، قطر سوزن و فاصله بین نوک سوزن و جمع کننده است. در ادامه این عامل ها را با جزئیات بیشتر بررسی خواهیم کرد.

ولتاژ

افزایش ولتاژ باعث می شود که نرخ انتقال محلول، از مقدار معینی که برای حفظ شکل مخروطی از نوک موئینه مورد نیاز است، تجاوز کند. این تغییر تعادل جرمی، جت های ناپایداری را تولید می کند. تراکم دانه با افزایش ناپایداری جت در نوک نخ ریس افزایش می یابد. بنابراین می توان با کنترل نرخ جریان ماده از نوک سوزن، حداقل تعداد دانه را تولید کرد.

زمانیکه محلول با ویسکوزیته کمتر مورد استفاده قرار می گیرد، ولتاژ بالا برای تشکیل جت های ثانویه به منظور کاهش قطر الیاف در طول الکتروریسی مطلوب می شود. همچنین در یک ولتاژ پایین تر، با کاهش یافتن شتاب جت و ضعیف تر شدن میدان الکتریکی، زمان پرواز جت الکتروریسی شده افزایش می یابد که برای تشکیل الیاف کوچک تر مطلوب است. بنابراین ولتاژ نزدیک به ولتاژ بحرانی می تواند برای دستیابی به الیاف نازک تر مناسب باشد.

نرخ تغذیه

نرخ تغذیه، سرعت ورود مخلوط پلیمری به درون پمپ به منظور تشکیل مخروط تیلور است. بطور ایده آل نرخ تغذیه باید با سرعت برداشت محلول از نوک سوزن مطابقت داشته باشد. نانوالیاف طولانی با قطر یکنواخت تحت این شرایط بدست می آیند. زمانیکه نرخ تغذیه افزایش می یابد، قطر الیاف یا اندازه دانه ها نیز متناظر با آن، زیاد خواهد شد. از طرف دیگر با افزایش نرخ تغذیه برابر با نرخ محلول حمل شده توسط جت، بار نیز زیاد می شود. در نتیجه محلول به میزان بیشتری کشیده می شود و این امر در مقابل افزایش قطر با افزایش نرخ تغذیه قرار گرفته و محدودیتی را در افزایش قطر الیاف ایجاد می کند. به طور کلی نرخ تغذیه کمتر به علت صرف زمان بیشتر برای تبخیر مطلوب تر است.

دما

دمای محلول بر افزایش نرخ تبخیر و کاهش ویسکوزیته محلول پلیمر تأثیر گذار است. همچنین افزایش قابلیت تحرک مولکول پلیمر با افزایش دما منجر به کشش بیشتر محلول می شود. در نمونه ای از تحقیقات گزارش داده شد الیاف (E-CE)C (ethyl-cyanoethyl cellulose) در دمای ۲۲ درجه سانتیگراد کمترین قطر را خواهد داشت. در دمای کمتر از آن، سرعت تبخیر حلال نیز کم می باشد و نمی تواند به صورت کامل در هنگام انتقال جت محلول پایدار به صفحه جمع کننده، تبخیر شود. همچنین جت محلول در جمع کننده لخته می شود و این امر منجر به افزایش قطر الیاف و گسترش توزیع قطر می شود. وقتی دما بیشتر شود، سرعت فرار حلال بیشتر شده و جت محلول پایدار زمان کمتری را برای کشیده شدن در طول پرواز جت به علت تبخیر سریع حلال های سطحی دارد. در نهایت قطر الیاف بیشتر و توزیع آن گسترده تر خواهد شد.

اثر جمع کننده

در بیشتر سیستم های الکتروریسی، صفحه جمع کننده به منظور تشکیل میدان الکترواستاتیکی از مواد رسانا مانند ورقه نازک آلومینیومی تشکیل شده است. در مواردی که مواد رسانا به عنوان جمع کننده استفاده می -شوند، بارهای روی جت الکتروریسی به سرعت روی جمع کننده تجمع خواهند یافت. الیافی که روی ماده رسانا جمع می شوند، اغلب تراکم کمتری در مقایسه با آنهایی که روی سطح هادی تجمع می یابند، دارند. این پدیده به علت نیروی دافعه بارهای تجمع یافته روی جمع کننده است. در هر حال حتی در جمع کننده های رسانا، وقتی که نرخ رسوب دهی بیشتر می شود و توری الیاف به اندازه کافی ضخیم می شود، مقدار زیادی از بارهای باقیمانده روی توری الیاف به علت نارسانا بودن نانوالیاف پلیمری، تجمع خواهند یافت. این امر منجر به ایجاد فرورفتگی هایی روی توری الیاف می شود. آزمایشات نشان می دهد که در جمع کننده های متخلخل مانند توری فلزات یا کاغذ، تراکم الیاف رسوبی نسبت به ورقه های نازک هموار کمتر است. همچنین جمع کننده چرخشی برای تولید الیاف منظم مفید هستند. این جمع کننده به فرایند خشک کردن الیاف کمک می کند.

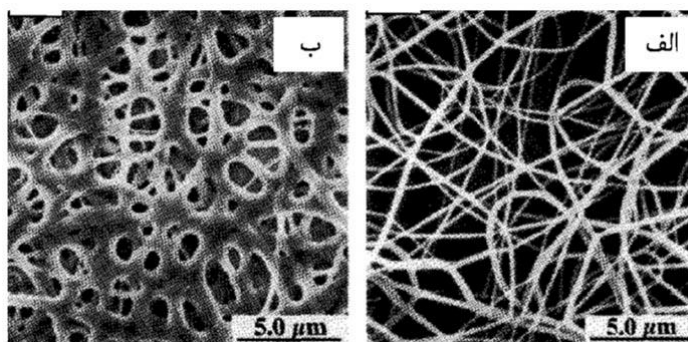
قطر روزنه یا سوزن پیپت

قطر داخلی سوزن یا روزنه پیپت، اثر معینی روی فرایند الکتروریسی دارد. قطر داخلی کوچکتر، مقدار دانه های روی الیاف را کاهش می دهد. وقتی که اندازه قطره در نوک روزنه کاهش می یابد، کشش سطحی قطره افزایش خواهد یافت. بنابراین نیروی بیشتری برای شروع فرایند الکتروریسی مورد نیاز است. در نتیجه شتاب جت کاهش یافته و زمان بیشتری برای کشش محلول و گره

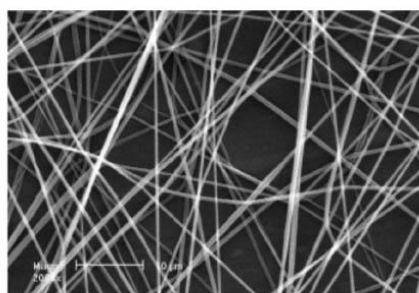
خوردگی آنها قبل از تجمع فراهم می شود. در هر حال اگر قطر روزنه خیلی کوچک باشد، امکان خروج یک قطره از نوک سوزن امکان پذیر نخواهد بود.

فاصله بین نوک و جمع کننده

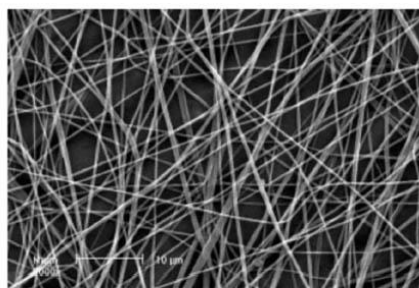
تغییر فاصله بین نوک سوزن و جمع کننده اثر مستقیمی بر زمان پرواز و استحکام میدان الکتریکی دارد. وقتیکه این فاصله کاهش می یابد، زمان پرواز کمتر شده و استحکام میدان الکتریکی افزایش می یابد و این امر شتاب جت به سمت جمع کننده را نیز بیشتر می کند. با کاهش بیشتر فاصله، حلال اضافی در نقطه تماس الیاف به منظور ایجاد اتصالات منجر به ادغام آنها می شود. در نتیجه این فرایند، اتصالات لایه ای داخلی و خارجی تشکیل خواهد شد. این توری الیافی با اتصالات درونی، باعث استحکام زیادی برای داربست ها خواهد شد. وقتی فاصله خیلی کم می شود، دانه ها تشکیل خواهند شد. در نمونه ای از تحقیقات با کاهش فاصله بین سوزن و جمع کننده، تولید دانه روی الیاف بدون تغییر در قطر الیاف مشاهده شده است. در نمونه دیگر تحقیقات (همانطور که در شکل مشخص است)، افزایش فاصله منجر به کاهش قطر الیاف شده است. دلیل این پدیده، افزایش زمان تبخیر حلال درون جت با افزایش فاصله می باشد.



نایلون ۶،۶ در فاصله رسوب دهی الف) ۲ سانتی متر و ب) ۰،۵ سانتی متر



الف



ب

میکروگراف میکروسکوپ الکترونی روبشی الیاف PSF تولید شده با الکتروریسی در فاصله بین جمع کننده و سوزن الف) ۱۰ سانتی

متر ب) ۱۵ سانتی متر

پارامترهای محیطی: اثر محیط اطراف جت الکتروریسی شده به ندرت مورد بررسی قرار گرفته است. هر برهمکنشی بین محلول پلیمری و محیط اطراف می تواند بر مورفولوژی الیاف الکتروریسی شده مؤثر باشد. رطوبت بالا برای مثال منجر به تشکیل

منافذی روی سطح الیاف می شود. چون میدان الکتریکی خارجی بر الکتروریسی تأثیر گذار است، هر تغییری در محیط بر فرایند الکتروریسی مؤثر است .

رطوبت

رطوبت مستقیماً بر مرفولوژی الیاف الکتروریسی شده تأثیر می گذارد. هنگامیکه پلی استیرن (PS)، پلی کربنات (PC) و پلی متیل متاکریلیک (PMMA) در حلال های فرار حل شده و در حضور رطوبت الکتروریسی می شود، الیافی با مشخصه سطحی زیر میکرومتر تولید خواهد شد. در یک نمونه تحقیقاتی، الکتروریسی الیاف PS در رطوبت کمتر از ۲۵٪ منجر به تولید الیاف یکنواخت بدون هیچ مشخصه سطحی شد. وقتی که رطوبت به بالای ۳۰٪ افزایش یافت، حفره هایی روی سطح الیاف تشکیل شد. افزایش مقدار رطوبت منجر به افزایش تعداد، قطر و توزیع اندازه حفره ها روی سطح گردید. محلول با وزن مولکولی بیشتر، حفره هایی با اندازه بزرگتر و شکل هایی با یکنواختی کمتر تولید خواهد کرد. حضور رطوبت بر شکل الیاف یا قطر آن تأثیر گذار نخواهد بود.

نوع اتمسفر محیط

ترکیب هوا در محیط بر فرایند الکتروریسی تأثیر گذار است. گازهای مختلف، رفتارهای متفاوتی تحت میدان الکتریکی بالا دارند. برای مثال میدان الکتریکی زیاد منجر به شکست گاز هلیوم شده و در نتیجه الکتروریسی امکان پذیر نخواهد بود. در هر حال وقتی که گازی با ولتاژ شکست بالا مورد استفاده قرار می گیرد، الیافی با قطر دو برابر قطر حاصل از الکتروریسی در هوا با سایر شرایط یکسان بدست خواهد آمد.

فشار

در شرایط محصور، امکان بررسی اثر فشار روی جت الکتروریسی وجود دارد. عموماً کاهش فشار محیط اطراف جت، فرایند الکتروریسی را بهبود نمی دهد. وقتی که فشار از فشار اتمسفر کمتر می شود، تمایل محلول پلیمری برای جریان یافتن به خارج سرنگ بیشتر می شود. بنابراین باعث ایجاد جت ناپایدار می شود. همانطور که فشار کاهش می یابد، به سرعت حباب محلول در نوک سوزن ایجاد می شود. در فشار خیلی پایین، الکتروریسی به علت تخلیه مستقیم بارهای الکتریکی امکان پذیر نخواهد بود.

بحث و نتیجه گیری

الیاف الکتروریسی با تغییر پارامترهای محلول، دستگاهی و محیطی با قطر و یکنواختی مختلفی تولید خواهند شد. خلاصه ای از تأثیر این پارامترها بر الیاف تولید شده با الکتروریسی به شرح زیر است.

• ویسکوزیته (به عنوان پارامتر محلول) به وزن مولکولی و غلظت پلیمر وابسته است و با افزایش این دو عامل بیشتر می شود. با افزایش ویسکوزیته قطر الیاف نیز افزایش می یابد.

• کشش سطحی باعث ایجاد دانه روی الیاف می شود. بنابراین برای تشکیل الیاف یکنواخت و بدون دانه باید کشش سطحی را کاهش داد .

• با افزایش رسانایی و ثابت دی الکتریک محلول، قطر الیاف تولید شده کاهش می یابد. ولتاژ اعمال شده به دستگاه در یک مقدار بحرانی تنظیم می شود که در مقادیر بیشتر و کمتر از آن قطر الیاف افزایش خواهد یافت .

• برای برقراری تعادل جرمی نرخ تغذیه باید با نرخ انتقال محلول از سوزن برابر باشد. در این شرایط با افزایش نرخ تغذیه، بارهای روی جت نیز افزایش می یابد .

• دمای محلول نیز بر افزایش نرخ تبخیر و کاهش ویسکوزیته محلول پلیمر تأثیر گذار است. الیافی که روی ماده نارسا جمع می شود اغلب از تراکم کمتری در مقایسه با آنهایی که روی سطح هادی تجمع می یابند، برخوردارند.

• کاهش قطر روزنه تا یک مقدار معین می تواند قطر الیاف را کاهش دهد. فاصله کم بین جمع کننده و سوزن نیز منجر به ایجاد دانه روی الیاف می شود.

• برای تولید الیاف با مرفولوژی مناسب باید از فشار و دمای بهینه استفاده کرد.

۳-۳-۲ خواص و کاربرد انواع ساختار نانوالیاف الکتروریسی شده

الکتروریسی، روش ساده ای برای تولید الیاف نازک از مواد متنوع شامل پلیمر، کامپوزیت و سرامیک است. در این مقاله، خواص و کاربرد نانوالیاف تولید شده با روش الکتروریسی مورد بررسی قرار می گیرد. نانوالیاف در طیف وسیعی از حوزه ها مانند حوزه آرایشی و بهداشتی، دفاعی، مهندسی کردن بافت، فیلتراسیون، سنسور و ... کاربرد دارند. امروزه الکتروریسی برای ساخت نانو الیاف با ساختار ثانویه (ساختار توخالی، هسته-پوسته و متخلخل) گسترش پیدا کرده است. این ساختارها به علت نسبت سطح به حجم و نسبت طول به قطر زیاد در مقایسه با نانوالیاف معمولی بیشتر مورد توجه هستند و در حوزه های وسیعی مورد استفاده قرار می گیرند.

مقدمه

نانوالیاف دارای خواص و مشخصه هایی هستند که آنها را از سایر ساختارهای یک بعدی (مانند نانوسیم و نانومیل) متمایز می سازد. نانوالیاف می توانند از مواد اولیه مختلف مانند کامپوزیت ها، سرامیک ها و پلیمرها ساخته می شوند. وقتی قطر مواد لیفی پلیمری از میکرومتر (یعنی ۱۰-۱۰۰ میکرومتر) به نانومتر (یعنی ۰,۰۰۱-۰,۱ میکرومتر) کاهش می یابد، خواص شگفت انگیزی مانند نسبت سطح به حجم زیاد (این نسبت برای یک نانوالیاف در مقایسه با میکرولیف هزار برابر افزایش می یابد)، قابلیت انعطاف پذیری در ویژگی های سطحی و عملکرد مکانیکی فوق العاده (مانند سختی و استحکام کششی) در این مواد ظاهر می شود.

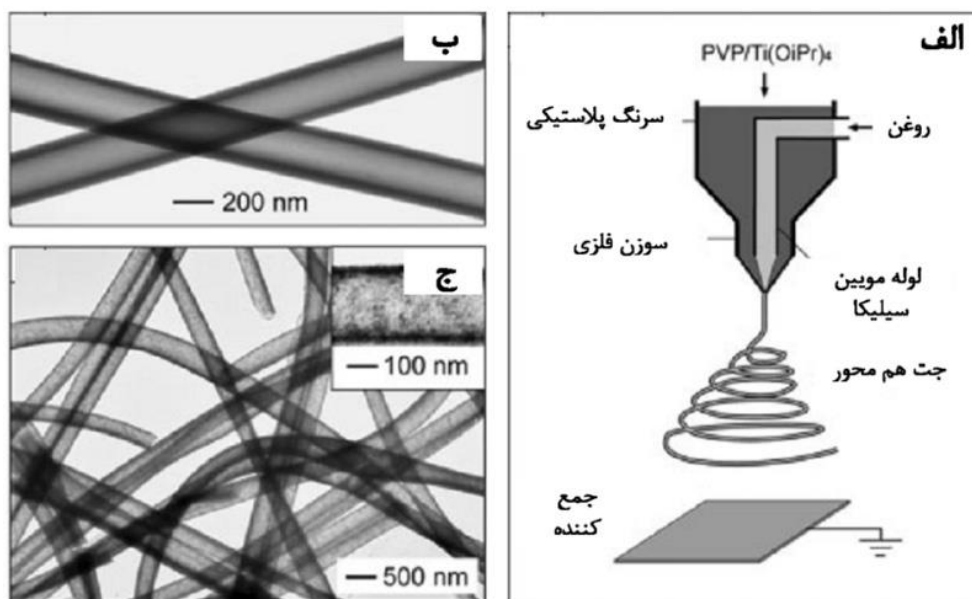
تولید نانوالیاف با روش الکتروریسی

همانطور که در مقالات قبل اشاره شد، در سال های اخیر روش های زیادی مانند طراحی، سنتز با الگو، جداسازی فاز، خودآرایی، الکتروریسی و ... برای تولید نانوالیاف پلیمری مورد استفاده قرار می گیرند. در میان این روش ها، الکتروریسی ساده ترین روش برای تولید نانوالیاف با انواع ساختارها مانند ساختار توخالی و یا هسته-پوسته با طول زیاد، قطریکنواخت و با انواع ترکیبات میباشد.

این روش به جز در مورد دافعه الکترواستاتیکی بین بارهای سطحی (به جای نیروی برشی یا مکانیکی) برای کاهش پیوسته قطر جت ویسکوالاستیک، مشابه روش تجاری طراحی کردن میکرو الیاف است. در مقایسه با طراحی کردن مکانیکی، ریسندگی الکترواستاتیکی منجر به تولید الیاف با قطر کوچکتر می شود. الکتروریسی مانند طراحی کردن مکانیکی فرایند پیوسته ای است و می تواند برای تولید محصولات در مقیاس بزرگ مورد استفاده قرار گیرد. الکتروریسی مانند فرایند پاشندگی الکترواستاتیکی (یا پاشش الکتریکی) نیز است. در هر دو روش از ولتاژ بالا برای القاء جت مایع استفاده می شود. در پاشش الکتریکی، با درهم شکستن انبساط جت های الکتریکی که اغلب در محلول ها با ویسکوزیته پایین وجود دارد، قطرات کوچک یا ذراتی شکل می گیرد. در ریسندگی الکتریکی، لیف جامد به عنوان جت الکتریکی تولید می شود (ترکیبی از محلول های پلیمری با ویسکوزیته بالا) که به علت دافعه الکترواستاتیکی بین بارهای سطحی و تبخیر حلال به طور پیوسته منبسط خواهد شد.

همانطور که از بررسی روش های فوق مشاهده کردیم، نانوالیاف تولید شده می توانند دارای ساختار ثانویه مانند ساختار توخالی و هسته-پوسته باشند. فرایندهای پیشرفته زیادی مانند سنتز با الگو، خودآرایی و الکتروریسی برای ساخت الیاف و لوله های متخلخل، هسته-پوسته و توخالی از پلیمرهای مصنوعی و طبیعی وجود دارد. به طور کلی نانو ساختارهای یک بعدی با ساختار توخالی (مانند نانولوله ها) اهمیت زیادی در حوزه هایی مانند نانو سیال ها و ذخیره انرژی، میکرو کپسول ها برای رهایش کنترل شده دارو، کاتالیست، سنسور و دستگاه های الکتریکی دارد.

تلاش های اخیر نشان داد که الکتروریسی می تواند مستقیماً برای تولید نانوالیاف توخالی مورد استفاده قرار گیرد. در فرایند تولید نانوالیاف توخالی با روش الکتروریسی، دو مایع ویسکوز ولی غیر قابل اختلاط، برای مثال روغن معدنی و محلول اتانول محتوی PVP و تیتانیوم ایزوپروپوکسید (Ti(OiPr)₄)، به عنوان ماده اولیه برای هسته و پوسته مورد استفاده قرار می گیرند و به طور همزمان از لوله های موئین داخلی و خارجی برای تشکیل جت ترکیبی پایدار استفاده می شوند. با استفاده از این فرایند ریسندگی، نانوالیاف هسته-پوسته ساخته شده از TiO₂/PVP و روغن معدنی به عنوان محصول نهایی تولید می شود. حذف انتخابی فاز روغن به وسیله ی حلال معین، منجر به تشکیل الیافی توخالی حاوی دیواره های TiO₂/PVP می شود. نانوالیاف توخالی سرامیکی می-توانند با حذف هر دو ماده روغن و PVP از طریق کلسیناسیون الیاف ریسندگی شده در دمای تنظیم شده در هوا بدست آید. ضخامت پوسته و قطر داخلی نانوالیاف با کنترل شرایط ریسندگی (مانند قدرت میدان الکتریکی، غلظت مایع پوسته و نرخ ورود هر دو مایع) در محدوده ای از ده نانومتر تا چند صد نانومتر تغییر می کند. مشکل ناپایداری نانو ساختارهای توخالی پلیمری با تزریق پیش ماده سل-ژل غیر آلی برای محلول ریسندگی، حل می شود. قدرت و پایداری نانو ساختارهای لوله نهایی می تواند با تشکیل شبکه ژل در پوسته پلیمری در طول فرایند ریسندگی بهبود پیدا می کند. اخیراً نشان داده شده است که نانوذرات یا انواع مولکول ها می توانند به وسیله انحلال این مواد در مایع هسته، در درون ساختار توخالی بکار روند. با استفاده از این مشاهدات می توان نتیجه گرفت که الکتروریسی، تکنولوژی ساده و همه جانبه ای است که قادر به ساخت نانو ساختارهایی با کاربرد پیچیده و ساختار منظم است. ساخت نانوالیاف توخالی چند دیواره با بکارگیری بیش از دو لوله موئین هم محور امکان پذیر می گردد. تاکنون نانو الیاف توخالی SnO₂، CuO و ZnO با روش الکتروریسی هم محور ساخته شده است.



الف) نمایی از سیستم الکتروریسی برای تولید نانوالیاف توخالی. این دستگاه از سرنگ با دو لوله موئین هم محور ساخته شده است. روغن معدنی و محلول اتانول حاوی PVP و تیتانیوم ایزوپروپوکسید به طور همزمان برای تشکیل جت ترکیبی به سرنگ تزریق می شوند. ب) تصویر TEM نانوالیاف توخالی که دیواره آن از کامپوزیت PVP و دی اکسید تیتانیوم تشکیل شده است. ج) تصویر TEM نانوالیاف توخالی آاناتاز

در روش دیگری از الیاف پلیمری الکتروریسی شده، به عنوان قالب برای تولید نانو الیاف توخالی استفاده می شود. ابتدا این قالب های پلیمری با استفاده از الکتروریسی تولید می شود. سپس لایه نازکی از ماده مورد نظر بر روی این الیاف قرار می گیرد. در ادامه برای تولید نانوالیاف توخالی از مواد خاصی برای حذف الیاف پلیمری درونی استفاده می شود. به طور کلی این روش شامل سه مرحله زیر می باشد: ۱- ساخت الیاف پلیمری با استفاده از الکتروریسی به عنوان قالب ۲- پوشش دهی الیاف با هدف جامد ۳- حذف قالب با فرایندهای گرمایی، برای تولید نانو الیاف توخالی.

خواص نانوالیاف توخالی

همانطور که قبلاً ذکر شد، نانوالیاف پلیمری کاربردهای متنوعی شامل کپسوله کردن دارو، سنسورهای زیستی، فیلتراسیون و الکترونیک دارند. اخیراً با تولید ساختارهای توخالی و هسته-پوسته، نانوالیاف بیشتر مورد توجه قرار گرفتند. این ساختارهای اصلاح شده، خواص مواد را برای کاربردهای ذکر شده افزایش می دهد. در این قسمت خواص نانوالیاف مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

طول فوق العاده زیاد

در مقایسه با نانو ساختارهای یک بعدی ساخته شده با سایر روش های فیزیکی و شیمیایی، نانوالیاف الکتروریسی شده به شدت طویل هستند. چون الکتروریسی یک فرایند پیوسته است طول الیاف می تواند تا چندین کیلومتر ادامه پیدا کند. در فرایند الکتروریسی، این الیاف طویل می توانند در سه بعد تجمع پیدا کرده و پارچه ها یا غشاء های غیربافتی را تشکیل دهند. این پارچه های متخلخل در حوزه های مختلفی کاربرد دارند. به عنوان مثال پوسته سبک بال میکرو دستگاه های هوایی از نانوالیاف پلیمری الکتروریسی شده روی یک قالب بال تشکیل می شود.

مساحت سطح زیاد و ساختار متخلخل پیچیده

الیاف تولید شده با فرایند ریسندگی در مقایسه با اکستروژن مکانیکی مرسوم، قطر کوچکتری داشته و از نسبت سطح به حجم بیشتری برخوردار هستند. قابل ذکر است که نانوالیاف توخالی نسبت به نانوالیاف معمولی، نسبت سطح به حجم بیشتری دارند. این خاصیت در واکنش های شیمیایی (مانند استفاده در کاتالیست) به علت مساحت سطح زیاد، بسیار مفید است.

نظم در سطح مولکولی

الکتروریسی با کشش سریع جت به وسیله میدان الکتریکی و تبخیر حلال همراه است. زنجیره پلیمری نیروی برشی زیادی را در طول فرایند الکتروریسی تجربه می کند. این نیروی برشی و انجماد سریع، از برگشت زنجیره پلیمری به ساختار تعادلی جلوگیری می کند. در نهایت محصولات منظمی با این روش تولید می شود.

کاربرد نانوالیاف الکتروریسی شده

دو سوم از کاربردهای الکتروریسی در زمینه پزشکی می باشد. مابقی این کاربردها مربوط به فیلتراسیون و دیگر حوزه ها است. در اینجا برخی از کاربردهای نانوالیاف توخالی در حوزه آرایشی و بهداشتی، دفاعی، مهندسی کردن بافت، فیلتراسیون، سنسور و ... به اختصار توضیح داده خواهد شد.

غشاء های ساخته شده از نانوالیاف و لباس های هوشمند

غشاهای معمولاً مواد پلیمری هستند که برای جداسازی محلول ها و یا مخلوط گازها مورد استفاده قرار می گیرد. در نمونه ای از تحقیقات، خواص غشاء متخلخل ساخته شده از الیاف الکتروریسی شده مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان دادند که غشاء های متشکل از الیاف الکتروریسی مقاومت زیادی به هدایت جریان هوا در مقایسه با غشاء های معمولی دارند، در حالی که مقاومت به انتقال بخار آب در آنها نسبت به لایه های غشاء تجاری بسیار کمتر است. به طور کلی غشاء الکتروریسی شده قابلیت زیادی را برای بدام انداختن ذرات آئروسول (انتشار و پراکندگی ذرات بسیار کوچک جامد یا مایع در یک فاز گازی و یا در هوا آئروسول نامیده می شود). نشان می دهد. اگرچه لایه های بسیار نازکی از الیاف مورد استفاده قرار می گیرد، ولی بازدهی فیلتراسیون زیاد می باشد. پارچه های حفره دار و سبک متشکل از نانوالیاف الکتروریسی شده، مورد مناسبی برای ساخت لباس های محافظ است. در حقیقت سال های زیادی است که بازدهی بالا فیلتراسیون غشاء غیربافتی الکتروریسی شده در صنایع جداسازی و فیلتراسیون شناخته شده است. محصولات فیلتر تجاری بر پایه الیاف الکتروریسی شده از بیست سال پیش مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین از

تجمع گونه ها و ترکیبات فعال در نانوالیاف الکتروریسی شده می توان برای ساخت لباس هوشمند استفاده کرد. این لباس ها به هر نوع تغییرات محیطی عکس العمل نشان می دهند.

کاربرد زیست پزشکی

نانوالیاف الکتروریسی شده به واسطه ساختار منحصر به فردشان در مهندسی بافت بسیار مورد توجه هستند. شبکه های سه بعدی نانوالیاف حاوی پروتئین در داربست های طبیعی برای رشد بافت مورد استفاده قرار می گیرند. مهندسی بافت به داربست های مصنوعی با ترکیب، مرفولوژی و گروه های عاملی سطحی مشابه با همتای طبیعی نیاز دارد. اتصالات درونی، ساختارهای متخلخل سه بعدی و مساحت سطح نسبتا زیاد پارچه غیر بافتی متشکل از نانوالیاف الکتروریسی شده به خوبی شناخته شده است. آنها گروهی از مواد ایده آل را برای تقلید ماتریکس خارج سلولی که در مهندسی کردن بافت مورد نیاز است، تامین می کنند. با گسترش تحقیقات سایر کاربردهای نانوالیاف الکتروریسی شده در زیست پزشکی کشف شد. برای مثال، الیاف الکتروریسی شده به عنوان پوشش دهنده زخم استفاده می شود. در واقع پوشش های متخلخل متشکل از ساختارهای لیفی، زخم را از نفوذ باکتری با مکانیسم بدام انداختن ذرات آئروسول محافظت کرده در حالی که الگوی مناسبی را برای انتقال بخار تامین می کند. علاوه بر عملکرد حفاظتی، پوشش های غیربافتی الکتروریسی شده به واسطه مساحت سطح زیاد کاربرد بالقوه ای به عنوان محافظ یا حامل برای رسانش دارو دارند.

محافظ ها بر پایه نانوالیاف برای آنزیم و کاتالیست

نانوالیاف (پلیمری و سرامیکی) به واسطه اندازه کوچک و مساحت سطح زیاد، محافظ های جامد مورد توجهی برای کاتالیست های مرسوم و آنزیم ها هستند. برخلاف آنزیم های محافظت شده با نانوذرات، الیاف حامل آنزیم می تواند براحتی از سیستم های واکنش بازیابی شوند. همچنین در برخی از موارد واکنش پذیری آنزیم و کاتالیست موجود در لیف الکتروریسی شده نسبت به این مواد در نانو ذرات چند برابر افزایش یافت.

سنسورها بر پایه نانوالیاف

برخی از دانشمندان، نانوالیاف الکتروریسی شده حاوی فلئورسانس را به عنوان سنسورهای فلئورسانسی مورد استفاده قرار دادند. سنسورهای گازی بر پایه نانوالیاف نیز به دلیل نسبت طول به قطر و سطح به حجم زیاد که منجر به افزایش حساسیت می شود، امروزه بسیار مورد توجه است. نانوالیاف توخالی در مقایسه با نانوالیاف جامد، فعالیت سطحی بیشتری مانند واکنش های سطحی زیاد و نفوذ سریع به علت قابلیت نفوذ سطحی زیاد و تراکم کم دارند که مسیرهایی را برای نفوذ ایجاد می کنند و به گاز اجازه نفوذ به لایه های سنسور را می دهند.

الکتروود بر پایه نانوالیاف

نانوالیاف متخلخل، ماتریکس های خوبی برای حفظ الکترولیت های پلیمری هستند و به شدت در ساخت باتری های لیتیومی با عملکرد عالی مورد استفاده قرار می گیرند. غشاء متخلخل زمانیکه با محلول الکترولیتی مرطوب می شود، هدایت یونی افزایش یافته ای را نشان می دهد. این پدیده به علت ساختار متخلخل غشاء های حاوی نانوالیاف الکتروریسی شده است. ساختار متخلخل این غشاء ها انتقال یون ها را تسهیل می سازد.

نانوالیاف به عنوان الگوهای مصنوعی

مشابه سایر نانو ساختارهای یک بعدی، نانوالیاف الکتروریسی شده به عنوان الگو مصنوعی برای تولید نانو ساختار یک بعدی توخالی بکار می رود. گروهی از فلزات، پلیمرها و سرامیک ها می توانند به نانولوله ها تبدیل شوند. برای این کار ابتدا نانوالیاف پلیمری الکتروریسی شده پوشش داده می شوند. سپس حذف انتخابی الگو اتفاق می افتد. اخیرا از نانوالیاف الکتروریسی شده به عنوان الگو برای تولید کانال های نانو سیال استفاده می شود. در این مورد، نانوالیاف متشکل از پلی کربنات های تجزیه شونده

گرمایی روی زیرلایه قرار می گیرد، در ادامه با شیشه پوشش داده می شود. در نهایت پس از اینکه نانوالیاف به صورت انتخابی با گرما حذف شد، کانال های نانوسیال ایجاد می گردد. برخلاف کانال های ساخته شده با روش لیتوگرافی مرسوم، سطح مقطع بیضی شکل و گوشه های تیز در کانال های تولید شده با قالب لیف الکتروریسی حذف میشود.

دستگاه های نوری و الکترونی بر پایه نانوالیاف

در سال های اخیر، نانوالیاف الکتروریسی شده با فعالیت های الکتریکی و الکتریکی-نوری مشابه نانوسیم-های فلزی یا نیمه-هادی سنتز شده با سایر روش ها، به واسطه قابلیت بالقوه آنها در ساخت نانو دستگاه های الکترونیکی و الکترونوری، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. محققین با بررسی خواص الکتریکی نانوالیاف پلی آنیلین (PEO) با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر، متوجه شدند که این خاصیت به قطر نانوالیاف بستگی دارد.

امروزه الکتروریسی توانایی تولید انواع لیاف پلیمری آلی، سرامیکی و ساخت مواد کامپوزیتی با قطر قابل کنترل را، دارد. به علاوه الکتروریسی برای تولید مستقیم نانوالیاف با ساختار هسته-پوسته یا توخالی گسترش پیدا کرده است. بررسی ارتباط بین ساختار ثانویه نانوالیاف الکتروریسی شده و پارامترهای فرایند الزامی است. کنترل نوع نانوالیاف (مانند متخلخل، توخالی و هسته-پوسته) برای قابلیت بالقوه آنها در ساخت دستگاه ها و علم مواد نیز دارای اهمیت می باشد. به طور کلی تحقیقات در زمینه الکتروریسی منجر به کاربرد نانوالیاف در طیف وسیعی از حوزه ها شده است. تحقیقات در زمینه تولید ساختارهای ثانویه (متخلخل، هسته-پوسته و توخالی) نانوالیاف الکتروریسی شده، شیوه های جدیدی را برای طراحی الکترودهای پیشرفته، منبع کاتالیست و دستگاه های حسگر تامین می کند. به خصوص نانوالیاف توخالی با سطح مقطع دایره ای، کانال ایده آلی برای ساخت دستگاه های نانوسیال هستند. آنها همچنین به عنوان الگو برای تولید نانو ساختارهای یک بعدی استفاده می شوند.

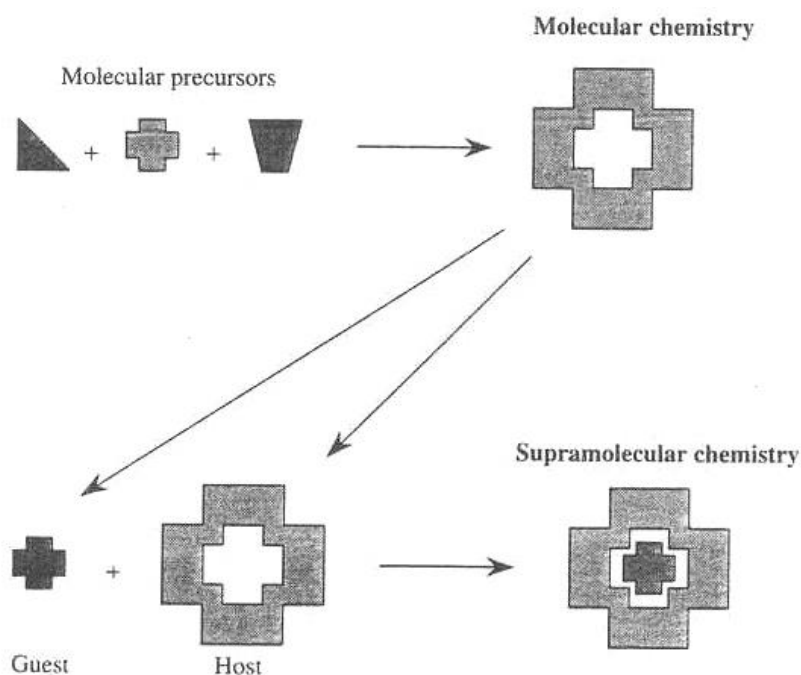
۲-۴ نانوفناوری مولکولی

۲-۴-۱ شیمی ابرمولکول ها

شیمی ابرمولکول ها یا شیمی ماورای مولکول (Super or Supramolecular) با برهمکنش های غیرکوالانسی (Noncovalent Bonding) بین مولکول ها توصیف می شود. از جمله برهمکنش های غیر کوالانسی می توان به پیوند هیدروژنی، کنوردیناسیون فلزی، نیروهای آب گریز (Hydrophobic Forces)، برهم کنش $\pi-\pi$ و نیروهای الکتروستاتیک اشاره کرد. با مطالعه و بررسی زمینه ی ابرمولکول ها با مفاهیم مهمی مانند شیمی میزبان-میهمان (Host-Guest)، خودآرایی مولکولی (Self-assembly)، شناخت مولکولی (Molecular Recognition)، قفل مولکولی روبرو خواهیم شد که هر یک معرف ویژگی و یا کاربرد منحصر به فرد می باشد. از جمله کاربردهای مهم شیمی ابرمولکول ها، طراحی و سنتز کاتالیست ها و حسگرها اشاره نمود که در دانش امروز بسیار حائز اهمیت می باشد. از جهت دیگر شیمی ابرمولکولی پایه مباحث پیشرفته نانوفناوری مولکولی (Molecular Nanotechnology) است.

مفاهیم و ریشه شیمی ابرمولکول به آغاز شیمی مدرن باز می گردد. به ویژه با توسعه شیمی ماکروسیکل ها (Macrocyclic) در اواخر ۱۹۶۰ در این زمینه از شیمی، توسعه گسترده ای را آغاز نمود. در حالیکه شیمی سنتی بر روی پیوند کوالانسی استوار است شیمی ابرمولکول به بررسی پیوند غیر کوالانسی و برگشت پذیر مانند پیوند هیدروژنی، کنوردیناسیون فلزی، نیروهای آب گریز، برهم کنش $\pi-\pi$ و نیروهای الکتروستاتیک و.. استوار می باشد.

تعریفی که جین-ماری لهن برنده جایزه نوبل ۱۹۸۷ در این زمینه بیان داشت شیمی تجمع های مولکولی، شیمی پیوندهای بین مولکولی که به عبارتی می توان آن را به صورت شیمی فراتر از مولکول دانست. در شکل ۱ مشخص شده است رابطه بین مولکول و شیمی ابر مولکول نشان داده شده است.



رابطه بین مولکول و شیمی ابر مولکول

مفاهیم مهم در شیمی ابرمولکول شیمی میزبان میهمان (Host-Guest) ، خودآرایی مولکولی (Self-assembly) ، شناخت مولکولی (molecular recognition) ، مهندسی قفل مولکولی اشاره کرد که در زیر معرفی شده است.

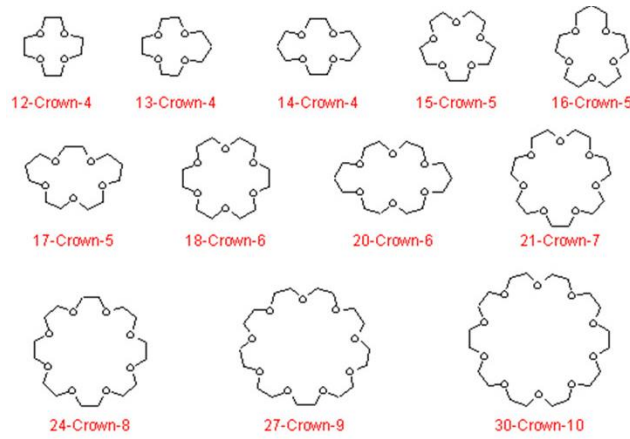
شیمی میزبان- میهمان (Host-Guest)

در شیمی ابرمولکول، معمولاً یک مولکول به عنوان میزبان به مولکول دیگر به عنوان میهمان متصل شده و تشکیل کمپلکس میزبان-میهمان را می دهد. میزبان معمولاً یک مولکول بزرگ مانند آنزیم یا یک ترکیب حلقوی سنتز شده دارای حفره مرکزی با اندازه های مشخص (مثل قفل) می باشد. میزبان می تواند یک کاتیون تک اتمی، آنیون یا مولکول خنثی باشد (مثل کلید). به عبارت بهتر، میزبان را یک مولکول دارای اتم های دهنده پیوند هیدروژنی و یا اتم های با خاصیت بازی لوئیس می توان در نظر گرفت و میهمان را به عنوان یک کاتیون فلزی با خاصیت لوئیس اسیدی یا پذیرنده پیوند هیدروژنی دانست.

اترهای تاجی

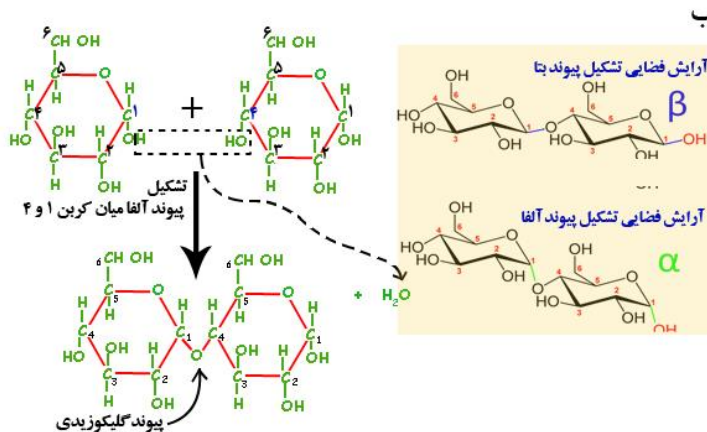
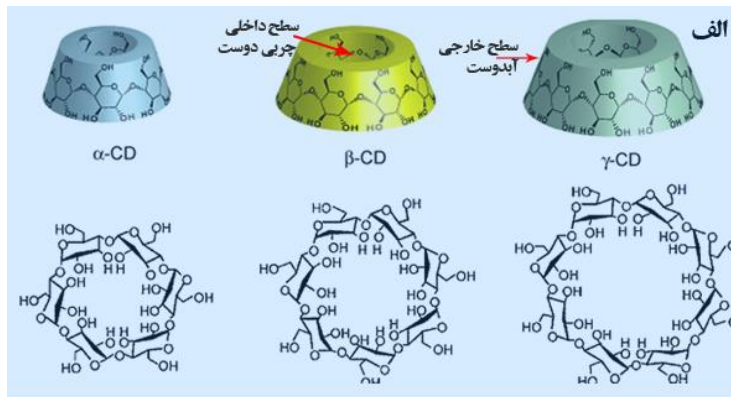
اترهای تاجی به عنوان ساده ترین لیگاند حلقوی به عنوان میزبانی با توانایی اتصال کاتیون ها و مولکول های خنثی برای اولین بار در سال ۱۹۶۷ چالز پدرسن (Pedersen) کشف و معرفی گردیدند. این ترکیبات دارای آرایش حلقوی از اتم های اکسیژن می باشند که توسط اتصالات آلی به یکدیگر متصل شده اند.

همانطور که در تصویر قابل ملاحظه می باشد، هر اتر تاجی با دو عدد معرفی شده است که عدد اول معرف تعداد اعضای حلقه (۱۲ تایی) و عدد دوم بیان گر تعداد اکسیژن (۴ اتم اکسیژن) می باشد. محیط داخلی هر اتر تاجی ابعاد خاص خود را دارد و بنابراین می تواند گونه خاصی را متناسب با این ابعاد در خود جای دهد. برای مثال ۱۸-Crown-۶ حفره ای در مقیاس یون پتاسیم (K) دارد و از این رو در میان مخلوطی از کاتیون ها، با این یون پیوند قوی تری ایجاد می کند که به گزینش پذیری (Selectivity) معروف است. اترهای تاجی کوچکتر به یون های فلزی کوچکتر و اترهای تاجی بزرگتر به یون های بزرگتر متمایلند. اترهای تاجی سطح بیرونی آب گریز و سطح درونی آب دوست (وجود زوج یون های اکسیژن) دارند.



انواع کران اترها به عنوان میزبان

سیکلودکسترین (CD) به عنوان میزبان: بطور کلی سیکلودکسترین ها (Cyclodextrins) در اثر انجام هیدرولیز نشاسته توسط آنزیم آمیلاز تشکیل می گردند. سیکلودکسترین ها بر اساس تعداد اعضا گلوکزی (حلقه های پیرانوزی) تشکیل دهنده، به سه دسته α -CD ، β -CD و γ -CD تقسیم می گردند که بر ترتیب شامل ۶، ۷ و ۸ واحدهای D- گلوکزی می باشند (شکل بعد- الف). واحدهای تشکیل دهنده سیکلودکسترین توسط پیوند گلیکوزیدی آلفا (α) میان کربن ۱ و ۴ دو تک واحد D- گلوکز تشکیل شده. این حلقه ها در ظاهر مشابه اترهای تاجی می باشند اما در نگاه دقیق تر چند تفاوت مهم از خود نشان می دهند. کوچکترین آنهای α -CD از نظر اندازه قطر داخلی و خارجی تقریباً دو برابر قطر ۱۸- کران اتر ۶- می باشد. از نظر ظاهر حفره در CD ، می توان آن را مانند سطل کوچکی که ته آن به طرف بیرون برآمده است، در نظر گرفت. پهلوها و یا دیواره های سطل از تعداد شش یا بیشتر شش ضلعی تشکیل شده است که هر کدام تقریباً در سطح قرار دارند. بنابراین عمق سطح برابر با عرض حلقه پیرانوزی (حلقه های ۶ تایی قندی) است. بیرون سطل در اطراف لبه بزرگتر (دهانه ای پایینی در شکل - الف) گروه های هیدروکسیل (OH) نوع دوم کربن های ۲ و ۳ دیده میشود. در اطراف لبه کوچکتر (دهانه ای بالایی در شکل - الف) گروه های OH نوع اول کربن ۶ دیده میشوند.



الف) انواع سیکلودکسترین ها، ب) تشکیل و نوع پیوند گلیکوزیدی

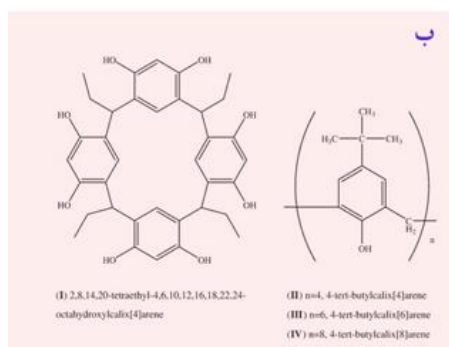
سیکلودکسترین همانند اتر تاجی می تواند به عنوان میزبان مولکول ها عمل کند. اما بر خلاف اترهای تاجی، سطح بیرونی سیکلودکسترین ها با جهت گیری و آرایش گروه های هیدروکسیل (OH) قطبی و آبدوست می باشد و سطح درونی نسبتاً غیرقطبی و چربی دوست را تشکیل داده اند.

کالکسی آرن ها (Calixarene)

دسته ای از ترکیبات حلقوی متشکل از گروه های فنلی (فنل یک حلقه بنزنی با استخلاف OH است) که توسط گروه های متیلنی (-CH₂-) پل ساز به یکدیگر متصل گردیده اند و ساختار سه بعدی مانند سبد، فنجان و یا سطل از خود نشان می دهند به عنوان کالکسی آرن ها توسط بایر (Baeyer) مطرح شد. ساختار این ترکیبات شامل بدنه ی متشکل از حلقه های آروماتیک، لبه ی بالایی و پایینی است که متشکل از گروه های هیدروکسیل (OH) فنول و گروه های آلکیل می باشد.

نامگذاری ساختار این ترکیبات علاوه بر ذکر نوع و مکان گروه های متصل به حلقه ی فنولی، تعداد حلقه های آروماتیک در یک براکت "[n]" معین می شود. به طور مثال نام ترکیب ۴-ترشیو-بوتیل کالکسی آرن، بیانگر گروه آلکیلی "ترشیو بوتیل" در موقعیت ۴ حلقه آروماتیک فنولی و همچنین "[۴]" معید حضور ۴ حلقه فنولی در ساختار این ترکیب می باشد. شکل ۴- ب به نمونه ای از کالکسی آرن ها اشاره نموده است. از دیگر ویژگی های ساختمانی این ترکیب می توان به فضای و اندازه داخلی و انعطاف پذیری سبد اشاره نمود. به طور حتم با افزایش تعداد حلقه، حجم و فضای داخلی نیز افزایش پیدا خواهد کرد. انعطاف پذیری این ترکیبات با حضور گروه متیلنی (CH₂) میان دو حلقه آروماتیک میسر شده است که البته با قرار گرفتن گروه های حجیم آلیفاتیک مانند ترشیو بوتیل بر روی حلقه آروماتیک و یا اتصال زنجیر جانبی به گروه متیلنی این ویژگی کاهش خواهد کرد (در حضور گروه های استخلافی حجیم، حفره درونی تا حد کمتری قابل دسترسی خواهد بود).

از کاربردهای مهم این ترکیبات می توان به ایفای نقش میزبان مناسب برای یون های فلزی، آنزیم ها، ترکیبات غیرقطبی و.. اشاره نمود. این قابلیت دلیل مناسبی برای استفاده به عنوان حسگر شیمیایی (مانند اندازه گیری مقدار سدیم موجود در خون)، کمپلکس با کاتیون های کادمیوم، سرب، لاتانیدها و اکتینیدها، کمپلکس ابر مولکول ها (مانند تشکیل کمپلکس کالکسی [۵]آرن و CV⁺) و یا جهت انتقال گونه های واکنش دهنده غیرقطبی به داخل فاز آبی به عنوان یک معرف مناسب، می باشد. از نمونه های کاربردی خاص این ترکیبات می توان به استفاده در ستون های کروماتوگرافی مایع عملکرد بالا (High-performance liquid chromatography, HPLC) و کاربرد جالب توجه این ترکیبات در فن آوری نانو به عنوان یک مقاومت منفی برای لیتوگرافی پرتو الکترونی با وضوح بالا، اشاره نمود.

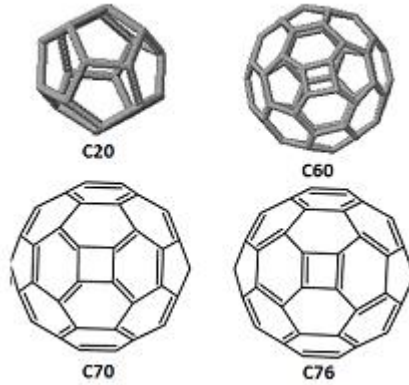


الف) اجزای تشکیل دهنده کالکسی آرن ها، ب) انواع کالکسی آرن ها

فولرن به عنوان میهمان

تا قبل از سال ۱۹۸۵ میلادی دو نوع آلوتروپ برای کربن وجود داشت. یکی الماس و دیگری گرافیت اما در سال ۱۹۸۵ کشف جالبی توسط گروهی از دانشمندان رخ داد آن هم یافتن شکل های تازه ای از کربن بود به نام فولرن ها. (Fullerene) نام آنها از نام معمار معروف، "باکمینستر فولر" گرفته شده است. وی طراح گنبد های ژئودزیک بود. از معروفترین فولرن ها

C_{60} و C_{70} می باشد. این مولکولها به علت شبیه بودن به توپ فوتبال به آنها Buckyball هم گفته می شود. اما فولرن ها فقط محدود به C_{60} و C_{70} نمی باشد (شکل زیر). ساده ترین فولرن C_{20} که ساختمان آن از تعدادی پنج ضلعی تشکیل شده است. C_{60} از دوازده پنج ضلعی و بیست شش ضلعی تشکیل شده است. مطالعات اشعه X نشان داده است که پیوند کربن-کربن در C_{60} تلفیقی از C-C و C=C می باشد تمام مولکول های این ترکیب کربن می باشد و اغلب به عنوان گونه میهمان می باشند .



انواع فولرن ها

کاتیون به عنوان گونه میهمان

به دنبال مدل سازی ترکیبات حیاتی موجود در بدن که قادر به انتقال یون های فلز قلیایی می باشند، سنتز ترکیبات مدل که قادر به انتخاب گری (Selectivity) و انتقال (Transport) نه تنها کاتیون های فلز قلیایی بلکه فلزات بلوک f, d, p, s و کاتیون های غیر فلزی مانند یون آمونیوم آلی مورد توجه قرار گرفت. در ابتدا میزبان مورد استفاده شده برای کاتیون ها شامل اترهای تاجی می باشد.

اترهای تاجی ساده ترین لیگاند حلقوی می باشند که بعنوان میزبان توانایی اتصال به کاتیونها و مولکول های خنثی را دارد.

آنیون ها به عنوان میهمان

این بخش از شیمی ابرمولکول با توجه ویژگی های مناسب آنیون ها که در زیر به آن اشاره شده است کاربرد بهتر و

متنوع تری دارند:

آنیون ها دارای شکل هندسی گوناگونی می باشند.

اندازه گونه های آنیونی نسبتاً بزرگ می باشند و نیاز به گیرنده هایی با اندازه بزرگتری نسبت به کاتیون ها خواهند داشت.

با توجه اینکه آنیون ها معمولاً از نظر کوئوردیناسیون اشباع هستند بنابراین توسط نیروهای ضعیفی مثل پیوند هیدروژنی و

برهمکنش های واندروالسی به خوبی به گونه میزبان متصل می گردند.

خودآرایی مولکولی

فرایندی خودبخودی است که در آن گونه ها بر روی یکدیگر مجتمع شده و سیستم های منظمی ایجاد می کنند. به عبارت

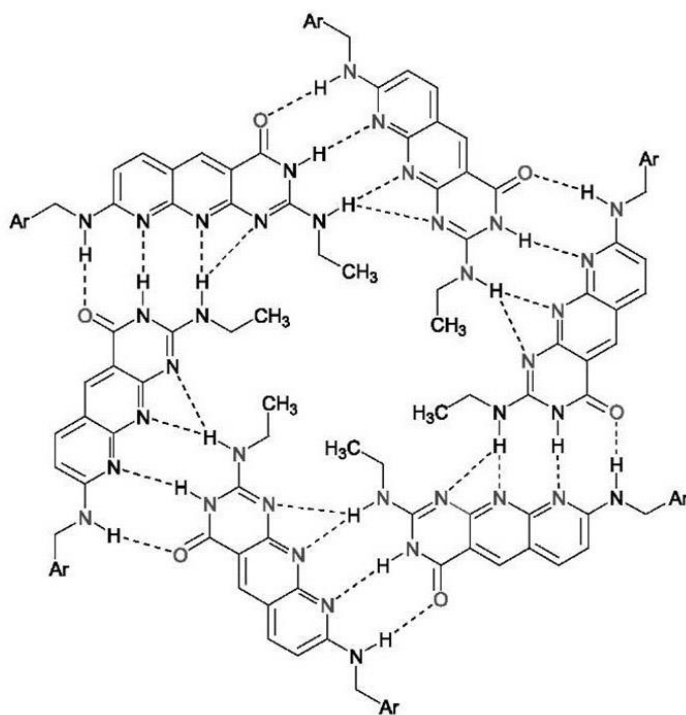
دیگر خودآرایی مولکولی فرایندی است که در آن مولکول ها بدون اعمال شرایط خاص و مدیریت بیرونی (به غیر از یک محیط

مناسب) از طریق برهمکنش های غیر کووالانسی به یکدیگر متصل می شوند. این فرایند باعث ایجاد مولکول های بزرگتر خواهد شد

که از نمونه های آن می توان به تشکیل میسل (Micelle)، غشا (Membrane) و یا بلورهای مایع (Liquid Crystals) اشاره

نمود. در شکل ۶ نمونه از اتصال مولکولی از طریق پیوند هیدروژنی نشان داده شده است. عموماً فرایند خودآرایی مولکولی

برگشت پذیر است و با تغییر شرایط مانند pH، قطبیت حلال و .. انجام می گیرد.



نمونه از خود آرایی مولکولی از طریق پیوند هیدروژنی

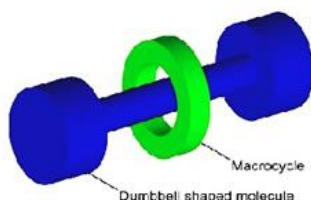
مکانیک مهندسی قفل مولکولی

قفل شدن مولکولی که در آن دو یا چند مولکول از طریق برهم کنش غیرشیمیایی به یکدیگر متصل شده و قفل می شوند، اطلاق می شود. این برهمکنش در طراحی و ساخت ماشین های مولکولی و ظرف های الکترونی مولکولی استفاده می گردد. ابرمولکول های مانند کاتنان ها، رتاکسان ها و نات ها اشاره نمود. در به طور مختصر معرفی شده اند.

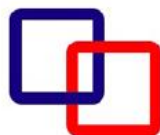
کاتنانها (Catenanes) متشکل از دو یا چند درشت حلقه (Macrocyle) قفل شده در هم می باشند. که دو حلقه بدون شکستن پیوند کوالانسی قادر به جدا شدن نیستند.

رتاکسان (Rotaxane) درشت مولکول حلقوی می باشد که فرم کلی این دسته از مولکول ها به صورت یک محور دمبلی شکل می باشد که به دور آن یک یا چند حلقه قرار گرفته اند. به گونه ای که از یک طرف امکان چرخش حلقه به دور محور وجود دارد و از طرف دیگر در صورتی که بیش از یک موقعیت برهمکنش بین حلقه و محور وجود داشته باشد، این حلقه می تواند بین این جایگاه ها حرکت رفت و برگشتی انجام دهد. که البته این قابلیت رتاکسان ها، توسط پارامتر هایی نظیر حلال، دما گونه های یونی موجود در محیط تغییرات pH و... قابل کنترل می باشد.

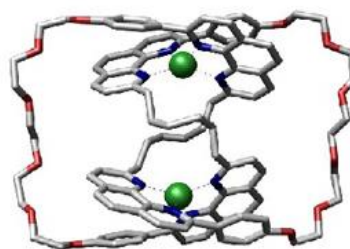
گونه آخرین ترکیبات نات ها (knots) یا حلقه پیچ خورده با مورفولوژی منحصر بفرد هستند که در شکل نمایش داده شده.



رتاکسان ها



کاتنان ها



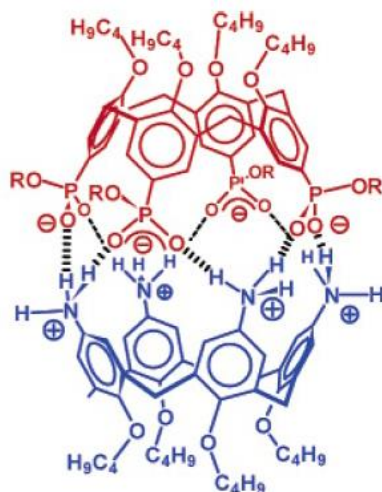
نات ها

انواع قفل های مولکولی

ماهیت برهمکنشهای موجود در ترکیبات ابرمولکول:

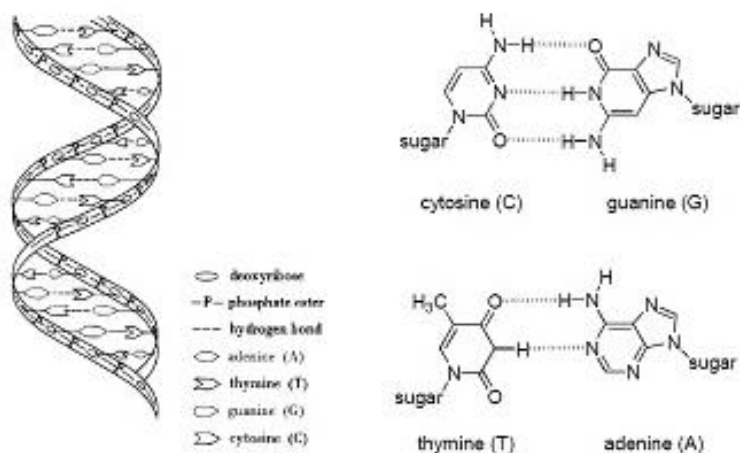
برهمکنش یون-یون، برهمکنش یون-دوقطبی (Ion-Dipole)، برهمکنش دوقطبی-دوقطبی، پیوند هیدروژنی، برهمکنش کاتیون- π ، برهمکنش π - π ، نیروهای واندروالس، برهمکنش آبگریز. برهمکنش یون-یون:

پیوند یونی (الکترواستاتیکی) که بدلیل برهمکنش دو گونه یونی (کاتیونی و آنیونی) ایجاد شده است، از نظر قدرت و استحکام با پیوند کوالانسی قابل قیاس می باشد. نمونه‌ای از این برهمکنش یون-یون در ابر مولکولها در شکل که در اثر برهمکنش آمونیوم و فسفیت تشکیل شده را نمایش می دهد.



برهمکنش یونی

برهمکنش یون-دوقطبی: در محلول قابل مشاهده است. یک نمونه دیگر برهمکنش کاتیون فلزات قلیایی با ترکیبات حلقوی (اترهای تاجی) می باشد که در آن اتمهای اکسیژن اتر مثل مولکولهای قطبی آب با کاتیونهای فلزات قلیایی برهمکنش مینماید. برهمکنش دوقطبی-دوقطبی: جهت گیری یک مولکول دوقطبی در کنار یک مولکول دارای ممان دوقطبی می تواند منجر به این نوع برهم کنش گردد. ترکیبات کربونیل دار (CO) به خوبی این نوع رفتار را در حالت جامد نشان می دهد. پیوند هیدروژنی: پیوند هیدروژنی را می توان به عنوان نوع خاصی از برهمکنش دوقطبی-دوقطبی در نظر گرفت که در آن هیدروژن متصل شده به یک اتم الکترونگاتیو مانند O یا N با مولکول دارای ممان دوقطبی برهمکنش نماید. این نوع پیوند به دلیل قدرت زیاد و جهت گیری نسبتاً بالای آن در شیمی ابرمولکول از اهمیت زیادی برخوردار می باشد که به نقش پیوند هیدروژنی در شکل کلی بسیاری از پروتئین ها از جمله DNA اشاره نمود.

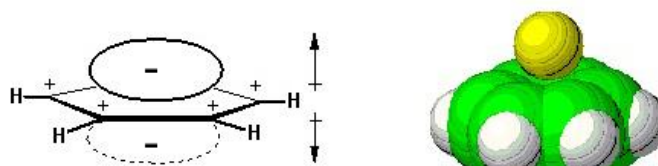


برهمکنش های هیدروژنی در DNA

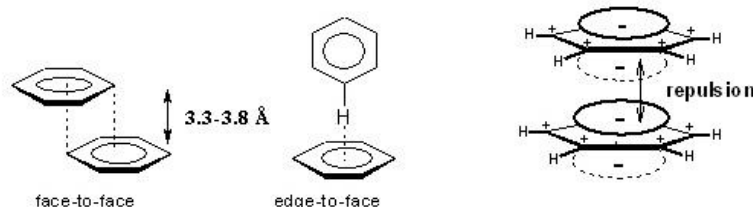
برهمکنش π -کاتیون و برهمکنش π - π

کاتیون های فلزات واسطه مانند Fe^{+2} و Pt^{+2} کمپلکس های شناخته شده ای با هیدروکربن های آروماتیک و اولفین ها (Olefin) تشکیل می دهند. پیوند در این کمپلکس ها قوی می باشد که این پیوند بین اوربیتال d فلز که به صورت جزئی اشغال شده اند و سیستم پای (π) ترکیبات آروماتیک صورت می گیرد.

برهمکنش π - π نوعی برهم کنش ضعیف بین حلقه های آروماتیک است. به طور کلی دو نوع برهمکنش π - π وجود دارد: ۱- رو به رو (Face to face) ۲- رو به کناره (Edge to face)



برهمکنش π -کاتیون



برهمکنش π - π

برهمکنش π -کاتیون و برهمکنش π - π

نیروهای واندروالس:

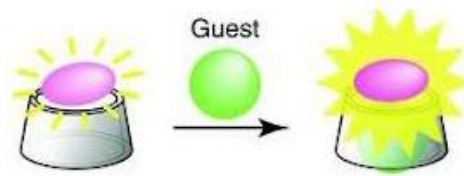
برهمکنش های واندروالس ناشی از قطبش پذیری (Polarizability) ابرالکترونی یک مولکول توسط هسته مولکول همسایه یک نوع ضعیف از جاذبه الکتروستاتیک به شمار می رود. این نوع برهمکنش ها به صورت غیر جهت دار و بین مولکول های نرم و قطبش پذیر وجود دارد.

برهمکنش آبگریزی (Hydrophobic):

این اثرات به طور واضح در غیر امتزاج بودن روغن در آب مشاهده می گردد. مولکول های آب قویاً جذب یکدیگر شده و این عمل باعث تجمع طبیعی دیگر گونه ها می گردد.

کاربردهای ابرمولکول ها:

* غربال های مولکولی مانند زئولیت ها، کیلیت ها (Chelate) و ... * شناسایی (Recognition) گونه های خاص آنیونی، کاتیونی و یا مولکول هدف در محلول (حسگرهای شیمیایی) * مفهوم و عملکرد اصلی حسگر شیمیایی در شکل نمایش داده شده است. گونه مورد نظر، آنالیت (Analyte) یا میهمان (کاتیون، آنیون و یا مولکول خاص) به بخش پذیرنده حسگر که نقش شناسایی و تشخیص مولکول را دارد متصل می شود. *



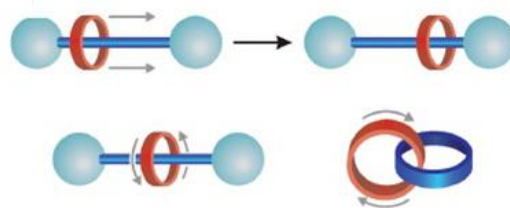
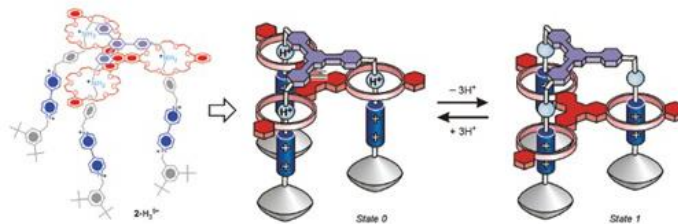
عملکرد حسگر شیمیایی

شناسایی خودآرایی زیستی * در واقع همانند سازی DNA به عنوان خودآرایی زیستی شناخته می‌شود که شناسایی و بررسی توالی DNA از طریق برهمکنش ابرمولکول امکان‌پذیر است. * ابزارهای نانو * ماشین‌های مولکولی (Molecular Machines)

ماشین‌های مولکولی اجتماعی از تعداد مشخص و مجزا اجزای مولکولی به منظور انجام یک عمل خاص می‌باشد. ماشین‌های مولکولی از چندین نوع مولکول و سیستم‌ها ابرمولکول مانند DNA می‌توانند ساخته شوند تعداد زیادی ماشین مولکولی توسط شیمی دانان ساخته شده است که بیشتر برای ساخت آنها از رتاکسان‌ها و کاتن‌ها استفاده می‌شود.

به طور کلی دو نوع ماشین مولکولی وجود دارد: ۱- سوئیچ‌های مولکولی (Molecular Switches): یک مولکول که به طور برگشت پذیر بین دو حالت یا بیشتر تغییر می‌کند. این تغییر ساختاری در پاسخ به دما، نور، جریان الکتریکی و pH و می‌باشد. در شکل نمونه از مولکولی که توسط نور این ویژگی را دارد نشان داده شده است.

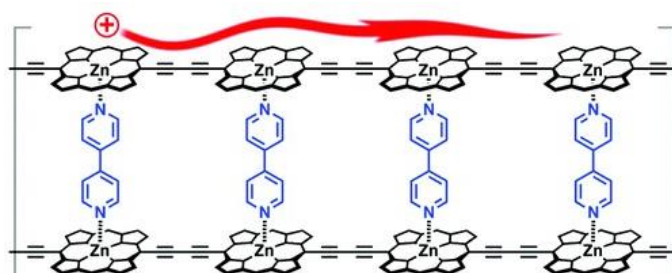
۲- موتورهای مولکولی (Molecular Motors): مولکول‌های هستند که قادر به حرکت یا چرخش مولکول طراحی شده توسط انرژی خارجی است.



انواع موتورهای طراحی شده با رتاکسان‌ها و کاتن‌ها

سیم‌های مولکولی (Molecular Wire)

سیم‌های مولکولی (نانوسیم‌ها) اغلب دارای سیستم π گسترده هستند و این مولکول‌ها قادر به انتقال انرژی یا الکترون از یک فاصله قابل توجه بین دهنده و پذیرنده می‌باشند.



سیم مولکولی

دارورسانی (Drug Delivery)

شیمی ابر مولکول برای توسعه درمان های جدید دارویی جهت فهمیدن برهم کنش های سایت های پیوندی دارو با مولکول هدف اهمیت دارند.

شیمی ابرمولکول بر اساس پیوند غیر کووالانسی و برگشت پذیر مانند برهمکنش یون-یون، یون-دوقطبی، دوقطبی-دوقطبی، π -کاتیون، π - π ، آبگریزی، نیروهای واندروالسی و پیوند هیدروژنی استوار هستند. کاربردهای مهم این ترکیبات در فن آوری های زیستی، دارویی، نانوفن آوری بسیار قابل توجه می باشد. از طرفی تلاش برای طراحی ابرمولکول هایی با قابلیت های متنوع تر که به آن اشاره شده است دایره وسیعی از مطالعات امروزی را به خود جلب نموده و منجر به آشکار شدن برخی مجهولات ذهنی دانش انسان شده است.

۲-۵ نانو ساختارهای آلی

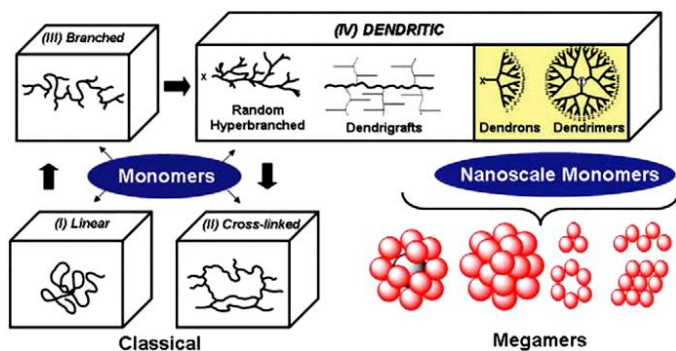
۲-۵-۱ ظهور و قلمرو درختسان ها

تلاش برای سنتز میسل های (Micelle) پلیمری متفاوت و پایدار، در اواخر دهه ۱۹۷۰ و اوایل دهه ۱۹۸۰ منجر به پیدایش پلیمرهایی با قابلیت های سطح آب دوست (Hydrophilic Surface) و یک هسته آبگریز (Hydrophobic Core) گردید. این ترکیبات ابتدا مولکول آبشاری (Cascade Molecule)، آربورول ها (Arborols) و در نهایت درخت سان ها (Dendrimers) نامیده شدند. در این مسیر تلاش برای سنتز درخت سان های گوناگون و بررسی معماری ملکولی آن ها شکل گرفت. در سال های اخیر با پیشرفت علوم، به ویژه علم نانو از قابلیت کاربردی درخت سان ها در زمینه هایی مانند: انتقال دارو، انتقال ژن، تصویر برداری رزونانس مغناطیسی (Magnetic Resonance Imaging) و به عنوان کاتالیست، بهره گرفته شده است. مسلماً، نگاه و بررسی این ترکیبات از دریچه علم نانو بر جذابیت آن خواهد افزود.

ساختارهای پلیمری در دهه ی ۱۹۳۰ با معرفی پلیمرهای خطی (Linear Polymers) توجه دانشمندان را به خود جلب نمود تا اینکه در ادامه، ساختارهای پلیمری با پیوند عرضی (Cross link) در دهه ی ۱۹۴۰ و پلیمرهای شاخه دار (Branched Polymers) در دهه ۱۹۶۰ معرفی گردید. در ادامه ی این روند، در ابتدای دهه ی ۱۹۸۰ با ظهور ساختارهای درخت سان (Dendritimer) مسیری جدید در این زمینه به وجود آمد. ترکیبات درخت سان از دو واژه یونانی، "Dendron" به معنی "شبه درخت" و "meros" به معنی "واحد" مشتق شده است. این دسته ترکیبات، شامل پنج نوع آرایش مولکولی به صورت زیر میباشند:

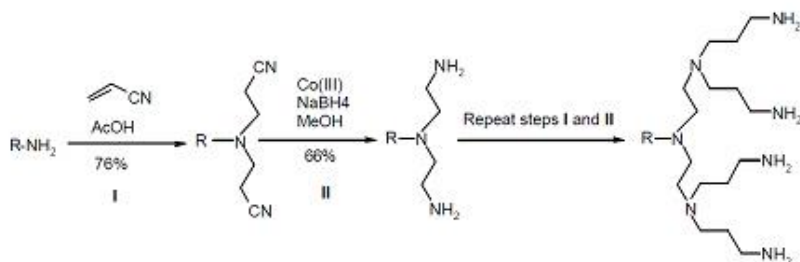
Megamer ، Dendrimer ، Dendron ، Dendrigrift ، Random Hyperbranch

شکل به خوبی دسته بندی و آرایش مولکولی این ترکیبات را به نمایش گذاشته است. شایان ذکر است که دسته پنجم یا مگامرها (Megamers) به عنوان یک پلی درخت سان (Poly dendrimers) شناخته می شوند که عموماً از تجمع درخت سان ها در اطراف یک گونه ی درخت سانی و یا یک نانو ذره تشکیل می شوند.



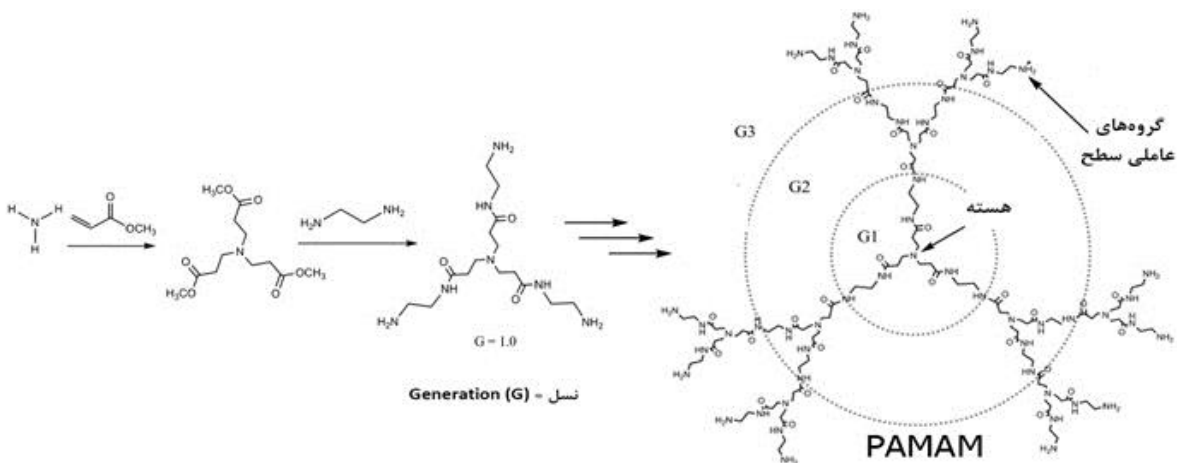
در این میان Dendrimer ها با داشتن ساختار مولکولی منحصر به فرد بسیار مورد توجه قرار گرفته اند که می توان آنها را در مواردی مانند: روش های سنتز، بررسی ساختار مولکولی و قابلیت کاربردی آن ها (نظیر: نقش کاتالیستی، انتقال دارو، انتقال ژن و MRI مورد بررسی قرار داد، که در ادامه به آن پرداخته شده است.

مسیر تکامل درخت سان ها: اولین درخت سان توسط وگتل (Voegtle) و همکارانش سنتز و شناسایی شد. او با روش سنتزی آبشار گونه، و استفاده از ترکیب مالئونیتریل به عنوان واحد سازنده موفق به سنتز این ترکیب و گزارش آن گردید. وی، در این روش، ابتدا با انجام یک افزایش مایکل (Michael Addition Reaction) (مرحله I در شکل ۲) و در نهایت کاهش (Reduction) گروه های نیتریل به گروه های آمین (مرحله II در شکل ۲)، شرایط لازم جهت انجام واکنش بعدی را فراهم نمود و با تکرار این دو مرحله کلیدی در نهایت موفق به سنتز یک درخت سان با گروه های فراوان نیتروژن به نام پلی پروپیل ایمین گردید. دستیابی به این ترکیبات در حالی اتفاق افتاد که او از جمله مشکلاتی مانند بازده کم و از دست رفتن فعالیت کاتالیزوری مواجه بود.



روش سنتزی پیشنهاد شده توسط وگتل با استفاده از مالئونیتریل و آمونیاک

در ادامه تکامل سنتز درخت سان ها در اوایل سال ۱۹۸۰، گروه تحقیقاتی به رهبری Tomalia کار خود را در سنتز پلیمرهای پرشاخه به نام 'Arborols' یا 'Dendrimers' به عنوان سری کامل Dendrimers منتشر کرد. تومالیا (Tomalia) در این مقاله، با پیروی از روشی مشابه با روش وگتل (Voegtle) مسیر مناسب و بهتری را برای پلیمرسازی گام به گام، که توانایی سنتز پلیمرهای پر شاخه و بازده بالا را پیشنهاد می کرد، ارائه نمود. در این روش آن ها از آمونیاک به عنوان هسته مرکزی و از متیل آکریلات (Methylacrylate) و اتیلن دی آمین (Ethylenediamine) به عنوان واکنش دهنده جهت افزایش مایکل استفاده نمودند که در نهایت موفق به سنتز درخت سان پلی آمیدو آمین (Poly(amido amine) (PAMAM) (dendrimer) گردیدند. این واکنش در تصویر زیر به به نمایش گذاشته شده است.



سنتز درخت سان PAMAM توسط تومالیا

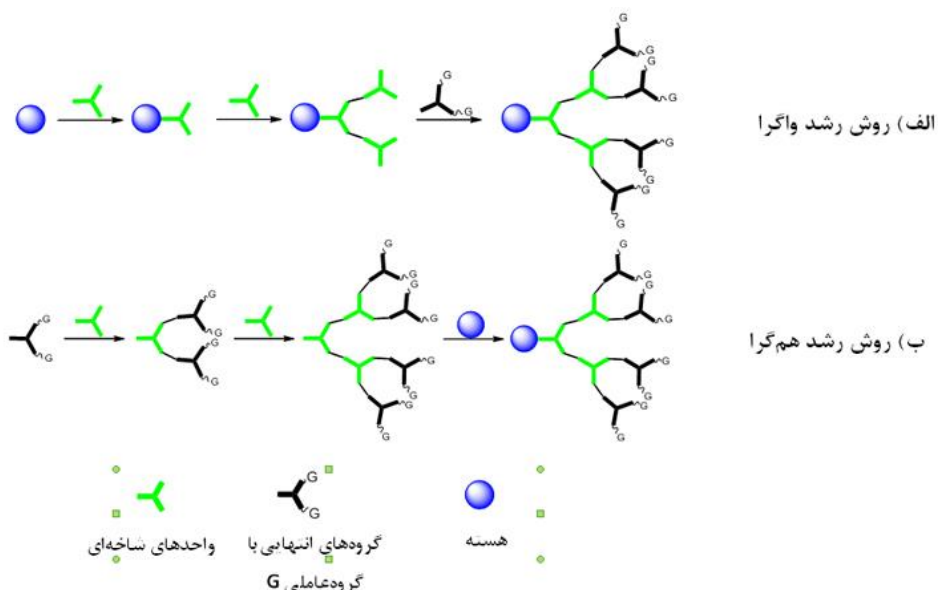
این مسیر سنتزی، که روش رشد واگرا (Divergent Growth Method) نامیده می شود، در بیان ساده تر از یک به بخش به عنوان هسته (Core) با داشتن گروه های عاملی فعال (مانند NH، SH و OH) در مرکز واکنش و واحد های سازنده درخت سان که شامل واحدهای واکنش دهنده (مانند متیل آکریلات) و گروه های ایجاد کننده پیوند (linker) ما بین دو نسل متوالی درخت سان (مانند اتیلن دی آمین) سنتز می گردد.

از مزیت های مسیر واگرا می توان به موارد زیر اشاره کرد :

• سنتز سریع • اصلاح و تغییر در گروه های سطح • سنتز درخت سان هایی با وزن مولکولی بالا

و در مقابل می توان به مشکلاتی از جمله:

• احتمال انجام شدن برخی واکنش های هم زمانی (simultaneous reactions) • تشکیل برخی مولکول ها با وزن مولکولی کم • عدم تنوع در گروه های لایه های بیرونی (یکسان بودن گروه های عاملی بر روی سطح یا پوسته ی درخت سان) اشاره نمود. در ادامه توسعه و بهبود سنتز ترکیبات درخت سان، دانشمندان را بر آن داشت تا مشکلات روش واگرا از جمله عدم تنوع بر روی سطح را تا حدودی مرتفع سازند. در همین راستا در سال ۱۹۹۰، Hawker و همکارانش، روش دیگری را تحت عنوان روش رشد هم گرا (Convergent Growth Method) ارائه نمودند. در این روش، آن ها درخت سان را به گونه ای در نظر گرفتند که گویی، هر درخت سان از اجتماع گوه هایی تشکیل شده است و ابتدا گوه ها با روش پلیمریزاسیون تهیه شدند و در مرحله آخر بر روی یک هسته قرار گرفت .



الف) روش رشد واگرا (Divergent Growth Method) ، ب) روش رشد هم گرا (Convergent Growth Method)

از ویژگی و مزیت های این روش می توان به موارد زیر اشاره نمود:

• سنتز درخت سان با گروه های متنوع • کاهش واکنش های همزمانی

با این وجود این روش نیز با مشکلات زیر مواجه بود:

• تعدد بالای مراحل جهت سنتز اینگونه ترکیبات • بازده پایین در سنتز درخت سان های بزرگ • متوسط وزنی پایین درخت

سان های سنتز شده

درخت سان های متفاوتی بر اساس این دو روش سنتز گزارش شده و مورد بررسی قرار گرفته اند که می توان به درخت سان

های پلی اتری و یا پلی آمید ایمید (Poly (Amide-Imide) (PAI)) اشاره کرد. اما وجه مشترک این ترکیبات، معماری و ویژگی ساختاری مولکولی آن هاست که در زیر به آن اشاره شده است.

بررسی معماری ملکولی درخت سان ها:

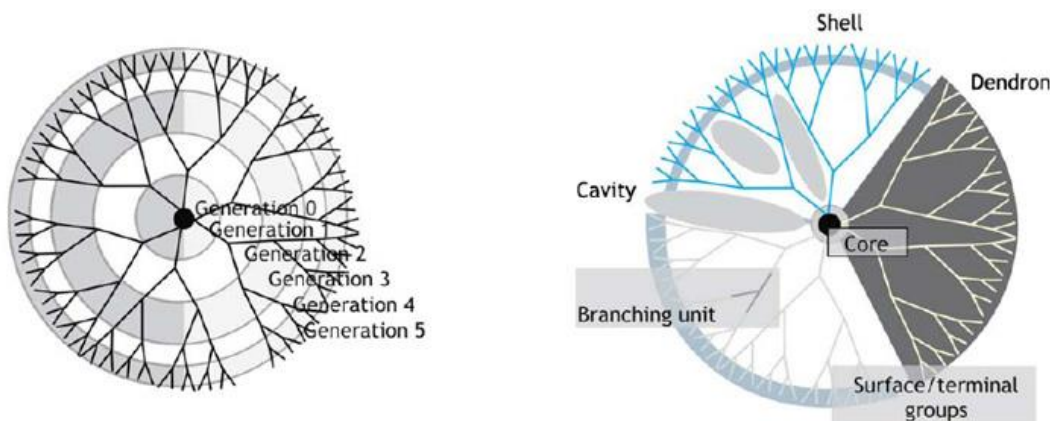
به طور کلی، بررسی ساختار درخت سان ها از دو جنبه قابل بررسی می باشد. در نگاه اول، مسلماً معرفی اعضای تشکیل

دهنده ساختار و شکل گیری این دسته از ترکیب پلیمری ضروری به نظر می رسد. از طرف دیگر، ویژگی ساختار و معماری آن که یقیناً منجر به ایجاد شرایط منحصر به فرد خواهد شد، بطور خلاصه ارائه شده است.

هر درخت سان ها از نظر ساختاری متشکل از یک هسته چند عاملی مرکزی (Core)، واحدهای منشعب شده به عنوان

شاخه (Branch) تشکیل دهنده قسمت درونی درخت سان و تعدادی گروه های عاملی سطحی (Surface Functional

Groups) می باشند. شاخه های پلیمری به نسل های (Generation) متعددی تقسیم می شوند). ($G_3, G_2, G_1, G_0, \dots$)



ویژگی های عمومی ساختار فیزیکی درخت سان ها

بررسی عمیق تر درخت سان بیان گر وجود حفرات یا فضاهای خالی (Cavity) در ساختار کروی آن ها می باشد، که

میتواند نقش مهمی در کاربرد درخت سان ها ایفا نماید، که در بخش ۴ به آن اشاره شده است.

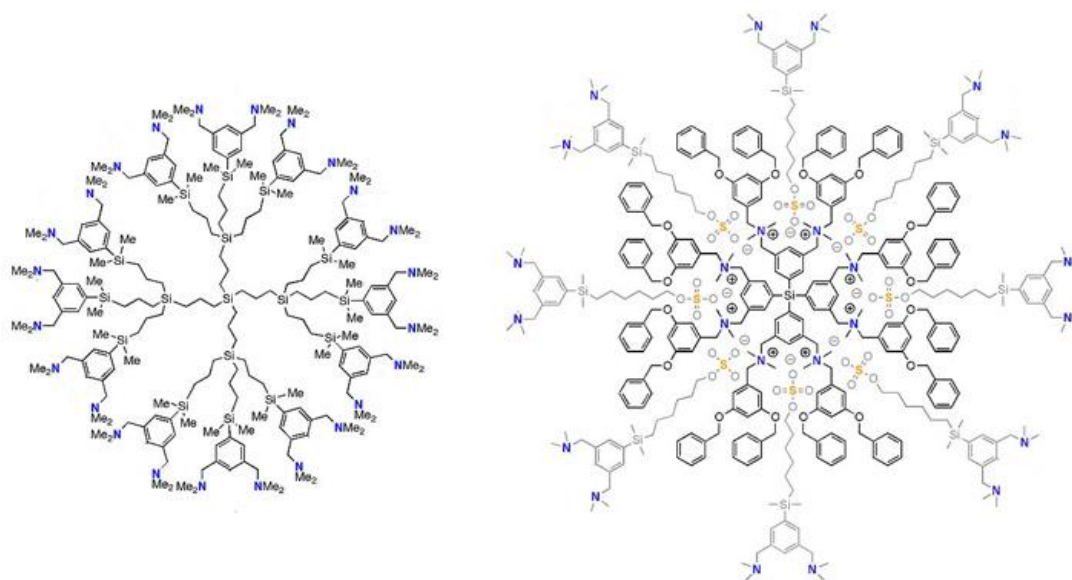
هسته ی درخت سان

هسته های آغاز کننده حداقل دو مرکز یا اتم فعال برای شروع واکنش های تشکیل شاخه دارد. برای نمونه هسته های آغاز

کننده شامل اتم های چند بنیانی مانند سیلیکون (Si) (شکل ۶) یا مولکول های دارای گروه های عاملی فعال (NH, SH, OH) و ...)

هم چون دی آمین ها، تیول ها، حلقه های فنیل عامل دار است. فولرن ها نیز به عنوان هسته درختسان استفاده شده است. با این وجود

انتخاب هسته ی آغاز کننده به محیط و کاربرد مطلوب آن بستگی دارد.



درخت سان با هسته چند بنیادی سیلیکونی (Si)

قسمت درونی درخت سان

لایه‌ی داخلی توسط تکرار یک الگوی ساختاری توصیف می‌شود. سر شاخه‌ی حاضر در قسمت درونی نمایش دهنده‌ی نسل‌های متفاوت درخت سان هستند. واحدهای تکرار شونده می‌توانند قطبی یا غیرقطبی، انعطاف‌پذیر و یا سخت، بسته به نوع خواص تشکیل دهنده باشند.

به دلیل اینکه رشد درخت سان‌ها با افزایش گروه‌های انتهایی همراه می‌باشد، بیشتر درخت سان‌ها تمایل به برگزیدن شکل کروی خواهند داشت و بعد از یک تعداد نسل معین، سطح شاخه‌ها درهم فشرده می‌شود و از آن پس رشد بیشتر درخت سان‌ها کاهش پیدا می‌کند. هر گونه از درخت سان‌ها در نسل متفاوتی درهم رفتگی شاخه‌ها را تجربه می‌کند که به چندگانگی هسته‌ی آغازین، چندگانگی واحدهای شاخه شونده و به علاوه به طول واحدهای تکرار شونده وابسته می‌باشد.

پوسته (قسمت بیرونی) درخت سان

قسمت بیرونی درخت سان‌ها اغلب شامل تعداد زیادی از گروه‌های فعال مانند: نیتروژن، اکسیژن و اتم‌هایی با زوج الکترون آزاد و یا گروه‌های عاملی اسیدی (CO_2H)، SO_3H و... است. گونه‌های فعال در قسمت بیرونی درخت سان به مراکز مجاور اجازه می‌دهند که در طی واکنش کاتالیزوری هم‌کاری نمایند.

کاربرد درخت سان‌ها

نانوفناوری و درخت سان‌ها

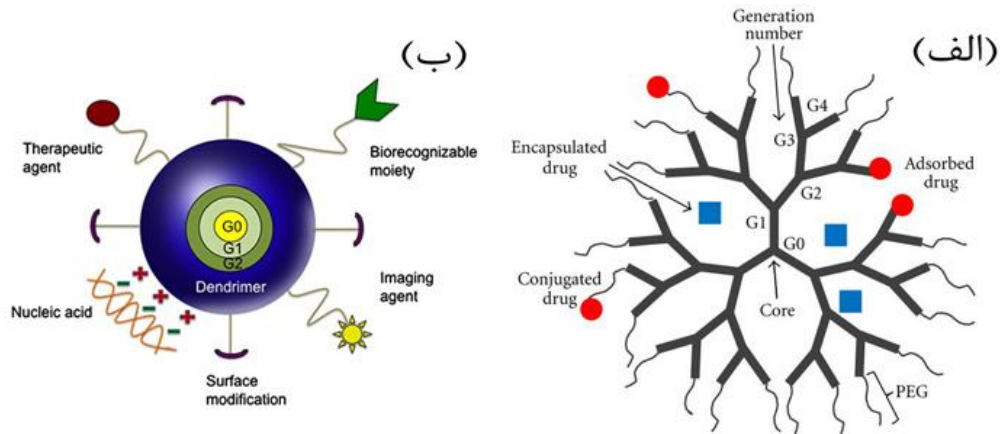
در مفهوم دنیای نانو فناوری و محیط‌های آبی آبی (Aqueous) که اهمیت زیادی در زندگی موجودات زنده به خصوص انسان خواهد داشت، درخت سان‌ها نقش مهمی را ایفا می‌کنند. به طوری که در مقایسه با نمونه‌های مشابه مانند فولرن‌ها، به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی زیاد و متنوع توانمندی بیشتری از خود به نمایش گذاشته‌اند. همچنین در موضوعاتی مانند انتقال دارو، انتقال ژن و تصویر برداری رزونانس مغناطیسی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند که در ادامه به آن اشاره شده است.

نقش درخت سان در انتقال دارو

ترکیبات آلی برای درمان و بهبود یک بیماری عموماً استفاده می‌شوند. در این میان محققین برای درمان بیماری‌های خاص با چالش‌هایی مانند: مقدار دارو مصرفی، عدم حلالیت مناسب ترکیب آلی، نقطه اثر مناسب و... روبرو هستند. جهت رفع این

مشکلات استفاده از حامل کننده های دارو (Drug Carriers) پیشنهاد شده و درخت-سان ها با شرایط ساختمانی شرایط لازم را برای ما فراهم می کند .

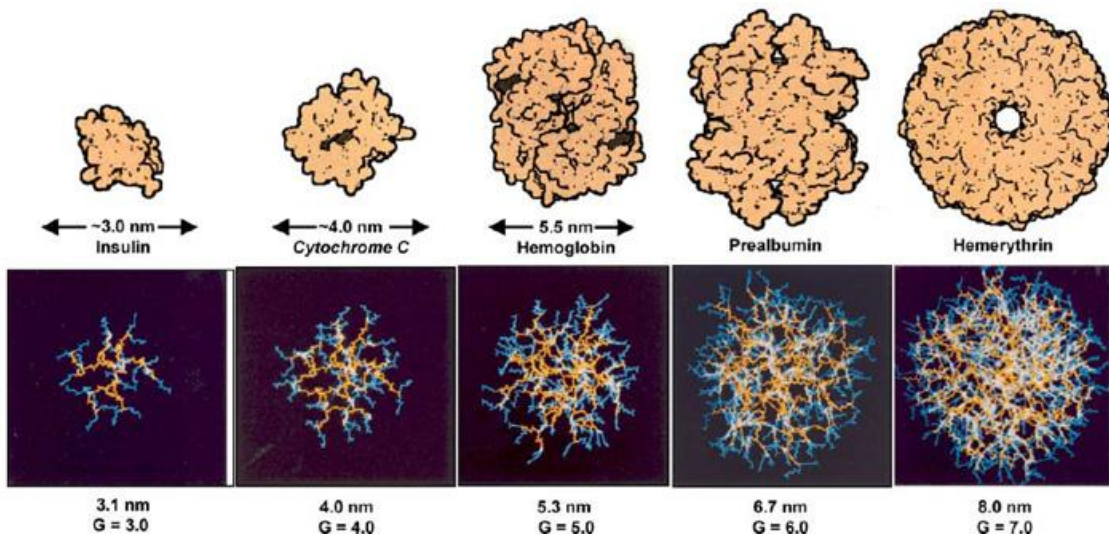
درخت سان ها با داشتن گروه های عاملی آب دوست حلالیت مناسبی در آب خواهند داشت و داروها می تواند از طریق : پیوند کووالانسی و یا پیوند الکترواستاتیک و جذب سطحی در فضاهای داخلی کپسول ها (Encapsulation) و یا بر روی سطح (Adsorption) آن ها متصل شوند و به عنوان انتقال دهنده دارو مورد استفاده قرار گیرند. کنترل مقدار داروی قرار گرفته بر روی درخت سان ها نیز نکته مهمی است که در این زمینه مورد مطالعه قرار گرفته است.



الف) نمایش اتصال دارو به درخت سان ها: قرار گرفتن دارو درون کپسول ها (Encapsulated drug) ، جذب سطحی دارو (Adsorbed drug) و داروی متصل شده (Conjugated drug) ؛ ب) نمایش کاربردهای زیستی و اهمیت درخت سان ها: اتصال اسید نوکلئیک ها، عوامل درمانی (مانند داروها)، گونه های زیستی و عامل تصویری جهت انجام MRI مانند Mn ، Ga و ...

نقش درخت سان در انتقال ژن یا ژن درمانی (Gene therapy)

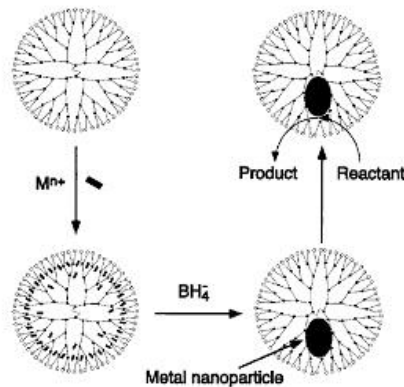
محافظة، انتقال و وارد نمودن ژن مورد نظر به داخل سلول جهت ژن درمانی از مشکلات پیش روی دسترسی به داخل سلول می باشد. درخت سان ها با داشتن ساختارهای مناسب جهت محافظت در انتقال ژن، اتصال به گیرنده های سلول و ورود به سلول نقش خوبی ایفا می کنند. همچنین اندازه و حجم مورد نظر آن ها جهت عبور از کانال های سلولی بسیار حایز اهمیت است. در شکل زیر شباهت نسل های مختلف درخت سان PAMAM و پروتئین ها مختلف نشان داده شده است. استفاده از درخت سان PAMAM در ابتدا توسط Szoka و Baker جهت انتقال ژن مورد بررسی قرار گرفت. به دلیل ویژگی کاربرد درخت سان ها جهت انتقال ژن و ژن درمانی، صنعت تجاری سازی آن ها مورد استقبال قرار گرفته است.



مقایسه اندازه نسل های درخت سان PAMAM با پروتئین ها

نقش درخت سان ها در تصویر برداری مغناطیسی (MRI): تصویر برداری مغناطیسی (MRI) براساس نقشه برداری مغناطیسی از چگالی پروتون ها در یک بافت بر اساس روزنانس مغناطیسی هسته (NMR) انجام می شود. جهت گیری پروتون (H نوکلئیک ها با استفاده از پالس رادیویی خارجی بر روی بافت مورد نظر اعمال می شود. تغییر در زمان آسایش (Relaxation Time) یا زمان تغییر جهت گیری پروتون ها بر روی شفافیت تصویر در MRI اثر خواهد گذاشت. شفافیت تصویر با استفاده از کمپلکس های یونی فلز مانند: گادیم (Gd)، منگنز (Mn) و اکسیدهای مغناطیسی (مانند Fe_3O_4) که به بافت تزریق شده و یا دریافت وجود دارند، بهبود پیدا می کند. درخت سان ها با توجه به ویژگی ساختاری و داشتن نانو کپسول ها، شرایط قرار گرفتن این کمپلکس ها را درون و یا بر روی گروه های سطحی فراهم میکنند و با وجود ساختار فیزیکی مشکلات احتمالی استفاده از آنها را در این روش کاهش می دهند.

فعالیت کاتالیستی: سازگاری درخت سان ها با شیمی سبز (Green Chemistry) و عمل کرد مناسب آن ها به عنوان میزبان جهت قرار گرفتن یون های فلزی و یا سنتز نانوذرات فلزی به عنوان کاتالیست در خور توجه می باشد (شکل ۹). پالادیم (Pd)، پلاتین (Pt)، مس (Cu) روتنیوم (Ru) و طلا (Au) از نمونه های فلزی ارزشمندی می باشند که در کپسول (فضای داخلی) و یا بر روی سطح درخت سان ها قرار داده می شوند. از ویژگی چنین کاتالیست هایی می توان به بازده بالا، زمان کوتاه انجام واکنش، بازیابی (Recovery) خوب و مقدار بسیار کم فلز بخصوص فلزات ارزشمند (Precious Metals)، جهت انجام واکنش اشاره نمود.



قرار گرفتن یون های فلزی (M+n) درون درخت سان ها و سنتز نانوذرات جهت انجام کارهای کاتالیستی

امروزه گسترش علوم مختلف از جمله شیمی و زیست شناسی، طراحی و سنتز درخت سان هایی را برای اهداف زیست شناسی و صنعتی با قابلیت های متنوع، امکانپذیر ساخته است. این قابلیت ها با انتخاب هسته، واحدهای منشعب و مخصوصاً گروه های عاملی سطحی متصل به آن ها، صورت می پذیرد. این ترکیبات در انتقال هدفمند و برنامه ریزی شده ی داروها، درمان های ژنتیکی، تصویر برداری روزنانس مغناطیسی (MRI) و کاتالیزوری زمینه های ارزشمندی را فراهم می سازند.

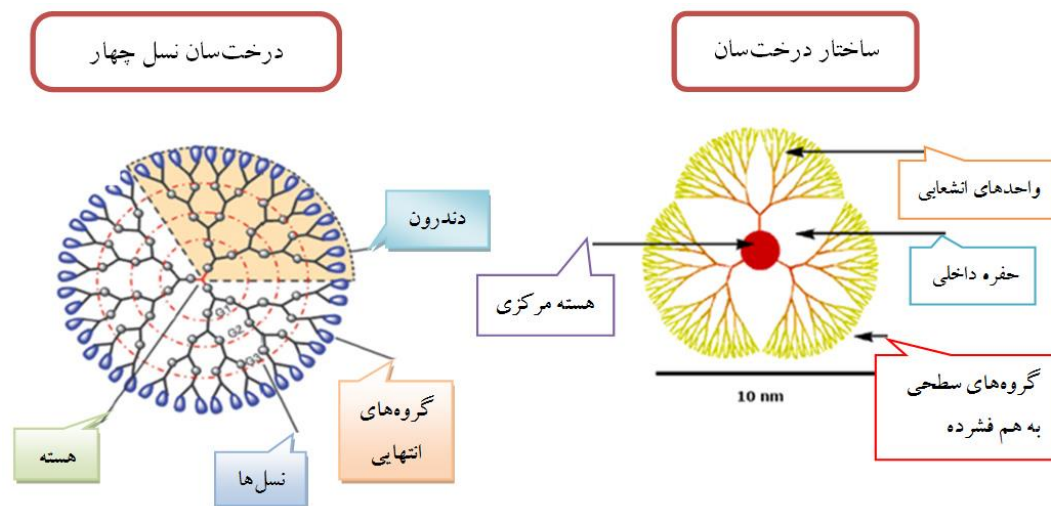
۲-۵-۲ درختسان ها به عنوان عوامل کپسوله کننده و پایدارکننده ی نانوذرات معدنی

علم پلیمر در دو قرن اخیر توسعه چشمگیری یافته است و معماری بزرگ مولکول ها (Macromolecules) در ابعاد نانو رشد فزاینده ای داشته است. درختسان ها به عنوان نسل چهارم پلیمرها، به دلیل ساختار متقارن، شاخه دار و قابل کنترل خود در دنیای فن آوری نانو جایگاه خاصی دارند و زمینه های تحقیقاتی گوناگونی را در بسیاری از علوم فراهم کرده اند. امروزه مهندسی مولکولی بر روی این پلیمرها انجام می گیرد تا کاربرد گسترده آنها در پزشکی، داروسازی، زیست شناسی، فیزیک و شیمی نشان داده شود. در این راستا، در دهه گذشته استفاده از درختسان ها به منظور کپسوله نمودن و پایدارسازی نانوذرات معدنی (نانوکامپوزیت های درختسان/نانوذرات معدنی)، به دلیل خواص بی نظیرشان از جمله خواص کاتالیستی، نوری، مغناطیسی،

بیوپزشکی، الکتریکی و... توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. برای تشکیل نانو کامپوزیت درختسان/ نانو ذره به طور کلی از سه روش استفاده می شود که در این مقاله به روش های سنتز این نانو کامپوزیت ها اشاره شده است.

مقدمه: درختسان ها، ابر مولکول های منحصر به فرد

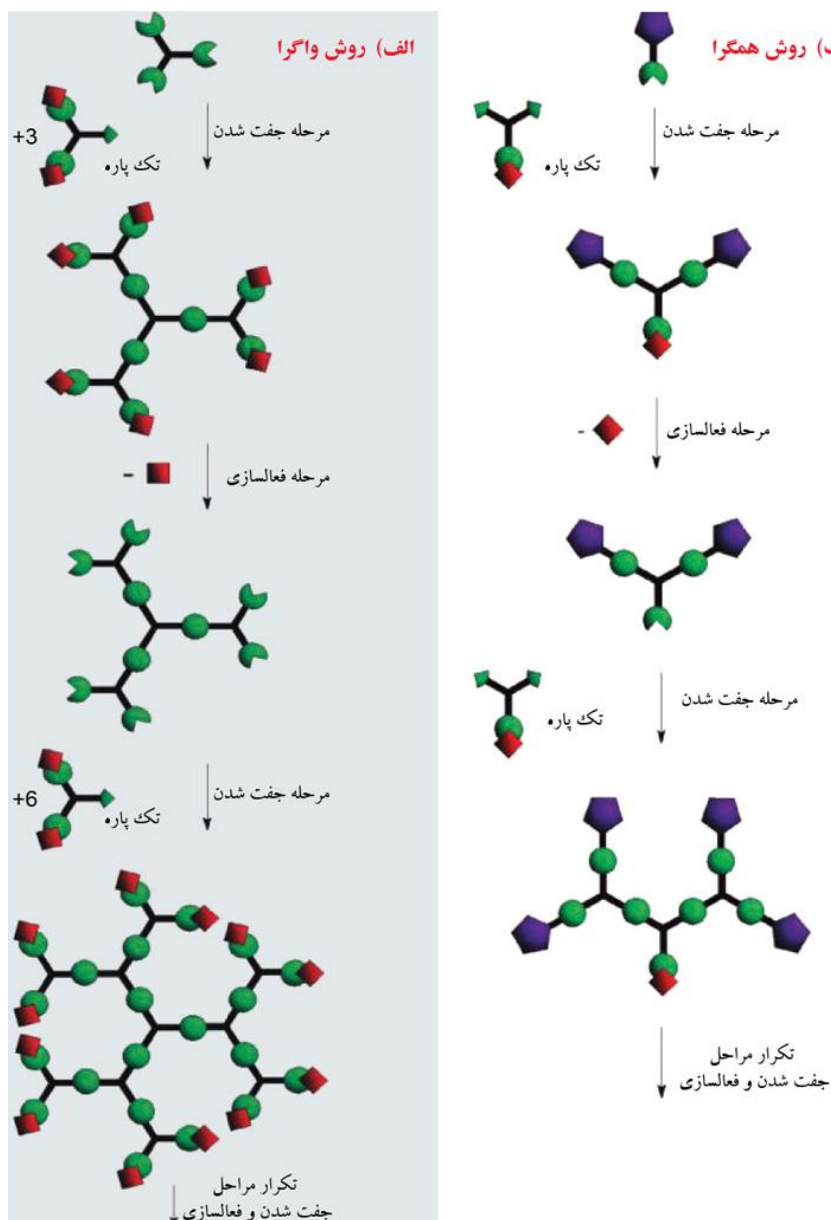
درختسان ها نسل جدیدی از پلیمرها محسوب می شوند که خواص منحصر بفردی دارند. در اواخر دهه ۱۹۷۰ توسط وگتل (Vögtel) و همکارانش معرفی شدند و تحقیقات در مورد آنها توسط تومالیا (Tomalia) و فرچت (Ferchet) ادامه یافت. درختسان ها دارای تقارن بالا، شکل سه بعدی بوده و همچنین تک پخش (Monodisperse) می باشند. درختسان های متقارن دارای سه ناحیه مجزا می باشند: هسته مرکزی عامل دار (Core)، لایه های متقارن شعاعی که از واحد های تکرار شونده تشکیل شده اند و گروه هایی که در انتها قرار دارند.



ساختار عمومی یک درختسان

از تکرار شاخه ها، لایه ها اضافه می شود که نسل متوالی درختسان را بوجود می آورد. اولین نسل به G_0 معروف است و با افزایش هر لایه یک نسل جدید شکل می گیرد. سنتز درختسان از طریق دو روش اصلی انجام می شود: روش همگرا (Convergent) و روش واگرا (Divergent). در برخی موارد نیز از ادغام هر دو روش برای سنتز یک درختسان استفاده می شود [۲] (شکل ۲). تعدادی از درختسان هایی که بر این اساس سنتز شده و در مقیاس تجاری هستند در جدول آمده است.

درختسان های پلی آمیدوآمین (PAMAM), (poly(amidoamine))	واگرا	روش سنتز
پلی پروپیلن ایمین (PPI), (poly(propyleneimine))		
درختسان های سنتز شده بر اساس فسفر		
مولکول های کروی (arborol)	همگرا	
درختسان های پلی آریل اتر		
پلی آریل آلکین		
پلی فنیلین		
پلی آلکیل استر		



روش سنتز درختسان‌ها: الف) روش واگرا، ب) روش همگرا

آینده روشنی که برای درختسان‌ها متصور است به دلیل کنترل قابل ملاحظه‌ای است که می‌توان روی برخی خواص آنها در حین سنتز انجام داد. کنترل روی برخی ویژگی‌ها مانند اندازه، شکل، چگالی و گروه‌های عاملی سطحی منجر به بکارگیری درختسان‌ها در بسیاری از زمینه‌های مختلف نظیر پزشکی، سامانه‌های دارورسانی، مهندسی ژنتیک، حسگرها، کشاورزی، تولید فیلم‌های نازک، علوم شیمی، مهندسی، نساجی، کاتالیست‌ها و... می‌گردد. در حال حاضر مهندسی مولکولی بر روی این گروه‌های عاملی انجام می‌شود تا با در نظر گرفتن کاربرد آن‌ها دارای ویژگی‌های مناسب گردند.

دو راه برای عامل‌دار کردن سطوح داخلی و بیرونی درختسان وجود دارد که عبارتند از:

(۱) اتصال گروه‌های عاملی مناسب قبل از آغاز شدن سنتز (Premodification)

(۲) ایجاد گروه‌های عاملی بعد از کامل شدن واکنش (Postmodification)

با عامل‌دار کردن درختسان‌ها، می‌توان خواص جدیدی را به آنها داد. به طور مثال با عامل‌دار کردن درختسان‌های پلی‌آمیدو آمین (poly(amidoamine), (PAMAM)) و پلی‌پروپیلن ایمین (poly(propyleneimine), (PPI)) می‌توان از آنها در زمینه‌های مختلف از جمله پزشکی و دارورسانی استفاده کرد. از دیگر کاربردهای مهم درختسان استفاده از آنها

برای پذیرش نانوذرات معدنی می باشد. در این راستا، در دهه گذشته نانو کامپوزیت های درختسان / نانوذرات معدنی، به دلیل خواص بی نظیرشان توجه زیادی را به خود جلب کرده اند که در ادامه به این ساختارها می پردازیم.

روش های تشکیل نانو کامپوزیت درختسان / نانوذره:

سنتز نانوذرات در حضور درختسان به وسیله دستورالعمل های مشابهی که برای تشکیل نانوذرات در حضور سورفکتانت ها یا پلیمرها توسعه یافته اند، انجام می شود. نانوذرات فلزی، از طریق احیای شیمیایی (Chemical Reduction) نمک ها یا کمپلکس های فلزی، از طریق تابش UV (Photoassisted Synthesis)، تجزیه گرمایی (Thermolysis)، ریزموج (Microwave) و... تشکیل می شوند. معمولاً روش اول (کاهش شیمیایی) استفاده بیشتری دارد.

نانوذرات اکسید فلزی، به وسیله اکسایش ترکیبات فلزی در pH بالا و یا با استفاده از پراکسید هیدروژن (H_2O_2) یا CO_2 به عنوان اکسید کننده تشکیل می گردند.

نانوذرات هالید فلزی نیمه رسانا (Semiconductor Metal Halide NPs, Quantum Dots -QDs)، از طریق روش های متعددی شامل: تجزیه گرمایی ترکیبات آلی فلزی، برهمکنش اکسید فلز (به طور مثال CdO با S یا Se، و یا برهمکنش های کاتیون های فلزی (مثل Cd^{2+} ، Zn^{2+} ، Pb^{2+} و...) با آنیون های هالید (مثل S^{2-} ، e^{-} ، Te^{2-} و...) به دست می آیند. در مورد QDs ها برای تشکیل کامپوزیت های درختسان / نانوذره عمدتاً روش آخر به کار گرفته می شود.

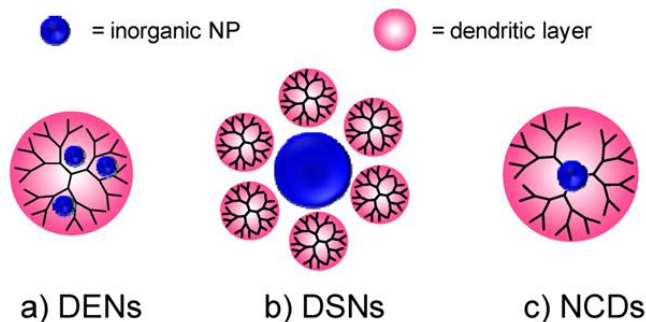
برای تشکیل نانو کامپوزیت درختسان / نانوذره به طور کلی از سه روش استفاده می شود:

الف) نانو ذرات کپسوله شده در درختسان ها ((Dendrimer Encapsulated Nanoparticles (DENSs)

ب) نانوذرات پایدار شده با درختسان ها ((Dendrimer Stabilized Nanoparticles, DSNs)

ج) درختسان های با هسته فلزی ((Nanoparticle Core Dendrimers , NCDs)

که در ادامه به طور مختصر به این روش ها می پردازیم.



انواع نانو کامپوزیت های درختسان / نانوذره.

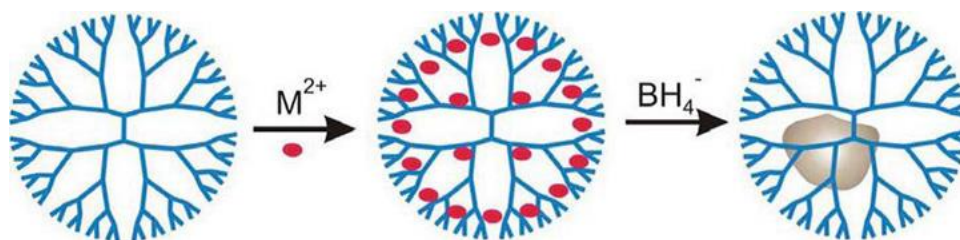
کپسوله کردن نانو ذرات معدنی به وسیله درختسان ها

زمانی که درختسان ها اولین بار به عنوان نانو راکتورها (Nanoreactor) برای قالبگیری (Templating) نانو ذرات فلزی استفاده شدند، ایده پایداری یک نانو ذره منفرد درون یک مولکول درختسان، منجر به نامگذاری نانو ذرات کپسوله شده با درختسان ((Dendrimer Encapsulated Nanoparticles , DENSs) شد.

این مواد نانو کامپوزیتی به دلیل اینکه ترکیبی از ویژگی های نانوذرات کپسوله شده و نیز درختسان را به همراه دارند بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. روش کلی برای سنتز نانوذرات کپسوله شده با درختسان (DENSs) همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است از دو مرحله تشکیل می شود.

۱ مخلوط کردن یون های فلزی با درختسان ۲ اضافه کردن عامل احیا کننده و احیای یون های فلزی و در نتیجه تشکیل

DENs



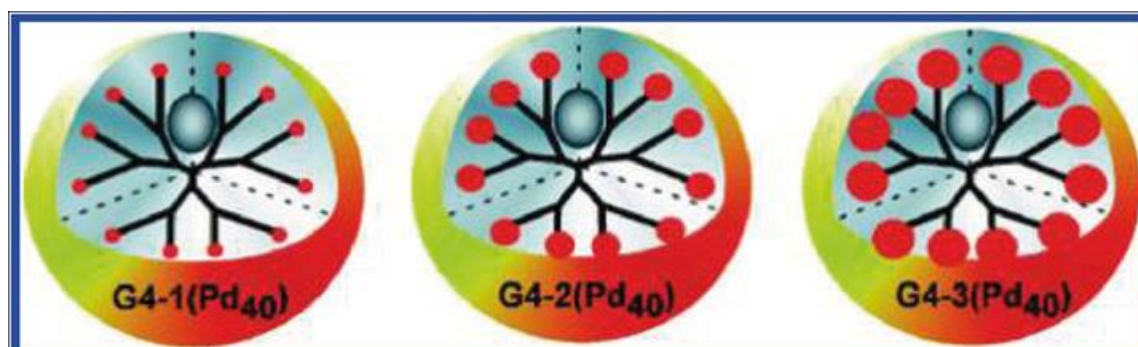
مراحل تشکیل DENs.

نانوذرات تک فلزی، دو فلزی (آلیاژهای Bimetallic و نانوذرات هسته-پوسته (Core-Shell)) و نیمه هادی ها به این روش سنتز می شوند. جزء درختسان این کامپوزیت ها هم به عنوان قالبی برای جایگیری نانوذره و هم به عنوان پایدارکننده نانوذرات عمل می کند. نیروی پیش برنده (Driving Force) برای کپسوله نمودن فلز درون درختسان معمولاً بر پایه تشکیل پیوند کوآلانس، برهم کنش های الکترواستاتیکی، یا ترکیبی از این موارد می باشد. در ادامه به ذکر مثال هایی از سنتز DENs ها می پردازیم:

نانوذرات تک فلزی

برای اولین بار گروه کروک (Crook)، استفاده از درختسان های نسل چهارم و ششم پلی آمیدوآمین (PAMAM) را به عنوان قالب برای تشکیل نانو ذرات مس گزارش کردند، که بر پایه ی کمپلکس شدن یون های Cu(II) با گروه های آمینو درونی درختسان و به دنبال آن کاهش یون های فلزی بود. قابل توجه است که اندازه نانو ذره با تغییر اندازه نانو رآکتور درختسان میزبان میتواند کنترل شود: هر چقدر درختسان بزرگتر باشد، نانو ذرات بزرگتری ایجاد می شوند.

گروه تومالیا (Tomalia) نیز در همان زمان، سنتز نانو ذرات مس را در درختسان نسل چهارم PAMAM گزارش کرده اند. دلیل انتخاب نانو ذرات مس، توانایی تخمین اندازه نانو ذرات از طریق موقعیت بیشینه در طیف Uv-Vis بود. بعد از آن، روش مشابهی با درختسان های PAMAM با گروه های هیدروکسیل (OH) انتهایی برای سنتز نانو ذرات Au، Pd، Pt به کار گرفته شد. علاوه بر گروه های هیدروکسیل، مجموعه ای از مشتقات پلی آمیدوآمین شامل، گلیسیدیل، ۲-متیل گلیسیدیل و ترشیو-بوتیل گلیسیدیل اتر، نیز برای تشکیل نانو ذرات Pd به کار برده شده اند، که در هر سه مورد، نانو ذرات توسط درختسان ان کپسوله شده و اندازه ذرات یکسان است.



نماد G₄ به این معنی است که نسل چهارم درختسان استفاده شده. و نماد Pd₄₀ به معنای وجود ۴۰ اتم پالادیم در نانوذره می باشد.

نانوذرات پالادیم کپسوله شده درون درختسان با گروه های انتهایی متفاوت: گلیسیدیل (glycidol)، ۲-متیل گلیسیدیل (۲-tert-butyl glycidyl ether)، ترشیو بوتیل گلیسیدیل اتر (tert-butyl glycidyl ether)

در گزارش دیگر با استفاده از مشتقات آدامانتیل نسل چهارم و پنجم درختستان های پلی پروپیلن ایمین (PPI)، با- β سیلکو دکسترین (β -cyclodextrin, β -CD) کمپلکس شده، و به عنوان یک قالب (نانو رآکتور) برای کپسوله کردن Pt و Au به کار رفته اند.

در این گزارش، گروه های ایمینو موجود در PPI، کاملاً پروتونه شده و دارای بار مثبت می باشند، بنابراین با آنیون های باردار منفی طلا یا پلاتین برهم کنش می کنند. وظیفه دیگر این گروه های باردار ایجاد دافعه بین درختستان های با بار مشابه است که احتمال پایدار سازی نانو ذره بین درختستان را کاهش می دهد. بنابراین در این جا، دو مکانیسم برای جداسازی درختستان به کار میرود:

۱ گروه های انتهایی حجیم (آدامانتیل) ۲ وجود گروه های باردار برای جلوگیری از پایدار شدن نانو ذره در بین درختستان ها. اگر چه درختستان های PAMAM و PPI به همراه مشتقات آن ها از مشهورترین قالب های درختستانی به منظور کپسوله کردن نانو ذرات هستند، ولی درختستان های دیگری نیز برای کپسوله کردن نانو ذرات استفاده می شوند. در این زمینه نیز مثال های متعددی وجود دارد. برای مثال، گروه یاماموتو (Yamamoto) درختستان های فنیل آزومتین را برای کپسوله کردن (Encapsulation) خوشه های رودیوم (Rh) طراحی کرده اند.

نانوذرات دوفلزی (Bimetallic NPs):

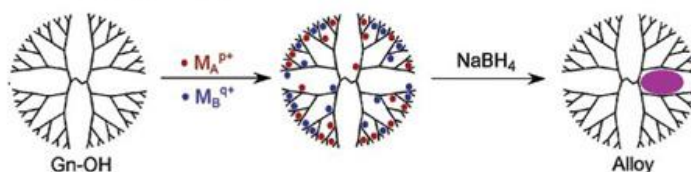
نانو ذرات آلیاژ دو فلزی مانند Pd-Pt، Pd-Ru یا Au-Ag کپسوله شده درون درختستان، زمانی تشکیل می شوند که مخلوطی از نمک های مربوطه به طور همزمان به درختستان اضافه شده و به دنبال آن احیا شوند.

نانو ذرات هسته-پوسته (Core-Shell) دو نمونه، Pd-Au یا Au-Ag نیز می توانند با استفاده از روش بارگذاری تریبی (Sequential-Loading Approach)، به وسیله ی درختستان کپسوله شوند.

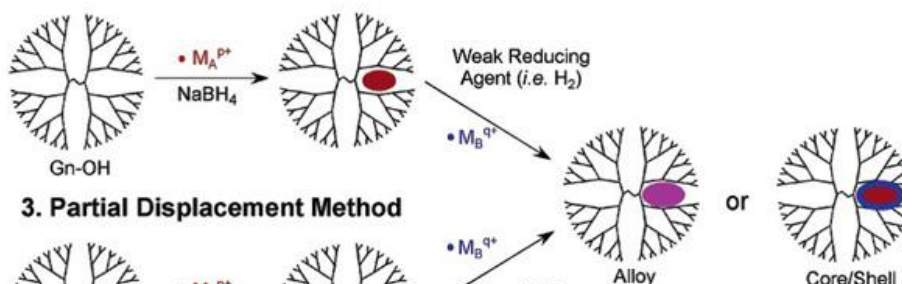
روش دیگر برای نانو ذرات هسته-پوسته، روش الکتروشیمیایی است. اخیراً سنتز الکتروشیمیایی نانو ذرات (هسته-پوسته) Ag@Pt با اندازه ۲ نانومتر) کپسوله شده درون نسل ششم درختستان پلی آمیدوآمین گزارش شده است. نویسندگان بر این باورند که این روش می تواند برای سنتز دیگر نانو ذرات هسته-پوسته که سنتز آن ها با استفاده از روش های مرسوم مشکل و یا غیر ممکن است، قابل کاربرد باشد.

SCHEME 4

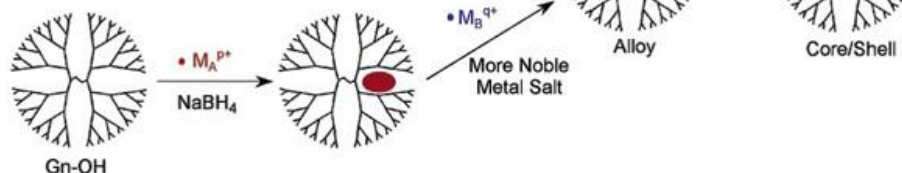
1. Co-complexation Method



2. Sequential Method



3. Partial Displacement Method



شمای سنتز نانوذرات دوفلزی ان کپسوله شده درون درختسان.

تشکیل نانو ذرات بین درختسان (رفتار مانند سورفکتانت ها)

روش تشکیل نانو کامپوزیت درختسان/ نانو ذره، شامل پایدار سازی بین درختسانی نانو ذرات (Interdendrimer

Stabilization of NPs, DSNs) به دلیل این که نیاز به شرایط ویژه ای ندارد، به طور قابل توجهی گسترش یافته است. این

نوع پایدارسازی می تواند از دو طریق انجام شود.

۱- در طی تشکیل نانوذره بدون اینکه از پایدار کننده های دیگر استفاده شود.

۲- بعد از تشکیل نانوذره در حضور سورفکتانت های دیگر و جایگزینی درختسان با عوامل پایدار کننده.

برای مثال درختسان های پلی آمیدوآمین (PAMAM) و پلی پروپیلن ایمین (PPI) ، با گروه های انتهایی آمینو، تیولو

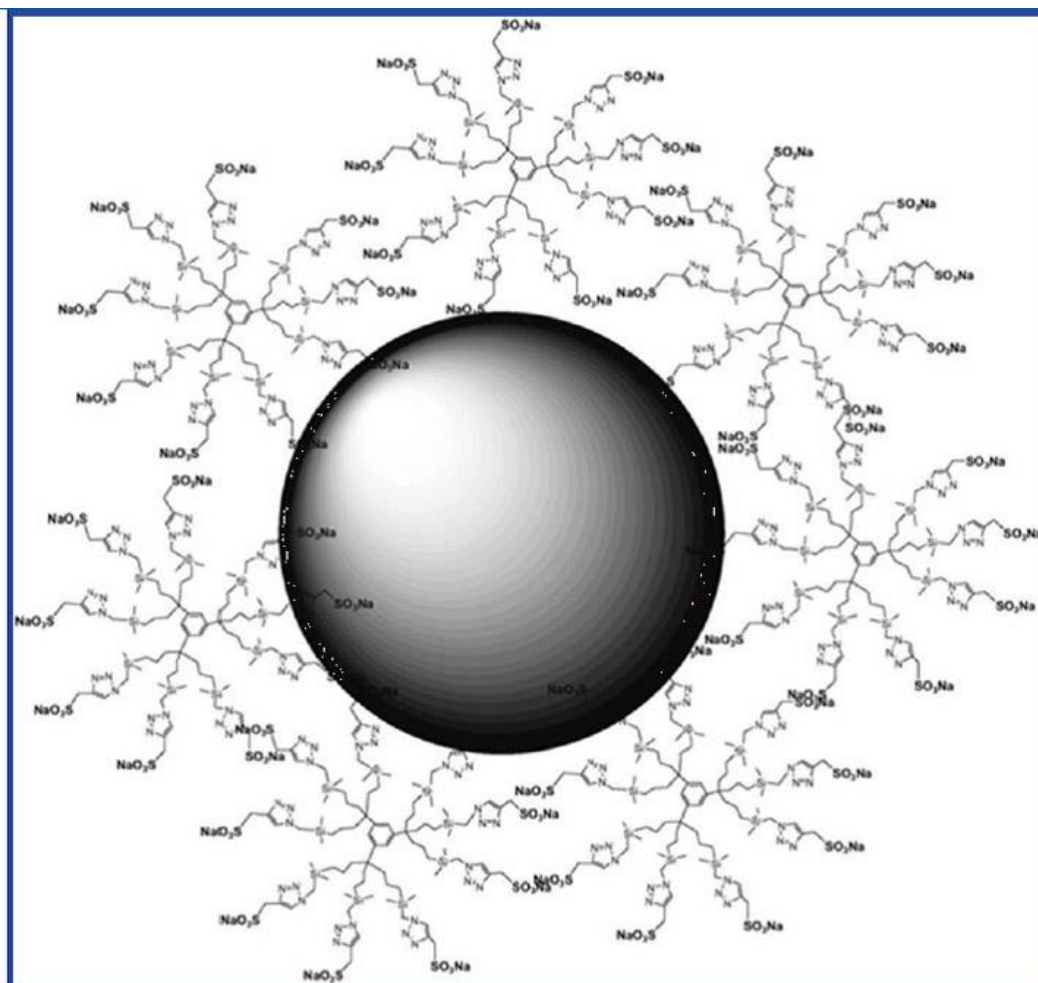
کربوکسیل همراه با درختسان های شامل کربوسیلان، برای پایدار سازی رشد نانو ذرات گوناگون استفاده شده اند. در رشد نانو

ذرات، مولکول های درختسان مانند سورفکتانت های جاذب عمل می کنند. معمولاً در مقایسه با کپسوله شدن نانو ذرات با یک

مولکول درختسان منفرد، این روش منجر به نانو ذرات بزرگتر و توزیع وسیع تر نانو ذرات می-شود. قابل توجه است که حتی نسل

های پائین درختسان های باردار یا درختسان های با محیط بی اثر که قادر به کپسوله کردن نانو ذرات نیستند (زیرا تعداد گروه های

عاملی آن ها به تعداد کافی نیست) می توانند مانند سورفکتانت ها عمل کنند.



شمایی از DSNs

نسل درختسان و برخی عوامل دیگر بر تشکیل نانو ذرات پایدار شده بین درختسان (DSN) تاثیر گذارند. برای مثال اندازه

نانو ذره Au به نسبت تعداد گروه های آمینو به HAuCl_4 و به تعداد گروه های آمینو در محیط درونی درخت سان یعنی تعداد

نسل، بستگی دارد. با افزایش تعداد نسل و غلظت گروه آمینو اندازه ذره کاهش می یابد. همانطور که اشاره شد، پایدارسازی

سورفکتانت گون (Surfactant-type Stabilization) نانو ذرات با استفاده از درختسان لزوماً در طی تشکیل نانو ذره ایجاد نمی شود. در تعدادی از موارد نانو ذرات در حضور دیگر سورفکتانت هایی سنتز می شوند که می توانند بادرختسان جایگزین شوند. این جایگزینی به دلیل گروه های متصل شونده (Chelating Groups) قوی تر درختسان و یا به دلیل افزایش انتروپی می باشد بدلیل آن که وقتی درختسان ها متصل و یا جایگزین می شوند مولکول های سورفکتانت بیشتری آزاد می گردد و بنابراین انتروپی افزایش می یابد. (چندین گروه انتهایی از یک درختسان منفرد می تواند به یک نانو ذره متصل شود).

پوشش نانو ذرات با دندرون ها: تهیه درختسان با هسته نانو ذره باعث پایداری بیشتر نانو ذرات و ارائه ویژگی های منحصر به فردی می شود. دندرون ها با گروه های کوئوردینه شونده در یک نقطه مرکزی می توانند به عنوان لیگاندهای تشکیل دهنده لایه ای بر روی نانو ذرات استفاده شوند. تشکیل لایه دندرونی بر روی نانو ذرات به سه روش انجام می شود.

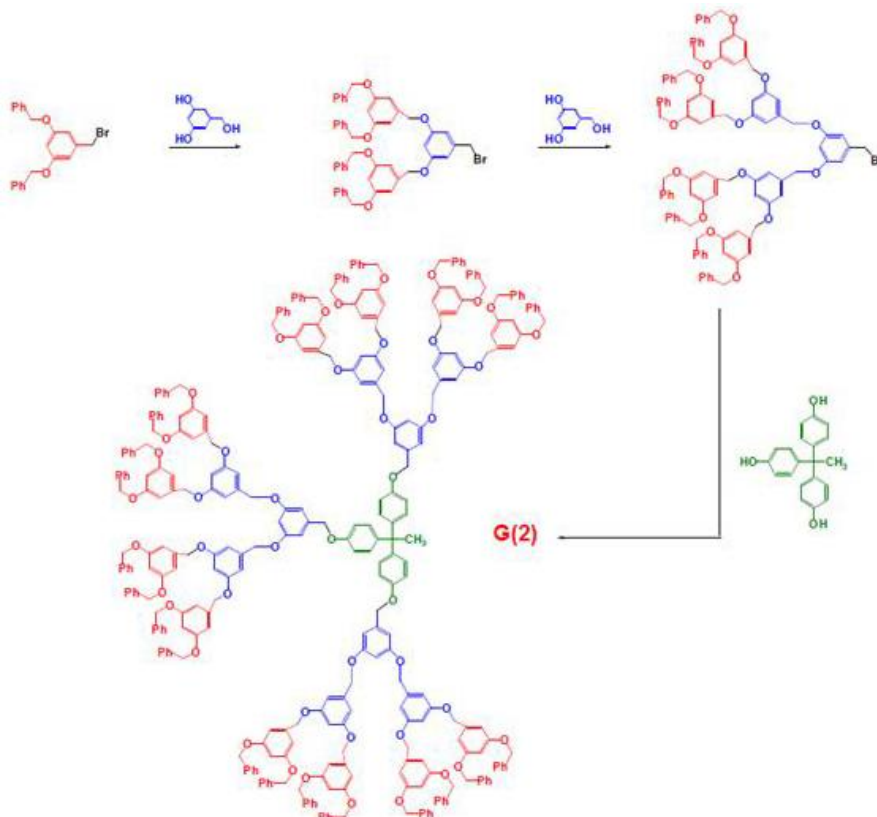
۱) در طی تشکیل نانو ذره^۲ از طریق پایدارسازی ثانویه یا واکنش تبادل مکانی (Place Exchange Reaction)

۳) از طریق رشد دندرون ها از سطح نانو ذره

به دلیل وجود ممانعت فضایی، تعداد دندرون هایی که ممکن است به یک نانو ذره متصل شوند کمتر از سورفکتانت های دیگر است. این یک مزیت است چرا که در این صورت سطح نانو ذره تشکیل شده خلوت تر می باشد و دسترسی آسان به سطح برای شرکت در واکنش های کاتالیستی فراهم می شود. اگرچه تبادل لیگاند یک راه استاندارد برای عامل دار کردن نانو ذره است ولی سنتز مستقیم نانو ذرات با استفاده از دندرون ها نیز مزایای خودش را دارد. به طور نمونه با استفاده از این روش لایه همگن تری نسبت به مورد تبادل لیگاند تشکیل می شود. در ادامه به ذکر مثال هایی در این زمینه پرداخته شده است.

تشکیل نانو ذره در حضور دندرون ها: دندرون های پلی آریل اتر فرچت (فرچت-گون (Ferchet- Type) (با گروه های

مرکزی (Focal) متفاوت به طور رایج برای پایدار کردن نانو ذرات استفاده می شوند. دلیل انتخاب این دندرون ها بی اثر بودن از نظر شیمیایی می باشد. در عین حال فقط گروه های مرکزی، مستعد کوئوردینه شدن با فلزات نجیب (Noble Metals) مانند طلا، پالادیوم و... هستند.



درختسان پلی آریل اتر فرچت با استفاده از روش همگرا

چنین دندرونی شامل سه گروه کربوکسیل با یک گروه مرکزی آمونیوم کلرید برای واکنش با نانوذرات فلزی در مرجع ۳ توصیف شده است. در گزارشی دیگر، دندرون های پلی آمیدوآمین با محیط خارجی کربوکسیل و گروه هیدروکسیل مرکزی به سطح نانولوله کربن چند دیواره متصل شده و به دنبال آن به وسیله کوئوردیناسیون با یون های نقره و احیای آنها با فرمالدهید، نانوذرات نقره به خوبی بر روی سطح نانولوله تشکیل شده اند. دندرون های پلی آریل اتر فرجت گون با گروه های مرکزی فسفین نیز در مرجع ۵ گزارش شده اند که احیای $Pd(acac)_2$ با هیدروژن در حضور این دندرون ها منجر به پایدارسازی نانوذرات پالادیم از طریق کوئوردینه شدن با لیگاندهای فسفین می شود .

پایدارسازی ثانویه یا واکنش تبادل مکانی:

دندرون های پلی آمیدوآمین با گروه های مرکزی تیول برای پایدارسازی نانوذرات از طریق واکنش تبادل لیگاند نیز مورد استفاده قرار گرفته اند. برای مثال دندرون های با محیط خارجی کربوکسیل یا هیدروکسیل و گروه مرکزی تیول نانوذرات Au از پیش ساخته شده در حضور سورفکتانت های دیگر را از طریق تبادل لیگاند پایدار می سازند .

رشد دندرون ها از سطح نانوذره:

مثالی از رشد دندرون ها از سطح هسته نانوذره در مرجع ۶ ذکر شده که از طریق روش واگرا (رشد دندرون از مرکز به حاشیه) به طور مستقیم دندرون های پلی آمیدوآمین بر سطح نانوذرات Fe_3O_4 پوشیده شده با سیلیکا قرار گرفته اند .

کاربردهای نانو کامپوزیت های درختسان(دندرون)/نانو ذره

خواص کامپوزیت های درختسان / نانو ذره، اساساً به وسیله خواص نانو ذرات تعیین می شود. هر چند گروه های عاملی درختسان یا آرایش درختسان / نانو ذره می تواند خواص جدیدی را ایجاد کند و بر خواص نانو ذرات موجود تاثیر بگذارد. امروزه کاربردهای اصلی کامپوزیت های درختسان / نانو ذره در زمینه های کاتالیست، تحقیقات بیوپزشکی، یا ابزارهای الکترونیکی می باشد. کاربردهای کاتالیستی عمدتاً به وسیله خواص نانو ذرات تک فلزی و دو فلزی گوناگون تعیین می شود، درختسان علاوه بر نقش الگودهی یا پایدارسازی نانو ذرات، باعث کنترل اندازه و مورفولوژی نانو ذرات نیز می شود. کاربردهای بیوپزشکی به دلیل زیست سازگار پذیری تعداد زیادی از کامپوزیت های درختسان / نانو ذره و خواص نوری، مغناطیسی و حسگری امکان پذیر می شود. در مقاله بعد به دلیل اهمیت کاربرد کامپوزیت های درختسان / نانو ذره در زمینه ی کاتالیست صرفاً به این موضوع می پردازیم.

امروزه تولید درختسان ها و به ویژه نانو کامپوزیت های آنها عرصه جدیدی را در دستیابی به نانو ساختارهایی کاملاً سازگار و آماده مصرف و دارای خواص کم نظیر برای بشر فراهم نموده است. این خواص که نتیجه ای از برهم کنش اجزا در مقیاس مولکولی و اتمی است، به همراه کنترل پذیری بالایی که در فرایند تولید درختسان ها قابل حصول است، انگیزه شدیدی را برای تحقیقات گسترده در این زمینه ایجاد کرده است.

۲-۵-۳ کاربرد های کاتالیستی کامپوزیت های درختسان/ نانو ذره

یکی از مهمترین کاربرد درختسان ها که موجب افزایش اهمیت آنها از لحاظ تجاری و پیشرفت در صنعت شده است، استفاده از این مواد باارزش در زمینه کاتالیست و بستر کاتالیست می باشد. بسیاری از کاتالیست ها به دلیل کم بودن سطح فعال کاتالیستی، کارایی لازم برای کاتالیز کردن یک واکنش را ندارند. بازیافت کاتالیست نیز از اهمیت زیادی برخوردار است. بخصوص در مورد کاتالیست هایی که ارزش اقتصادی بالایی دارند. پلیمرها از دیرباز بستر کاتالیست ها بوده اند ولی درختسان ها و پلیمرهای پر شاخه به دلیل ساختار یکنواخت و پر شاخه خود، به عنوان بهترین پایدار کننده معرفی شده اند. کنترل کامل ویژگی های آنها شامل اندازه، شکل، گروه های عاملی و . . این امکان را برای دانشمندان فراهم می سازد، تا با دقت موادی را طراحی کنند که برای کاربردهای ویژه مورد نیاز است. با توجه به خواص منحصر به فرد نانوذرات ، درختسان ها و پلیمرهای پرشاخه به نظر

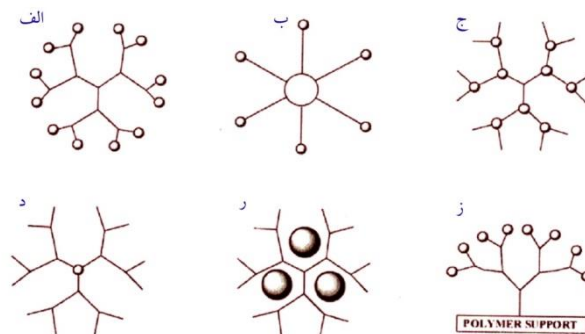
می رسد که تهیه هیبریدهایی از آنها منجر به تشکیل موادی با خصوصیات بی نظیر گردد. بدین منظور در این مقاله به طور مختصر کاربردهای کاتالیستی این ابرمولکول های منحصر به فرد بررسی خواهد شد.

مقدمه: کپسوله کردن فلزات و تهیه نانو ذرات کاتالیستی

کاتالیست ها را می توان به دو شاخه ی همگن و ناهمگن تقسیم کرد. در یک سیستم کاتالیستی همگن، واکنشگرها و سایت های فعال کاتالیست در یک فاز هستند، بنابراین در این سیستم بر همکنش بین اجزا آسان تر و در نتیجه دارای فعالیت بهتری می باشد. کاتالیست های همگن دارای مزایای دیگری از جمله: انتخابگری بالا، عدد تبدیل بالا و... هستند. همچنین می توان با اصلاح مولکول های فعال کاتالیستی، شیمی گزینی (Chemoselectivity)، مکان گزینی کاتالیست (Stereoselectivity) و... را تنظیم کرد. اگر چه این کاتالیست ها به طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می شوند، اما اغلب خالص سازی و جداسازی کاتالیست از محصول نهایی پس از اتمام واکنش دشوار می باشد و فرآیند کلی را پر زحمت و طاقت فرسا می سازد. حتی زمانی که جدا کردن کاتالیست از مخلوط واکنش امکان پذیر باشد، به احتمال زیاد، مقدار بسیار اندکی از کاتالیست در محصول نهایی باقی می ماند، که این موضوع به ویژه در صنایع داروسازی قابل توجه است. یکی از راه های موثر برای غلبه بر مشکل جداسازی، استفاده از کاتالیست ناهمگن است. ناهمگن سازی معمولا به وسیله به دام انداختن یا پیوند زنی مولکول های فعال بر روی سطح یا داخل خلل و فرج یک بستر جامد مانند سیلیکا، آلومینا، یا... به دست می آید. با این حال سایت های فعال در کاتالیست های ناهمگن به اندازه ی یک سیستم همگن در دسترس نیست و در نتیجه معمولا فعالیت کاتالیست کاهش می یابد. بنابراین ما نیاز به یک سیستم کاتالیستی داریم که علاوه بر انتخابگری و فعالیت بالا (مانند یک سیستم همگن) دارای سهولت جداسازی و بازیابی کاتالیست (مانند یک سیستم ناهمگن) باشد. در این راستا نانو ذرات کاندیدا های جذابی برای تحقق این اهداف هستند. از طرفی وقتی مواد در ابعاد نانو ساخته می شوند، ویژگی های جدیدی را ارائه می دهند، که قبلا در همتای ماکروسکوپی آن ها مشاهده نشده است. این ویژگی ها باعث ارجحیت و صلاحیت نانو کاتالیست ها می باشد. بنابراین مزایای نانو کاتالیست ها بیشتر از سیستم های کاتالیستی مرسوم است. برای مطالعه کاملتر بحث نانو کاتالیست پیش نهاد می گردد تا به مقاله اختصاصی این موضوع مراجعه شود. جداسازی و بازیابی نانو کاتالیست ها در عین حال از مخلوط واکنش هنوز هم آسان نیست. به دلیل اندازه بسیار کوچک ذرات کاتالیست، تکنیک های مرسوم (مثل فیلتراسیون) کارآمد نیستند و این یک محدودیت برای این سیستم هاست و مانعی برای استفاده از آن ها در فرایندهای صنعتی می باشد. به منظور بر طرف کردن چنین مشکلاتی می توان از درختسان ها و پلیمرهای پرشاخه به عنوان نوع جدیدی از نگهدارنده ها استفاده کرد. کنترل کامل ویژگی های آن ها شامل اندازه، شکل، گروه های عاملی و... این امکان را برای دانشمندان فراهم می سازد، تا با دقت موادی را طراحی کنند که برای کاربردهای ویژه مورد نیاز است.

نانو کاتالیست های درختسانی: در سال ۱۹۹۴ تومالیا (Tomalia) و دورنیک (Dvornic) کاتالیست های درختسانی با سطح عامل دار را سنتز کردند. درختسان ها به دلیل کنترل اندازه، تک پخش بودن (Monodispersion) ذرات، پایداری و حلالیت نانو کاتالیست ها، به عنوان پایدار کننده های مناسبی انتخاب شدند. درختسانها بعنوان میزبان فلزات و کاتالیست ها، به میهمان های خود این ویژگی ها را میدهند: ۱- درختسان ها دارای ساختار همسان و یکنواختی هستند، بنابراین تکرار پذیری اندازه نانو کاتالیست ها نیز مناسب است. همسان بودن ذرات کاتالیستی اثر مهمی در سرعت کاتالیز کردن می گذارد. ۲- پایداری نانو کاتالیست ها بوسیله ساختار درختسان ها ایجاد می شود و از انباشتگی (Aggregation) آنها جلوگیری میکند. با کم شدن سطح تماس نانو ذرات طی فرآیند کلوخه ای شدن، از فعالیت این مواد کاسته می شود. ۳- نانو کاتالیست ها بوسیله عوامل فضایی محبوس می شوند و یا با گروه های عاملی انتهایی درختسان ها تشکیل کمپلکس می دهند و سطح قابل توجهی از آنها فعال باقی می ماند. ۴- گروه های عاملی در سطح درختسان ها، حلالیت قابل کنترل نانو کامپوزیت های هیبریدی را ممکن می سازند.

چندین جایگاه برای کاتالیست های درختسانی وجود دارد که در شکل مشاهده می شود. در شکل، الف کاتالیست ها می توانند در انتهای شاخه های درختسانی قرار بگیرند و مکان های فعال به طور مستقیم در دسترس واکنشگرها است. غلظت بالای کاتالیست ها، باعث می شود تا سرعت واکنش، شبیه سرعت واکنش کاتالیست های همگن باشد. اما با افزایش نسل درختستان ها و حجیم شدن آنها، در بعضی موارد کارایی کاتالیست ها کم می شود که به دلیل تراکم زیاد در سطح درختستان و برگشت شاخه ها به طرف داخل درختستان هاست. شکل ب توپولوژی بهتری از درختستان را برای حمل کردن کاتالیست ها نشان می دهد. ساختار ستاره ای آنها امکان دسترسی به فلز را بیشتر کرده و سرعت کاتالیستی را بالا می برد. در شکل ج لیگاندهای فسفین در نقاط شاخه ای به همراه کاتالیست مناسب قرار گرفته اند. فلز می تواند در مرکز درختستان نیز واقع شود (شکل - د). از مهمترین ویژگی این کاتالیست ها، مهیا کردن محیط مجزا برای کاتالیست به وسیله ساختار درختستان می باشد و این ویژگی زمانی اهمیت خواهد داشت که اثرات کاتالیستی در محیطی متفاوت از محیط واکنش و در درون درختستان اعمال می شود. در این میان می توان به درختستان هایی با مرکز پورفیرین که دارای فلزاتی مانند کبالت و منگنز هستند و برای اپوکسیددار کردن گزینشی الفین ها به کار می روند، اشاره نمود. هر چند در این ترکیبات کاهش سینتیکی را می توان با افزایش نسل درختستان ها که به دلیل افزایش تراکم فضایی و محدودیت رسیدن واکنشگرها به فلز مرکزی است، مشاهده کرد. یک روش عالی توسط کروک (Crooks) ابداع شد (شکل ر) که تشکیل نانوذرات فلزی فعال کاتالیستی با احیا کاتیون ها انجام می شود و به دلیل اهمیت این روش، مفصل در مبحث بعدی توضیح داده خواهد شد.



شکل های مختلف جایگاه کاتالیست بر پایه درختستان

در شکل - ز دندرون های حامل کاتالیست، بر روی یک بستر پلیمری قرار دارند. این نانو کاتالیست های ناهمگن علاوه بر جداسازی آسان از محیط واکنش، دارای پایداری حرارتی مناسبی هستند. کاتالیست های درختسانی همزمان دارای مزایای کاتالیست های همگن و ناهمگن می باشند. این نانو کاتالیست ها به دلیل قابل دسترس بودن زیاد، سرعت سینتیکی بالایی دارند. همچنین با ایجاد گروه های عاملی مناسب، می توانند در حلال های مختلف حل شوند. بنابراین قابل دسترس بودن کاتالیست ها و حلالیت آن ها به عنوان مزیت های کاتالیست های همگن در درختستان ها دیده می شود. بازیافت آسان کاتالیست های درختستانی که در نتیجه اندازه بزرگ و صلب بودن ساختار آن هاست، بوسیله رسوب گیری در حلال یا صاف کردن با دقت بالا به دست می آید. به این ترتیب بازیافت کاتالیست های درختستانی به راحتی انجام می شود.

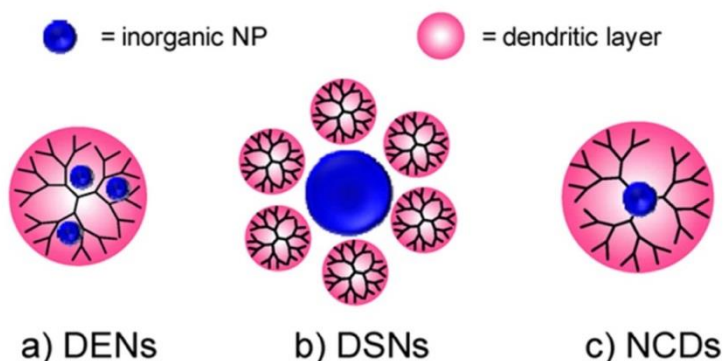
نانو کامپوزیت درختستان/نانوذره:

در دهه گذشته استفاده از درختستان ها به منظور کپسوله کردن و پایداری سازی نانوذرات معدنی (نانو کامپوزیت های درختستان/نانوذرات معدنی)، به دلیل خواص بی نظیرشان از جمله: کاتالیستی، نوری، مغناطیسی، بیوپزشکی، الکتریکی و... توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. در مقاله با عنوان "درختستان ها به عنوان عوامل کپسوله کننده و پایدارکننده ی نانوذرات معدنی" این مبحث به طور کامل و تخصصی بررسی شده است. برای تشکیل نانو کامپوزیت درختستان/نانوذره به طور کلی از سه روش استفاده می شود.

الف) نانو ذرات کپسوله شده در درختسانها (Dendrimer-encapsulated Nanoparticles (DENs))

ب) نانو ذرات پایدار شده با درختسانها (Dendrimer Stabilized Nanoparticles, DSNs)

ج) درختسان های با هسته فلزی (Nanoparticle-core Dendrimers , NCDs)



انواع نانو کامپوزیت های درختسان/نانوذره.

کاربردهای نانو کامپوزیت های درختسان(دندرون)/نانوذره

خواص کامپوزیت های درختسان/نانوذره، اساساً به وسیله خواص نانو ذرات تعیین می شود. هر چند گروه های عاملی درختسان یا آرایش درختسان -نانوذره نیز می تواند خواص جدیدی را ایجاد کند و بر خواص نانو ذرات موجود تاثیر بگذارد. امروزه کاربردهای اصلی کامپوزیت های درختسان/نانوذره در زمینه های کاتالیست، تحقیقات بیوپزشکی، یا ابزارهای الکترونیکی می باشد. کاربردهای کاتالیستی عمدتاً به وسیله خواص نانو ذرات تک فلزی و دو فلزی گوناگون تعیین می شود. درختسان علاوه بر نقش الگودهی یا پایدارسازی نانو ذرات، باعث کنترل اندازه و ظاهر نانو ذرات نیز می شود. کاربردهای زیست پزشکی به دلیل زیست سازگار پذیری تعداد زیادی از کامپوزیت های درختسان/نانوذره و خواص نوری، مغناطیسی و حسگری امکان پذیر می شود. در همین راستا تعداد زیادی از مقالات منتشر شده در سالهای اخیر، به خواص کاتالیستی نانو کامپوزیت های درختسان/نانوذره پرداخته اند. بنابراین در بخش بعدی به طور مختصر کاربردهای کاتالیستی کامپوزیت های درختسان/نانوذره اشاره شده است. کاتالیز همگن با کامپوزیت های درختسان/نانوذره:

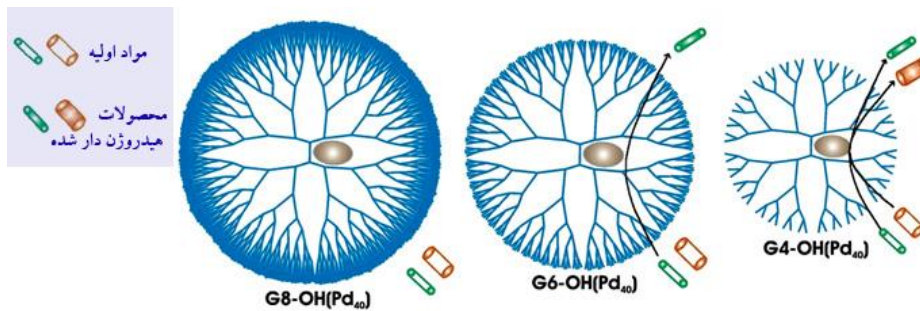
تعداد زیادی از واکنش های کاتالیستی همگن، مانند هیدروژن دار کردن، جفت شدن کربن-کربن (میزورکی-هک، استایل، سوزوکی)، اکسایش الکل ها و ... با استفاده از DENs، DSNs و NCDs به عنوان کاتالیست مورد مطالعه قرار گرفته است.

چند فاکتور کلیدی مشترک، که تعیین کننده خواص کاتالیستی سیستم های پلیمر/نانوذره (شامل DENs، DSNs و NCDs) می باشد، وجود دارد:

اندازه نانو ذرات، خواص سطح نانوذره که به وسیله شرایط تشکیل نانو ذره تعیین می شود، ترکیب مواد نانو ذره، گروههای عاملی پلیمر، ساختار پلیمر و ...

تمام این فاکتورها در مقالات متعددی بررسی شده اند. به طور کلی عوامل اصلی در نقش کاتالیزوری، انتخابگری بالا، فعالیت خوب و پایداری مناسب کاتالیست می باشد. پایداری بالای سیستم های کاتالیستی DENs، DSNs، NCDs، که به دلیل پایدارسازی کارآمد نانوذرات به وسیله درختسان/دندرون ها است بیان شده است. انتخابگری (Selectivity) نیز که یک ویژگی مهم کاتالیست می باشد در سیستم های مختلف پلیمر/نانوذره از طریق عامل دار کردن مناسب سطح نانوذره به وسیله گروه های عاملی پلیمر فراهم می شود. برای مثال سیکلو هگزادی ان به طور انتخابی هیدروژن دار شده و به سیکلو هگزن تبدیل می شود، در حالی که مولکولی بزرگتری مانند استرول (Osterol) که شامل یک حلقه سیکلو هگزادی ان می باشد به هیچ عنوان هیدروژن

دار نمی گردد. بنابراین طبق این شواهد مولکول‌های کوچکتر به DENS وارد شده درحالی که اجازه ورود به مولکول‌های بزرگتر داده نمی شود. در واقع این موضوع به چگالی گروه‌های عاملی خارجی (نسل درختسان) بستگی دارد که شکل به خوبی گویای این مسئله می باشد.



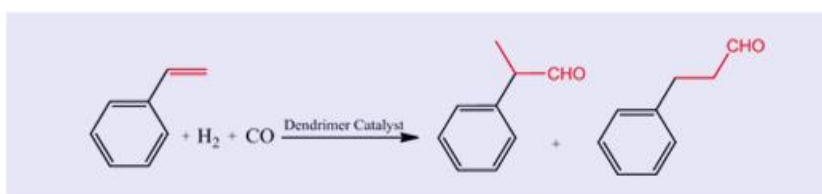
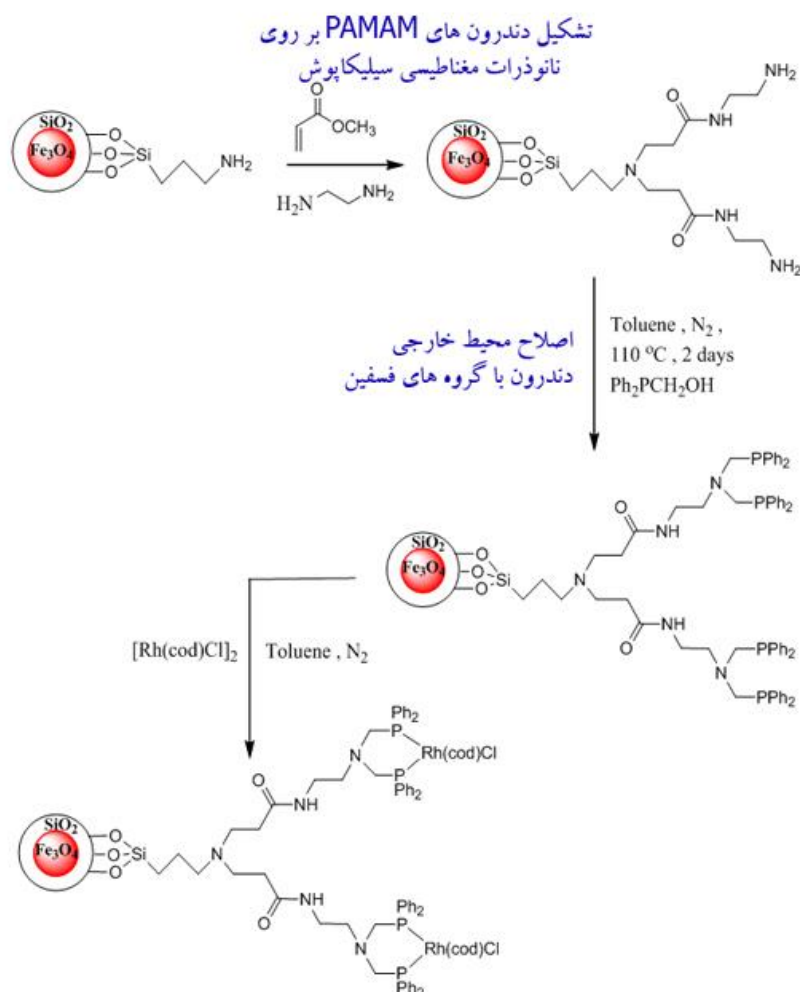
انتخابگری اندازه در نسل های مختلف درختسان.

همان طور که در بخش های قبلی اشاره شد سطح نانوذرات کاتالیستی تشکیل شده در DEN به طور کامل با لیگاندها پوشیده نمی شود، و این مزیتی برای جذب مولکول‌های واکنش دهنده بر روی سطح نانوذره می باشد، که نتیجه آن تسهیل کردن واکنش های کاتالیستی است. اما از طرف دیگر باید در نظر داشت که اکثریت درختسان ها کاملاً انعطاف پذیرند و امکان دارد گروه‌های عاملی درختسان سطح نانوذرات را پوشانده و آنها را احاطه کند. در مورد DSNs و NCDS ها، دانسیته درختسان (دندرون) بر روی سطح نانوذره خیلی کمتر از سورفکتانت های متداول می باشد، که به دلیل ممانعت های فضایی است و بنابراین سطح عریان تری را ایجاد می کند. با توجه به تمام این موارد، با اینکه مقالات متعددی در زمینه خواص کاتالیستی DENS و DSNs چاپ شده است، ولی فقط تعداد کمی از آنها به مقایسه فعالیت کاتالیستی این سیستم ها پرداخته اند. همانطور که در واکنش های جفت شدن متقاطع سوزوکی، تبدیل الکل های آللیک به کتون ها، واکنش سوناگاشیرا (Sonogashira) و غیره نشان داده شده است، در سیستم های کاتالیستی کمپلکس های فلز/ درختسان با افزایش نسل درختسان، اغلب فعالیت کاتالیستی و یا پایداری یا قابلیت استفاده مجدد کاتالیست شدیداً بهبود می یابد. اما با توجه به اطلاعات موجود تاکنون چنین اثرات مشابهی برای کاتالیز با DENS، DSNs یا NCDS گزارش نشده است. تهیه نانوذرات دو فلزی در DENS و DSNs مشابه با دیگر سیستم ها می باشد. برای مثال نانوذرات PdAu، با هسته طلا و پوسته پالادیم، که در درختسان نسل ششم PAMAM پایدار شده اند، در هیدروژن دار کردن آللی الکل ها استفاده شده اند. این ترکیبات نسبت به نانوذرات پالادیم تک فلزی فعالیت کاتالیستی بیشتری نشان می دهند که بنا بر اعتقاد نویسندگان این مقاله، هسته طلا به دلیل اثرات الکترونیکی فعالیت کاتالیستی سیستم را بهبود می بخشد.

کاتالیست های همگن قابل جداسازی مغناطیسی

اگرچه کاتالیست های همگن گزینش پذیر و فعال متعددی در مقالات ارائه شده اند ولی کمتر از ۲۰ درصد از چنین سیستم هایی در صنعت استفاده می شوند. این موضوع به مشکلاتی از جمله صرف زمان و انرژی برای خالص سازی محصول و جداسازی کاتالیست های همگن (در انتهای واکنش) از محلول واکنش نسبت داده می شود. به منظور برطرف کردن چنین مشکلاتی می توان از نانوذرات مغناطیسی به عنوان نوع جدیدی از نگهدارنده های قابل بازیابی استفاده کرد. ویژگی های خاص نانوذرات مغناطیسی از قبیل: ۱- دارا بودن سطح خارجی بالا ۲- قابلیت بازیابی آسان آنها از طریق اعمال میدان مغناطیسی خارجی و ۳- پراکنده شدن آسان در حلال های مختلف سبب شده است که در سال های اخیر، ترکیب گونه های کاتالیستی و نانوذرات مغناطیسی بسیار مورد توجه قرار بگیرند. در این راستا مقالات متعددی منتشر شده است. برای مثال دندرون های PAMAM بر روی نانوذرات پوسته- هسته، Fe_3O_4/SiO_2 ، شکل گرفته و بعد از تشکیل دندرون، محیط خارجی آن با دی فنیل فسفین و متانول اصلاح شده، سپس

گروه های فسفین با $[Rh(COD)Cl]_4$ کمپلکس می شوند. این کاتالیست های همگن در هیدروفرمیل دار کردن (CHO) ترکیبات مختلف تست شده اند و انتخاب گری و فعالیت بالا همراه با قابلیت بازیابی آسان کاتالیست اثبات شده است.

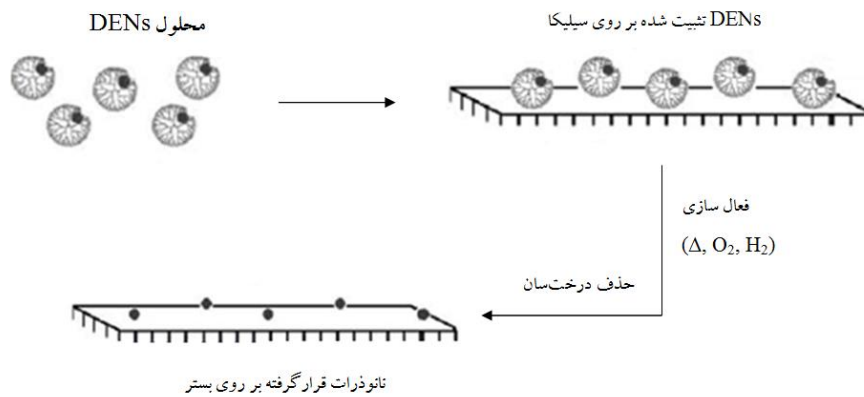


شمایی از کاتالیست های قابل جداسازی مغناطیسی و استفاده از آنها در واکنش هیدروفرمیلاسیون



جداسازی مغناطیسی کاتالیست های همگن.

، و یا فقط در O_2 انجام شود. در این روش با توجه به لزوم حذف کامل قالب، برای جلوگیری از تجمع نانوذرات و تشکیل سطح فعال کاتالیستی نانوذره، نوع اتمسفر و میزان حرارت تعیین می شود.



شمایی از قرارگیری نانوذرات کاتالیستی بر روی بستر با استفاده از قالب درختسان ها.

درختسان ها شاخه ای بی نظیر از شیمی هستند که توانایی زیادی برای حل مسائل پیچیده ی دانشمندان به خصوص برای بازآفرینی طبیعت دارند. درختسان ها محصولاتی مصنوعی در مقیاس نانومتری هستند که خصوصیت بارز آنها، دقت در طراحی ساختاری آنهاست. این مولکول ها یکی از دقیق ترین ابزارها و وسایلی هستند که تا به حال توسط بشر ساخته شده است. درختسان ها با داشتن گروه های عاملی انتهایی، محیط خوبی برای ساخت نانوذرات فلزی می-باشند. در دهه گذشته استفاده از درختسان ها به منظور کپسوله کردن و پایداری سازی نانوذرات معدنی (نانوکامپوزیت های درختسان/نانوذرات معدنی)، به دلیل خواص بی نظیرشان از جمله خواص کاتالیستی، نوری، مغناطیسی، بیوپزشکی، الکتریکی و... توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. کاربرد این مواد به عنوان پایه های کاتالیست و نیز کاتالیست های ناهمگن و استفاده بالقوه آن در داروسازی، اهمیت نیاز به تحقیق در مورد این مواد را دوچندان میکند.

۶-۲ ساختارهای خود آرا

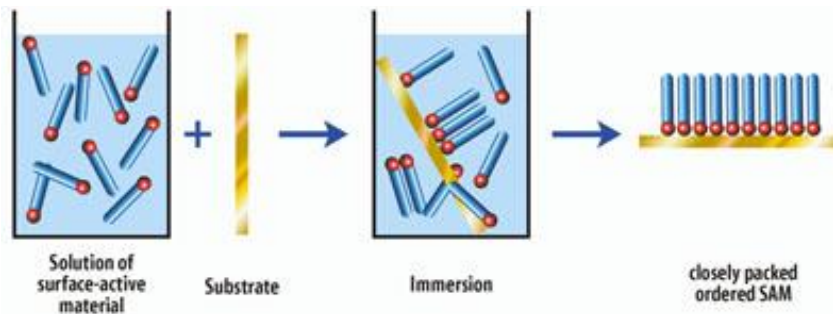
۱-۶-۲ خودآرایی تک لایه های مولکولی

تک لایه های خودسامان لایه های مولکولی هستند که به طور خودبه خودی در اثر فرو بردن بستر جامد در محلولی از مولکول های عامل دار تشکیل می شوند. از برجسته ترین مواد مورد مطالعه شده می توان به جذب سیلان ها ($RSiOH$) بر روی سطح سیلیکا و جذب آلکان تیول ها (RSH) روی فلزات سکه ای (Coinage Metals) نظیر طلا، نقره، پلاتین و نیکل نام برد. جاذبه ی خاص بین این مولکول ها و سطح امکان تغییر و دستکاری ساختار و رفتار سطح در مقیاس مولکولی را فراهم می سازد. به این ترتیب می توان با انتخاب مولکول های مناسب سطح را به نحو دلخواه عامل دار نموده و از عامل های حاصله در پیوندهای پی درپی مولکول ها و ساخت چند لایه های خودسامان با الگوی قابل کنترل و دلخواه استفاده نمود. تسلط فوق العاده محققین بر کنترل ساختارهای مذکور منجر به کاربرد وسیعی از پدیده ی خودسامانی در زمینه های نظیر الکترونیک، صنعت، الکتروشیمی و شیمی تجزیه گردیده است.

مقدمه

فرایند خودآرایی می تواند به صورت خود تجمعی همزمان و گروهی اجزای تشکیل دهنده (مولکول ها) برای تشکیل یک ساختار فوق منظم مولکولی در دو یا سه بعد تعریف شود. این فرایند تابع تعادل ترمودینامیکی تحت شرایط آزمایشگاهی می باشد و عواملی نظیر اثر متقابل برهمکنش های غیر کووالانسی بین مولکول های خودآرا شونده با همدیگر و با مولکول حلال روی این پدیده موثرند.

خودآرایی همزمان یک لایه آلی تک مولکولی بر روی فصل مشترک جامد/مایع، توسط برهمکنش های ویژه بین گروه های عاملی در مولکول های خودآرا شده و سطح، پیش رانده می شود. این مولکول ها به مرور جایگزین مولکول های حلال جذب شده ی سطح می شوند و به صورت تک لایه نمایان می گردند. به دنبال آن یک فرایند نظم خودبه خودی تک مولکولی روی سطح صورت می گیرد که با یک اثر متقابل برهم کنش های غیرکوالانسی ما بین مولکول های خودآرا شده، پایدار می شود. این پدیده به طور متناوب صورت گرفته تا تشکیل تک لایه مولکولی با بهینه شدن نیروهای موثر بین مولکولی و جذب سطحی، با حداکثر فشردگی ممکن صورت بگیرد. این فرآیند به صورت کامل در شکل آورده شده است.

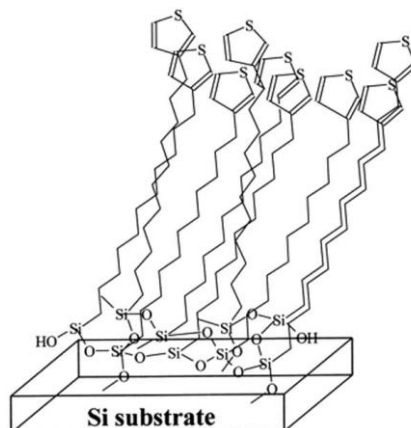


فرآیند خودآرایی مولکولی بر سطح بستر

تک لایه های آلی اجتماعی از مولکول های آلی هستند که از جذب مولکول ها از فاز محلول یا گازی بر روی سطح یک بستر ایجاد می شود. مولکول ها و لیگاندهایی که تک لایه خودآرا را ایجاد می کنند در اغلب موارد دارای گروه عاملی شیمیایی (معمولا در سر مولکول) با میل ترکیبی بالا با سطح بستر می باشند. در خیلی از موارد، مولکول های خودآرا به دلیل میل ترکیبی بالای سرگروه با سطح، جانشین مواد آلی آلوده کننده چسبیده بر سطح می گردند. از جمله متداول ترین تک لایه های خودآرا روی سطح می توان به تک لایه ناشی از جذب تیول (Thiol) با نماد R-SH که در آن R مبین بقیه مولکول است، روی سطوح تک بلورین اشاره کرد. این ویژگی تک لایه های خودآرای تیولی، آنها را به عنوان سامانه ایده آل جهت مطالعات بنیادی و ترویج ابزارهای نظیر اپتوالکترونیک، حسگرها، خوردگی و شناسایی مولکولی مطرح می سازد. تشکیل تک لایه های خودآرا با جذب شیمیایی گروه عاملی گوگرد (S) از تیول، دی سولفید و یا سولفید روی بستر فلزات انجام می شود.

انواع تک لایه های خودآرا: تک لایه های اسید چرب: این تک لایه ها از طریق یک واکنش اسید-باز در سطح بستر تشکیل می شود. تشکیل یک نمک سطحی بین آنیون کربوکسیلات اسید چرب و کاتیون فلزی سطح، پیش برنده این واکنش است. تک لایه های سیلکون های آلی (Organosilicons)

تشکیل تک لایه های خودسامان آلکیل سیلان ها، آلکیل آلکوکسی سیلان ها و آلکیل آمینوسیلان ها مستلزم حضور گروه هیدروکسی (ROH) روی سطح می باشد. در این نوع تک لایه های خودسامان تشکیل پلی سیلوکسان (از طریق پیوند Si-O-Si) بین گروه های سیلانول جذب شده روی سطح عامل پیش برنده پدیده خودسامانی می باشد. شکل بیانگر این ساختار است.

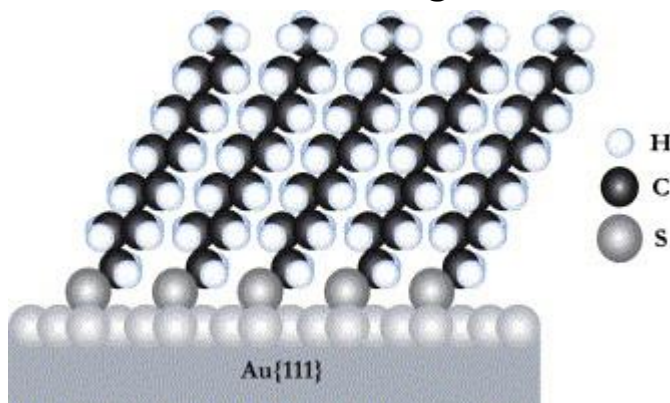


تک لایه های خودآرا از ترکیبات سولفورآلی (Organosulfur) بر روی سطح طلا (Au)

بیشترین تک لایه های خودآرای بررسی شده آن هایی هستند که از مولکول های فعال سطحی توسط روش لانگمویر- بلاجت (Langmuir-Blodgett-LB) از فصل مشترک گاز-مایع و یا جذب شیمیایی از یک فاز مایع در سطح جامد ایجاد می شود. هرچند تک لایه های خودآرا به عنوان پایه ای می توانند به روش های مختلف، توسط جذب مولکول های عامل دار آلی در سطح جامدات به وجود آیند، ترکیبات ارگانو سولفور می توانند جهت اهداف مختلف از جمله تثبیت ترکیبات بیولوژیکی برای ساخت حسگرها و زیست حسگرها مورد استفاده قرار گیرند. و فیلم های تک مولکولی بسیار پایدار و قابل تکرار بوجود آورند. این توانایی برای نخستین بار در سال ۱۹۸۳ توسط NUZZO و Allara کشف شد. و در سال ۱۹۹۰ این فیلم ها به تک لایه هایی با بیشترین میزان مطالعه در سراسر جهان تبدیل شد. دلایل مهم این پیشرفت عبارتند از: تمایل شدید گوگرد برای جذب در سطح طلا و خودآرایی سریع، امکان به کارگیری هر دو مورد تیول ها و دی سولفیدها، پایداری در شرایط آزمایشگاهی. تیول ها و دی سولفیدها با اکثر گروه های عاملی آلی سازگار هستند و و این مزیت امکان ایجاد دامنه وسیعی از گروه های عاملی انتهایی در تک لایه ها را فراهم می سازد.

آلکان تیول ها

تا قبل از توسعه تک لایه های خودآرای تیول، جذب تیول ها به جذب تیوفنول ها و مشتقات ۲،۵-هیدروکسی آن ها روی پلاتین محدود می شد [۵]. در مقایسه با منابع وسیع تک لایه های خودآرای آلکان تیول روی طلا، منابع زیادی در مورد جزئیات تشکیل و خصوصیات تک لایه های خودآرا تیول روی سطح پلاتین وجود ندارد.



خودآرایی آلکان تیول ها بر سطح

تیول های آروماتیک

تک لایه خودآرای تیول های آروماتیک به دلایل مختلفی در سال های اخیر جهت اصلاح سطوح فلزی برای اهداف گوناگون مورد استفاده قرار می گرفتند. این تیول ها اولاً مولکول هایی با آنیزوتروپی بالا هستند ثانیاً به دلیل برهم کنش های جانبی قویتر نسبت به آلکان تیول ها دارای ساختارهای فشرده روی سطح می باشند. نهایتاً به دلیل مستقر نبودن الکترون به دلیل گردش الکترون در حلقه، دارای هدایت الکتریکی بالایی نیز می باشند.

مولکول های سولفید (S^{2-})

تاکنون ترکیبات عامل دار بیشماری که از طریق سولفید به یکدیگر اتصال یافته اند برای تشکیل تک لایه ی خودآرا بر روی سطح الکترودهای فلزی سنتز شده اند و خواص الکتروشیمیایی و کاربردهایشان مورد مطالعه قرار گرفته است.

مزایای تک لایه خودآرا

اولین و مهمترین مزیت این تک لایه ها راحتی و ساده بودن شرایط تشکیل است. هنگامی که مس یا فلزاتی نظیر پلاتین، نقره و طلا در معرض تماس با تیول قرار می گیرند، تک لایه تیول طی چند ثانیه تا چند دقیقه روی سطح فلز ایجاد می شود.

خودآرایی تیول ها نیاز به شرایط خاصی از جمله محیط بدون آب یا خلا ندارد. گرچه سطوح فلزی عاری از مواد آلی برای تشکیل لایه ها ضروری است، اما تمایل زیاد گوگرد به تشکیل پیوند M-S با فلزات، قادر به جایگزین کردن مولکول با حلال و یا ناخالصی های جذب شده بر سطح بستر می باشد.

از مزایای دیگر تک لایه تیولی، پایداری آن ها است که از تمایل زیاد گوگرد به تشکیل پیوند با فلزات نتیجه می شود. تک لایه های خودآرا می توانند شرایط خلاء نسبی را تحمل کنند. همچنین امکان داشتن دامنه وسیعی از استخلاف ها در مولکول جذب شده بدون اغتشاش در فرایند خودآرایی یا ناپایداری تک لایه وجود دارد.

روش های شناسایی تک لایه های خودآرا

روش های شناسایی و توصیف تک لایه ها را می توان به دو دسته کلی روش های غیر الکتروشیمیایی و روش های الکتروشیمیایی تقسیم نمود. ابتدا به نگاه کلی به روش های غیرالکتروشیمیایی و اطلاعاتی که می توان از آن ها بدست آورد خواهیم نمود.

روش های غیر الکتروشیمیایی

از جمله این روش ها می توان به روش های بیضی سنجی (Elipsometry)، تشدید پلاسمون سطحی (Surface Plasmon Resonance- SPR) و ریز ترازو بلور کوآرتز (Quartz Microbalance) اشاره نمود. به کمک این روش ها می توان ضخامت لایه ها را اندازه گیری نمود. از دو روش اخیر می توان برای اندازه گیری مربوط به جذب و واجذب مولکولی به صورت در محل (In-situ) استفاده کرد.

برای تعیین ترکیب و ساختار شیمیایی سطح، روش های طیف سنجی FT-IR (یا حتی) PIERS اسپکتروسکوپی انعکاس خارجی با نور مادون قرمز پلاریزه شده، رامن تشدید یافته سطح (SERS) و طیف نگاری فتوالکترون اشعه X و نیز طیف نگاری جرمی یون ثانویه به دفعات مورد استفاده قرار گرفته است و اطلاعات با ارزشی راجع SAMs ارائه داده اند.

اطلاعات مفیدی راجع به سلول واحد در تک لایه های شبه بلور از داده های X-ray، نوترون، هلیم و یا پراش الکترون ها با انرژی پایین بدست می آید. در آزمایش پراش با اشعه X پرتو ورودی به درون سطح پوشیده شده با یک زاویه کوچک هدایت می شود و انعکاس داخلی کلی بستر مربوط به فلز تحتانی به وقوع می پیوندد. سنجش الگوی انعکاسی و تفرق این پرتو منعکس شده اطلاعاتی راجع به ساختار مولکولی فیلم های بلورین نظیر ضخامت و ضریب شکست لایه ها و زبری سطح فراهم می سازد.

یک تحول اساسی در بررسی سطح همراه با توسعه روش های تصویر برداری نظیر STM و میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) صورت گرفته است. در هر دو روش می توان در فشارهای پایین، با وضوحی در حد اتمی از سطح تصویر برداری نمود. این روش براساس موقعیت یک نوک بسیار تیز در حد اتمی بسیار نزدیک به سطح تک لایه عمل می کنند. اندازه گیری جریان در STM یا نیرو در AFM و حرکت یک نمونه در جهت افقی تصاویری را فراهم می سازد که حتی تک تک اتم ها قابل تشخیص است (Atomic Resolution). این آزمایش ها نقش عمده ای در تعیین ساختار سطوح تک لایه ایفا می کند.

روش های الکتروشیمیایی

اندازه گیری های الکتروشیمیایی بر روی سطح طلا پوشیده شده به عنوان الکتروود، می تواند اطلاعات بسیار با ارزشی راجع به نظم تک لایه فراهم آوردند. معمولاً از دو روش برای بررسی تک لایه های تشکیل شده بر روی الکتروود استفاده می شود: اندازه گیری ظرفیت خازنی (Capacitance) که شدیداً به فاصله بین الکتروولیت و سطح فلز یعنی ضخامت تک لایه بستگی دارد و معمولاً به وسیله اسپکتروسکوپی مقاومت ظاهری (Impedance Spectroscopy-EIS) و یا ولتاژتری چرخه ای (Cyclic Voltammetry- CV) انجام می گیرد.

انتقال ناهمگن الکترونی (Heterogeneous Charge Transfer) الکتروود در تماس با محلول با روش ولتامتری چرخه ای (CV)

عوامل موثر بر خودآرایی

ساختار و خواص تک لایه های خودآرا روی الکتروودهای فلزی می تواند با فرایند پیش آماده سازی (Pretreatment) سطح فلز و شرایط آزمایشگاهی نظیر: روش تثبیت، غلظت و ترکیب مولکول ها با محلول الکتروولیت و مانند آن ها در طی شکل گیری تک لایه خودآرا تغییر یابد. پیش آماده سازی سطح فلز

خواص سطح فلز، بخصوص موضع نگاری و زبری سطح، نقش مهمی در فرایند خودآرایی تک لایه های ایجاد شده ایفا می کند. بنابراین پیش آماده سازی سطح فلز توسط روش های گرمایی، مکانیکی و الکتروشیمیایی از روش های معمول مورد استفاده برای پرداخت و تمیز نمودن سطح است.

روش تثبیت

های خودآرا در اغلب اوقات با غوطه وری ساده الکتروود در محلول تیول برای مدت مشخص تشکیل می شود. جذب تک لایه خودآرا روی سطح الکتروود طی دو مرحله انجام میشود.

ابتدا در عرض چند دقیقه، ۸۰ تا ۹۰ درصد سطح به سرعت توسط مولکول پوشیده میشود

سپس طی یک مرحله آرام ۱ تا ۲۰ ساعته اندر کنش ها بهینه گردیده و سامانه تعادل ترمودینامیکی نزدیک می شود .

حلال

اثرات حلال روی سرعت تشکیل و مکانیسم خودآرایی، پیچیده بوده و اطلاعات زیادی در این مورد وجود ندارد. مطالعه بر روی این موضوع کمک می کند تا تاثیر کیفی حلال ها روی فرایند خودآرایی درک شود. در سال های اخیر نشان داده شده که جذب حلال روی سطح، مانع از تشکیل یک تک لایه فشرده می گردد و لذا حلال تاثیرات اساسی در طبیعت تک لایه خودآرا نظیر نفوذ پذیری و فشرده گی دارد. برهم کنش های حلال با سطح و حلال مولکول خودآرا شونده، مانع از جذب سریع تیول ها از محلول می شوند چون باید مولکول های حلال در موقع جذب تیول، از تیول و سطح کنار زده شوند. نفوذپذیری تک لایه خودآرایی آلکان تیولی در برابر گونه های موجود در حلال علاوه بر خواص مولکول خودآرا شونده، به حلالی که در آن تک لایه تشکیل می شوند نیز بستگی دارد. تک لایه های آلکان تیول تشکیل شده در حلال های غیرقطبی (مانند هگزان و کلروفرم)، دارای نفوذ پذیری بیشتری در مقایسه با تک لایه تشکیل شده در حلال قطبی (مانند اتانول و استون نیتریل) هستند.

کاربرد تک لایه های خودسامان

از معروف ترین کاربردهای تک لایه های خودسامان می توان به محافظت سطح در مقابل خوردگی، اتصال لایه های مولکولی به سطح الکتروود، کاربردهای الکترونیکی نظیر ساخت نیمه هادی ها و حافظه های جدید اشاره نمود. از کاربردهای اختصاصی تک لایه های خودسامان در الکتروشیمی تجزیه ای می توان به تهیه و توسعه حسگرها و زیست حسگرها با حساسیت بالا، کنترل مکانیسم و سنتیک واکنش های فارادی و کنترل عوامل موثر بر سرعت انتقال الکترون واکنش اشاره کرد .

در این مقاله اشاره کردیم که:

• تک لایه های خودسامان لایه های مولکولی هستند که به طور خودبه خودی در اثر فرو بردن بستر جامد در محلولی از مولکول های عامل دار تشکیل می شوند • از برجسته ترین مواد مورد مطالعه شده می توان به جذب سیلان ها بر روی سطح سیلیکا و جذب آلکان تیول ها روی فلزات سکه ای نظیر طلا، نقره، پلاتین و نیکل نام برد • روشهای شناسای الکتروشیمیایی و غیرالکتروشیمیایی سطح تک لایه خودآرا و همچنین عوامل موثر بر خودآرایی بحث گردید.

۲-۶-۲ خودآرایی نانوذرات

خودآرایی (Self-assembly) فرایندی خودبخودی است (Spontaneous) که در آن گونه‌ها بر روی یکدیگر جمع شده و سیستم‌های منظمی ایجاد می‌کند. به عبارت دیگر خودآرایی مولکولی فرایندی است که در آن مولکول‌ها بدون اعمال شرایط خاص و مدیریت بیرونی (به غیر از یک محیط مناسب) از طریق برهمکنش‌های غیر کوالانسی برهمدیگر سوار می‌شوند. این فرایند اکثراً برگشت پذیر است که این برگشت پذیر بودن به شرایط اعمالی مانند pH، قطبیت حلال و .. بستگی دارد. فرایند خودآرایی باعث ایجاد مولکول‌های بزرگتر مانند میسل (Micelle)، غشا (Membrane) و بلورهای مایع (Liquid Crystals) می‌شود. در این مقاله برهمکنش‌های شیمیایی (کتوردیناسیون، پیوند هیدروژنی، برهمکنش میزبان-میهمان و برهمکنش‌های یو مولکولی) استفاده شده برای خودآرایی مستقیم نانوذرات بر روی سطح بحث شده است. خودآرایی در طبیعت بسیار دیده می‌شود و دانشمندان بسیاری در حال حاضر بر آن مطالعه می‌کنند. درک عمیق فرآیند خودآرایی ممکن است به درک بهتر طبیعت نیز منجر شود.

خودآرایی (Self-assembly) یا خودمونتاژ (Self-montage) فرایندی است که در آن یک سیستم بی نظم از اجزای موجود از قبل به شکل یک ساختار با الگوی سازمان یافته تبدیل می‌شود. ساختار جدید نتیجه خاص تعاملات محلی در میان اجزای اولیه بدون هیچ نیروی خارجی می‌باشد. هنگامی که اجزای تشکیل دهنده مولکول‌ها باشند، این فرایند خودآرایی مولکولی (Molecular Self-assembly) نامیده می‌شود.

خودآرایی را در معنای معمول می‌توان به عنوان سازمان یافتن خود به خودی و برگشت پذیر از واحدهای مولکولی دانست که توسط فعل و انفعالات غیر کوالانسی (Noncovalent) انجام می‌شود. تعریف علمی‌تر عبارت است از اینکه خودآرایی یک روش ساخت پایین به بالا (Bottom-up Method) است که در آن اتم‌ها یا مولکول‌ها با ارتباطات فیزیکی یا شیمیایی، خود را به شکل یک نانو ساختار منظم درمی‌آورند. ایجاد بلور نمک یا دانه‌های برف، با آن ساختارهای پیچیده، مثال خوبی برای خودآرایی است.

خودآرایی مولکولی یک مفهوم کلیدی در شیمی ابرمولکول (Supramolecular) است. این به آن دلیل است که خودآرایی مولکولی در چنین سیستم‌هایی از طریق فعل و انفعالات غیر کوالانسی (به عنوان مثال، پیوند هیدروژنی، کتوردیناسیون فلزی، نیروهای آب‌گریزی، وان دروالس، برهمکنش‌های $\pi-\pi$ ، الکتروستاتیک، برهمکنش‌های مغناطیسی) استوار هستند. فرایند خودآرایی باعث تشکیل مولکول‌های بزرگتر مانند میسل، وزیکول، بلور مایع، تک لایه لانگمویر (Langmuir Monolayer) توسط مولکول‌هایی همچون سورفکتانت‌ها می‌شود.

خودآرایی نانو ساختارها از اجزای نانو ذره‌ای با اندازه ۱-۱۰۰۰ نانومتر، به خاطر خواص منحصر به فرد نوری، الکترونیکی، مغناطیستی، کاتالیستی و دیگر خواص فیزیکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. توانایی اتصال نانو ذرات به سطوح شرط لازم برای ساخت ظرف‌های میکرو یا نانو ساختارهای مناسب جهت استفاده در زمینه نانوبیوتکنولوژیست. به طور کلی دو روش برای خودآرایی مواد نانو ساختار وجود دارد: خودآرایی فیزیکی، خودآرایی شیمیایی.

خودآرایی شیمیایی، جفت شدن شیمیایی با عوامل سطحی موجود بر یک بستری عامل دار (Functionalized Substrate) می‌باشد که برای کنترل موقعیت نهایی نانو ذرات به کار می‌رود. کنترل موقعیت نانو ذرات بر سطوح عامل دار، طراحی نانو ساختارهای کمپلکس شده بر سطح را برای کاربردهای خاص مانند مولکول‌های الکترونیکی و زیست‌حسگر ممکن می‌سازد. خودآرایی فیزیکی در کل فرآیندی ساده‌تر است و ساختارهایی غیر پیچیده ایجاد می‌کند. علاوه بر این، خودآرایی فیزیکی نانو ذرات فاقد ثبات بلند مدت (Long Term Stability) می‌باشد.

برهمکنش های شیمیایی مختلف مانند پیوند کوالانسی، نیروهای الکتروستاتیکی و برهمکنش های میزبان میهمان برای خودآرایی نانوذرات بر روی سطح به کار برده می شود. ارتباط تقاطعی (Cross-linking) میان ذرات مجاور که بر اثر نیروهای شیمیایی ایجاد می گردد، خودآرایی نانوذرات را بیشتر پایدار می کند. در این مقاله خودآرایی مستقیم از نانوذرات بر روی سطح بر اثر برهمکنش های شیمیایی توضیح داده شده است. دو مسیر برای فراین خودآرایی موجود می باشد: ساختن جداگانه ذرات و سپس گردآوری آنها و یا انجام سنتز و خودسامانی آنها در یک مرحله که در هردو روش ترکیبات نانو توسط پیش ماده که در فاز مایع، جامد و یا گازی موجود است، ساخته می شود.

اصول خودآرایی مولکولی

موفقیت آمیز بودن خودآرایی در یک سیستم مولکولی به پنج مشخصه مربوط می شود:

۱- اجزای سیستم: یک سیستم خودآرا از گروه های مولکولی و یا بخشهایی از درشت-مولکولها (Macromolecules) تشکیل شده است که با یکدیگر در تعاملند. این مولکولها می توانند یکسان و یا متفاوت باشند و تعامل بین آنها منجر به تغییر از یک حالت با سازماندهی کمتر (مانند محلول) به یک حالت منظمتر (مانند بلور) می شود. ۲- تعامل بین اجزا: خودآرایی هنگامی رخ می دهد که مولکولها به تعادلی در بین نیروهای جاذبه و دافعه مولکولی می رسند که این نیروها ضعیف و از نوع غیر کووالانسی (مانند نیروهای آبگریزی) هستند. ۳- بازگشت پذیری (یا انطباق پذیری): در خودآرایی برای اینکه ساختارهای منظم به وجود آید می بایست تجمع مولکولی بازگشت پذیر بوده و اجزا بتوانند جای خود را در ساختار ایجاد شده اولیه تغییر داده و تنظیم کنند. به همین خاطر توان مقاومتی پیوندهای بین اجزا باید در حدود نیروهایی باشد که می خواهد آنها را از هم جدا کند. به عنوان مثال فرآیندی که در آن مولکولها به طور بازگشت ناپذیر به یکدیگر می چسبند به جای بلور خودآرا به ما شیشه می دهد. ۴- محیط: خودآرایی مولکولی معمولاً در یک محلول و یا رابطی که امکان حرکت را به اجزا می دهد اتفاق می افتد و تعامل اجزا با محیط بر روی سرعت فرایند تاثیر زیادی دارد. ۵- جابجایی جرم: برای اینکه خودآرایی رخ دهد مولکولها باید در حرکت باشند.

انواع برهم کنش ها برای خودآرایی نانو ذرات

برهم کنش هایی که منجر به خودآرایی نانوذرات می شوند در زیر آورده شده است:

• پیوند کووالانسی

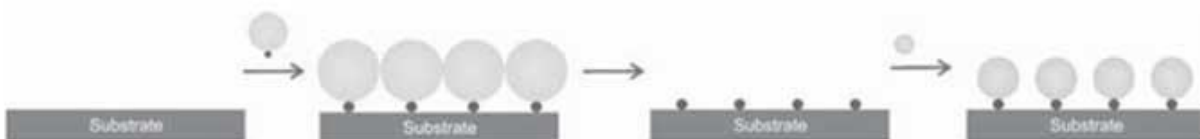
• برهمکنش های غیر کووالانسی: این برهم کنش ها خود موارد زیر را در بر می گیرد:

• برهمکنش های الکتروستاتیک • لیگاند-فلز • پیوند هیدروژنی • برهمکنش های میزبان-میهمان • برهم کنش های

زیست مولکولی

پیوند کووالانسی

در این مورد معمولاً یک تک لایه خودآرا (Self-assembled Monolayer-SAM) روی سطح بستر (Substrate) تشکیل شده که قابلیت تشکیل پیوند کووالانسی با نانوذرات عامل دار شده را دارد. سان و همکارانش پیوند کووالانسی از دی آزو-کربوکسیلات برای خود آرایی بین دی آزو رزین و نانو ذرات طلا توسعه دادند. خودآرایی لایه به لایه در ابتدا به وسیله رزین دی آزو و نانوذرات طلا انجام شد. تحت تابش نور UV، گروه دی آزونیم به کاتیون فنیل تجزیه شد و در ادامه از طریق واکنش با نوکلئوفیل گروه کربوکسیلات بر روی نانوذرات طلا به طریق واکنش نوکلئوفیلی نوع اول متصل می شود.



تهیه سطح با فضای عامل دار واحد و اتصال دوباره به گروه های عاملی به طریق برهمکنش های ویژه پراچپو و همکارانش نانوذرات طلا بر روی سطح به طریق واحد متیل دی متوکسی سیلان به وسیله واکنش با گروههای سطحی Si-OH خودآرایی کردند. عکس AFM اتصال نانوذرات طلا به سطح در یک غلظت چگال اما داری آرایش نامنظم را نشان می دهند. سپس نانوذرات طلا برای داشتن یک واحد عامل دار تک خارج شده و فضاها به وسیله فاصله کمینه توسط سایز نانوذرات سازماندهی میشوند .

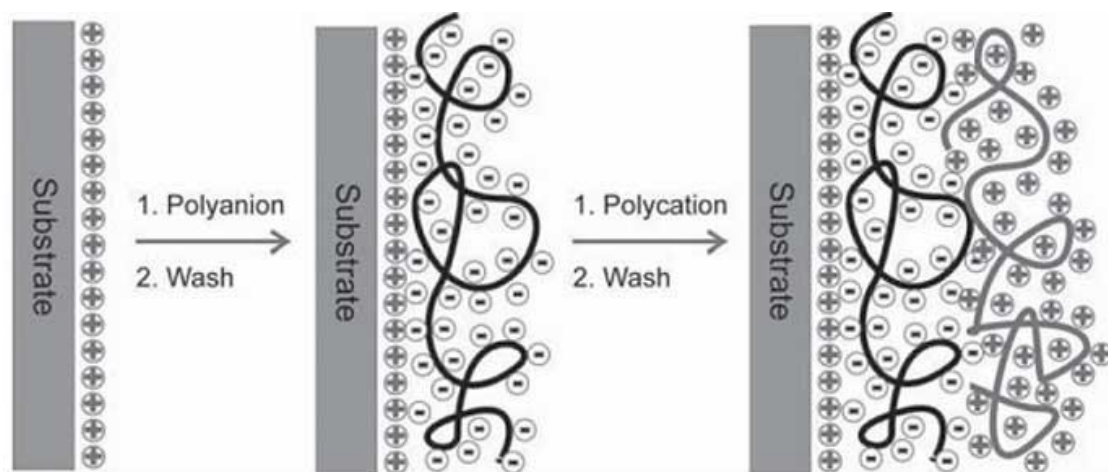
برهمکنش های غیر کووالانسی

علی رغم پایداری بالا، فیلم های نانوذرات که از طریق پیوند کووالانسی تشکیل شده اند، دارای معایبی هستند. به دلیل سرعت و قدرت واکنش شیمیایی درگیر میان گروه های عاملی از نانوذرات و تک لایه خودآرارویکرد کووالانسی می تواند منجر به برگشت ناپذیر بودن اتصال نانوذرات قرار گرفته بر روی سطح گردد.

از مزیت های استفاده از برهمکنش های غیر کووالانسی، سنتز پذیرنده های عامل دار نانوذرات و یا تک لایه خودآرا با قابلیت شناخت مولکولی (Molecular Recognition) در سطح می باشند. همچنین مزیت دیگر برهمکنش های غیر کووالانسی بر پیوند کووالانسی، تشکیل و به دست آوردن توانایی برای تصحیح اشتباهات است (به دلیل بازگشت پذیر بودن). از جمله برهم کنش های غیر کووالانسی مورد استفاد برای خودآرایی سطوح، برهمکنش های الکتروستاتیک، لیگاند-فلز، پیوند هیدروژنی، برهمکنش های میزبان-میهمان و برهم کنش های زیست مولکولی می توان اشاره کرد.

برهمکنش های الکتروستاتیک

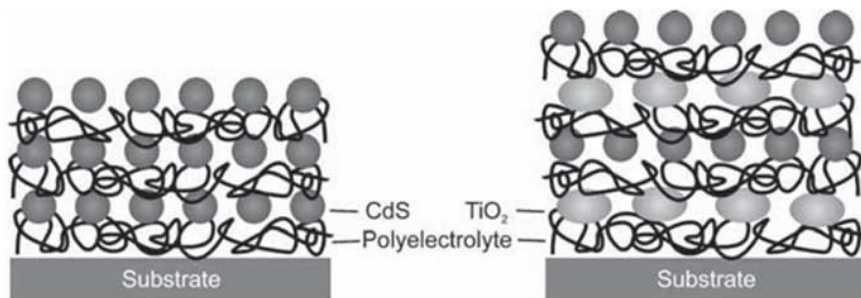
خودآرایی الکتروستاتیک، شامل جذب بین دو گونه با بار مخالف است (پلیمرها، نانوذرات و بستر). این روش برای خودآرایی دو و سه بعدی ساختار پیشنهاد شده است. این تکنیک پایه و اساس برای جذب پلی آنیون و پلی کاتیون ها از محلول های آبی بر روی بستر باردار می باشد .



خودآرایی لایه به لایه از فیلم پلی الکتروولیت بار مخالف به طریق برهم کنش های الکتروستاتیک

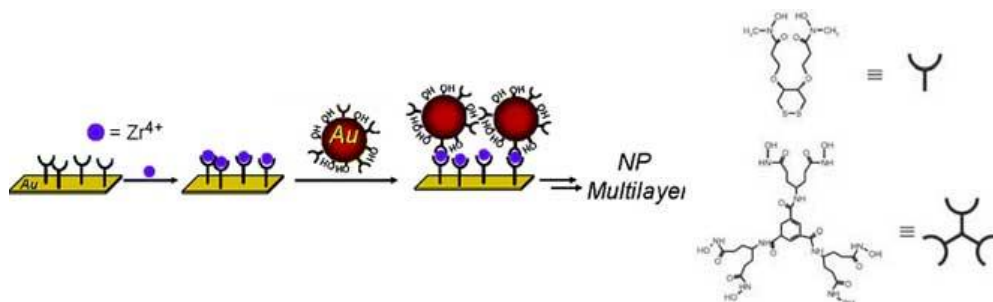
با توجه به سادگی، خودآرایی لایه به لایه (Layer by Layer) و تشکیل فیلم های چند-لایه از طریق برهم کنش های الکتروستاتیک، این نوع خودآرایی به طور گسترده ای برای قراردادن نانوذرات عامل دار شیمیایی (Functionalized Nanoparticles) بر سطح استفاده می شود. در خودآرایی لایه به لایه، چند لایه متفاوت از نانوذرات (از جنس فلزات، نیمه هادی ها، مواد معدنی و نانوذرات پلیمری) می تواند تشکیل شود. ترکیبات با بار مخالف با استفاده از خاصیت پلی الکتریک به صورت لایه ساندویچی بین نانوذرات قرا می گیرند. در مثال زیر ساختار ساندویچی بدست آمده بر اساس خود آرای ذرات

سولفید کادمیم (CdS) با بار منفی، پلی الکترولیت (Polyelectrolyte) با بار مثبت و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) با بار منفی ساخته شده است.



خودآرایی لایه لایه بار منفی سولفید کادمیم و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و بار مثبت پلی الکترولیت برای تشکیل فیلم کامپوزیتی-نانوذرات

برهمکنش های لیگاند-فلز: شیمی کنوردیناسیون قادر به ترکیب لیگاند و فلز (و یا یون های فلزی) جهت نیل به خودآرایی درون ساختار ابرمولکول ها می باشد (برای اطلاع از جزئیات بیشتر در این زمینه، به مقالات مواد نانومتخلخل و مقاله مربوط به شیمی ابر مولکول ها مراجعه فرمایید). برای مثال، خودآرایی طلاونقره بر روی سطح از طریق پیوند کنوردیناسیون قوی بین گروه عاملی نانوذرات و سطح فلزی بررسی شده. شکل بیانگر یک نمونه از این خودآرایی هاست که منجر به قرار گرفتن تک لایه های یون زیر کونیوم (Zr) و نانوذرات طلا با استفاده از لیگاندهای کمپلکس کننده شده است.

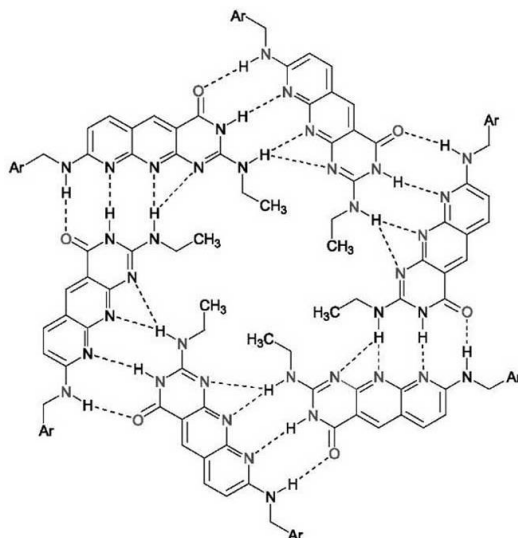


خودآرایی لایه به لایه از نانوذرات طلای عامل دار شده با بیس هیدروکسامات و یون زیر کونیوم از طریق پیوند یونی

پیوند هیدروژنی

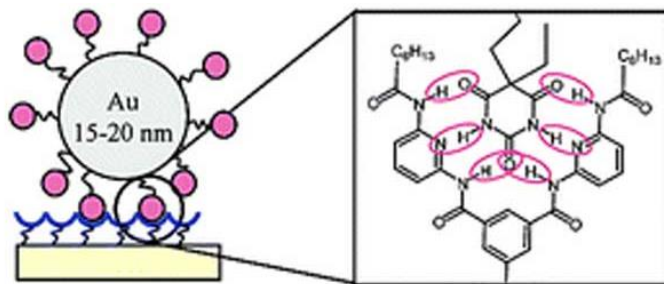
در شکل نمونه از سوار شدن مولکولی از طریق پیوند هیدروژنی نشان داده شده است. در این شکل، پیوندهای کوالانسی

باخط تیره نشان داده شده اند و خط چین ها نشانگر پیوند هیدروژنی بین مونومرهای تشکیل دهنده مولکول خودآراست.



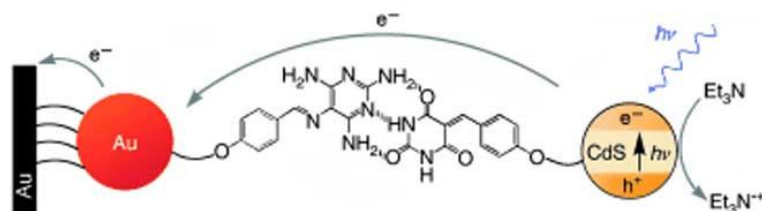
نمونه از خود سوار شدن مولکولی از طریق پیوند هیدروژنی

استفاده از پیوند هیدروژنی بین پذیرنده همیلتون و باریتورات از طریق شش پیوند هیدروژنی برای خودآرایی نانوذرات بر روی سطح شرح داده شده است. شکل خودآرایی نانوذرات متصل شده به باریتورات از طریق پیوند هیدروژنی بر روی سطح عامل دار شده با همیلتون را نشان می دهد.



استفاده از پیوند هیدروژنی برای خودآرایی نانوذرات طلا بر روی سطح

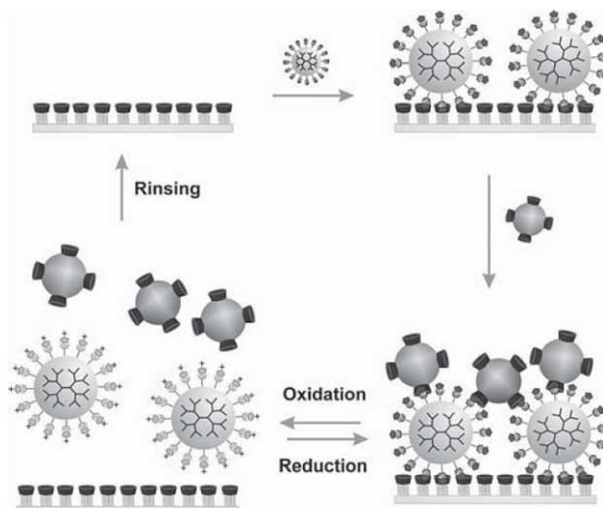
در شکل استفاده از پیوند هیدروژنی برای سوار کردن نانوذرات سولفید کادمیم بر روی سطح طلا نشان داده شده است.



خودآرایی نانوذرات سولفید کادمیم بر روی سطح طلا

برهمکنش های میزبان-میهمان

در شیمی ابرمولکول، معمولاً یک مولکول به عنوان میزبان به مولکول دیگر به عنوان میهمان متصل شده و تشکیل کمپلکس میزبان-میهمان را می دهد (برای مطالعه کاملتر این موضوع به مقاله شیمی ابرمولکول ها مراجعه فرمایید). میزبان معمولاً یک مولکول بزرگ مانند آنزیم یا یک ترکیب حلقوی سنتزی دارای حفره مرکزی با اندازه مشخص است. میزبان می تواند یک کاتیون تک اتمی، آنیون یا مولکول خنثی باشد. به عبارت بهتر، می توان میزبان را یک مولکول دارای ساختار ویژه در نظر گرفت که از طریق برهمکنش ویژه مانند برهمکنش آب گریزی، نیروهای واندروالس و پیوند هیدروژنی با مولکول میهمان تشکیل کمپلکس میزبان میهمان دهد. سیکلودکسترین ها (Cyclodextrin) مولکول هایی هستند که قادر به کمپلکس شدن با مولکول های آلی مختلف در محیط آبی می باشند.



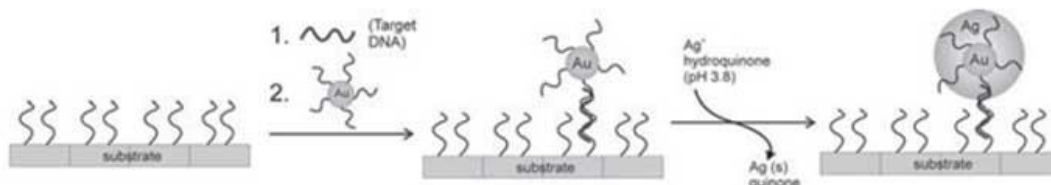
استفاده از برهمکنش های میزبان میهمان برای خودآرایی نانوذرات

در شکل، سیکلودکسترین با نماد استوانه‌های کوچک طوسی رنگ مشخص شده است. در صورت رفع دافعه الکترواستاتیک بین گروه‌های عاملی موجود بر نانوذره و سیکلودکسترین (در اینجا با فرآیند احیا)، سیکلودکسترین به راحتی گروه عاملی آلی را در بر می‌گیرد و همین باعث اتصال نانوذره به سطح می‌شود.

برهمکنش‌های زیست‌مولکولی

در سالهای اخیر تعداد زیادی تحقیقات وجود دارد که عامل دار شدن زیست‌مولکولی نانوذرات را برای تشکیل نانو ساختارهای هیبریدی شرح می‌دهد. در حالی که تلاش‌های زیادی برای سیستم‌های محلول صورت گرفته است تعدادی محدودی مثال که از پیوند ویژه از زیست‌مولکولها مانند پروتئین‌ها، پپتیدها و DNA به نانوذرات خودآرایی شده بر روی سطح وجود دارد.

تاتون و همکارانش از نانوذرات عامل دار شده با الیگونوکلوئیدهای اصلاح شده تیول دار برای تشخیص توالی‌های مکمل بر روی یک بستر شفاف استفاده کردند (شکل ۹). این روش در تشخیص عدم تطابق در یک توالی اولیگونوکلوئید در مقایسه با روش‌های معمول، سه بار حساس‌تر می‌باشد. علاوه بر این، تقویت سیگنال توسط کاهش یونهای نقره بر نانوذرات به شدت باعث افزایش حساسیت این سیستم شناساگر می‌شود.



خودآرایی الیگونوکلوئیدهای عامل دار شده با نانوذرات طلا از طریق هیبرید شدن با DNA و افزایش سیگنال توسط کاهش یون‌های نقره بر روی نانوذرات برای شناسایی آرایش DNA

در فیلم آموزشی زیر به صورت کامل در مورد خودآرایی صحبت شده و مثالهای جالبی آورده شده است.

<http://vega.org.uk/video/programme/v0>

خودآرایی شیمیایی روندی جهت کنترل موقعیت قرارگیری نانوذرات عامل دار شده با گروه‌های سطحی بر روی یک بستر عامل دار می‌باشد. کنترل سطوح عامل دار از نانوذرات، طراحی نانو ساختارهای کمپلکس شده بر روی سطح را برای کاربردهای خاص مانند مولکول‌های الکترونیکی، بیوسنسر ممکن می‌سازد. در این مقاله برهمکنش‌های شیمیایی (کتوردیناسیون، پیوند هیدروژنی، برهمکنش میزبان-میهمان و برهمکنش‌های یو مولکولی) استفاده شده برای خودآرایی مستقیم نانوذرات بر روی سطح بحث شده است. خودآرایی از لحاظ علمی جذاب و از دیدگاه فناوری مهم است. چون:

۱- در زندگی ما مهم است. سلولها به طرز حیرت‌آوری از مواد پیچیده‌ای نظیر بافتهای چربی، پروتئینها، ساختارهای اسیدی و بسیاری موارد دیگر که توسط خودآرایی ساخته می‌شوند تشکیل یافته‌اند. ۲- خودآرایی روشی برای ساخت موادی با ساختارهای منظم نظیر کریستالهای مولکولی، کریستالهای مایع و نیمه کریستالها است و این ساختارهای منظم بسیار پر کاربردند. ۳- کاربردهای بسیاری در مواد با سایزهای بزرگتر دارند و امکان استفاده از آن در مواد دیگر و همچنین کاربرد آن در مبحث مواد چگال نیز وجود دارد. ۴- به نظر می‌آید این روش یکی از پرکاربردترین روشهای ساخت در مقیاس نانو است.

با توجه به این موارد می‌توان گفت که خودآرایی در زمینه‌های بسیاری نظیر شیمی، فیزیک، بیولوژی، علم مواد، نانو تکنولوژی و ساخت بسیار پر کاربرد و مهم است.

۷-۲ نانو ساختارهای فلزی

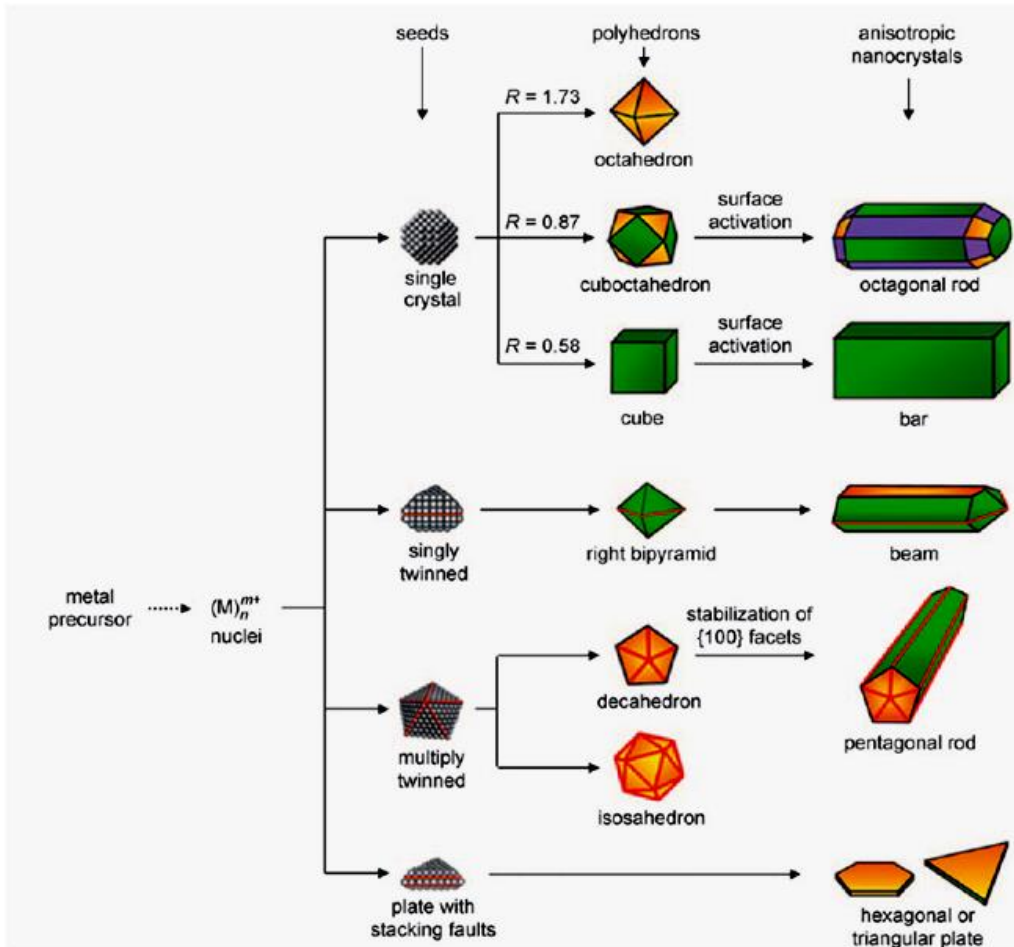
۱-۷-۲ سنتز کنترل شده نانو بلورهای فلزی

نانوبلورها در علوم پیشرفته و فن آوری جدید نقش مهمی را ایفا می کنند؛ به همین دلیل توجه زیادی را به سمت خود جذب کرده اند. از طرفی کنترل شکل نانوبلورها باعث کنترل خواص، افزایش کاربرد و گزینش پذیری آن ها می شود. نانوبلورهای فلزی خواص نوری، الکترونیکی و مغناطیسی زیادی دارند و می توانند با انجام واکنش های شیمیایی سنتز شوند. در این مقاله هدف، سنتز نانوبلورهای فلزی، کنترل شکل آن ها در شرایط مختلف، مطالعه و بررسی موردی فلزات پرکاربرد نظیر پالادیم (Pd)، نقره (Ag)، طلا (Au)، پلاتین (Pt)، مس (Cu)، کبالت (Co)، نیکل (Ni)، روتیم (Ru)، ایریدیم (Ir) و رودیم (Rh) می باشد. سپس روی انواع پارامترهای تجربی به دست آمده برای رشد نانوبلورهای فلزی در سنتزهای فاز محلول متمرکز می شویم. همچنین مثال هایی از کاربرد هر نانوبلور فلزی بیان می شود و در پایان این مقاله بعضی از عوامل مؤثر در سنتز نانوبلورها ذکر می شود.






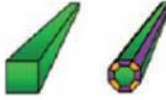








مطابق بیان عمومی در فن آوری نانو، بلورهای با ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر به عنوان نانوبلورها معرفی می شوند. نانوبلورها به علت وضعیت منحصر به فردشان به عنوان پلی بین اتم ها و جامدهای توده ای (Bulk) به آسانی سنتز می شوند. از انواع جامدهای معدنی، فلزات به این علت که بیشتر از دو سوم عناصر جدول تناوبی را تشکیل داده اند بسیار مورد توجه هستند. از جمله کاربردهای نانوبلورها می توان به اهمیت آن ها در فوتونیک، تصویرگری، حسگرها، علوم پزشکی اشاره نمود. البته قابلیت و کاربرد این دسته از ترکیبات به نوع فلزی که به صورت نانوبلورها و با خواص کنترل شده سنتز شده اند، بستگی دارد. این خواص به وسیله پارامترهایی مانند سایز، شکل، ترکیب و ساختار آن ها تعیین می شود. به طور مثال نانوبلورهای Au یا Ag که بیشترین قابلیت را در پدیده تشدید پلاسمون سطحی موضعی (Localized Surface Plasmon Resonance-LSPR) دارند، می توانند برای تولید امواج الکترونیکی سطحی موسوم به "پلاسمون سطحی" به کار گرفته شوند (نانوآنتن). برای این کار باید امواج الکترومغناطیس را در سطح مشترک تماس نانو ساختارهای فلزی و یک دی الکتریک (مثلا هوا یا خلا) محدود کرد. هنگامی که فرکانس نوسان پلاسمون ایجاد شده با امواج الکترومغناطیسی برخوردی سازنده داشته باشد آنگاه پدیده "تشدید پلاسمون سطحی موضعی (localized surface plasmon resonance - LSPR)" اتفاق می افتد که با این کار، میدان الکترومغناطیس در فضایی بسیار کوچک در حدود ۱۰۰ نانومتر مکعب متمرکز می شود و باعث افزایش پراکندگی رامان (Raman Scattering) از سطح می باشد. به طور کلی می وان گفت تمرکز پدیده رامان در سطح این نانوبلورهای فلزی (Au, Ag) یک تکنیک برای افزایش پراکندگی رامان می باشد. (Surface Enhanced raman Scattering- SERS) فعالیت نانوبلورهای فلزی با کاهش اندازه آن افزایش می یابد. در دهه ی اخیر روش های سنتزی متنوع و مؤثری برای نانو بلورهای فلزی ارائه شده است که در این مقاله به برخی سنتزهای مهم آن اشاره شده است.

فرضیه سیر تکامل هسته (Nuclei) به بذر (Seed): وقتی یک خوشه (Cluster) تا اندازه بحرانی (اندازه بحرانی مینیمم اندازه ای است که میتواند یک آرایش هندسی ویژه را به وجود آورد) رشد می کند یک بذر حاصل می شود؛ در واقع این نقطه بحرانی تولد یک بذر است (شکل). این بذرها پلی بین هسته و نانوبلورها هستند. بذرها ممکن است ساختار تک بلوری (Single-Crystal)، زوج منفرد (Singly Twin) یا ساختار جفتی چندتایی (Multiply Twin) را به خود بگیرند. همچنین ممکن است همه این موارد در یک شکل سنتز شده خاص وجود داشته باشد. مسیرهای واکنشی مختلف می تواند منجر به نانوبلورهای فلزی با هسته مرکزی متفاوت در اشکال گوناگون آن شود. طبق شکل ۱ در آغاز یک پیش ماده کاهش داده یا تجزیه می شود تا یک هسته یا همان خوشه های کوچک را تشکیل دهد. هسته رشد می کند تا به اندازه بحرانی برسد در این اندازه بذر متولد می شود. این بذرها یکی از ساختارهای ذکر شده را خواهند داشت. به دنبال این رویداد، چینش توده ای انجام می گیرد و سپس

بذره‌های شبه صفحه‌ای تشکیل خواهند شد. پارامتر R به عنوان نسبت بین سرعت رشد موازی با جهت تعریف می‌شود. یعنی بسته به سرعت‌های رشد (R) و نوع فلز به کار برده شده، شکل‌های مختلفی از نانوبلورهای فلزی حاصل می‌شود که در جدول خلاصه شده است.



مسیرهای واکنش که باعث تشکیل نانوبلورهای صفحه‌مکعب مرکزی (fcc) با شکل‌های مختلف می‌شود. با کاهش پیش ماده به ترتیب کلاستر، بذر که می‌تواند ساختار تک بلوری (single-crystal)، زوج منفرد (singly twin) یا ساختار جفتی چندتایی (multiply twin) داشته باشد، تشکیل میشود.

فلزات	شکل شماتیک	ساختارها
Pd, Ag, Au, Pt, Cu, Rh, Bi, Fe		تک بلوری
Pd, Ag, Au, Pt		تک بلوری
Ag, Au, Pt, Rh		تک بلوری
Pd, Ag, Pt		تک بلوری
Pd, Au, Fe, Co, Ni		تک بلوری
Pb, In, Sn, Sb, Fe, Co		تک بلوری
Pd, Ag		جفت منفرد
Ag		جفت منفرد
Pd, Ag, Au		جفت چندتابی
Pd, Au		جفت چندتابی
Pd, Ag, Au, Cu		جفت چندتابی
Ag, Au, Cu		جفت چندتابی
Pd, Ag, Au, Cu, Pb, Bi, Co, Ni		جفت چندتابی
Sn, Co		جفت چندتابی

جدول خلاصه ای از شکل های مختلف برای انواع گوناگونی از نانوبلورهای فلزی

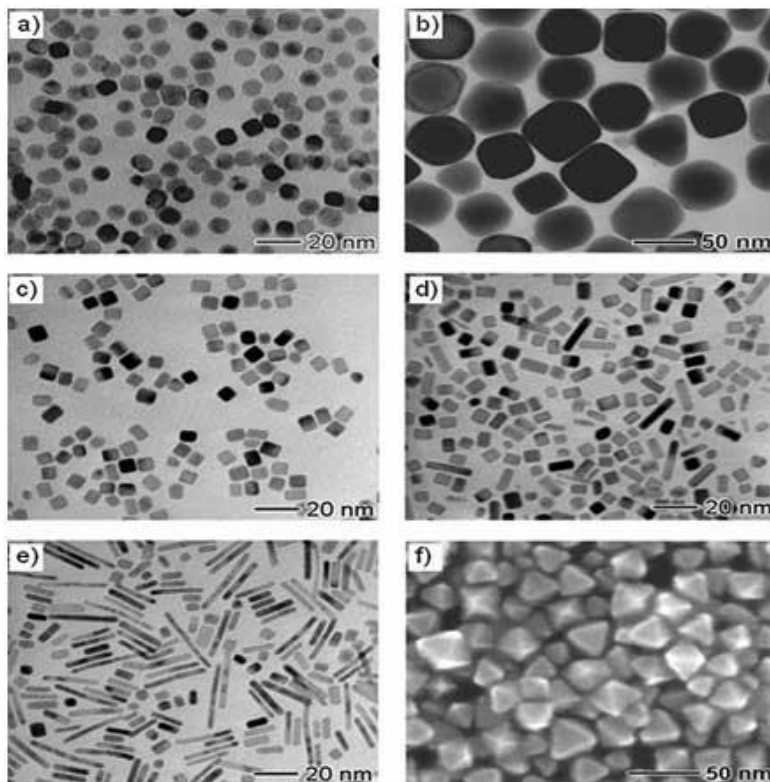
مطالعه موردی فلزات مختلف:

پالادیم: (Pd)

پالادیم به عنوان یکی از جذابترین عناصر برای برای جذب H_2 در دمای اتاق و فشار اتمسفر معرفی شده است. به همین علت بلور Pd می تواند به عنوان یک کاتالیزور در واکنش های هیدروژناسیون، هیدروژن زدایی و کراکینگ نفت خام به کار گرفته می شود. همچنین برخی واکنش های آلی مانند جفت شدن هک (Heck) یا سوزوکی (Suzuki) که منجر به تشکیل پیوند

کربن-کربن می گردد) با بکارگیری کاتالیست PdO تسهیل می شوند. اما امروزه شاید بزرگترین استفاده Pd در مدل کاتالیتیکی است که بیشتر از ۹۰٪ گازهای مضر خارج شده از آگزور ماشین (هیدروکربن ها، CO و NO) را به مواد مانند CO₂ یا N₂ با زیان کمتر، تبدیل می کند. همه این کاربردها می توانند با استفاده از نانوبلورهای Pd با مساحت سطح مناسب افزایش داده شوند. بنابراین به دلیل خواص کاتالیتیکی آن ها سنتز کنترل شده نانو مواد Pd مفید است. شکل عمده نانوبلورهای Pd پلی هدرن ولف (Wulff's Polyhedron) می باشد. ترکیب (Precursor) سنتزی، Na₂PdCl₄ به دلیل پایداری در هوا و حلالیت خوب در انواع حلال ها به عنوان رایج ترین پیش ماده معرفی و استفاده شده است. الکل ها، گلیکول ها و هیدرازین به عنوان عامل کاهنده برای یون Pd به کار می روند. اتیلن گلیکول می تواند نقش حلال و احیاکننده برای سنتز نانوبلورهای Pd را ایفا نمایند. تاکنون نانو مواد Pd با شکل های مختلف سنتز شده اند که از آن جمله می توان به موارد زیر اشاره نمود:

پلی هدرن های ولف در اتیلن گلیکول با پوشاننده پلی وینیل پیرولیدون) شکل a * نانومکعب ها در اتیلن گلیکول با پوشاننده PVP و ذرات (Fe. شکل b * نانومکعب ها در آب و پتاسیم برمید (KBr) با کاهنده) شکل c * نانومیکله ها در مخلوط آب و اتیلن گلیکول. شکل d * اکتاهدرون ها در کاهنده و پوشاننده سیتریک اسید در غلظت بالای) شکل f



الکترون میکروسکوپی نانو بلور های Pd تک بلوری.

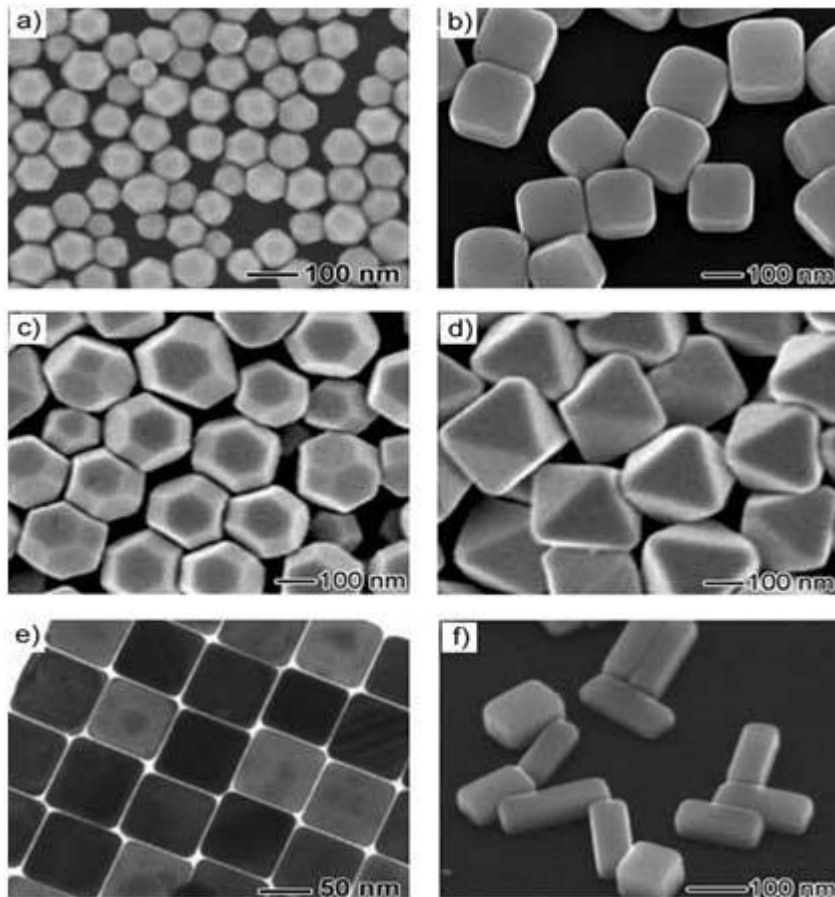
نقره: (Ag)

نقره بیشترین کاربرد را در جواهرفروشی و صنعت و عکس برداری دارد. نانوذره نقره واکنش های اکسایش (مثلاً تولید فرمالدهید از متانول و هوا و تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید) را کاتالیست می کند. بطور تجربی، AgNO₃ به دلیل پایداری خوب آن در حلال های قطبی رایج ترین ماده استفاده شده برای تهیه نانوبلورهای Ag می باشد. این ماده حساسیت بالایی به نور دارد و این می تواند اثرات مهمی روی طبیعت ذرات Ag در محلول داشته باشد. بنابراین در ذخیره و نگهداری این ماده باید احتیاط لازم را به کار برد. شکل ها و عامل های سنتزی نانوبلورهای نقره به صورت زیر است:

* اکتاهدرون ها به وسیله اتیلن گلیکول با عامل پوشاننده پلی وینیل پیرولیدون) (PVP) شکل a

* نانومکعب ها به وسیله اتیلن گلیکول با عامل پوشاننده) PVP شکل b

- * اکتاهدرون های ناقص به وسیله ۵۰-۱ پنتان دیول در حضور PVP و یونهای Cu^{2+} شکل c
- * اکتاهدرون به وسیله ۵۰-۱ پنتان دیول در حضور PVP و یون های Cu^{2+} شکل d
- * نانومکعب به وسیله اصلاحگر نقره در حضور Br^- با عامل کاهنده گلوکز شکل e
- * نانومیله ها به وسیله اتیلن گلیکول در حضور PVP و Br^- شکل f



الکترون میکروسکوپی نانوبلورهای Ag تک بلوری

طلا: (Au)

سنتز نانوذرات طلا با شکل مناسب یکی از مشهورترین موضوعات پژوهش در دهه اخیر بوده است. نانومواد طلا به دلیل پایداری شیمیایی بالا، مقاومت در برابر اکسایش و سازگاری خوب، کاربردهای وسیعی در زمینه های کاتالیز، الکترونیک، فوتونیک، حسگر، بیولوژیکی و نانوپزشکی دارد. مثلاً نانوذرات Au می توانند به آسانی مولکول های پروتئین را به سطح خود جذب کنند و باعث جابجایی پیک تشدید پلاسمون سطحی LSPR نانوذرات شوند. همچنین این پدیده می تواند برای تعیین آنتی ژن ها روی سطح سلول استفاده شوند و عامل های درمانی را به طور گزینش پذیر آزاد کنند. خواص و مشخصات نانومواد طلا باعث تنوع آن ها با کنترل شکل می شود. بنابراین علاقه زیادی در ساخت نانوساختارهای Au با شکل های ویژه به خصوص با استفاده از روش های شیمی تر (Wet Chemistry) ایجاد شده است. در میان نانوساختارهای متفاوت، نانوذرات کروی (Spherical) طلا آسانتر سنتز می شوند. علاوه بر نانوذرات کروی طلا، آنیزوتروپی آنها نیز قابل توجه است. نانومواد طلا دارای آنیزوتروپی نسبت به نانوذرات کروی طلا می تواند خواص شیمیایی و فیزیکی بیشتری را نشان دهد. کنترل عامل هایی مانند انتخاب کاهنده، شرایط واکنش، تثبیت کننده و سهولت سنتز ترمودینامیکی به تشکیل نانوبلورهای پلی هدرال Au کمک می کند. نانوصفحه های Au معمولاً هگزاگونال و تری گونال هستند.

پلاتین (Pt)

پلاتین به علت خواص استثنایی و منحصر به فرد آن کاتالیستی مناسب برای اکسایش CO در مبدل کاتالیتیکی، واکنش O_2/H_2 در پیل های سوختی (Fuel Cells)، تولید اسید نیتریک و کراکینگ نفت خام می باشد. همچنین Pt ماده ای پایدار و ارزشمند به عنوان الکتروود فلزی است. به همین دلیل پژوهش برای کاهش اندازه کاتالیست های Pt و بزرگ کردن سطح آن انجام شده است. همچنین محققان به کوچکی سطح بلور برای بهبود گزینش پذیری نانوکاتالیست های Pt اهمیت داده اند. در حال حاضر روش های گوناگونی برای سنتز نانو مواد Pt با ریخت شناسی (Morphology) مختلف با موفقیت زیادی انجام شده اند. * نانومکعب های Pt در حضور تترادسیل متیل آمونیوم برمید (TTAB) با غلظت بالایی از سدیم بور هیدرید $(NaBH_4)$.

* اکتاهدرون های نانومکعب های Pt در حضور TTAB با غلظت پایینی از $NaBH_4$.

* نانودندریت های تهیه شده با کاهنده اسید آسکوربیک.

مس:

مشابه Ag و Au، نانوبلورهای Cu بیشترین شکل های مشاهده شده می باشند. با وجود پیشرفت های تکنولوژی سنتز فاز-محلول، نانوبلورهای Cu هنوز کشف نشده اند زیرا:

* عامل کاهنده قوی مانند $NaBH_4$ و دمای بالا برای واکنش های کاهش به اتم های Cu نیاز است. * واکنش باید تحت گاز بی اثر مانند آرگون (Ar) یا نیتروژن (N_2) انجام شود تا از اکسایش بلورهای Cu در هوا جلوگیری شود. نمونه هایی از سنتز نانوبلورهای Cu در زیر آورده شده است:

* نانو میله های مس تهیه شده با کاهش بیس (۲-اتیل هگزیل) سولفاکسینات مس (II) به وسیله هیدرازین در مخلوط ایزواکتان و آب. * نانوسیم ها تهیه شده با کاهش مس نترات $Cu(NO_3)_2$ به وسیله هیدرازین در حضور سدیم هیدروکسید و اتیلن دی آمین.

روتیم، ایریدیم و رودیم: (Ru, Ir, Rh)

این گروه از فلزات، کاتالیست های برجسته ای برای بسیاری از کاربردهای صنعتی مانند تصفیه نفت خام و هیدروژناسیون ترکیبات سیر نشده هستند. در میان این سه عنصر تاکنون رودیم (Rh) موفقترین عنصری می باشد که علاوه بر شکل های نامنظم به صورت نانومکعب، تراهدرون، نانومیله و چند لایه ای به دست آمده اند (شناخته شده ترین آنها نانومکعب و چند لایه ای می باشد). کنترل شکل نانوبلورهای روتیم و ایریدیم (Ru و Ir) چالش بزرگی را ایجاد می کند. بهترین شکل برای Ir تک بلوری شبیه نانو کره است. اما شکل های سنتزی نانوبلورهای Rh به صورت های زیر است:

* نانومکعب طی کاهش $RhCl_3$ با استفاده از فرآیند پلی یول در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد

* چند پایه ای طی کاهش $RhCl_3$ با استفاده از فرآیند پلی یول در دمای ۱۴۰ درجه سانتی-گراد.

* تراهدرون طی تجزیه کمپلکس $[Rh_2(CO)_4Cl_2]$.

* نانومیله طی تجزیه $[Rh(C_5H_8O_2)_3]$.

مس، کبالت و نیکل: (Cu, Co, Ni)

آهن (Fe)، کبالت (Co) و نیکل (Ni) به دلیل خواص فرومغناطیس شان مورد توجه زیادی هستند. با به کار بردن میدان مغناطیسی کل نانوبلور می تواند تغییر کند. در مقایسه با فلزات قبل، شکل حاصل از نانوبلورها می تواند تنها به وسیله مطابقت ماده، کنترل سرعت های تجزیه یا کاهش و انتخاب عامل پوشاننده کنترل شود Ni, Co, Fe. حتی در محیط های کنترل شده بی اثر به آسانی اکسید می شوند. روش های سنتز نانوبلورهای Fe:

* نانوذرات Fe_n - طی تجزیه گرمایی پنتاکربونیل آهن $\{ [Fe(CO)_5] \}$

* نانومکعب ها طی تجزیه گرمایی $[Fe\{N(SiMe_3)_2\}_2]$

روش های سنتز نانوبلورهای Co:

* نانوذرات از کاهش $CoCl_2$ به وسیله لیتیم تری اتیل بور هیدرید $LiBEt_3H$

* نانودیسک Co به شکل هگزاگونال فشرده طی تجزیه سریع $[Co_2(CO)_8]$

* نانومیله های Co به شکل هگزاگونال فشرده طی تجزیه $[Co(\eta^3-C_6H_5)(\eta^4-C_6H_5)_2]$

و نانوصفحه های Ni به شکل مکعب مرکزی طی تجزیه او-5-سیکلوکتادی ان $[Ni(cod)_2]$ در حضور $[Fe(CO)_5]$

تشکیل می شوند.

عوامل موثر در سنتز نانوبلور

الف: می توان با طراحی روش های مناسب نانوبلورهای فلزی همچنین انواعی از مواد جامد دیگر را باشکلی خاص حاصل

کرد.

ب: نباید نقش مقادیر کم ناخالصی در محیط واکنش را ناچیز پنداشت. مثلا برای سنتز پلی اول نانوبلورهای Ag، حتی مقادیر خیلی کم در حد ppm ناخالصی Fe^{3+} ، Fe^{2+} یا Cl^- می تواند به-شدت مورفولوژی محصول نهایی را تغییر دهد.

ج) لازم است که توجه خاصی به ترکیب شیمیایی سیستم واکنش داشته باشیم. به ویژه فلزاتی نظیر Au و Ag که بیشتر پیش ماده های نمکی آن ها مانند $AgCl$ و $AgNO_3$ به نور حساس هستند. برای مثال یک محلول آبی تازه تهیه شده از نمک $AgNO_3$ می تواند شامل مقادیر چشمگیری از خوشه های تریمر باشد. به علت ماهیت خود کاتالستی نانوبلور فلزی در حین رشد حضور چنین خوشه هایی به شدت روی سینتیک کاهش و مسیر واکنش بنابراین شکل نهایی محصول اثر دارد.

د) لازم است به حضور گونه های گازی موجود در هوا (شامل O_2 ، N_2 ، CO و بخار آب) و محصولات جانبی نیز توجه داشت. این گونه ها نیز بر سرعت رشد صفحات بلوری تأثیرگذار هستند. برای مثال حضور O_2 و CO نقش مهمی را در مورفولوژی نانوبلورهای Pt به علت جذب سطحی شیمیایی بازی می کند.

ه) لازم است وقتی آب در گیر واکنش می شود به حضور دو گونه H^+ و OH^- توجه داشت. این دو گونه تمایل شدیدی را برای حرکت نانو ساختار به سمت شکل بلوری ویژه دارند. برای مثال H^+ می تواند بر شکل نانوبلور Ag، Au، Pd، Pt تأثیر داشته باشد.

در این مقاله به استراتژی های موجود برای سنتز کنترل شده شکل و فرآیندهای رشد آنها اشاره شد. باید ذکر کرد که بیشتر استراتژی های موجود برای سنتز کنترل شده شکل نانوبلور با تغییر در فرآیند رشد حاصل می شود. یعنی در واقع فرآیند رشد محتمل ترین مسیر به سمت سنتز کنترل شده شکل نانوبلور است. با مطالعه این تحقیق نتیجه می گیریم که مجموعه ای از عوامل و اصول برای تهیه شکل های مختلفی از نانوبلورهای فلزی با خواص ویژه باید به کار گرفته شوند.

۲-۷-۲ کنترل شکل، خواص و کاربردهای نانو ساختارهای فلزی

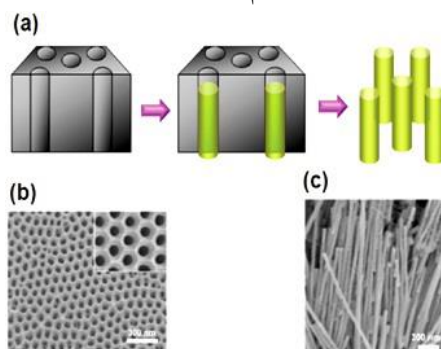
نانوذرات فلزی نجیب (Nobel Metal Nanomaterials - NMNs) با خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه، در کاتالیزورها، تجهیزات پلاسمونیک (Plasmonic)، حسگرها و اسپکتروسکوپی استفاده می شوند. این کاربردها با کنترل نانو ساختارها و افزایش گرینش پذیری امکان پذیر است. روش های ارائه شده برای سنتز NMNs عبارتند از: استفاده از قالب های (Template) سخت مانند اکسایش آلومینیوم آندی، استفاده از قالب های نرم مانند برمید ستیل تری متیل آمونیوم (CTAB) و استفاده از قالب های همراه که هر یک از این روش ها شرح داده شده است. همچنین برخی کاربردهای مهم و مفید NMNs در پیل سوختی و حسگرهای مختلف شامل حسگرهای شیمیایی، رنگ سنجی (Colorimetry) و فلورسانس توصیف شده است.

در دهه اخیر نانوبلور های فلزی به دلیل اندازه بی نهایت کوچک و پتانسیل مفیدشان در گستره وسیعی از صنعت و تکنولوژی توجه زیادی را به سمت خود جلب کرده اند. تغییر شکل نانوبلور های فلزی می تواند خواص و کاربرد آن ها را تغییر دهد. نانوذرات طلا (Au) وابسته به اندازه شان تشدید پلاسمون سطح (SPR- Surface Plasmon Resonance) مناسبی دارند و به طور کلی جذب SPR در ناحیه مرئی نشان می دهند. نانومیله های Au، نانوقفس های Au (Nanocage) و نانوکره های تهی (Au (Hollow Nanosphere) جذب زیرقرمز نزدیک (Near infrared- NIR) دارند. نانو ساختارهای نقره (Ag) با گوشه و لبه های نوک تیز فعالیت پراکندگی رامان افزایش یافته با سطح (surface-Enhanced Raman Scattering -SERS) مناسب و بیشتری نسبت به نانوذرات کروی (بدون لبه) نقره دارند. به طور معمول نانوذرات در مقیاس ۱۰-۱ نانومتر اثرهای الکترونیکی و نوری مناسبی به دلیل مسیر آزاد الکترون خواهند داشت. بنابراین با کنترل پارامترهای اساسی می توان پتانسیل های کاربردی آن ها را در زمینه های کاتالیست، الکترونیک، فوتونیک، حسگرها، علوم پزشکی و زمینه های مرتبط افزایش داد. پیشرفت های زیادی در کنترل شکل نانومواد فلزی صورت گرفته است که در این مقاله چند نمونه از روشهای کنترل، خواص و کاربرد های این نانوذرات مطرح شده است.

کنترل شکل: قالب سخت: (Hard Template)

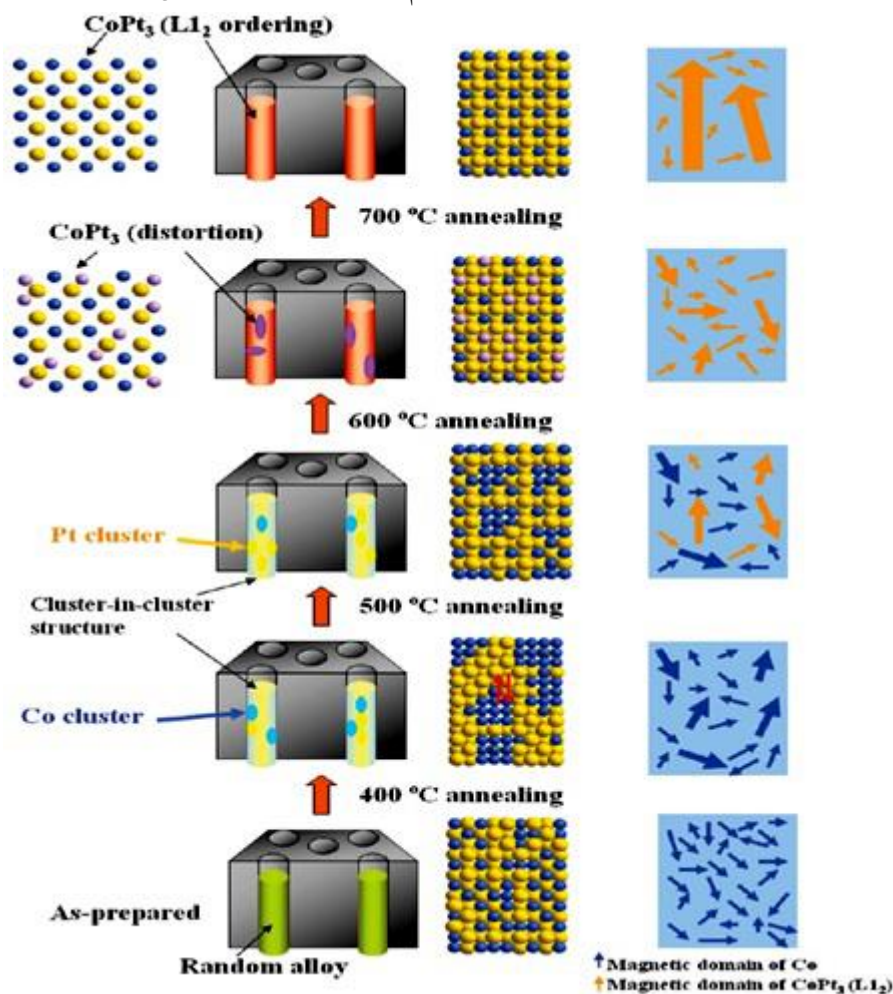
قالب سخت به تولید نانوسیم های فلزی کمک می کند و شامل مواد متخلخل معدنی مانند غشای پلیمری، اکسید آلومینیوم آندی (Anodic Alumina Oxide-AAO) و نانولوله های کربن است. ساخت نانوسیم های فلزی به دلیل خواص مغناطیسی در فن آوری مورد توجه هستند. در فن آوری اکسایش آندی، ابعاد و توزیع منافذ در فیلم کنترل می شود. غشاهای AAO به عنوان قالب در ساختارهای منفذدار هگزاگونال منظم استفاده شده اند و پایداری شیمیایی و گرمایی بالاتری دارند و این یک مزیت به شمار خواهد می رود. به منظور حرکت مواد به غشاهای منفذدار، روش نشست الکتروشیمیایی (Electrodeposition) برای سنتز نانو ساختار تک بعدی مناسب است. به طور کلی سنتز نانومواد در داخل منافذ قالبی سه مرحله ای است:

(الف) نشست الکتروشیمیایی یک طرف غشا با فیلم فلزی انجام می شود که به عنوان الکتروود استفاده می شود. (ب) یون های مواد به صورت کاتد در سطح فلز ته نشین می شوند. (ج) نهایتاً قالب های AAO در اسید و باز حل می شوند. (شکل - الف) مثال قالبی را که شامل غشاهای اکسید آلومینیوم آندی است نشان می دهد. هنگامی که کانال ها با مواد مناسب پر شدند و AAO حل شد نانوسیم های یک بعدی به دست می آیند. (شکل - ب) میکروگراف هایی از قالب های AAO را نشان می دهد. آرایه های هگزاگونالی در (شکل - ج) منافذی با قطر یکسان ۶۰ نانومتر و انحراف استاندارد ۵ نانومتر دارند. (شکل - ج) نمای بزرگ شده نانوسیم های فلزی را که با استفاده از روش الکتروشیمیایی در قالب AAO به دست آمده نشان می دهد. نانوسیم ها سنتز شده دارای جهت های موازی و شکل یکسان با قطر تقریباً ۵۰ نانومتر هستند که قطری اندکی کمتر از قطر منافذ در قالب دارند. همچنین قالب های منفذدار آلومینا به عنوان قالب محافظ استفاده می شوند زیرا از نظر فیزیکی و شیمیایی پایدار هستند و AAO میتواند محیطی پایدار در هر نانوسیم مجزا ایجاد کرده و ساختار یک بعدی آن را حفظ کند.



نمای از قالب سخت

سنتز نانوسیم های CoPt_3 روی فیلم طلائی غیرمتبلور (بی شکل) در پشت AAO رمزگذاری می شوند اشاره نمود. در مرحله ی اول رشد CoPt_3 ، هسته به طور اتفاقی جهت گیری می-کند. رمزگذاری کبالت (Co) و پلاتین (Pt) باعث می شود که نانوسیم های CoPt_3 نقص های چگالی و سختی کمتری را نشان دهند. سپس دما تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد افزایش داده می شود. در این مرحله نانوسیم های CoPt_3 ساختار خوشه در خوشه همراه با نانوخوشه های فرومغناطیس کبالت داشتند Pt. نقش ویژه ای در تعیین رفتار دیامغناطیس دارد. با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد نانوسیم های CoPt_3 ساختار خوشه در خوشه را حفظ می کنند و اتم های Co و Pt با نفوذ شروع به مهاجرت می کنند و ساختار منظم شیمیایی تشکیل می شود. این باعث کوپل فرومغناطیس قوی اتم های Co و Pt به وسیله هیبرید شدن اوربیتال های $d \text{Co}^3$ و $d \text{Pt}^5$ و پلاریزاسیون اتم های Pt می شود. خوشه افزایش سطح های (Co پیکان های آبی) و ساختار منظم (CoPt_3 پیکان های زرد) هر دو به خواص مغناطیسی نانوسیم ها کمک می کنند. در این مسیر با افزایش دما تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد بیشتر نانوسیم های CoPt_3 ساختار منظم طولی را ایجاد می کنند و تعداد دانه های CoPt_3 رشد می کنند. این فرآیند برای نانوسیم های آهن، کبالت، نیکل و آلیاژ نیز به کار رفته است.



انتقال فاز نانوسیم های CoPt_3

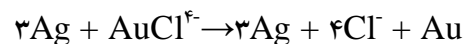
قالب نرم: (Soft Template)

قالب نرم به اجتماع سورفاکتانت (Surfactants) مانند بلور های مایع (Liquid Crystals) و میسل ها اشاره می کند. قالب های نرم برخلاف قالب های سخت منشأ آلی دارند و شامل لیگاندها، سورفاکتانت ها و پلیمرها است. نانومیل ها و نانوسیم های نقره و طلا، قطر ها و نسبت های کنترل شده ای دارند و می توانند با قالب های نرم سنتز شوند. مانند خودآرایی میسل هایی به شکل میله که از ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB-Cetyltrimethylammonium Bromide)، سدیم بیس (۲-اتیل هگزیل)

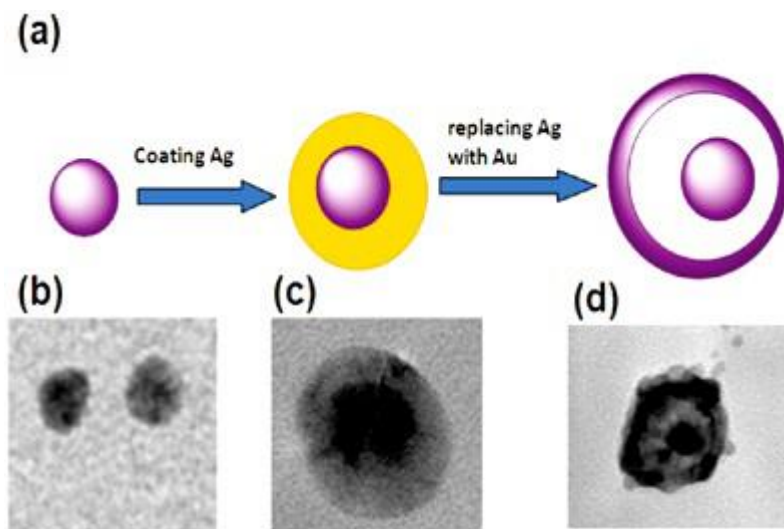
سولفونات (sodium bis(۲-ethylhexyl) sulfosuccinate-AOT)، پارا-زایلن و آب یا فازهای بلور مایع تهیه شده است. همچنین آب/اکتیل آمین قالب نرم دیگری برای تولید نانو صفحه های نقره می باشد که عملکرد مناسبی دارد.

قالب همراه یا فناشونده: (Sacrificial Template)

در دهه اخیر سنتز و خواص نانومواد درون تهی توجه زیادی در علم نانو و نانوتکنولوژی داشته اند. روش هایی برای سنتز نانومواد درون تهی توسعه یافته اند. روش قالب همراه روشی مؤثر برای تهیه نانو ساختارهای متالیک تهی است. مهم ترین واکنش در این روش، واکنش بین قالب همراه و یک واکنش دهنده (جزء خنثی) است. واکنش بین این دو ترکیب در سطح قالب رخ می دهد. جزء خنثی در سطح قالب ته نشین می شود و خارج از منافذ منتشر می شود. نانو ساختارهای تهی وابستگی زیادی به شکل قالب همراه دارند. طلا و نقره به دلیل خواص نوری ویژه به عنوان قالب همراه استفاده می شوند. هنگامی که قالب همراه Ag و تتراکلرید طلا (AuCl₄) در محلول آبی مخلوط می شوند به دلیل این که پتانسیل استاندارد (۹۹/۰) Au/ AuCl₄ ولت در برابر الکتروود استاندارد هیدروژن (Standard hydrogen electrode-SHE) و (۸۰/۰) Ag/Ag⁺ ولت در برابر (SHE) است، Ag به Ag⁺ اکسید می شود. به عنوان نمونه در شکل ۳ فرآیند جانشینی گالوانیک برای ساخت نانو کره توضیح داده می شود. مرحله اول ته نشینی لایه نقره خالص در سطح نانوذرات Au است. با ته نشینی مستقیم اتم های Ag در سطح نانوذرات Au با استفاده از عامل کاهنده آسکوربیک اسید، نانوذرات پوسته Ag هسته Au تهی می شوند. نزدیک بودن شعاع های اتمی نقره و طلا (آنگستروم ۱/۴۵=Ag و آنگستروم ۱/۴۴=Au) پارامترهای شبکه ای (ثابت شبکه برای $\alpha = 0.79/4 = Ag$ آنگستروم و ثابت شبکه برای Au) باعث هسته زایی و رشد اتم های نقره در سطح نانوذرات طلا می شود. (شکل ۳- الف) مرحله دوم واکنش جانشینی گالوانیک بین کلئیدهای پوسته Ag هسته Au با محلول آبی کمپلکس هیدریدی تتراکلرید طلا HAuCl₄ در دمای اتاق است. واکنش شیمیایی بصورت زیر است:



(شکل - ب) نانوذرات پوسته Ag هسته Au و (شکل - ج) نانو کره های طلا را نشان می دهند. هنگامی که نانوذرات نقره به وسیله محلول یون های طلا پوشیده می شود لایه های خالص نقره به نانو پوسته های طلا تبدیل می شود (شکل - د). تشکیل جامد نقره کلرید (AgCl)، یون های Ag⁺ را از بین برده و از آلودگی نانو پوسته های طلا به وسیله نقره جلوگیری می کند.



سنتز نانو کره های Au از منبع

خواص و کاربرد نانوذرات فلزی

خواص و کاربردهای نوری:

الکترون های آزاد در فلز به وسیله نور تحریک شده و همگی به نوسان در می آیند فرآیند تشدید پلاسمون سطحی (SPR). این نوسان دسته جمعی می تواند در پراکندگی و جذب نور در شرایط تشدید و رنگ های درخشان فلز (مخصوصاً Ag و Au) مؤثر باشد. وقتی تحریک به وسیله نور در سطح فلز انجام شود، نوسان الکترون باعث پلاریزاسیون بارهای سطح می شود. برخلاف توده فلزی، بارهای نانوذرات تحریک شده نمی توانند پخش شوند (طول موج کوتاه) و روی سطح ذره محدود می شوند که در این صورت تشدید پلاسمای سطحی موضعی (Localized Surface Plasmon Resonance-LSPR) نامیده می شود. LSPR، میدانهای الکتریکی موضعی قوی در گستره نانومتر به وجود می آورد LSPR. در پراکندگی رامان مولکول ها و طیف اثر انگشت قوی (Fingerprint Spectra) با اطلاعات شیمیایی کاربرد دارد. به دلیل توانایی پلاسمونیک، نانوبلور های Ag و Au برای SERS و حسگرهای مولکولی به کار می روند. با وجود این که هر مولکول آلی یک طیف رامان مشخص دارد، اما افزایش سیگنال برای کشف آنالیت های با غلظت کم بسیار قابل اهمیت می باشد. به همین منظور میدان های الکتریکی موضعی قوی به وسیله LSPR و نانوبلور فلز می تواند سیگنال رامان جذب مولکول ها را افزایش دهد.

خواص و کاربردهای کاتالیتیکی:

نانو ذرات فلزات جدید برای تسهیل واکنش شیمیایی بسیار سودمند می باشد. این دسته از نانو ذرات به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، عملکرد کاتالیتیکی مناسبی دارند. چنین نانوبلور هایی به عنوان کاتالیست واکنش های اکسایش، جفت شدن کربن-کربن، انتقال الکترون، هیدروژناسیون و ... کاربرد دارند. حتی در کاربردهای کاتالیتیکی در مقیاس صنعتی فلزاتی ویژه به کار گرفته شده اند. شایان ذکر است واکنش پذیری و گزینش پذیری این نوع از کاتالیست می تواند با شکل نانوبلور کنترل شود. شکل بلور، سطح بلور را شامل می شود. همچنین شکل، تعداد اتم های مستقر شده در لبه ها و گوشه ها را تعیین می کند و در کارایی کاتالیتیکی مؤثر است. بهینه سازی سطح، لبه و گوشه باید معیاری برای کاتالیست های ممتاز باشد. در این قسمت از نانو کاتالیست ها به پایداری نانوذرات و عامل های پوشش سطح آن ها توجه می شود. در موارد زیادی، سطح اتم های نانو کاتالیست ها خیلی فعال هستند که شکل، اندازه و عمر آن ها را طی واکنش کاتالیتیکی تغییر می دهد. همچنین عامل های پوششی ممکن است جایگاه های کاتالیتیکی (Active Sites) را بی اثر کنند.

خواص و کاربردهای الکترونیکی:

بعضی نانوبلور های فلزی مانند Ag نانوسیم ها و نانومیله ها) به دلیل هدایت گرمایی و الکتریکی بالا کاربردهای الکترونیکی دارند. مقاومت و هدایت جریان برای مجموعه ای از نانومیله ها با طول و پهنای مختلف اندازه گیری شده و این نتیجه به دست آمده است که مقاومت نانومیله ای با قطر ۲۰ نانومتر، ۲ برابر توده نقره است و نانومیله های نقره علیرغم اندازه کوچک، هدایت الکتریکی بی نظیری را نسبت به توده محلول دارند. با توجه به این خواص الکترونیکی می توان از نانوبلور ها در الکترودها استفاده نمود.

خواص و کاربردهای مغناطیسی:

تغییر اندازه و شکل نانوبلور فلزی اثر زیادی روی خواص مغناطیسی بنیادی آن دارد. با کوچک شدن اندازه نانوبلور ها خواص جدید بسیاری کشف شده اند. در یک بلور سوپرمغناطیس، انرژی گرمایی (KT) برای تغییر جهت اسپین مغناطیسی کافی است (مثلاً از اسپین بالا به اسپین پایین). بر اساس معادله ۱، تغییر دما برای تبدیل فرومغناطیس به سوپرمغناطیس وابسته به اندازه نانوبلور است Ku. ثابت آنیزوتروپی مغناطیسی، V حجم نانوبلور، k دما برحسب کلونین و Tb دمای بحرانی برای تبدیل فرومغناطیس به سوپرمغناطیس است.

$$T_b = \frac{K_u V}{25k}$$

کاهش در اندازه ذرات منجر به کاهش در انرژی آنیزوتروپی می شود. بنابراین گشتاور مغناطیسی می تواند با انرژی حرارتی کمتر از یک جهت به جهت های دیگر تغییر کند.

نانومواد فلزی نجیب (Nobel Metal Nanomaterials)

نانو مواد فلزی نجیب براساس نانوالکتروکاتالیست ها برای کاربرد پیل سوختی:

توسعه مهم اخیر در سنتز نانومواد باعث تشکیل انواع مختلف نانومواد با اندازه، شکل، ترکیب، برهمکنش درون ذره ای و کنترل هیبرید شده است. این نانومواد فرصت مناسبی را برای توسعه بلور های فعال در واکنش های پیل سوختی ایجاد کرده است. Pt و نانومواد براساس Pt هنوز مؤثرترین الکتروکاتالیست ها برای کاربردهای پیل سوختی هستند. نانوذرات کروی با اندازه کوچک به عنوان الکتروکاتالیست اکسایش مولکولی کوچک به کار گرفته می شود زیرا آن ها نسبت سطح به حجم بالایی دارند. با کوچک تر شدن اندازه نانوذرات، سطح فعال آن ها افزایش می یابد بنابراین الکتروکاتالیست های تجاری اندازه های کوچک Pt و Pd را به کار می برند (۳ نانومتر). همچنین اخیراً معلوم شده که اندازه کوچک نقش مهمی روی افزایش فعالیت کاتالیتیکی نانومواد Pt دارد. مثلاً چن (Chen) نشان داد که نانولوله های Pt که با استفاده از نانوذرات Ag به عنوان قالب همراه تهیه شدند فعالیت الکتروشیمیایی و دوام بالاتری را نسبت به کاتالیست های تجاری دارند.

نانومواد فلزی نجیب برای حسگرهای آنالیتیکی:

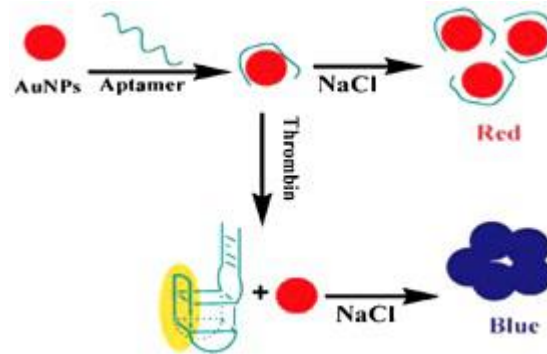
نانومواد فلزی نجیب برای حسگرهای الکتروشیمیایی:

پیشرفت علم نانو فرصت مناسبی را برای شیمیدانان الکتروشیمی به وجود آورده است. نانومواد، پتانسیل های مفیدی برای ساخت حسگر الکتروشیمیایی با حساسیت و گزینش پذیری بالا دارند و می توانند مولکول های هدف را براساس استراتژی های آنالیتیکی مختلف تشخیص دهند. به منظور افزایش حساسیت الکتروشیمیایی باید مواد الکترودی بهتری برای کاربردهای الکتروآنالیتیکی پیدا کنیم. مثلاً نانوذرات Au و نانومواد معدنی می توانند به عنوان مواد الکترودی مفید در حسگر الکتروشیمیایی استفاده شوند. زیرا نانومواد می توانند سطح فعال الکتروشیمیایی برای جذب مولکول های هدف و انتقال الکترون بین الکتروود و مولکول ها را افزایش دهند به همین دلیل باعث پاسخ سریع و حساسیت بالا می شوند.

نانومواد فلزی نجیب برای حسگرهای رنگ سنجی: (Colorimetry)

حسگرهای رنگ سنجی به علت سادگی، حساسیت بالا، قیمت ارزان جذاب هستند و می توانند با اسپکتروسکوپی مرئی/فرابنفش (vis/uv) کوپل شده و به جای وسایل پیچیده به کار روند. محلول نانوذرات طلا قرمز رنگ است ولی در حسگر رنگ سنجی از تغییر رنگ محلول نانوذرات طلا به ارغوانی یا آبی می شود. بنابراین در حال حاضر پژوهش نانوذرات طلا براساس سنجش رنگ سنجی DNA، فعالیت آنزیم، مولکول های کوچک، یون های فلزی و پروتئین ها انجام می شود. نانوذرات طلا با مولکول های دیگر می توانند حسگر خوبی را برای تشخیص مولکول های هدف ایجاد کنند. در حسگرهای نوری نانوذرات Ag سودمند هستند زیرا نانوذرات Ag ضریب خاموشی (Extinction Coefficient) بالاتری نسبت به نانوذرات Au با همان اندازه دارند. بنابراین طراحی نانوذرات Ag با مولکول های DNA و مولکول های دیگر، زیست حسگر رنگ سنجی گزینش پذیری را به وجود می آورد و اخیراً برای تشخیص بعضی آنالیت های مهم استفاده می شود. برخلاف نانوذرات Au و Ag نانوذرات Pt و Pd در گستره مرئی جذب تشدید پلاسمون سطح (SPR) ندارند و بنابراین برای حسگر رنگ سنجی استفاده نمی شوند. در (شکل ۴) حسگر رنگ سنجی حساس و ساده ای را براساس Aptamer (آپتامرها بیشتر RNA یا DNA و یا ترکیبی از این دو با مولکول های دیگر است) برای تشخیص Thrombin (ترومبین پروتئینی است که برای انعقاد خون لازم است) با استفاده از نانوذرات طلای اصلاح شده نشان می دهد. هنگامی که Thrombin به محلول نانوذرات طلای اصلاح شده اضافه می شود

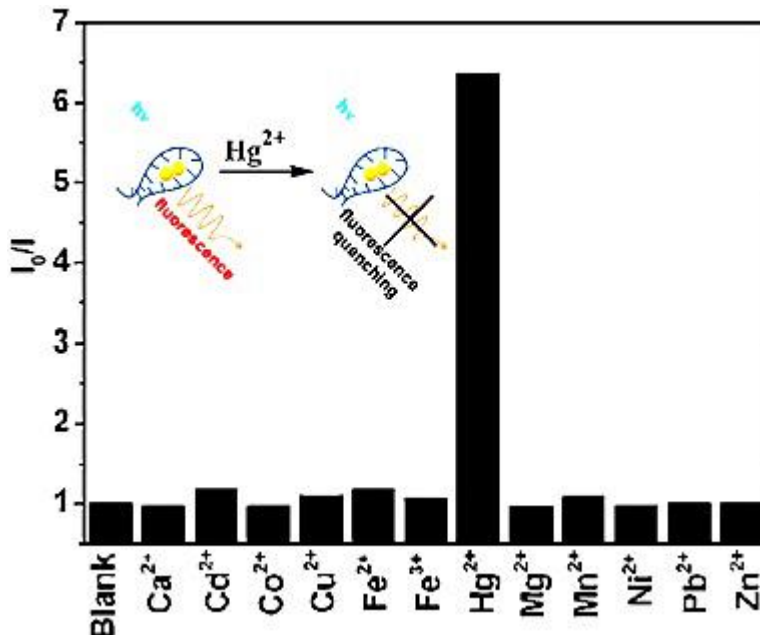
Thrombin با Aptamer در سطح نانوذرات طلا برهمکنش می کند و پس از این که غلظت بالای نمک سدیم کلرید (NaCl) اضافه شد تغییرات رنگ نانوذرات طلا می تواند حضور کمی thrombin را تشخیص دهد.



استراتژی کولوریمتری نانوذرات Au برای تشخیص thrombin که از منبع آورده شده است.

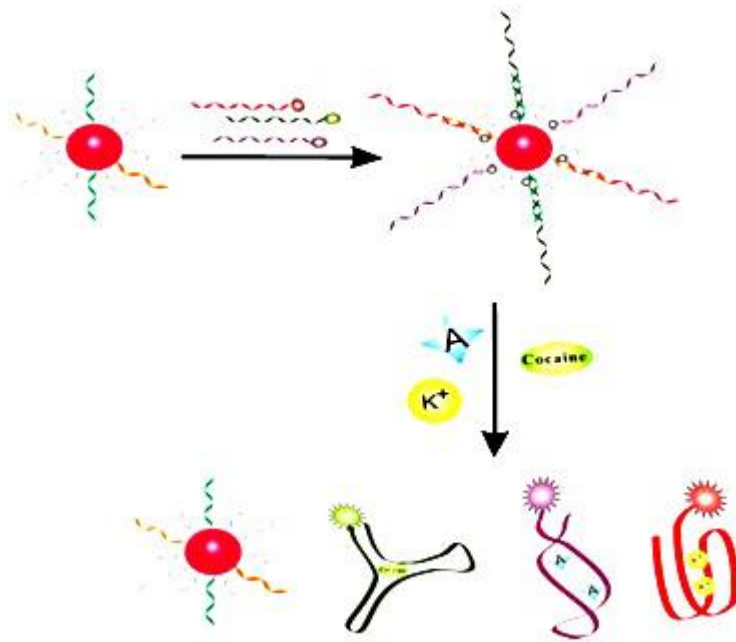
نانومواد فلزی نجیب برای حسگرهای فلورسانس:

حسگرهای فلورسانس به علت مزایایی نظیر حساسیت بالا و عملکرد آسان نسبت به روش های نوری دیگر جذاب هستند. پیشرفت های اخیر در خواص نانومواد فلزی جدید زمینه مناسبی را برای طراحی حسگرهای فلورسانس بیولوژیکی و شیمیایی ایجاد می کنند. به طور کلی نانومواد فلزی براساس حسگرهای فلورسانس به ۴ طرح زیر دسته بندی می شوند: الف) فلورسانسی که براساس مکانیسم خاموشی (Quenching) نانوذرات فلزی القا شده به وسیله هدف بیان می شود. به طور مثال نانوذرات Ag برای تعیین یون های جیوه (Hg^{2+}) با حد تشخیص پایین و گزینش پذیری بالا بکار گرفته می شود.



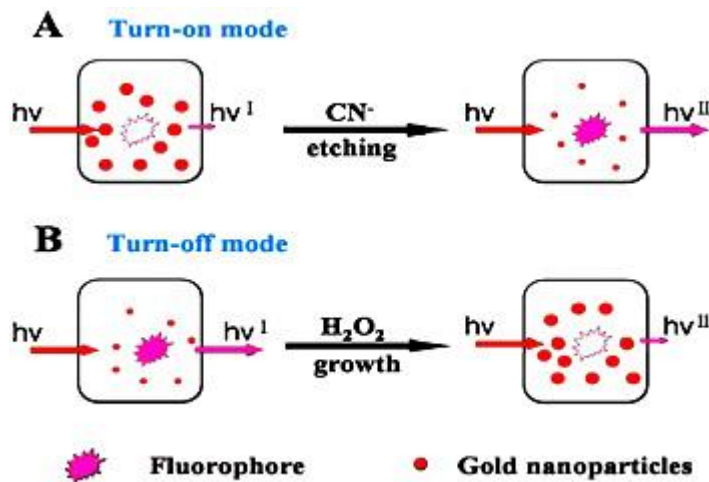
مکانیسم فلورسانس خاموشی برای تعیین Hg^{2+} با حساسیت بالا

ب) فلورسانسی که براساس توانایی خاموشی مؤثر نانوذرات فلزی به واسطه انتقال الکترون/انرژی غیر تابشی (Nonirradiative) است. مانند نانوپروب طلای ژانگ (Zang) که چند رنگ را برای اندازه گیری همزمان ۳ آنالیت آدنوزین (A)، یون پتاسیم (K^+) و کوکائین (Cocaine) که با هم ترکیب شده اند، به کار گرفته می شود.



نانوپروب طلای چند رنگ برای تشخیص آدنوزین، پتاسیم و کوکائین

ج) فلورسانسی که براساس اثر فیلتر داخلی (Inner filter Effect- IFE) نانو ذرات فلزی است که نانو ذرات فلزی به عنوان جاذب برای مدوله نشر فلوروفور (عامل ایجاد فلوروسانس) هستند. در همین راستا شانگ و دونگ (Shang و Dong) نشان دادند که نانو ذرات طلا می توانند به عنوان جاذب قوی در فلورسانس IFE برای تشخیص سیانید (CN⁻) و پراکسید هیدروژن (H₂O₂) به کار گرفته شوند.



شماتیکی از سنجش فلورسانس براساس IFE

د) فلورسانس افزایش یافته با فلز) (Metal-enhanced fluorescence-MEF) یعنی نشر فلوروفور در فاصله مشخصی (۵-۱۰ نانومتر) از نانو ساختارهای فلزی می تواند افزایش داده شود. این حسگر جالبی برای افزایش حد تشخیص (Limit of Detection-LOD) مولکول های هدف است.

نانوذرات فلزی نجیب (NMNs) با خواص نوری، الکتریکی، مغناطیسی و شیمیایی نه تنها از نظر علمی بلکه از نظر کاربردهای تکنیکی توجه زیادی از تحقیقات را به خود جلب نموده است. همچنین شیمی دانان الکتروشیمی توانسته اند با طراحی الکترودهایی براساس نانو ذرات فلزی جدید به تهیه حسگرهای الکتروشیمیایی و دیگر حسگرها با کارایی، حساسیت و گزینش پذیری بالا دست پیدا کنند که منجر به موفقیت در روش های الکتروشیمی شده است. از جمله کاربردهای مهم نانو ذرات فلزی

جدید می توان به نقش آن‌ها در پیل های سوختی و حسگرهای مختلف در سال های اخیر اشاره کرد. همچنین نقش کاتالیستی آن‌ها در واکنش‌ها شیمی و کاربرد آنها از نکات حائز اهمیت آن‌ها بوده است. در این بررسی‌ها علاوه بر مشخص شدن دامنه‌ی وسیع کاربرد بر دور نمای روشن آن‌ها اشاره دارد.

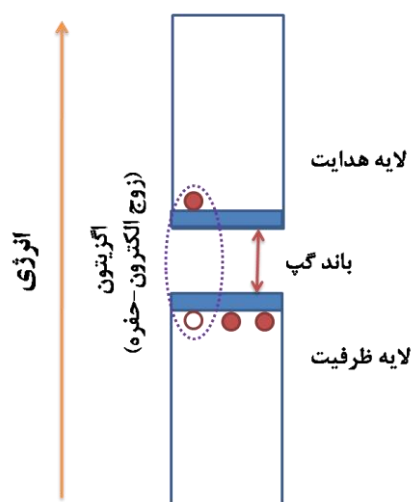
۲-۸ نقاط کوانتومی

۲-۸-۱ معرفی نقاط کوانتومی

نانوبلور های نیمه هادی که به آن ها نقاط کوانتومی (Quantum Dot -QD) نیز گفته می شود، به طور گسترده توسط محققان مختلف برای استفاده در دیودهای نشر کننده نور (LEDs)، لیزرها و سلول های خورشیدی مورد مطالعه قرار گرفته اند. مطالعات در مورد این نانوساختارها همچنان ادامه دارد. این ترکیبات همچنین به عنوان نشانه های فلورسانس کننده در عکسبرداری از بافت های زیستی مورد استفاده قرار گرفته اند. این نانوذرات نسبت به رنگ های معمولی متداول که خاصیت فلورسانسی دارند مزایایی از جمله گستره وسیع تر رنگ های نشری و همینطور پایداری بیشتر را دارا می باشند.

مقدمه: نقاط کوانتومی

نقاط کوانتومی، بلور های نیمه هادی در ابعاد نانو (۱۰-۱ نانومتر) می باشند. این نانو ساختارها از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰۰ اتم تشکیل می شوند و اندازه آن ها با اندازه یک پروتئین درشت برابری می کند. ساختار نقاط کوانتومی به طور معمول به صورت پوسته-هسته می باشد. هسته که به طور معمول از عناصر گروه های II-VI و یا III-V جدول تناوبی تشکیل می شود توسط پوسته ای از جنس ترکیبات نیمه هادی پوشانده می شود. پوسته و هسته هر دو نیمه هادی هستند. نیمه هادی ها موادی هستند که هدایت الکتریکی آن ها حد واسط هدایت الکتریکی مواد هادی و نارسانا باشد. مکانیزمی که طی آن در یک ترکیب نیمه هادی هدایت ایجاد می شود، در شکل ۱ نشان داده شده است. الکترون ها که به صورت معمول در لایه ظرفیت قرار میگیرند، با جذب انرژی به لایه هدایت منتقل می شوند. به زوج الکترون-حفره ای که به این ترتیب ایجاد می شوند اکسایتون (Exciton) گفته می شود. این زوج از طریق نیروی جاذبه الکتروستاتیک در کنار هم نگه داشته می شوند. به تفاوت انرژی بین لایه ظرفیت و هدایت، باند گپ (Band Gap) گفته می شود. مقدار باندگپ بسته به نوع ترکیب نیمه هادی متفاوت است. نقاط کوانتومی با اندازه های مختلف باندگپ متفاوتی دارند. هر چه اندازه نقاط کوانتومی کوچکتر شود باندگپ آن ها بزرگتر می گردد. در نتیجه برای برانگیخته کردن اندازه های کوچکتر به انرژی بیشتری (نور با طول موج کوتاهتر) نیاز است. به طور معمول باندگپ پوسته در نقاط کوانتومی از باندگپ هسته بزرگ تر می باشد. در صورتی که مقدار انرژی لازم برای انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت در گستره ی ناحیه مرئی قرار بگیرد، نقاط کوانتومی را وابسته به اندازه ای که دارند می توان با رنگ های مختلف در محلول مشاهده کرد.



مکانیزم هدایت الکتریکی در یک ترکیب نیمه هادی

خواص نوری نقاط کوانتومی

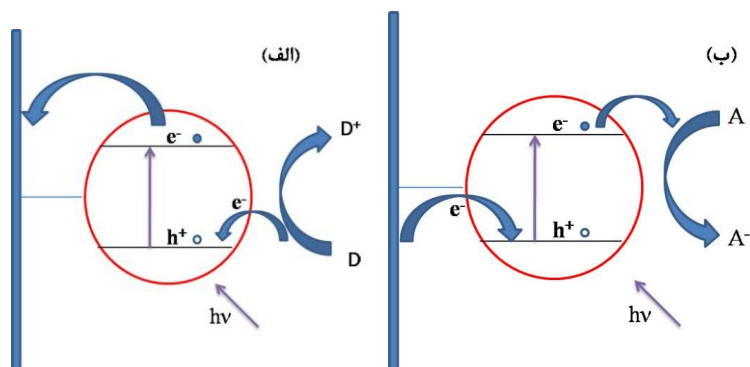
اثر حدی کوانتمی (Quantum Confinement Effect) در نقاط کوانتومی منجر به خواص الکتریکی و نوری منحصر به فردی در این ترکیبات می گردد. این اثر زمانی بروز می کند که اندازه نقطه کوانتومی از یک حد بحرانی که به آن شعاع اکسایتون بور (Exciton Bohr Radius) گفته می شود کمتر باشد. در این حالت خواص نوری و الکتریکی نانو ذره با خواص آن در حالت توده ای شکل متفاوت است. نقاط کوانتومی مزایای بسیاری نسبت به فلوروفورهای (Fluorophore) متداول مثل رنگ های آلی، پروتئین های فلورسانس کننده و کی لیت های (Chelate) لاتناید دارند. خواصی که به طور کل بر رفتار یک فلوروفور اثر گذاشته و تعیین کننده کاربرد عملی آن در زمینه های مختلف می شود، شامل پهنای طیف تحریک، پهنای طیف نشی، پایداری در برابر تابش نور و طول عمر فلورسانس می باشد. یکی از مشکلات رنگ های آلی، باریک بودن پهنای طیف برانگیختگی و پهن بودن طیف نشی در آن ها می باشد. این امر باعث می شود که تنها از یک طول موج خاص برای تحریک آن ها استفاده شود. بنابراین طول موج تحریک در این ترکیبات بسته به نوع ترکیب متفاوت است. پهن بودن طیف های نشی این فلوروفورها، افزایش همپوشانی طیف نشی رنگ های مختلف را به دنبال دارد. این مسئله باعث ایجاد محدودیت در تعداد نشانگرهای (Probe) فلورسانس کننده برای نشان دار کردن ملکول های زیستی می شود. گاهی لازم است که چندین فلوروفور برای نشان دار کردن ملکول های زیستی مورد استفاده قرار گیرد. در صورتی که طیف نشی این فلوروفورها با یکدیگر همپوشانی داشته باشد، نمی توان به صورت همزمان نشر چند گونه را دنبال کرد. در مقابل، پهنای طیف برانگیختگی در نقاط کوانتومی زیاد است. بنابراین فرایند تحریک در آن ها با گستره وسیعی از طول موج ها امکان پذیر است. این ویژگی برانگیختگی نقاط کوانتومی را با رنگ های مختلف تنها توسط یک طول موج عملی می سازد. پهنای طیف نشی در نقاط کوانتومی باریک است. طول موج طیف نشی در نقاط کوانتومی تنها با کنترل اندازه نانو ذره، ترکیب نانو ذره و پوشش سطحی آن ها قابل کنترل است. در حقیقت با کنترل این پارامترها طول موج نشی آن ها در گستره وسیعی از طول موج (فرابنفش تا مادون قرمز) قابل تنظیم است.

پایداری در برابر نور یک ویژگی مهم در بسیاری از کاربردهای مبتنی بر فلورسانس است. بر خلاف فلوروفورهای آلی که تنها پس از چند دقیقه قرارگیری در برابر نور بی رنگ می شوند، نقاط کوانتومی بسیار پایدار بوده و می توانند به دفعات مکرر توسط شدت های بالای نور برانگیختگی، تحت تابش قرار بگیرند. پایداری نقاط کوانتومی در برابر نور نسبت به چندین رنگ آلی متداول در مقالات مختلف گزارش شده است. این ویژگی در مواردی که از نقاط کوانتومی به عنوان نشانه استفاده می شود موجب می گردد که دنبال کردن سیگنال فلورسانس برای مدت زمان های طولانی فراهم شود.

طول عمر بالای فلورسانس در نقاط کوانتومی پس از برانگیختگی در کاربرد هایی مثل عکسبرداری از بافت های بدن ایجاد مزیت می کند. لازم به ذکر است که بافت های بدن به طور خودبخودی فلورسانس دارند. بنابراین در مواردی که هدف دنبال کردن سیگنال فلورسانس یک ملکول خاص زیستی می باشد، سیگنال فلورسانس حاصل از بافت های بدن می تواند به نوعی در فرایند عکسبرداری ایجاد مزاحمت کند. نشر خودبخودی بافت های بدن به سرعت کاهش می یابد. در حقیقت نشر بسیار سریعی که از رنگ های آلی پس از برانگیختگی اتفاق می افتد (کمتر از ۵ نانوثانیه) موجب می شود که نشر خودبخودی بافت ها با نشر فلوروفور تداخل کند و در نتیجه نسبت سیگنال به نوفه (Noise) کاهش یابد. در مقابل، مدت زمان نشر نور در نقاط کوانتومی در حدود ۳ تا ۱۰۰ نانوثانیه می باشد. در واقع سرعت نزول سیگنال فلورسانس کندتر از سرعت کاهش سیگنال زمینه است. بنابراین حتی پس از کاهش سیگنال زمینه و رفع مزاحمت آن می توان شدت نور نشی از نقاط کوانتومی را دنبال کرد.

نقاط کوانتومی که در تماس با سطح یک الکترود قرار می گیرند می توانند در نتیجه تابش نور از خود خواص الکتروشیمیایی نشان دهند. تحریک این ترکیبات توسط یک فوتون منجر به انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت شده و یک الکترون-حفره ایجاد می کند. طی بازگشت الکترون از حالت برانگیخته به حالت پایه، الکترون و حفره مجدداً با هم ترکیب

شده و لومینسانس به وقوع می پیوندد. در صورتی که شرایطی در محلول ایجاد شود که مدت زمان پایداری الکترون-حفره افزایش یابد به دو طریق می توان جریان الکتریکی را درون الکتروود ایجاد کرد. در حالت اول یک الکترون دهنده در محلول حضور دارد. انتقال الکترون از ترکیب الکترون دهنده به لایه ظرفیت نقطه کوانتومی احتمال بازگشت الکترون های برانگیخته شده موجود در لایه هدایت به حالت پایه را کاهش داده و الکترون به الکتروود منتقل می شود. این حالت منجر به تولید جریان آندی در الکتروود می شود (شکل الف). در حالت دوم یک الکترون گیرنده در محلول حضور دارد. الکترون های برانگیخته شده به لایه هدایت به ترکیب الکترون گیرنده موجود در محلول منتقل می شوند. حفره موجود در لایه ظرفیت که بار مثبت دارد توسط انتقال الکترون از الکتروود به لایه ظرفیت خشی شده و یک جریان کاتدی ایجاد می شود (شکل ب)



خاصیت فوتوالکتروشیمیایی نقاط کوانتومی تحت تابش نور الف) ایجاد جریان آندی در حضور ترکیب الکترون دهنده

(D) در محلول ب) ایجاد جریان کاتدی در حضور ترکیب الکترون گیرنده (A) در محلول

سنتز نقاط کوانتومی و شیمی سطح آن ها

انتخاب جنس پوسته، هسته و ماده پوشاننده سطح در پروسه سنتز نقاط کوانتومی بر خواص فوتوشیمیایی آن ها تاثیر گذار است. نقش پوسته در پایدار سازی نانوذره بسیار مهم می باشد و در مواردی تفاوت در جنس پوسته منجر به تفاوت در خواص فوتوفیزیکی نانوذره می شود. نوع ماده پوشاننده سطح نیز از جمله پارمترهای مهم است که وابسته به کاربرد خاصی که برای نقاط کوانتومی در نظر گرفته می شود انتخاب می گردد. نانوذراتی که فاقد پوسته و ماده پوشاننده هستند به دو دلیل غیرقابل استفاده می باشند. دلیل اول اینکه ساختار برهنه هسته در نقاط کوانتومی به مرور دچار نقص های مربوط به ساختارهای بلوری شده که این مسئله اختلالات در نشر مثل پدیده چشمک زنی را به دنبال دارد. چشمک زنی فرایندی است که در آن تحت تابش پیوسته نور به نقاط کوانتومی نشر نور به صورت گسسته انجام می شود. دلیل دوم این است که هسته به دلیل اندازه بسیار کوچک و در نتیجه نسبت سطح به حجم زیاد، بسیار واکنش پذیر است. بنابراین ناپایداری که به این دلیل در ساختار هسته برهنه به وجود می آید باعث تجزیه نانوساختار به طریق فوتوشیمیایی می شود. پوشش هسته نانوذره با سولفید روی باعث افزایش پایداری در برابر نور و بهبود عملکرد نقاط کوانتومی می شود. به علاوه لومینسانس و همینطور بازده کوانتومی در دمای محیط افزایش می یابد. البته پوشاندن هسته با سولفید روی به تنهایی برای پایداری نانو ذره کافی نمی باشد، به خصوص اگر کاربرد بیولوژیکی نقاط کوانتومی مد نظر باشد. برای افزایش سازش پذیری با محیط های زیستی، نقاط کوانتومی با ترکیباتی مثل پلی اتیلن گلیکول به عنوان ماده پوشاننده سطح پوشش داده می شوند تا پایداری آن ها افزایش یابد .

مسئله مهم دیگر در ارتباط با کاربردهای نقاط کوانتومی در محیط های بیولوژیکی بحث حلالیت آن ها در حلال های آبی است. رشد نقاط کوانتومی در حلال های معدنی آب گریز به راحتی صورت می گیرد. برای تغییر حلالیت آن ها از محیط های غیر آبی به آبی لازم است که شیمی سطح آن ها تغییر کند.

سمیت نقاط کوانتومی

مطالعاتی که خارج از بدن موجودات زنده انجام شده است مؤید سمیت نقاط کوانتومی است. فرایند رشد سلول های زنده و زیست پذیری آن ها در حضور نقاط کوانتومی تحت تاثیر قرار می گیرد. میزان سمیت در این ترکیبات به فاکتورهای مختلفی از جمله اندازه نانوذره، ماده پوشاننده سطح، مقدار نقاط کوانتومی و شیمی سطح آن ها وابسته است. مکانیزم های متفاوتی در ارتباط با نحوه تاثیر گذاری نقاط کوانتومی بر سلول های زنده گزارش شده است. یکی از این مکانیزم ها آزاد شدن کادمیم در نقاط کوانتومی است که در ساختار هسته آن ها از کادمیم استفاده شده است (مثل کادمیم تلورید CdTe و یا کادمیم سلینید CdSe). مکانیزم دیگر فرایند تولید رادیکال های آزاد اکسیژن است. علاوه بر این ها، بر همکنش نقاط کوانتومی با اجزاء درون سلولی از دیگر مکانیزم های احتمالی سمیت نقاط کوانتومی است [۵،۴]. نقاط کوانتومی گروه III-V پایدارتری بیشتر و سمیت کمتری نسبت به گروه II-VI دارند، به این دلیل که پیوند بین اجزاء در گروه III-V از نوع کووالانسی و در گروه II-VI پیوند بین اجزاء یونی می باشد. علیرغم سمیت کمتر گروه III-V، سنتز نقاط کوانتومی قرار گرفته در این دسته مشکل تر و زمان گیرتر است و کارایی کوانتومی آنها نیز پایین میباشد.

کاربرد نقاط کوانتومی

جدیدترین کاربرد نقاط کوانتومی در زمینه علوم زیست شناسی، سلول های خورشیدی و ابزار اپتوالکترونیک می باشد. استفاده از نقاط کوانتومی در سلول های خورشیدی کارایی تبدیل نور خورشید به انرژی را افزایش می دهد. به عنوان مثال گزارش شده است که استفاده از کادمیم سولفید و کادمیم تلورید سولفید همراه با نانوسیم های تیتانیوم دی اکسید کارایی را به ترتیب به میزان ۳۰٪ و ۳۵٪ افزایش می دهد. نقاط کوانتومی نسل جدید، دیودهای نشر کننده نور در اپتوالکترونیک هستند. این ترکیبات در مقایسه با ترکیبات استاندارد که در حال حاضر برای این ابزار به کار گرفته می شوند نور درخشانتری دارند.

کاربردهای بیولوژیکی نقاط کوانتومی

عمده ترین کاربرد نقاط کوانتومی در حال حاضر در زمینه عکسبرداری و تجزیه ترکیبات زیستی می باشد. عملکرد بهتر نقاط کوانتومی در آنالیز ترکیبات زیستی نسبت به رنگ های متداول آلی در مطالعات مختلف به اثبات رسیده است. از مهمترین دلایلی که برای این برتری می توان اشاره کرد درخشندگی بالاتر و پایداری بیشتر است. تخمین زده شده است که نقاط کوانتومی ۲۰ برابر درخشانتر و ۱۰۰ برابر نسبت به رنگ های آلی پایدارتر می باشند. استفاده از نقاط کوانتومی در عکسبرداری از بافت های سلولی یکی از مهمترین پیشرفت های دهه اخیر می باشد. نشان دار کردن تک ملکول ها و دنبال کردن رفتار آن ها به شیوه نوری از دیگر کاربردهای نقاط کوانتومی می باشد. در این روش ها نقاط کوانتومی به عنوان نشانه های شیمیایی عمل میکنند. مولکول های زیستی مثل آنتی بادی ها به نقاط کوانتومی متصل می شوند. این اتصالات باعث می شوند که نقاط کوانتومی به شکلی هدفمند و اختصاصی به سمت ملکول ها یا سلول های هدف که سطح آن ها از آنتی ژن های مکمل پوشانده شده متصل شود. اتصال آنتی بادی های سطح نقاط کوانتومی با آنتی ژن های متصل به سطح این سلول ها یا پروتئین های خاص منجر به نشر نور از نقاط کوانتومی می شود. در صورتی که سلول یا پروتئین هدف در نمونه حضور نداشته باشد نشری هم مشاهده نمی شود. بنابراین امکان ردیابی نوری سلول یا ملکول زیستی مورد نظر در مدت زمان های طولانی فراهم می شود. لازم به ذکر است که از نقاط کوانتومی استفاده های وسیعی در شناسایی تومورهای سرطانی می شود. سمیت نقاط کوانتومی که تحت تابش نور فرابنفش پر رنگ تر می شود کاربرد این ترکیبات را در محیط های بیولوژیکی محدود می کند. به عنوان مثال نانوبلور های کادمیم سلینید تحت تابش نور فرابنفش به شدت سمی هستند. در واقع انرژی نور فرابنفش در حد انرژی پیوند بین کادمیم و سلنیم بوده و منجر به آزادسازی یون کادمیم به درون محیط سلولی می شود. در غیاب نور فرابنفش در صورتی که نقاط کوانتومی با مواد پوشاننده پلیمری پوشش داده شوند غیر سمی می باشند.

نقاط کوانتومی یکی از جالب ترین و درعین حال کاربردی ترین نانو ساختارها می باشند. کاربرد آن ها در تجزیه های زیستی و به خصوص در نقش نشان گرهای نوری است. چنین ترکیباتی در کل کارایی بسیار بهتری نسبت به رنگ های فلوروسانس کننده معمول با ساختار آلی هستند.

۲-۹ لایه های نازک

۲-۹-۱ مقدمه ای بر لایه های نازک

لایه نازک در واقع لایه ای از مواد است که ضخامت آن در رنج کسری از یک نانومتر تا چند میکرومتر قرار گرفته باشد. اهمیت عمده لایه های نازک در صنایع الکترونیک، میکروالکترونیک و صنایع نوری می باشد که در سال های اخیر با پیشرفت فناوری نانو، رشد قابل ملاحظه ای را در اصلاح خواص سطحی مواد داشته است. خواص لایه های نازک وابسته به ساختار و مورفولوژی آنها طی فرایند رشد و جوانه زنی است.

مفهوم لایه های نازک

به طور کلی لایه به ماده یا موادی گفته می شود که به صورت پوششی بر یک سطح یا ماده می نشینند و باعث ایجاد خواص الکتریکی، فیزیکی و مکانیکی سطحی جدیدی می شود که خصوصیات سطحی زیر لایه را ارتقاء می بخشد. معمولاً در فیزیک حالت جامد، مواد را به صورت توده ای مورد بررسی قرار می دهند. در عموم روش های لایه نشانی، هنگامی که ماده از حالت توده ای به صورت اتم ها، ملکول ها یا یون های مجزا در آیند و روی سطح زیر لایه نشینند، پوششی ایجاد می شود که آنرا لایه می نامند. چگالش ذرات اتمی، ملکولی یا یونی برای تشکیل لایه بر روی زیر لایه توسط فرایندهای فیزیکی و شیمیایی مختلفی صورت می گیرد. شکل زیر شماتیک ساختار لایه و زیر لایه را نشان می دهد.



شماتیک ساختار لایه و زیر لایه نسبت به هم

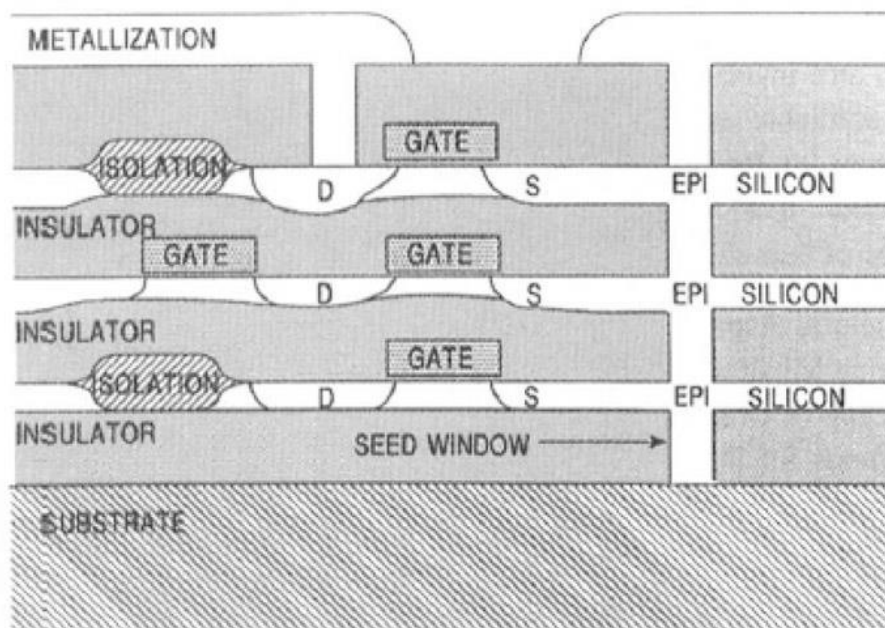
معمولاً اگر لایه تشکیل شده نازک باشد، خواص فیزیکی جدیدی از خود بروز می دهد که با خواص همان لایه به صورت توده ای متفاوت است که به این ترتیب می توان قابلیت های جدیدی به محصول افزود. اصولاً لایه ها و پوشش های مختلف از نقطه نظر ضخامت به سه گروه تقسیم می شوند که عبارتند از:

۱- لایه های بسیار نازک با ضخامت کمتر از ۵۰ انگستروم ۲- لایه های نازک با ضخامت بین ۵۰ تا ۵۰۰۰ انگستروم ۳- لایه های ضخیم با ضخامت بیش از ۵۰۰۰ انگستروم

طبق تعریف بالا، لایه های نازک لایه هایی هستند که ضخامت آنها بین ۵۰ تا ۵۰۰۰ انگستروم میباشد. به بیان دیگر لایه های نازک، لایه های با دقت اتمی طراحی شده ای از انواع مواد اعم از فلزات، عایق ها، نیمه رساناها هستند. لایه های نازک را میتوان در دسته پوششهای نانو ساختار دسته بندی کرد. همچنین کاربرد عمده این لایه های نازک در اصلاح خواص سطح جامدات است. لایه های نازک و بسیار نازک، از دو ویژگی مهم برخوردار هستند. اولین ویژگی، ضخامت زیر میکرونی آن است که هر چه به اندازه نانو نزدیک تر شود، ویژگی های متفاوت تری را برای لایه به وجود می آورد. دومین ویژگی آن است که لایه ها می توانند سطوح فوق العاده بزرگی نسبت به ضخامت داشته باشند. این دو ویژگی باعث پدید آمدن خواص متفاوت تر، و کاربردی می شوند که در قسمت خواص لایه های نازک به آن پرداخته خواهد شد.

اهمیت لایه های نازک

در سال های اخیر، علم لایه های نازک در میان سایر علوم رشد قابل ملاحظه ای داشته و حجم وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است. بی شک رشد چشمگیر ارتباطات، پردازش اطلاعات، ذخیره سازی، صفحه های نمایش، صنایع ترنیتی، ابزار آلات نوری، مواد سخت و عایق ها نتیجه تولید لایه های نازک بر اساس فناوری های نوین می باشد. در ساخت لایه های نازک نیز در سال های اخیر تحولات وسیعی صورت گرفته است که خود ناشی از پیشرفت در فناوری خلاء، تولید میکروسکوپ های الکترونی و ساخت وسایل دقیق و پیچیده ی شناسایی مواد است. همچنین باز شدن مباحثی نظیر میکروالکترونیک، اپتیک و نانوتکنولوژی مدیون اهمیت پوشش های لایه نازک می باشد. از نقطه نظر تاریخی در ابتدا تکنولوژی لایه نازک در صنایع مدارهای مجتمع استفاده شد. در ادامه طی ۴۰ سال اخیر، نیاز صنایع به ابزارهای کوچکتر و سریعتر، تکنولوژی و فیزیک لایه های نازک را جهت رسیدن به این هدف بهبود بخشید.



تصویر مقطع عرضی مدل یک مدار مجتمع (IC) سه بعدی

لایه های نازک با ضخامت زیر میکرونی، با خواصی ناشی از همان دو ویژگی اصلی آنها که شامل نازک بودن و بزرگی فوق العاده نسبت سطح به حجم است، کاربردهای فراوانی در فناوری های نوین یافته اند. برخی خصوصیتی که در اثر نازک بودن سطح به وجود می آید شامل افزایش مقاومت ویژه، ایجاد پدیده تداخل نور، پدیده تونل زنی، مغناطیس شدگی سطحی، تغییر دمای بحرانی ابررساناها می باشد. همچنین برخی خصوصیتی که از بزرگی سطح لایه های نازک ناشی می شود شامل پدیده جذب سطحی فیزیکی و پدیده جذب سطحی شیمیایی، پدیده پخش و فعالسازی می باشد.

با توجه به عملکرد و خواص لایه های نازک، می توان از آنها جهت بهبود تکنولوژی هایی نظیر سلولهای خورشیدی، سنسورها، کاربردهای نوری، مهندسی الکترونیک و فروالکترونیک نیز استفاده نمود. امروزه کاربرد لایه نشانی در صنایع، موضوع توسعه یافته ای است. به گونه ای که بخش بزرگی از زندگی مدرن را مدیون توسعه صنعت لایه نشانی می دانند.

تاریخچه لایه های نازک

فناوری لایه های نازک قدمتی چند هزار ساله دارد. این تکنولوژی، به طور همزمان، هم یکی از قدیمی ترین هنرها و هم یکی از جدیدترین علوم می باشد. احتمالاً مصریان اولین کسانی بودند که از هنر زر کوبی و طلاکاری برای تزیین و مقاوم سازی سطوح استفاده می کرده اند. در حدود چهار هزار سال پیش، هنر چکش کاری طلا با تولید ورقه های بسیار نازک زیبا و پایدار در برابر فرایندهای شیمیایی کاربرد داشته است. همچنین در گذشته، سالیان متمادی لایه نشانی جیوه بر روی قطعات مسی انجام می

گرفته است. صرف نظر از امکان استفاده لایه های نازک، فناوری تولید لایه نازک از حدود ۳۰۰ سال پیش آغاز شد. اولین روشی که منجر به تولید لایه نازک فلزی شد، در سال ۱۸۳۸ به روش الکترولیز بود. در قرن ۱۹ میلادی لایه نازک مایع از دیدگاه اپتیکی بسیار مورد توجه بوده است. رفته رفته با پیشرفت تکنولوژی، در قرن ۲۰ میلادی تولید لایه نازک جامد رشد کرد. در اوایل قرن ۲۰ میلادی، با رشد تکنولوژی میکروالکترونیک، ساخت لایه های نازک تر از ۱ میکرومتر (زیر میکرونی) اهمیت ویژه ای بدست آورد و در اواخر قرن ۲۰ با ظهور و پیشرفت مباحث نانومتری و پیدایش روش های شناسایی نظیر XPS، تولید لایه های نازک نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) پیشرفت چشمگیری پیدا کرد.

فیزیک لایه های نازک

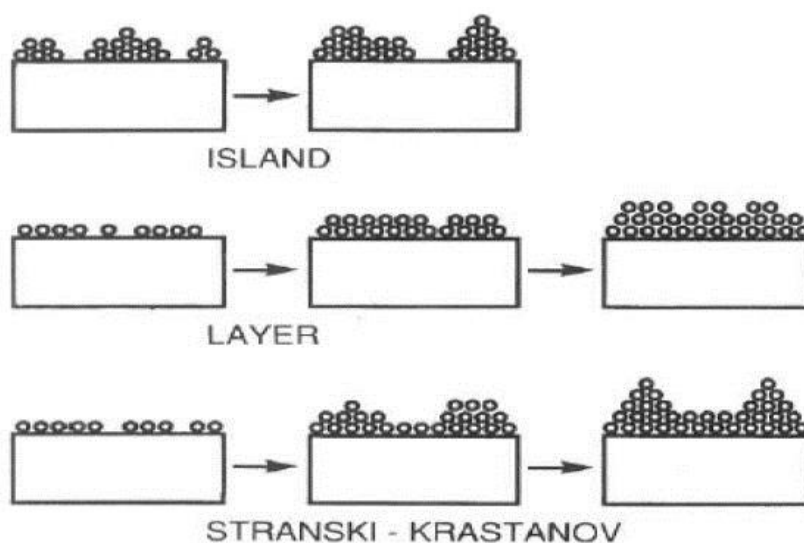
فرایند رشد لایه های نازک در حالت لایه نشانی شبیه توده مواد، بصورت صفحه کامل نیست. وقتی با حجم ماده مقایسه میشود، خواص فیزیکی لایه نازک روی زیر لایه، قویاً ممکن است متفاوت باشد که وابسته به ساختار و مورفولوژی آن است. ویژگیهایی نظیر اندازه دانه، شکل، جهت و ... به مقدار زیادی مرتبط با مراحل جوانه زنی و رشد تعیین می شود و می تواند متاثر از شرایط لایه نشانی باشد. فرایند رشد اتمی به این صورت است که در ابتدا یک ذره از فاز بخار، کندانس می شود که ممکن است بلافاصله تبخیر مجدد شود و یا در میان سطح نفوذ کند. فرایند نفوذ ممکن است به جذب در مکان های خاصی بیانجامد. طی فرایند رشد، برای بدست آمدن لایه ای با سطح صاف، به موبیلیته سطحی کافی جزء نفوذ کننده و دمای بالا نیاز می باشد.

برای تشکیل لایه، ماده اولیه سه مرحله اساسی را طی می کند. در مرحله اول، ماده اولیه به ذره های اتمی، ملکولی یا یونی تبدیل می شود. سپس در مرحله دوم، فاصله بین منبع تا زیر لایه را طی می کند و در مرحله آخر، چگالش ذرات بر روی زیر لایه و تشکیل یک لایه جامد صورت می گیرد. چگالش لایه های نازک به شکل های مختلفی رخ می دهد که هر شکل آن به عوامل متعددی وابسته است که از آن دسته می توان به برهم کنش بین اتم های لایه ی در حال رشد و اتم های لایه و زیر لایه اشاره کرد. بطور عمده سه نوع رشد لایه نازک مشاهده گردیده است:

۱. رشد لایه به لایه

۲. رشد جزیره ای

۳. رشد لایه ای - جزیره ای



شماتیک انواع فرایند رشد

شکل شماتیک سه فرآیند را به خوبی نشان می دهد. فرایند رشد لایه به لایه زمانی اتفاق می افتد که نیروی برهم کنش بین اتم های زیر لایه و لایه، قویتر از نیروی برهم کنش بین فقط اتم های لایه باشد. ابتدا یک لایه از اتم ها بر روی زیر لایه ی جامد

شکل می گیرد، سپس لایه دوم روی لایه اول تشکیل می گردد. لایه جدید، تنها زمانی شروع به رشد می کند که لایه قبلی کامل شده باشد. این نوع رشد، به رشد فرانک و ندرمرو نیز معروف است. اما چنانچه برهم کنش بین اتم های لایه بیشتر از برهم کنش بین اتم های لایه و زیر لایه باشد، لایه ها بصورت جزیره ای رشد خواهند کرد. نام دیگر این نوع رشد، رشد ولمر-وبر می باشد. پیوند اتم ها به یکدیگر در حالت رشد جزیره ای قوی تر از پیوند آنها به زیر لایه است. رشد جزیره ای-لایه ای، که حالتی بین رشد لایه به لایه و رشد جزیره ای می باشد، یک یا چند تک لایه تشکیل می شود و سپس جزایر تکمیل می گردد. نام دیگر فرایند رشد، استرانسکی-کرسٹانف می باشد. در این حالت از رشد، بین لایه ی پوشش داده شده و زیر لایه ممکن است یک شبکه نامطابق ایجاد شود. اندازه دانه لایه نازکی که روی زیر لایه تشکیل می شود، بستگی به سرعت و دمای لایه نشانی آن دارد.

کیفیت لایه های نازک

با توجه به نوع کاربرد لایه های نازک می توان کیفیت ساخت آنها را تغییر داد. از عواملی که در کیفیت لایه نازک موثرند می توان به سرعت لایه نشانی، دمای زیر لایه، نوع خلاء، ساختار زیر لایه و تطابق آن با لایه اشاره نمود. در مورد سطح مشترک لایه و زیر لایه، بایستی مرز مشترک آن عاری از آلودگی و ناخالصی باشد و ناصافی آن به حداقل ممکن خود برسد تا اتصال در سطح مشترک به خوبی صورت گیرد. در مورد ساختار نیز، نظم اتمی لایه و زیر لایه می تواند نقش مهمی در ویژگی های لایه نازک داشته باشد. همچنین خواص شیمیایی به دلیل ایجاد واکنش شیمیایی که ممکن است بین اتم های لایه و زیر لایه صورت بگیرد، بایستی به دقت مورد بررسی قرار گیرد. در حیطه خواص حرارتی، نزدیکی ضریب انبساط حرارتی لایه و زیر لایه موضوع حائز اهمیتی است تا لایه ایجاد شده بر روی زیر لایه چروکیده یا پاره نشود. همچنین در برابر شوک های حرارتی بایستی مقاوم باشند و در مورد خاصیت مکانیکی، لایه و زیر لایه بایستی از استقامت مکانیکی خوبی برخوردار باشند.

پوشش ها بر اساس ضخامت آنها در سه گروه، زیر ۵۰ آنگستروم، بالای ۵۰۰۰ آنگستروم و بین این دو مقدار دسته بندی می شوند که لایه های نازک را در ضخامت بین ۵۰ و ۵۰۰ آنگستروم قرار می دهند. تولید این لایه ها از حدود ۳۰۰ سال پیش آغاز شده است اما طی چند سال اخیر با پیشرفت فناوری نانو، شمار زیادی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است. اهمیت لایه های نازک علاوه بر خواص پوششی آنها، شامل خواص الکتریکی، نوری و... نیز می باشد که از دو ویژگی اساسی لایه های نازک که همان نازک بودن و بزرگی فوق العاده نسبت سطح به حجم است، حاصل می گردد و باعث پیشرفت در صنایع میکروالکترونیک، فووالکترونیک، اپتیک و ... گشته است. خواص فیزیکی لایه های نازک عموماً متفاوت از توده ماده است و با توجه به شرایط لایه نشانی و ساختار لایه تشکیل شده، می تواند تغییر کند. سرعت لایه نشانی، دمای زیر لایه، نوع خلاء، ساختار زیر لایه و تطابق آن با لایه از جمله عوامل تاثیر گذار بر کیفیت لایه نازک می باشند. اتم ها در فاز بخار، در صورت نفوذ در مکانهای خاصی روی سطح ماده، کندانس شده و موجب رشد لایه می گردد که بر اساس همین مکانهای خاص سطحی و میزان نیروی پیوند بین اتم های لایه و زیر لایه، فرایند رشد لایه نازک تعیین می شود.

۲-۹-۲ خواص لایه های نازک

لایه های نازک خواص بسیار جالبی دارند که متفاوت از خواص توده ای مواد تشکیل دهنده آنها می باشد. در این مبحث به بررسی رفتار لایه های نازک از دیدگاه خواص مختلف آنها پرداخته شده است که این خواص شامل خواص الکتریکی، خواص مغناطیسی، خواص نوری، خواص مکانیکی، خواص شیمیایی و خواص حرارتی لایه های نازک می باشد. خواص لایه نازک: خواص لایه های نازک نظیر خواص مکانیکی، نوری، الکتریکی و به پارامترهای زیادی وابسته است که این پارامترها مربوط به روش تولید و کیفیت و نوع ماده ی زیر لایه خواهند بود. در مورد روش های لایه نشانی از پارامترهای مربوط به روش تولید می توان به میزان خلا، جریان گاز عبوری حین فرایند رشد لایه، سرعت لایه نشانی و خلوص مواد پوشش اشاره کرد. در این مقاله در مورد خواص برجسته لایه های نازک بحث خواهد شد.

خواص مکانیکی: یکی از خواص مهم لایه های نازک خواص مکانیکی می باشد. روش های مختلف تولید و ساخت لایه های نازک، باعث ایجاد عیوب از جمله نابجایی ها در لایه ها می شود و چون در لایه های نازک این عیوب قابلیت حرکت ندارند در جای خود قفل می شوند. غلظت بالای نابجایی ها و عدم تحرک آنها در لایه نازک سبب افزایش خواص مکانیکی نظیر سختی و مقاومت به سایش آنها می شود که قابل مقایسه با بالک ماده نیست. از طرفی، افزایش شدید غلظت نابجایی ها موجب ایجاد تنش در ساختار لایه نازک می شود و از آنجا که معمولاً بیشتر روش های لایه نشانی در دمای بالاتر از دمای محیط استفاده می شوند (نظیر روش های PVD و CVD)، مقداری تنش حرارتی نیز در لایه نازک ایجاد می شود که مقدار آن تابع اختلاف دمای لایه نشانی و دمای کاربردی لایه نازک می باشد.

رفتار مکانیکی لایه های نازک مانند استحکام و چسبندگی آن ها سهم بسزایی در کارایی لایه های نازک دارد. عوامل موثر بر خواص مکانیکی شامل اندازه و شکل دانه های تشکیل شده درون لایه ها؛ حضور تهی جاها، نابجایی ها، خلل و فرج؛ و ... می باشد. تنش در لایه های نازک به دو نوع تنش های گرمایی و تنش های ذاتی تقسیم می شود. تنش نوع اول، به این دلیل ایجاد می شود که اکثر فرایندهای لایه نشانی در دمای بالا انجام می شود و چون مواد مختلف، ضرایب انبساط گرمایی متفاوتی دارند، در هنگام لایه نشانی بین لایه و زیرلایه این تنش ایجاد می شود. دومین نوع تنش که به تنش ذاتی یا داخلی معروف است به عواملی چون فرایندهای رشد غیر تعادلی بستگی دارد و موجب تشکیل ساختارهای غیر تعادلی می شود. از دیگر خواص مکانیکی لایه های نازک، استقامت کششی لایه های نازک می باشد. تنش کششی لازم برای اینکه لایه ای ترک بردارد کمیت مهمی است که هر چه میزان آن بزرگتر باشد، لایه سخت تر کشیده می شود. به طور کلی استقامت کششی لایه، تابع ضخامت لایه است. همچنین تشکیل لایه اکسیدی بر روی لایه می تواند باعث افزایش استقامت کششی لایه گردد.

خواص الکتریکی

بررسی خواص الکتریکی مواد عمدتاً براساس نظریه نواری صورت می گیرد که در آن ترازهای انرژی الکترونی و چگالی حالت ها، فلز یا نیم رسانا و یا عایق بودن ماده را تعیین می کنند. این ترازهای انرژی در توده مواد و در سطح مربوط به لایه های نازک با یکدیگر متفاوتند. به این ترتیب که برخی ترازهای انرژی ممنوعه در حالت توده مواد تبدیل به ترازهای گسسته مجاز می شوند. همچنین در فصل مشترکی که دو سطح با یکدیگر برهم کنش دارند، ترازهای انرژی دیگری را تحت تاثیر قرار می دهند. کاربرد این مباحث در اتصالات بین قسمت های مختلف مدارهای مجتمع، وسایل میکروالکترونیک، الکترونیک و... با استفاده از لایه های نازک می باشد.

در مواد رسانا صرف نظر از اینکه یک ماده بالک یا لایه نازک باشد، تعدادی حامل بار الکتریکی (n) با بار (q) داریم که با سرعت مشخص (V) در میدان الکتریکی (e) حرکت می کند که سبب عبور جریان با چگالی (j) در ماده می شود.

$$j = nqV$$

در جاییکه μ موویلیته الکترون هاست؛

$$V = \mu e$$

$$j = \sigma e$$

بنابراین رسانایی مواد (σ) برابر می شود با:

$$\sigma = nq\mu$$

در مورد لایه نازک علاوه بر اینکه تعداد حامل های بار کاهش می یابد، به علت کاهش ضخامت لایه، حرکت الکترون ها نیز محدود می شود. به همین علت الکترون ها با اندک انحراف از مسیر حرکتشان (Surface Scattering)، باعث کاهش رسانایی می شوند. فاصله یک انحراف از مسیر حرکت تا انحراف دیگر را طول پویش آزاد میانگین (Mean Free Path) می نامند که رسانایی ماده تابع این پارامتر می باشد. ضخامت لایه نازک می تواند کمتر از طول پویش آزاد آن گردد، در این حالت،

الکترون ها دائما با دیواره لایه نازک برخورد می کند و رسانایی ماده بسیار کاهش می یابد و این به معنی افزایش شدید مقاومت الکتریکی لایه نازک خواهد بود. در لایه های نازک فلزی، مقاومت الکتریکی بیشتر از بالک ماده است که این میزان با افزایش ضخامت لایه نازک، کاهش پیدا می کند.

در ساخت لایه های نازک، سه نوع مورفولوژی می تواند ایجاد شود:

۱- لایه، ساختار کاملا منسجم داشته باشد. ۲- لایه دارای تخلخل باشد. ۳- لایه بصورت ذرات جدا از هم تشکیل شود. خواص الکتریکی لایه های نازک شدیداً به مورفولوژی آن بستگی دارد. در این میان، بهترین رسانایی مربوط به لایه های نازک منسجم و کمترین میزان رسانایی در لایه های با ذرات جدا از هم می باشد. در لایه های فلزی منسجم نیز، رسانایی بسیار بیشتر از لایه های فلزی غیر منسجم می باشد. اما برخلاف لایه های فلزی منسجم، با افزایش دما رسانایی لایه های فلزی غیر منسجم افزایش می یابد.

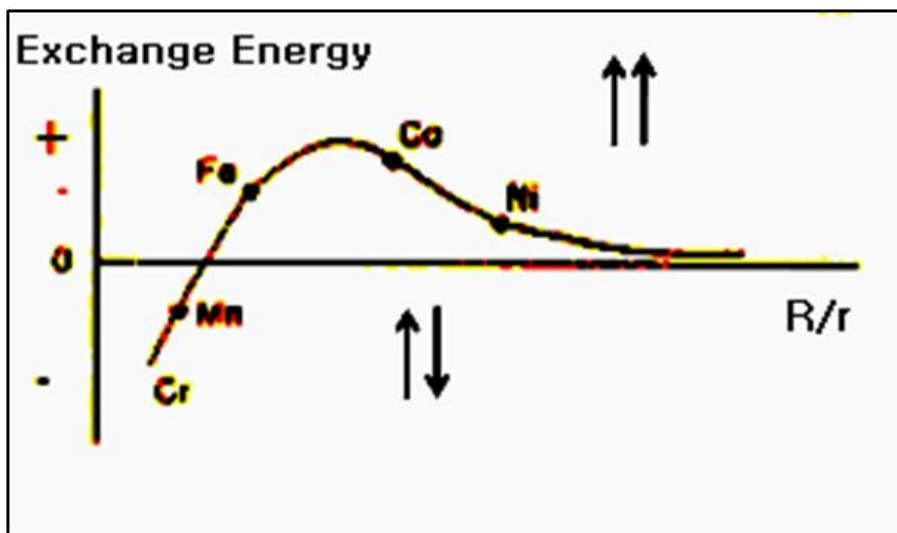
رسانایی لایه نازک منسجم (σ) از رابطه زیر به دست می آید:

$$\sigma = ne^2 l / mV$$

در جایکه l طول پویس آزاد الکترون، n تعداد حامل های بار، e بار الکترون، m جرم الکترون و V سرعت میانگین الکترون ها در ناحیه فرمی است.

خواص مغناطیسی

اساس خاصیت مغناطیسی مواد به چرخش الکترون به دور خود یا اسپین الکترون (Spin) مربوط است. مطابق شکل ۱، اگر نسبت R/r شعاع اتم به شعاع اوربیتال تک الکترونی به گونه ای باشد که میزان انرژی تبادل (Exchange Energy) در ناحیه مثبت قرار گیرد، ماده می تواند خاصیت مغناطیسی از خود نشان بدهد.



نمودار تعیین فرومغناطیس و آنتی فرو مغناطیسی مواد

انرژی تبادل در واقع انرژی است که موجب موازی شدن اسپین الکترون ها می شود. فلزات واسطه نظیر Fe و Co و Ni و Gd جز مواد مغناطیسی طبیعی هستند. به منطقه ای که در آن اسپین الکترون ها موازی و هم جهت است، ناحیه مغناطیسی (Magnetic Domain) گفته می شود. اندازه این دومین ها در حدود ۵۰ میکرومتر می باشد. با کاهش ضخامت لایه نازک خاصیت مغناطیسی نیز کاهش می یابد. زیرا در این حالت به علت افزایش تعداد الکترون های سطحی و آزادی بیشتر این الکترون ها، به سختی می توان همه الکترون ها را هم جهت و موازی نمود. کاهش بیشتر ضخامت لایه های نازک به کمتر از اندازه دومین مغناطیسی می تواند آنها را به لایه های پارامغناطیس تبدیل کند. اما در لایه های نازک، آثار پارامغناطیس و دیا مغناطیس به

قدری ضعیف است که به سختی آشکار می شود. خواص فرو مغناطیس به دمای زیر لایه، آهنگ لایه نشانی و اجزای سازنده بستگی دارد. با استفاده از فلزات مغناطیسی (Fe) و (Co) و (Ni) می توان لایه های نازک فرو مغناطیس تولید نمود که کاربرد وسیعی در ابزار حافظه کامپیوتر دارند زیرا در لایه های نازک به علت کاهش تعداد دومین ها، زمان مغناطیس شدن و مغناطیس معکوس، کاهش می یابد. خاصیت مغناطیسی لایه های نازک به شدت به مورفولوژی و میکروساختار و تاحدودی به شکل هندسی لایه بستگی دارد.

خواص نوری

پدیده های مختلف نوری در مواد شامل بازتاب (Reflection)، جذب (Absorption)، عبور (Transmission) و تداخل (Scattering) نور می باشد.

$$R_{\lambda} + A_{\lambda} + T_{\lambda} + S_{\lambda} = 1$$

به طوری که R_{λ} درصد بازتاب، A_{λ} درصد جذب، T_{λ} درصد عبور و S_{λ} درصد پراکندگی نور می باشد. پارامترهای اصلی واکنش نور با لایه های نازک شامل ضریب شکست (n: Refraction Index) و ثابت جذب (k: Index of Absorption) می باشد. به طور کلی هیچ ماده ای وجود ندارد که نور را کاملاً جذب کند یا آنرا به طور کامل بازتاب کند. تمام جامدات قسمتی از نور را جذب و قسمتی از آن را بازتاب می کنند. چنانچه در ماده ای، $k \gg n$ باشد یعنی در آن ماده جذب بالا اتفاق می افتد مانند مواد عایق و دی الکتریک ها و اگر $k < n$ در لایه های نازک در محدوده نانومتری با ضخامت بالاتر از ۱۰ نانومتر، ضریب شکست (n) لایه از ضریب شکست همان ماده در حالت بالک کوچکتر است و در مقابل، ضریب جذب آن (k) بالاتر از بالک ماده است. بنابراین در لایه های نازک جذب نور بالاتری دارند.

درجه افزایش k و کاهش n تابع پارامترهای لایه نشانی نظیر نحوه لایه نشانی، تخلخل لایه و ضخامت آن می باشد. معمولاً برای لایه نشانی با اهداف نوری، از روش های فیزیکی استفاده می شود. از تغییراتی که در ثابت های جذب و بازتاب لایه نازک ایجاد می شود، می توان در کاربردهای وسیعی نظیر آینه ها و لایه های ضدانعکاس (Antireflection) استفاده نمود. در مباحث خواص نوری در لایه های نازک، بیشترین کاربرد مربوط به سیستم های چند لایه است که با ترکیب چند لایه با ضخامت ها و ضریب شکست های متفاوت می توان کاربردهای متفاوتی را ایجاد نمود.

خواص شیمیایی

در لایه های نازک به علت سطح تماس زیاد لایه با محیط، واکنش پذیری لایه نسبت به ماده بالک افزایش می یابد، لذا از این خاصیت لایه های نازک می توان به عنوان سنسور شناسایی مواد شیمیایی استفاده نمود.

خواص حرارتی

لایه های نازک از آنجا که نسبت سطح به حجم بالایی دارند لذا تعداد اتمهای سطحی آنها بیشتری دارند و چون اتم های سطحی ماده آزادی عمل بیشتری نسبت به اتم های درون شبکه دارند، به همین دلیل دمای ذوب لایه نازک کمتر از دمای ذوب همان ماده در حالت بالک ماده می باشد.

در بررسی خواص لایه های نازک مشخص است که خواص لایه نسبت به توده ماده رفتار متفاوتی از خود نشان می دهد. خواص الکتریکی وابسته به نوع عیوب ایجاد شده خواهد بود. در بحث خواص الکتریکی لایه های نازک گفته شد که رسانایی الکتریکی لایه با کاهش ضخامت آن، کاهش می یابد و در مقابل میزان مقاومت الکتریکی در لایه های نازکتر، مقادیر بزرگتری خواهد داشت. با کاهش ضخامت لایه های نازک، میزان مغناطیس شدن آنها نیز کم می شود و در مورد خواص نوری، با کاهش ضخامت لایه، جذب نور در آن افزایش خواهد داشت. همچنین به علت افزایش میزان سطح به حجم در لایه های نازک، تغییر دما و واکنش شیمیایی نسبت به توده ماده با سرعت بیشتری انجام خواهد گرفت.

۲-۹-۳ روش های سنتز، آنالیز و کاربردهای لایه های نازک

اساس روش های ساخت لایه های نازک بر دو مبنای فیزیکی و شیمیایی استوار است که روش های عمده لایه نشانی، بر پایه این روش ها دسته بندی می شوند. در هر روش، کیفیت و شرایط لایه نازک متفاوت است که بسته به نوع کاربرد لایه نازک و شرایط مورد نظر، روش های مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. از کاربردهای مهم لایه های نازک می توان به استفاده از این نانو ساختارها در ساخت ترانزیستورهای لایه نازک، GMR و سلول های خورشیدی اشاره کرد. جهت آنالیز و بررسی کیفیت و ضخامت لایه های نازک، روشهای طیف شناسی الکترون و یون شامل روش طیف شناسی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)، الکترون اوژه (AES) و طیف شناسی جرمی یون ثانویه (SIMS) مورد استفاده قرار می گیرد.

روشهای سنتز لایه های نازک

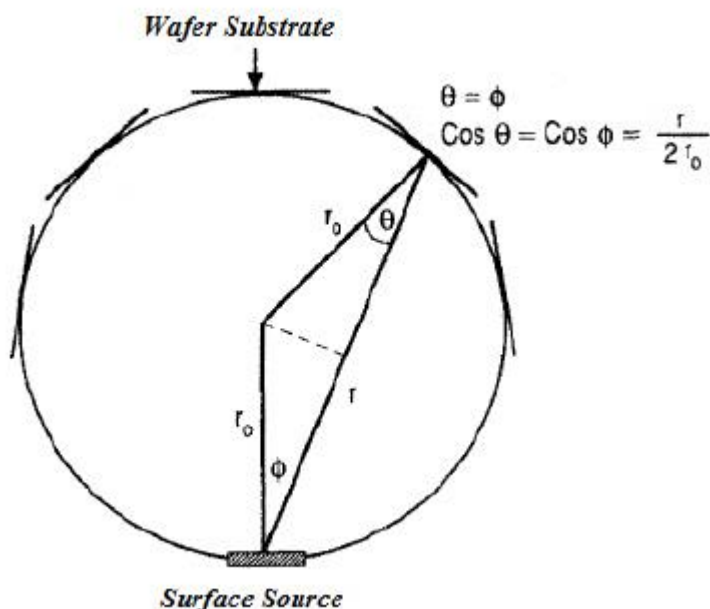
روشهای سنتز لایه های نازک به دو دسته عمده روش های فیزیکی و روش های شیمیایی تقسیم بندی می شوند. این روش ها بسته به پروسه اعمال لایه، منبع انرژی و محیط اعمال لایه نامگذاری می شود. در این بین، روش های لایه نشانی بخار شیمیایی جزء متنوع ترین روش های لایه نشانی می باشند.

روش های فیزیکی: (Physical Method)

قدیمی ترین روش پوشش دهی فیلم های نازک، روش فیزیکی است که در سال ۱۸۵۷ توسط فارادی با تبخیر یک فیلامان فلزی انجام گرفت. این روش شامل دو روش تبخیری (Evaporation) و پراکنش یا کندوپاش (Sputtering) می باشد.

Evaporation

در این روش ماده مورد نظر درون محفظه ای با فشار معین (معمولاً فشار کمتر از ۱ اتمسفر) قرار می گیرد. سپس با اعمال حرارت تبخیر شده و بخار حاصل بر روی زیر لایه کندانس می شود. در این روش، نوع و شکل فیلامان گرم کننده روی سرعت پوشش دهی و خصوصیات لایه تشکیل شده تاثیر می گذارد. در انتخاب فیلامان بایستی دقت نمود که فشار بخار فیلامان بایستی از فشار بخار تارگت مورد نظر بیشتر باشد تا به هنگام تبخیر تارگت، فیلامان همراه با آن تبخیر نشود.

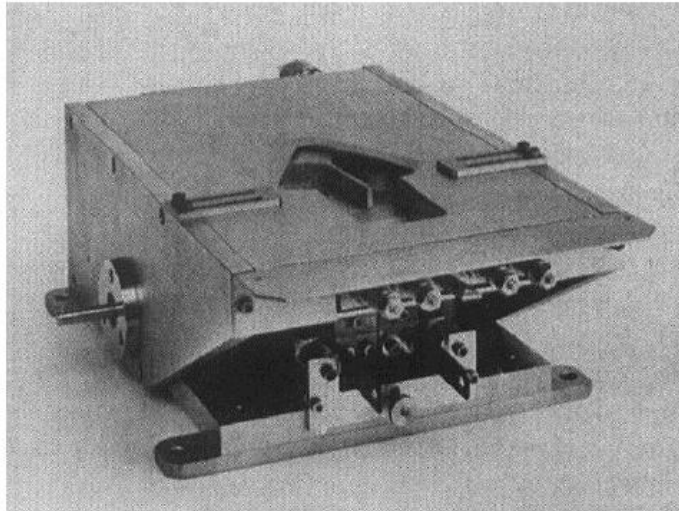


شماتیک قرارگیری منبع و زیرلایه در روش تبخیری جهت دستیابی به رسوب یکنواخت

از جمله موادی که با این روش لایه نشانی می شوند آلومینیوم، کروم، مس، طلا، نیکل، کادمیم، پالادیم، تیتانیم، مولیبدن، تنگستن و تانتالیم می باشد. معمولاً فیلامان ها از یک ماده دیرگداز نظیر تنگستن، مولیبدن یا گرافیت انتخاب می شوند. اما چنانچه هدف، ساخت لایه های نازک دیرگداز مثل تنگستن و تانتالیم باشد، بایستی از روش قوس الکتریکی برای تبخیر تارگت استفاده

نمود.

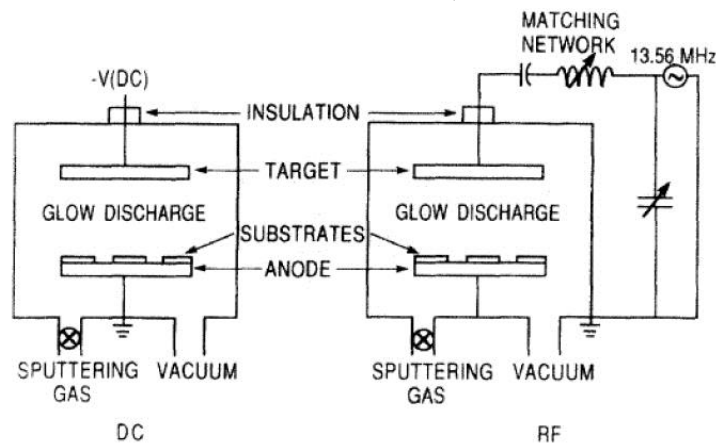
در تکنولوژی های بالاتر، از روش پرتو الکترونی با انرژی بالا (Electron Beam Evaporation) جهت تبخیر ماده استفاده میشود. در این روش با کنترل ولتاژ شتاب دهنده الکترون، انرژی پرتو الکترونی تنظیم شده و حرارت به صورت متمرکز بر روی تارگت اعمال می گردد.



واحد تبخیر پرتو الکترونی

Sputter deposition

در روش پراکنش، برخورد یون های سنگین و بی اثر مثل آرگون، که در یک میدان الکتریکی شتاب پیدا کرده اند، باعث کندن اتمهای تارگت از سطح و تبخیر آن درون محفظه خلا می شود. سپس این اتم های پراکنده شده بر روی سطح زیرلایه، کندانس می شوند. در این روش فشار محفظه، ولتاژ و جریان عبوری، نوع و شکل هندسی تارگت، شکل هندسی و شرایط سطحی زیرلایه و فاصله میان تارگت و زیر لایه از جمله عوامل مهم و تاثیر گذار لایه نشانی می باشد.



شماتیک ساده سیستم پراکنش

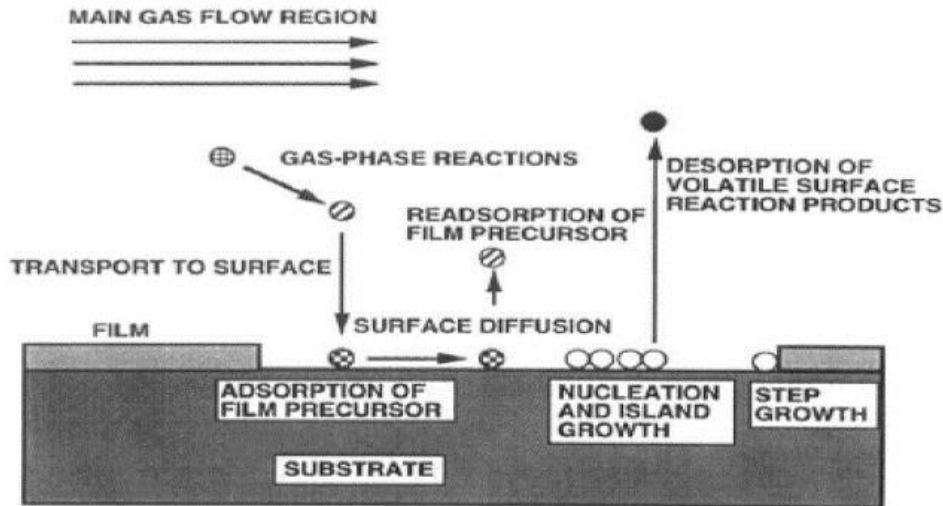
برای تولید لایه های نازک آلیاژی روش پراکنش مناسبتر از روش تبخیر می باشد. زیرا در روش تبخیری به علت اختلاف فشار بخار جزئی عناصر، دستیابی به لایه نازک با درصد آلیاژی مشخص بسیار مشکل می باشد. همچنین برای تولید لایه های ترکیبات اکسیدی، نیتریدی و یا سولفیدی می توان به همراه گاز آرگون، مقادیری اکسیژن، نیتروژن و یا گوگرد وارد محفظه نمود.

روش های شیمیایی: (Chemical Method)

رسوبدهی شیمیایی بخار (CVD:Chemical Vapor Deposition)

در این روش، ماده اولیه (Precursor) درون رآکتور قرار می گیرد. سپس، جریان گاز حاوی ماده اولیه، که تجزیه شیمیایی شده است، روی زیر لایه کندانس شده و لایه نازک را تولید می کند و در آخر گازها و مواد زائد از درون محفظه خارج می شوند. این روش برای انواع مواد شامل عناصر، آلیاژها، نیتrideها، اکسیدها، نانوکامپوزیت ها، نیمه رساناها و ترکیبات بین فلزی مناسب میباشد.

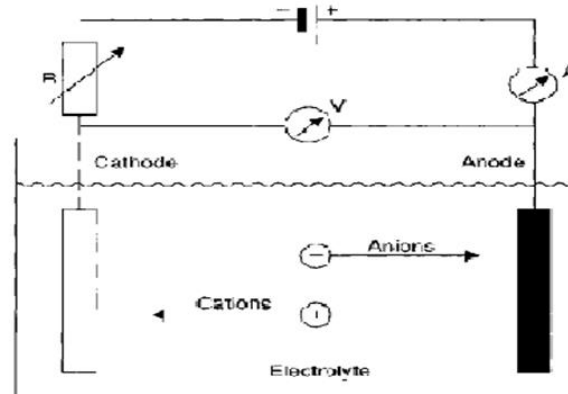
پوشش تولیدی در این روش دانسیته و خلوص بالایی داشته و جهت کاربردهایی نظیر قطعات الکترونیکی، لایه های نازک نیمه رسانا، لایه های نازک برای ابزار برشی و صنایع هوافضا استفاده می شود.



مراحل انتقال گاز و فرایندهای واکنش در تشکیل لایه به روش CVD

آبکاری الکتریکی (Electroplating)

آبکاری الکتریکی روش الکتروشیمیایی است که از آن برای ساخت لایه های نازک فلزی بر روی زیرلایه رسانای الکتریکی استفاده می شود. از محاسن این روش، قابلیت لایه نشانی فلزات، آلیاژها، مواد کامپوزیتی و انجام فرایند لایه نشانی در دمای اتاق می باشد. تجهیزات این روش شامل منبع انرژی، کاتد (فلز زیرلایه)، آند (مصرفی یا غیر مصرفی) و حمام الکترولیت، حاوی یون های لایه نازک مورد نظر، می باشد. در اثر اختلاف پتانسیل بین کاتد و آند، یون های مثبت فلز که در محلول الکترولیت می باشند، به سمت کاتد رفته و با گرفتن یک یا چند الکترون به اتم فلزی تبدیل می شوند و به صورت یک لایه روی کاتد (زیرلایه) می نشینند. از طرف دیگر یون های منفی به آند رفته و با از دست دادن الکترون های خود به آند به یک نمک محلول تبدیل می شود و به محلول باز می گردد. الکترون های جامانده در آند از طریق منبع تغذیه به کاتد می روند و به این ترتیب، جریان الکتریکی در مدار برقرار می شود. نتیجه به دام افتادن این الکترون ها، لایه نشانی یک فلز روی زیرلایه است.

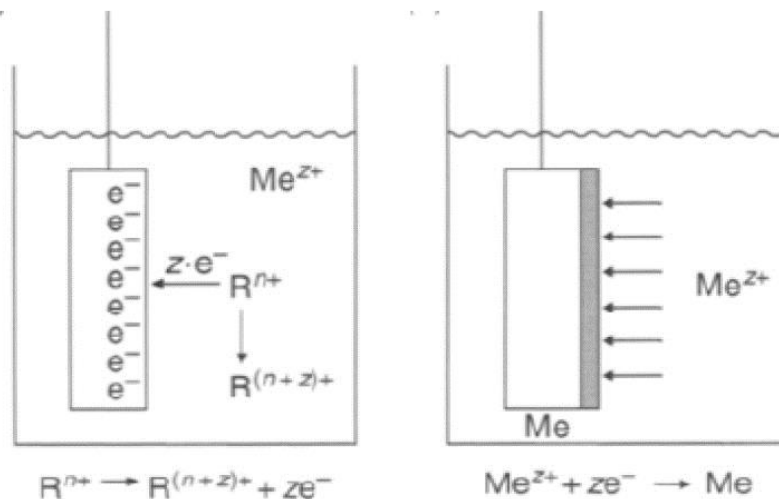


آبکاری الکتریکی با جریان مستقیم

فاکتورهای مهم در این روش، pH و ترکیب شیمیایی حمام، چگالی جریان، دما و سرعت همزدن حمام می باشد. اگر پارامترهای آبکاری بدون تغییر باقی بمانند، سرعت لایه نشانی با افزایش چگالی جریان اعمالی، افزایش خواهد یافت. در نتیجه واکنش های جانبی نیز می توانند اتفاق بیفتند که این واکنش ها کارایی آبکاری الکتریکی را کاهش می دهند.

آبکاری الکترولس (Electroless Plating)

اساس این روش، مانند روش آبکاری الکتریکی است با این تفاوت که در روش الکترولس، احیای یون فلزی روی زیر لایه توسط یک احیا کننده و به صورت شیمیایی انجام می شود. در این روش آند و کاتد نداریم و الکترولیت، حاوی یک احیا کننده قوی، و یونی است که باید احیا شود. این روش محدود به مس و نیکل است ولی بسیاری از محدودیتهای روش آبکاری الکتریکی را ندارد.



لایه نشانی به روش الکترولیز

فناوری الکترولیز مزیت هایی نسبت به لایه نشانی الکتریکی دارد که به شرح زیر می باشد:

- به هیچ اتصال الکتریکی احتیاج ندارد.
- امکان لایه نشانی بر روی سطوح نارسانا، به خوبی سطوح رسانا وجود دارد.
- در این فناوری به دلیل اینکه خطوط میدان وجود ندارد، رسوب ایجاد شده یکنواخت تر است.
- برای پوشش های سه بعدی مناسب است.

برای استفاده از آبکاری الکترولس روی سطوح سرامیکی، دو انتخاب زیر کردن سطح یا اصلاح شیمیایی آن در دسترس

میباشد.

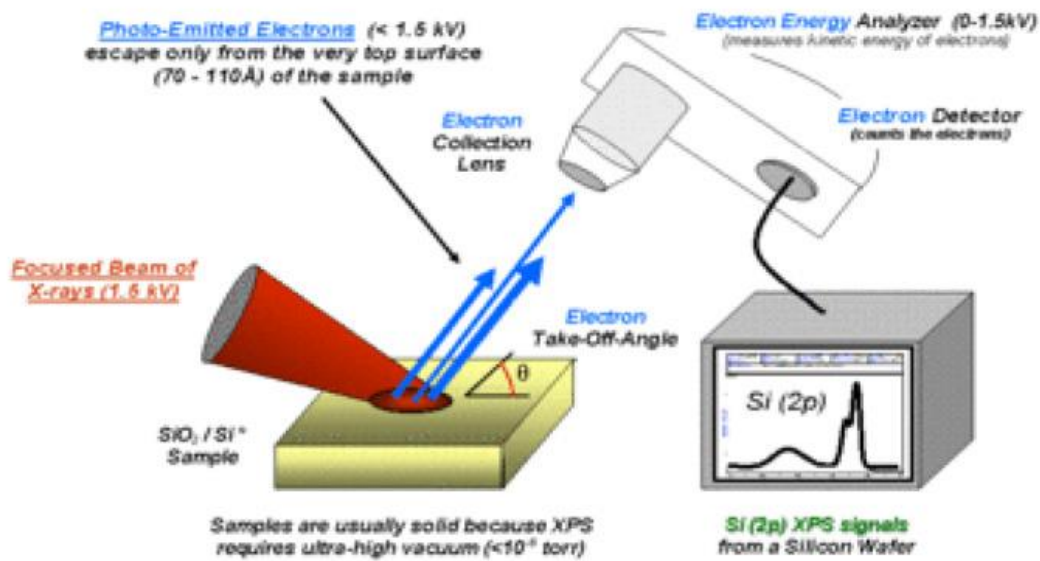
آنالیز لایه های نازک

روش های آنالیز لایه های نازک همان روش های آنالیز سطح می باشد. شناسایی لایه های نازک بایستی هم از لحاظ نوع ماده، هم خصوصیات فیزیکی و هم از حیث ساختار و مورفولوژی صورت گیرد. از آنجا که مهمترین خصوصیت در لایه های نازک ضخامت آن می باشد، لذا عمده ترین روش های آنالیز در لایه های نازک شامل XPS = X-ray Photoelectron Spectroscopy) و (SIMS = Secondary Ion Mass Spectroscopy) می باشد.

طیف شناسی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)

این روش جزء روش های طیف شناسی الکترون است که در آن پرتو ایکس با انرژی بالا به نمونه برخورد کرده و از لایه های به فاصله چند اتم از سطح نمونه، الکترون خارج می گردد. به همین دلیل است که این روش برای آنالیز لایه های سطحی

روش مناسبی می باشد. از آنجا که انرژی اتصال الکترون در لایه های اتمی (Binding Energy) برای هر عنصر، میزان مشخصی می باشد، لذا شناسایی عناصر از این طریق صورت می گیرد. در این روش علاوه بر آنالیز کمی و کیفی عناصر، شناسایی ترکیب شیمیایی مواد نیز صورت می گیرد.



نمونه کار اسپکتروسکوپ فوتوالکترون اشعه ایکس

طیف شناسی الکترون اوژه (AES)

طیف شناسی اوژر یکی از روش های معمول مطالعه آنالیز سطوح است که برای بررسی شیمیایی و ترکیبی سطح از آن استفاده می شود. اساس این روش، بر پایه الکترون هایی است که از یک اتم برانگیخته خارج می شوند. در این روش پرتو الکترونی به سطحی ترین لایه اتمی نمونه برخورد می کند و با برخورد الاستیک خود باعث کندن الکترون های اوژه از سطح ماده می شود.



اسپکتروسکوپ الکترون اوژه

طیف شناسی جرمی یون ثانویه (SIMS)

روش SIMS یکی از روش های آنالیز ترکیبات سطوح ولایه های نازک می باشد که در این روش، با استفاده از برخورد پرتو یونی (Ion Beam) و کندن شدن یون های ثانویه، نسبت جرم به بار یون ثانویه اندازه گیری می شود و از این طریق، می توان

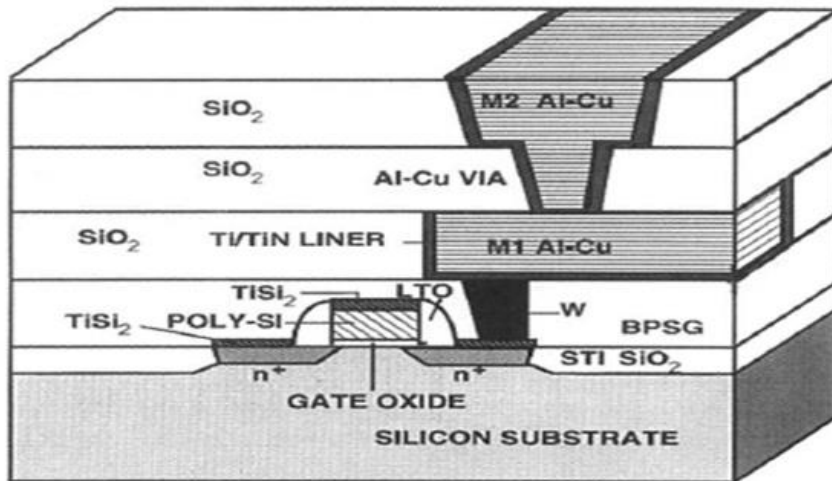
نوع عنصر و ترکیب ملکولی سطوح تا عمق ۱-۲ نانومتر را تعیین نمود. روش SIMS یکی از دقیق ترین روش های تشخیص عنصری سطوح مواد است.

کاربرد لایه های نازک

استفاده از لایه های نازک در ساخت وسایل پیچیده و مدرن امروزی بسیار متداول شده است، به طوری هر روز شاید بتوان با کاربردهای جدیدی از لایه های نازک آشنا شد. از مهمترین کاربردهای لایه های نازک، وسایل الکتریکی نیمه رسانا، ابزارهای حافظه و پوشش های نوری می باشد.

Transistor

ترانزیستور لایه نازک (TFT)، یکی از انواع خاص ترانزیستورهای اثرمیدان است که از پوشش یک لایه نازک فعال نیمه هادی به علاوه لایه دی الکتریک و فلزی که همگی بر روی یک زیرلایه قرار گرفته اند، بدست می آید. از کاربرد های آن می توان به ساخت ابزار نمایشی کریستال مایع اشاره نمود. یکی از انواع این ساختارها، شامل یک لایه اکسیدی بین دو لایه فلزی و نیمه هادی (MOS: Metal-Oxide-Semiconductor Transistor) می باشد و در ماکروالکترونیک کاربرد وسیعی دارد.



مقطع عرضی ساختار ترانزیستور MOS از منبع

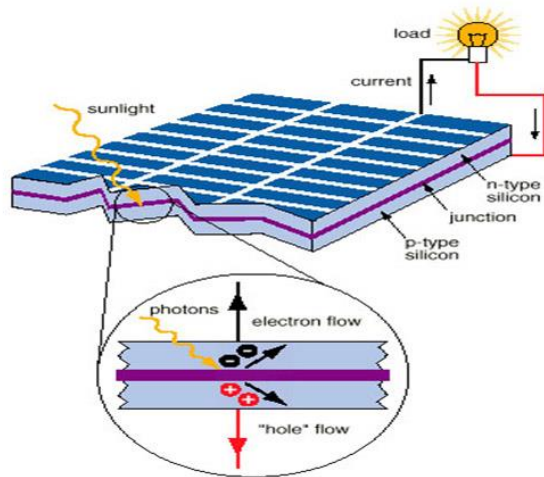
به عنوان مثال، ترانزیستور لایه نازک سیلیکون آمورف هیدوژنه شده به علت دمای پایین و وسعت امکانات پوشش دهی آن، کاربردهای وسیعی را در سوئیچینگ (Switching) ابزارهای نمایشی کریستال مایع دارد. عملکرد ترانزیستورها وابسته به کیفیت فصل مشترک بین لایه نازک و لایه دی الکتریک است.

GMR

از دیگر کاربردهای مهم لایه های نازک در (GMR=Giant Magneto Resistance) می باشد که ساده ترین نوع آن، متشکل از یک لایه فرومغناطیس نانومتری (مثل نیکل) می باشد که روی ساختار فلزی غیر مغناطیسی (مثل مس) قرار گرفته است که با قرار گرفتن در میدان مغناطیسی، رسانایی بسیار بالایی در ماده پدید می آورد. به علت امکان افزایش شدید دانسیته ضبط مغناطیسی در ابزارهای حافظه توسط ساختارهای GMR، در سالهای اخیر ساخت هدهای مغناطیسی (Reading Heads) بر همین اساس متداول شده است.

Solar Cell

سلول های خورشیدی، سلول هایی هستند که نور خورشید را غیرمستقیم به الکتریسته تبدیل می کند.



نحوه کار سلول خورشیدی (سمت راست) - نمونه سلول خورشیدی (سمت چپ)

جهت استفاده از انرژی خورشیدی، از صفحه های جمع کننده آلومینیوم-مس یا استیل گالوانیزه استفاده می شود. اما برای کمتر کردن افت گرمایی به صورت هدایت و همرفت، آنها را توسط لایه های نازک، ایزوله و ضد بازتاب می کنند. برای مثال از لایه های CuLaSe_2 یا از سیستم های لایه نشانی NiAl_2O_3 استفاده می شود. همچنین در سلول های فوتوولتایی که در تبدیل مستقیم لیزری انرژی خورشیدی به الکتریسیته استفاده می شود، معمولاً از Si که روی آن لایه نازکی از P با استفاده از خاصیت پخش قرار گرفته است، ساخته شده و به این ترتیب با جذب نور در پیوند گاه، جریان الکتریکی تولید می شود.

روش فیزیکی ساخت لایه های نازک شامل دو روش تبخیر و پراکنش می باشد که در روش اول با مبنای حرارتی و در روش دوم با مبنای مکانیکی باعث تبخیر ماده می شود. در گروه روش های شیمیایی، روش CVD به علت دانسیته و خلوص بالای لایه های نازک تولیدی، در صنایع الکترونیک و هوافضا کاربرد وسیعی دارد و روش آبرکاری الکتریکی به علت در دسترس بودن و هزینه پایین، قابلیت کاربردی بالا و لایه نشانی در دمای پایین بسیار مورد استفاده قرار می گیرد.

از جمله روش های آنالیز لایه های نازک، روش XPS می باشد که علاوه بر آنالیز کمی و کیفی عناصر، قابلیت تشخیص ترکیب شیمیایی لایه را نیز دارد و روش SIMS یکی دقیق ترین روش های تشخیص عناصر در لایه نازک می باشد. از مهمترین کاربردهای لایه نازک می توان به ساخت ترانزیستورهای نیمه هادی MOS اشاره کرد که در ساخت ابزار نمایشی کریستال مایع استفاده می شوند. همچنین لایه های نازک GMR که در ساخت هدهای مغناطیسی کامپیوتر استفاده می شوند، و سلول های خورشیدی برای ایزوله و ضد بازتاب گردن آنها، جهت کاهش افت گرمایی از جمله کاربردهای مهم لایه های نازک می باشند.

❖ فصل سوم: روش های سنتز نانو ساختارها

۱-۳ لیتوگرافی

۱-۱-۳ مقدمه ای بر روش نانو لیتوگرافی

با پیشرفت روزافزون تکنولوژی، نیاز به ساخت و توسعه ابزارهای الکترونیک با ابعاد کوچکتر، سرعت بیشتر، مشخصات مطلوب تر و کارایی بهتر افزایش یافته است. در این راستا تحقیقات فراوانی جهت پیشرفت روش های ساخت بر پایه نانو تکنولوژی صورت گرفته است. روش لیتوگرافی یکی از روش های متداول برای ساخت مدارهای الکترونیک می باشد که با گسترش و ظهور ابزارهایی نظیر میکروسکوپ های الکترونی و میکروسکوپ های پروب روبشی توسعه یافته و امروزه ساختارهایی به اندازه ۱۰ نانومتر با دقت و کیفیت بالا، با استفاده از این روش ساخته می شوند. محققان در تلاش هستند تا بتوانند تکنیک های نوظهور لیتوگرافی را به روش های صنعتی تبدیل کرده و هزینه تولید قطعات با استفاده از این روش را کاهش دهند. در این مقاله به مباحث پایه و معرفی کلی انواع روش های تولید تحت عنوان لیتوگرافی پرداخته خواهد شد. همچنین روش لیتوگرافی نوری به عنوان یک روش قدیمی مورد بحث قرار خواهد گرفت و معایب و مزایای آن بررسی خواهد شد.

مقدمه:

امروزه با رشد اکثر صنایع از جمله صنعت میکروالکترونیک (Microelectronic)، ابعاد اجزا در این سیستم ها و به خصوص در مدارهای میکروالکترونیک به طور مداوم در حال کوچک شدن است. این پدیده می تواند مزایایی از جمله کاهش مصرف مواد اولیه و انرژی، کاهش قیمت تمام شده قطعات و مینیاتوریزه کردن قطعات را شامل شود. همچنین گرایش به کاهش ابعاد، منافع دیگری از جمله افزایش سرعت و راندمان قطعات الکترونیکی را نیز به دنبال دارد.

از زمان ساخت مدار مجتمع، تعداد ترانزیستورهای موجود در واحد سطح تراشه های نیمه هادی هر ۱۸ ماه دو برابر میشود. این پیشگویی توسط مور (Moor) در دهه ۸۰ میلادی بیان گردید که طی دو دهه اخیر رخ داده است. از این رو صنعت، نیازمند استفاده از روش هایی جهت ساخت قطعات در ابعاد نانو می باشد [۱]. امروزه تلاش های گسترده ای برای پیشرفت روش های ساخت نانو ساختارها (Nanofabrication) صورت می گیرد. یکی از استراتژی های بالا به پایین در ساخت ابزار نانو، که از تکنیک لیتوگرافی (Lithography) متداول ایجاد شده است به عنوان نانو لیتوگرافی شناخته می شود.

معرفی لیتوگرافی :

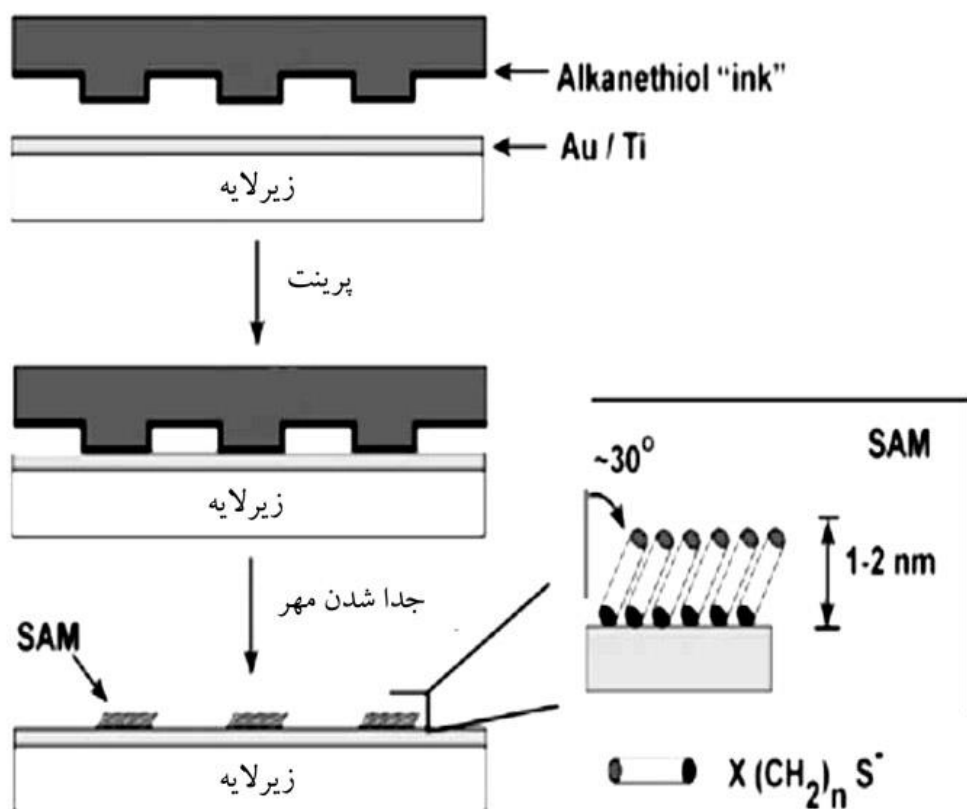
لیتوگرافی یک واژه یونانی است که از دو قسمت لیتوس (Lithos) به معنای سنگ و گرافی (Graphia) به معنای نوشتن و حکاکی کردن، تشکیل شده است. با ترجمه کلمه به کلمه این واژه به صورت حکاکی بر روی سنگ معنی می شود. این روش شامل تشکیل یک طرح لیتوگرافی از یک الگو روی یک ماده الکترونیک و انتقال آن طرح به ماده ای دیگر جهت تولید یک ابزار الکترونیکی یا نوری می باشد.

تقسیم بندی روش های لیتوگرافی :

تکنیک های لیتوگرافی را می توان به شیوه های گوناگون دسته بندی کرد. البته در طول زمان با پیشرفت ابزارها و ظهور تکنولوژی های جدید، این تکنیک به صورت روش های بسیار پیچیده و دقیق به تحت عنوان نانو لیتوگرافی، برای معماری در ابعاد مولکولی و نانو توسعه داده شده اند؛ به طوری که در دهه های اخیر از این روش به طور وسیع برای ساخت مدارهای مجتمع، ابزارهای ذخیره اطلاعات، سنسورهای مینیاتوریزه شده، سیستم های میکروالکترومکانیک (MEMS) و نانوالکترومکانیک (NEMS) تراشه های زیستی استفاده می شود.

تکنیک های لیتوگرافی بر اساس ابزار مورد نیاز، روش انتقال تصویر و استراتژی الگوگذاری به دو روش تقسیم می شوند، که شامل نوشتن (حکاکی) مستقیم و یا انتقال طرح با استفاده از ماسک نوری با روش های متداول تابش و برخی روش های توسعه یافته می باشد. روش اول تحت عنوان حکاکی ردیفی (Serial Writing) و روش دوم به عنوان روش های تکرار موازی (Parallel Replication) شناخته می شوند.

روش های تکرار موازی شامل روش هایی همچون لیتوگرافی نوری، چاپ تماسی و لیتوگرافی مهر نانو می باشد که برای تولید با بازده بالا و در سطح وسیع کاربرد دارند، با این حال در این روش نمی توان طرح ها را به صورت دلخواه اعمال کرد. به عنوان مثال، روش چاپ میکروتماسی یک روش شناخته شده برای انتقال مولکول ها از ماده مورد نظر برای ایجاد طرح به زیرلایه، در اثر تماس فیزیکی می باشد. مثالی از این روش در شکل نشان داده شده است.



تصویر شماتیکی از مولکول های alkanethiol از یک مهر الاستومری به زیرلایه

روش حکاکی ردیفی، مانند لیتوگرافی پروب روبشی، امکان تولید الگوهای دلخواه را با رزولوشن بالا و ثبت دقیق فراهم می کند، ولی بازده و خروجی محدودی دارد. لیتوگرافی پروب روبشی (SPL= Scanning Probe Lithography) به تکنیک های بر پایه (SPM=Scanning Probe Microscopy) اطلاق می شود که طرح را بر روی زیرلایه با استفاده از روش های مختلف مانند خراش، نوشتن و تابش ایجاد می کنند. ساختار حاصل از این دستکاری (Manipulation) دارای ابعادی بین ۱۰۰-۱۰ نانومتر می باشد. سه نوع اصلی پروب برای تکنیک SPL وجود دارد که شامل:

(AFM=Atomic Force Microscopy)، (STM=Scanning Tunneling Microscopy) و

(SNOM=Scanning Nearfield Optical Microscopy) می باشند.

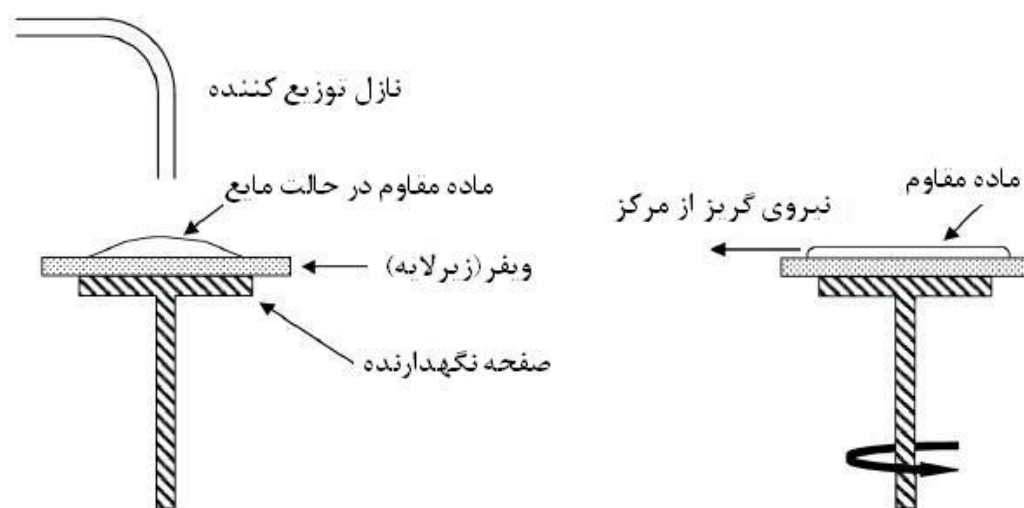
با بهبود رزولوشن حاصل از تکنیک لیتوگرافی به حدود چند نانومتر، از این روش برای مشخصه یابی سطوح نیز استفاده می شود. این فرآیند برای ایجاد الگو روی سطوح نیازمند ابزار و فناوری پیشرفته مانند یک نانو قلم به همراه جوهر مولکولی می باشد.

نکته قابل توجه دیگر این است که انتقالات انجام شده با روش های لیتوگرافی سبب افزایش دما تا بالای ۱۰۰ درجه سانتیگراد می شود. این در حالی است که مواد زیستی در این دما غیرفعال می شوند. تکنیک های SPL نیاز به چنین دمایی ندارند و از این رو برای دستکاری مواد زیستی و نرم مناسب می باشند.

لیتوگرافی نوری:

قدیمی ترین روش برای ایجاد طرح، لیتوگرافی نوری است؛ به طوری که صنعت نیمه هادی ها، به لیتوگرافی اشعه ماوراء بنفش وابسته است. در این فرآیند، الگو در یک لایه تصویری که ماده مقاوم (Resist) نامیده می شود، تشکیل میگردد. این لایه مقاوم حساس به نور بر روی زیرلایه ای از جنس نیمه هادی (به عنوان مثال ویفر سیلیکونی) قرار گرفته و سطح آن را می پوشاند. برای پوشش سطح با ماده مقاوم، مقدار کمی از آن به شکل محلول مایع روی سطح زیرلایه توزیع می شود. سپس زیرلایه تحت سرعت بالایی حول محور خودش چرخانده می شود، که در طی آن ماده اضافی از سیستم خارج شده و محلول نیز تبخیر می شود. در نتیجه لایه نازکی از ماده مقاوم جامد (۰.۱-۲ میکرون) روی سطح زیرلایه شکل می گیرد. برای متراکم نمودن ماده مقاوم و همچنین خروج حلال باقیمانده، زیرلایه پوشش داده شده با ماده مقاوم تحت یک عملیات حرارتی به عنوان پخت، قرار می گیرد. پس از این مرحله، زیرلایه پوشش داده شده با ماده مقاوم برای ایجاد طرح آماده است.

چندرسانه ای ۱ تفاوت این دو روش لیتوگرافی را نشان می دهد.

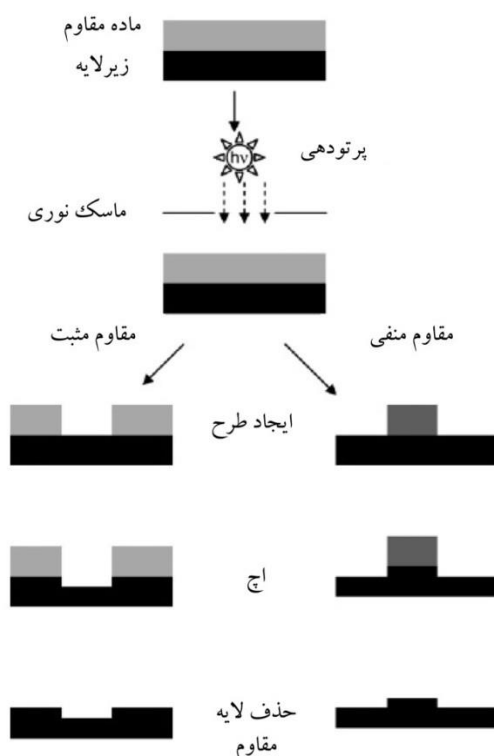


پوشش سطح زیرلایه توسط ماده مقاوم

برای ایجاد طرح، مناطقی از ماده مقاوم به صورت انتخابی تحت تابش اشعه قرار می گیرد. در طی فرآیند تابش، اشعه ماوراءبنفش از میان ماسک نوری (معمولاً از جنس کوارتز) عبور می کند که این ماسک اجازه عبور نور را بر اساس طرح مدار مورد نظر به ماده مقاوم فراهم می کند. واکنش های ایجاد شده در ماده مقاوم در اثر تابش، اتصالات مولکولی را در آن تغییر می دهد. پس از آن، زیرلایه پوشش داده شده با ماده مقاوم و در معرض تابش قرار گرفته، در یک حلال مناسب شستشو داده شده و طرح مورد نظر در اثر فرآیند اچ ایجاد می گردد. با تکرار این فرآیند امکان تشکیل طرح های پیچیده روی سطح فراهم می شود.

در این روش ماده مقاوم، لایه ای از تصویر را تشکیل می دهد که روی سطح زیرلایه قرار می گیرد. در طی فرآیند لیتوگرافی یک تغییر شیمیایی در خلال تابش موضعی در ماده حساس به تابش ایجاد می شود. مقاوم های تجاری موادی پلیمری هستند که به راحتی روی زیرلایه قرار می گیرند. همچنین این مواد انعطاف پذیر بوده و حساسیت بالایی دارند. در اثر تابش، وزن مولکولی پلیمر و در نتیجه قابلیت انحلال آن در حلال تغییر می کند. تغییر حلالیت به علت برش زنجیر (مقاوم مثبت) و یا اتصال عرضی (مقاوم منفی) در پلیمر می باشد. در مورد مقاوم مثبت، با برش ایجاد شده در اثر تابش، انحلال افزایش می یابد و در مورد

مقاوم منفی، قابلیت انحلال در اثر تابش کم می شود. به طور مثال (PMMA(polymethylmethacrylate) یکی از انواع مقاوم های مثبت می باشد. به هر حال مقاوم های منفی رزولوشن و کانتراست کمتری نسبت به مقاوم های مثبت دارند. مواد مقاوم غیر آلی نیز مانند نمک های هالید فلزی، اکسیدهای فلزی و اکسیدهای نیمه هادی وجود دارند.



تصویر شماتیکی از لیتوگرافی نوری

محدودیت لیتوگرافی نوری:

محدودیت ذاتی تکنیک لیتوگرافی در تولید ابعاد مورد نظر، از محدودیت رزولوشن تکنیک های نوری نشأت می گیرد. رزولوشن در یک سیستم متناسب با طول موج اشعه استفاده شده است. به عبارت بهتر طول موج منبع نوری، کوچکترین اندازه قابل دستیابی را برای ابزار تعیین می کند. بر اساس منبع تابش، حداقل اندازه طرح قابل دستیابی (MFS= Minimum Feature Size) از رابطه زیر بدست می آید:

$$MFS \text{ (resolution)} = (\lambda/NA) K$$

در این رابطه K یک عدد ثابت است که به کانتراست و سایر ویژگی های ماده مقاوم و حساس به نور مورد استفاده وابسته است. λ طول موج تابش و NA سنجش ظرفیت گردآوری نور (Numerical Aperture) است که به صورت سینوس زاویه گردآوری لنز تعریف می شود و مقیاسی از اندازه لنزهای سیستم می باشد.

توسعه روش های لیتوگرافی:

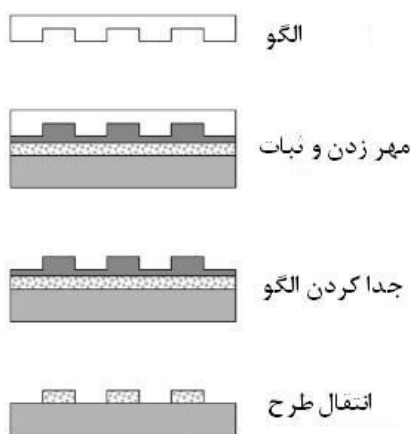
جهت دستیابی به رزولوشن بالاتر و ابعاد کوچکتر در مقیاس نانو، نیاز است که طول موج نور مورد استفاده کاهش یابد. جهت غلبه بر این مشکل، روش های دیگر لیتوگرافی مانند روش های مبتنی بر استفاده از باریکه ذرات، توسعه پیدا کردند. در این روش ها یون ها، الکترون ها یا اتم های خنثی برای جدا کردن بخشی از سطح استفاده می شوند. بنابراین تولید ساختارهایی با ابعاد کوچکتر با استفاده از لیتوگرافی حد نهایی اشعه ماوراء بنفش (EUV= Extreme UltraViolet Lithography)، لیتوگرافی اشعه X، لیتوگرافی باریکه الکترونی (EBL= Electron Beam Lithography)، لیتوگرافی باریکه یونی

متمرکز شده (FIB= Focused Ion Beam Lithography)، لیتوگرافی میکروسکوپ پروب روبشی و روشهای برپایه مهر (استامپ) امکانپذیر میگردد.

لیتوگرافی حد نهایی اشعه ماوراء بنفش و اشعه X، مانند لیتوگرافی نوری از امواج الکترومغناطیس ماوراء بنفش و X با انرژی بالا استفاده می کنند و روند کار مشابه لیتوگرافی نوری است، ولی بدلیل انرژی بالای این دو طیف، نیاز به چیدمانی از مواد مقاوم با قابلیت خاص و اپتیک ویژه می باشد.

لیتوگرافی باریکه الکترونی، از ستونی از الکترون ها با انرژی قابل کنترل و تغییر، با کمک میکروسکوپ الکترونی، برای لیتوگرافی استفاده می کند، که به طور کامل در بخش های بعدی درباره آن بحث خواهیم کرد. لیتوگرافی باریکه یونی متمرکز شده، از باریکه یونی متمرکز شده گوسین برای حکاکی استفاده می کند. مهمترین مزیت این روش تطبیق پذیری بالای آن است، به نحوی که طرح های لیتوگرافی می توانند با فرآیندهایی شامل تابش یونی به یک ماده مقاوم، آسیاکاری یونی، اچ القا شده یونی یا کاشت یونی در مناطق مورد نظر ایجاد شوند. ابعاد این طرح ها می تواند به زیر ۱۰۰ نانومتر نیز برسد. چندرسانه ای ۳ تفاوت لیتوگرافی اشعه ماوراء بنفش را با لیتوگرافی باریکه یونی متمرکز شده نشان میدهد. چندرسانه ای ۴ نیز تکنیک کاشت یونی را نشان می دهد.

لیتوگرافی بر اساس مهر یک روش غیرتابشی است، که اصولاً یک روش قالبگیری میکرونی می باشد. ابتدا باید الگویی از طرح ایجاد شود. در مورد لیتوگرافی مهر نانو این الگو از جنس نیکل یا سیلیکون می باشد. برای ایجاد طرح بر روی زیرلایه، مقدار کمی از یک مایع بر روی سطح توزیع می شود و الگو بر روی آن، در اثر اعمال فشار مهر شده و سپس طرح بر روی زیرلایه ثابت می شود.



نمایی شماتیک از فرآیند لیتوگرافی بر پایه مهر. (قابل حذف مشابه به چاپ میکرو تماسی)

لیتوگرافی، روشی با قابلیت تولید نانو ساختارها با کیفیت و دقت ابعادی مناسب می باشد. بر اساس ابزار به کار رفته برای ایجاد طرح مورد نظر؛ دقت، رزولوشن طرح و ابعاد قابل دستیابی متفاوت است. برای رسیدن به ابعاد کوچکتر و دقت ابعادی بالاتر، روش هایی همچون لیتوگرافی پروب روبشی و یا لیتوگرافی با اشعه X و باریکه الکترونی توسعه داده شده اند. با این حال، این روش ها نسبت به لیتوگرافی نوری پر هزینه تر بوده و قابلیت تولید انبوه را ندارند، و محققان در تلاش هستند تا بتوانند از این تکنیک ها در تولید انبوه ابزارهای الکترونیک با کیفیت بالا استفاده کنند.

۳-۱-۲ لیتوگرافی باریکه الکترونی

همانطور که در مقاله گذشته اشاره شد، لیتوگرافی نوری به علت استفاده از امواج الکترومغناطیس با طول موج مشخص، رزولوشن محدودی دارد و بنابراین در تولید مواد نانو قابلیت کافی را ندارد. از طرفی با استفاده از باریکه الکترونی با قابلیت تنظیم

انرژی و طول موج حرکت الکترون ها، می توان به رزولوشن های بالا دست یافت. در این مقاله، ابتدا روش لیتوگرافی باریکه الکترونی و انواع آن شرح داده شده و در ادامه، برخی از کاربردها و محدودیت های این روش بیان می گردد.

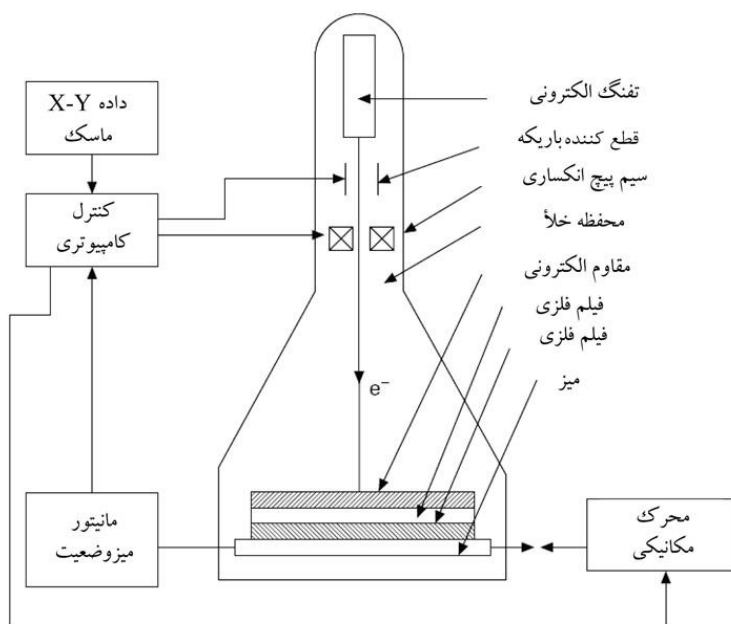
مقدمه:

یکی از تکنولوژی های جدید در حوزه لیتوگرافی، استفاده از میکروسکوپ های الکتربیکی جهت تولید باریکه الکترونی می باشد. شاید بتوان اولین تفکر در زمینه کاربرد میکروسکوپ الکترونی در ساخت ابزار نانو مقیاس را به صحبت های ریچارد فاینمن در سال ۱۹۵۰ ارتباط داد که اظهار کرد "فضای زیادی در پایین وجود دارد". لیتوگرافی باریکه الکترونی (EBL= Electron Beam Lithography) یک روش بسیار دقیق با رزولوشن بسیار بالا برای ایجاد طرح می باشد. در این روش از یک باریکه الکترونی به خوبی متمرکز شده با انرژی ۳۰۰-۲ کیلو الکترون ولت، تولید شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری، برای ایجاد طرح های خطی ظریف بر روی ماده نیمه هادی پوشش داده شده با ماده مقاوم، استفاده می شود.

با وجود جرم بسیار کم الکترون ها و وجود نسبت بالای بار به جرم آنها، امکان متمرکز کردن و هدایت آنها با استفاده از میدان های نسبتاً کم مغناطیسی و الکتربیکی فراهم شده است. هرچه انرژی باریکه افزایش یابد، طول موج آن کاهش پیدا میکند. این موضوع سبب بهبود در میزان رزولوشن نهایی می شود. با این حال رزولوشن یا همان ابعاد ساختار قابل دستیابی با روش باریکه الکترونی، به حدود چند نانومتر محدود می شود، که بیشتر به علت محدودیت ماده مقاوم می باشد. به عنوان مثال اگر امکان متمرکز کردن باریکه الکترونی برای رسیدن به رزولوشنی در حدود ۰.۵ نانومتر میسر شود، ماده مقاوم به تنهایی رزولوشن نهایی را به حدود ۵ نانومتر محدود می کند. یک خصوصیت مهم ماده مقاوم برای ایجاد طرح با رزولوشن بالا، کنتراست می باشد؛ زیرا امکان ایجاد تغییرات کوچک در ضخامت نواحی تحت تابش، با استفاده از مواد مقاوم با کنتراست بالا (مثبت) فراهم می شود.

انواع لیتوگرافی باریکه الکترونی: نانولیتوگرافی باریکه الکترونی اغلب به دو صورت روش تابش غیر مستقیم و انتقال طرح؛ و روش حکاکی مستقیم (DWEB= Direct Writing Electron Beam) به کار می رود.

روش حکاکی مستقیم: حالت حکاکی مستقیم امکان ایجاد طرح را با استفاده از یک فایل داده فراهم می کند و به عنوان روشی برای ساخت ماسک های مورد استفاده در لیتوگرافی به کار می رود. اولین شکل از روش حکاکی مستقیم با باریکه الکترونی، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تحت کنترل کامپیوتر یا پوینده نقطه ای تندر (Flying Spot Scanner) برای انتقال اطلاعات طرح انجام گرفت. شکل تصویر شماتیک از این روش را بر پایه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان میدهد.



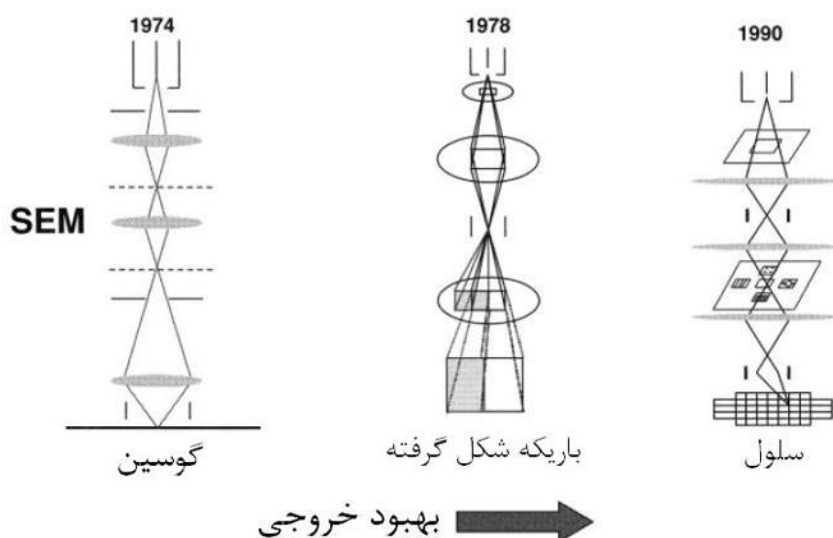
تصویر شماتیکی از سیستم لیتوگرافی باریکه الکترونی بر پایه میکروسکوپ الکترونی روبشی

امروزه با پیشرفت میکروسکوپ های الکترونی، باریکه های الکترونی با شعاع کمتر از ۱۰ نانومتر تولید می شوند که به ماده مقاوم حساس به الکترون تابیده می شوند. این سیستم ها، به علت شدت پروفایل باریکه، معمولاً تحت عنوان سیستم های باریکه گوسین شناخته می شوند. الکترون های نشر یافته از منبع، متمرکز می شوند و با استفاده از لنزهای مغناطیسی و دریچه ها، بر اساس پروفایل گوسین، به شکل یک نقطه درمی آیند، که مشخصات آن وابسته به جریان و تعداد دریچه ها و لنزها می باشد. همچنین در این سیستم از صفحات الکترواستاتیک و یا سیم-پیچ های مغناطیسی انکساری برای منحرف کردن باریکه استفاده می شود. معمولاً یک منحرف کننده در زمان های مناسب، فاصله ای را به صورت خاموش و روشن کردن باریکه در ستون الکترونی ایجاد می کند، در حالی که سایر منحرف کننده ها برای روبش الکترون در امتداد نمونه استفاده می شوند.

محدوده روبش باریکه الکترونی به علت انحراف و اعوجاج ایجاد شده توسط میدان های انکساری، به فواصل کوچکی محدود می شود. بنابراین برای پوشش دادن کل نمونه، نیاز به ترکیبی از حرکت مکانیکی نمونه و انکسار باریکه الکترونی می باشد. از لنزهای مغناطیسی به عنوان اپتیک های الکترونی، برای متمرکز کردن و شکل دادن باریکه الکترونی جهت لیتوگرافی استفاده می شود. قطر نهایی باریکه تحت تأثیر منبع تولید الکترون، عیوب انکساری لنزها، عیوب هندسی و اثرات بار فضایی ناشی از دفع الکترون ها می باشد.

سیستم های باریکه الکترونی شکل گرفته، در ۱۹۷۰ برای بهبود خروجی DWEB توسعه داده شدند. در این سیستم، جریان از منبع به یک دریچه شکل دهی وارد می شود. سپس از یک منحرف کننده باریکه عبور کرده و بر روی دریچه شکل دهی دوم تصویر می شود و بدون هیچ گونه انحرافی، باریکه شکل گرفته با جریان نسبتاً بالا بر روی ویفر قرار می گیرد. در این روش، طرح های پیچیده تر با قرار دادن ساختارهای بزرگتر در زمان کوتاهتری ایجاد می شوند. با این حال رزولوشن بدست آمده از سیستم باریکه شکل گرفته، کمتر از سیستم گوسین است. بنابراین برای نانولیتوگرافی بیشتر از سیستم گوسین استفاده می شود، ولی برای تولید صنعتی با قیمت کمتر، از سیستم باریکه شکل گرفته استفاده می شود.

توسعه لیتوگرافی باریکه شکل گرفته، منجر به ایجاد سیستم های باریکه تصویری ساختاری یا سلولی گردید. در این مورد، دریچه ها به شکل الگوهای مداری تکرار شونده (سلول) ساخته می شوند. این سیستم برای تولید طرح های پیشرفته با ابعاد بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر و بازده متوسط به کار می رود. در سیستم تک باریکه الکترونی برای حکاکی مستقیم، دقت و توانایی زیادی برای تولید مدار مجتمع و ساختارهایی با اندازه کوچک وجود دارد ولی روشی پر هزینه و زمان بر می باشد. شکل زیر نمایی از این سیستم ها و توسعه آنها را نشان می دهد.



تصویر شماتیکی از باریکه گوسین، باریکه شکل گرفته و تصویر سلولی در حکاکی مستقیم

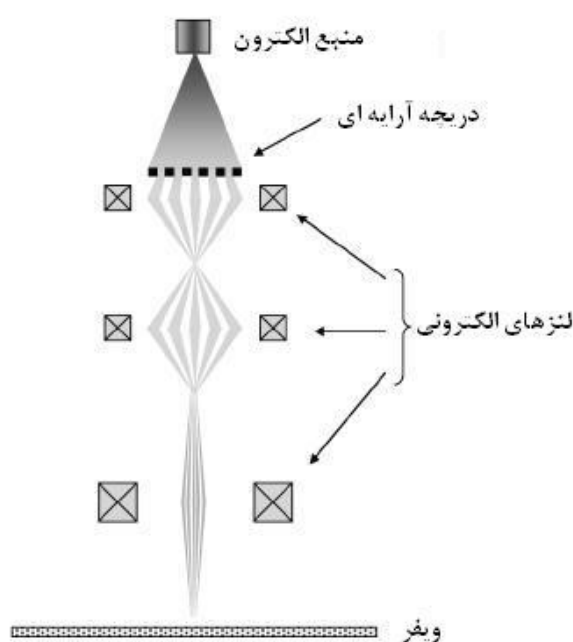
روش غیرمستقیم:

روش دیگر لیتوگرافی باریکه الکترونی، روش غیر مستقیم یا چاپ تصویر (EPL= Electron Projection Lithography) می باشد.

تکنیک های تک باریکه متمرکز شده گوسین و باریکه شکل گرفته، برای تبدیل داده های ساختارهای زیرمیکرونی و نانومتری به ساختارهای دو بعدی، ایده آل هستند. هر دو تکنیک نیاز به زمان مشخصی برای پر کردن سطوح بزرگ با اجزای کوچک دارند. برای رفع مشکل زمان، روش های تابش موازی توسعه داده شدند که از ماسک هایی با طرح های مشخص با ابعاد ساختاری زیرمیکرونی تا نانومتری استفاده می کنند. با این حال تولید باریکه های چند تایی نیاز به استفاده از ابزار دقیقی دارد و ساخت ماسک های مورد نیاز برای تولید چنین باریکه هایی هزینه بر است.

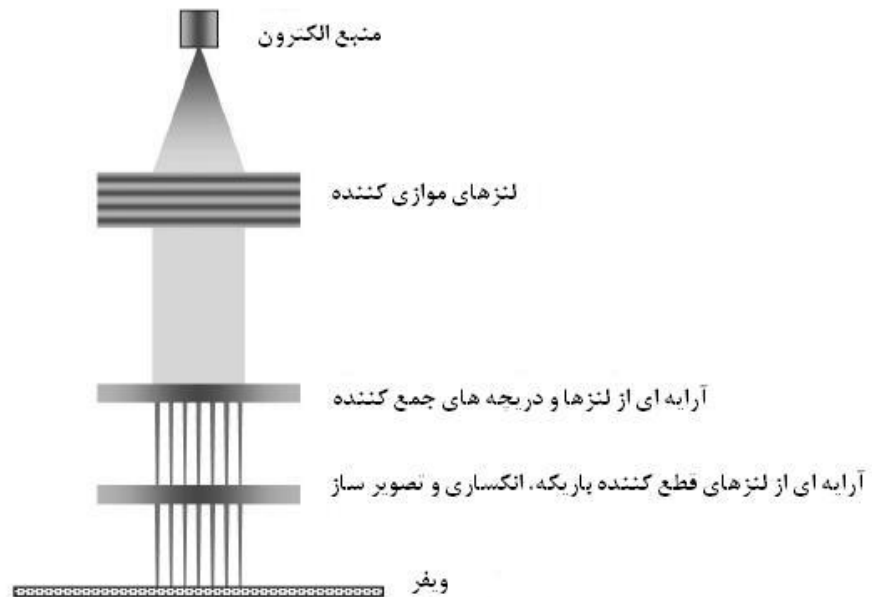
در تکنیک غیر مستقیم، باریکه الکترونی بر روی زیرلایه پوشش داده شده با ماده مقاوم در یک محیط خلأ (10^{-5} torr) متمرکز می شود. در این روش از یک ماسک برای انتقال کامل یا بخش اعظم یک طرح استفاده می شود. این ماسک یک غشای جامد با حفرات مشخص است که طرح مورد نظر را ایجاد می کند (شابلون). باریکه در حالتی که طرح را منتقل می کند از حفرات ماسک عبور می کند. پس از انتقال طرح تعریف شده بر روی ماده مقاوم، این ماده از سیستم خارج شده و مابقی فرآیند مانند لیتوگرافی متداول ادامه می یابد. در این روش، دانسیته جریان کمتری نسبت به باریکه گوسین و باریکه شکل داده شده استفاده می شود. هرچه عمق نفوذ الکترون ها کاهش یابد، کاربر ناگزیر می شود تا از ماسک های غشایی بسیار نازک و یا شابلون هایی به صورت چند تکه، که باریکه می تواند از میان آنها عبور کند، استفاده کند.

روش های متعددی برای تولید باریکه های چندتایی توسط Vistec، IMS و MAPPER پیشنهاد شدند که از تکنیک ماشین کاری میکرونی برای تولید باریکه هایی با اندازه قابل قبول استفاده کردند. در روش های Vistec و IMS از یک تک باریکه الکترونی برای تولید چند باریکه الکترونی ۵۰ کیلو الکترون ولتی استفاده می شود. نمای شماتیکی از این روش در تصویر ۳ نشان داده شده است. یک دریچه آرایه ای برای جدا کردن باریکه های الکترونی استفاده می شود. برای جلوگیری از گرم شدن بیش از اندازه صفحه دریچه، انرژی الکترون های در حال عبور از دریچه کمتر از انرژی الکترون های متمرکز شده بر روی ویفر می باشد.



نمای شماتیکی از تولید باریکه های الکترونی چندتایی از یک تک باریکه الکترونی

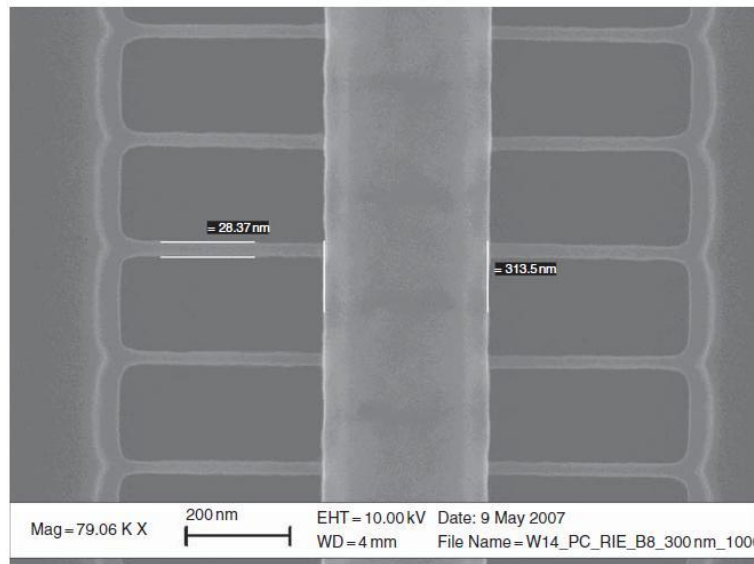
در سیستم MAPPER باریکه چند تایی با استفاده از چیدمانی از دریچه ها، از یک تک باریکه الکترونی تشکیل شده و سپس این باریکه ها موازی می شوند. یک آرایه انکساری برای خاموش و روشن کردن باریکه ها و روبش آنها برای ایجاد طرح استفاده میشود. شکل زیر شماتیکی از این روش را نشان می دهد.



تصویر شماتیکی از سیستم MAPPER

کاربرد:

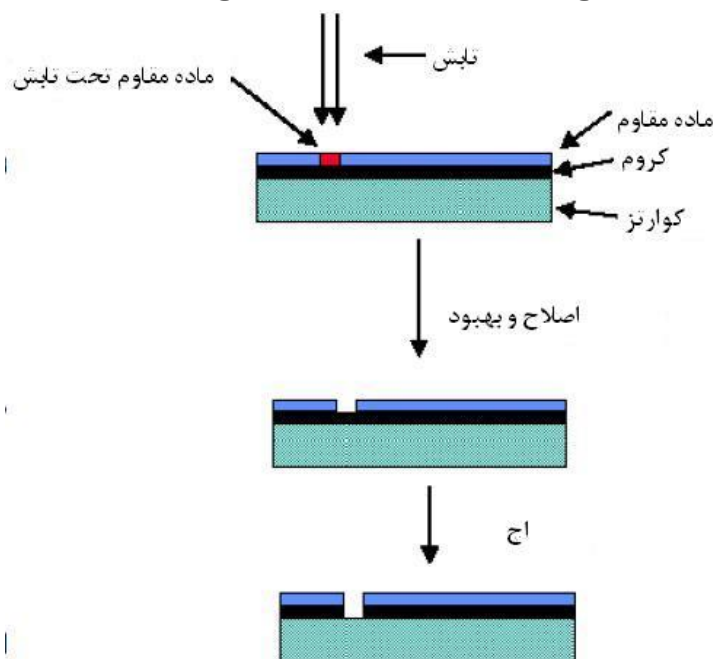
از تکنیک EBL برای ساخت انواع مدار مجتمع با رزولوشن بالا استفاده می شود. همچنین از این روش در ساخت ابزار فوتونیک نظیر موج برهای نوری با پراکندگی نوری کم، اپتیک اشعه X، ابزار الکترونیکی با قابلیت کار در فرکانس های بالا، نانولوله ها، نانوفیبرها و نانوسیم ها استفاده می شود.



گیت کمربندی با عرض ۳۰۰ نانومتر در تماس با نانوسیم های ۲۸ نانومتری (IBM)

یکی از کاربردهای اصلی این تکنیک ساخت ماسک های نوری می باشد. این ماسک ها معمولاً با استفاده از باریکه شکل گرفته و بر روی یک زیرلایه کوارتزی ساخته می شوند که شفافیت خوبی در ناحیه فرابنفش از خود نشان می دهد. این همان ناحیه مورد استفاده برای لیتوگرافی نوری می باشد. ماسک ها با قرارگیری یک لایه کروم بر روی صفحه شیشه کوارتزی ساخته میشوند.

لایه حساس به باریکه الکترونی پوشش داده شده در معرض تابش باریکه قرار گرفته و طرح مورد نظر روی آن ایجاد می شود. در نهایت لایه کروم به صورت انتخابی، در نواحی طرح گذاری شده برای تولید ماسک، اچ می شود.



ساخت ماسک های لیتوگرافی

از این تکنیک همچنین برای تولید ماسک های مورد نیاز برای لیتوگرافی اشعه X و روش های لیتوگرافی غیر متداول مانند چاپ تماس میکرونی و مهر نانو نیز استفاده می شود.
محدودیت:

پدیده پراکندگی الکترون ها، هنگام ورود آنها به ماده مقاوم و زیرلایه در زوایای کوچک (غیر الاستیک یا پراکنش رو به جلو) و زوایای بزرگ (الاستیک یا پراکنش بازگشتی) و در نزدیکی محل برخورد باریکه به ماده اتفاق می افتد. مهمترین محدودیت لیتوگرافی باریکه الکترونی ناشی از اثر مجاورت ایجاد شده به علت حجم بالای الکترون های پراکنده شده با انرژی بالا در ماده مقاوم می باشد. این موضوع سبب می شود طرح محو به نظر رسیده و پروفایل تحت تابش، اندازه بزرگتری از پروب الکترون برخوردی پیدا کند. این بدان دلیل است که باریکه پراکنده شده با زوایای الاستیک کوچک، در ماده مقاوم پهن می شود. همچنین، ماده مقاوم در معرض تابش الکترون های پراکنده بازگشتی به صورت الاستیک از زیرلایه نیز می باشد. به علاوه الکترون های ایجاد شده بواسطه فرآیندهای غیرالاستیک نیز نقش مهمی را بازی می کنند. الکترون های ناشی از پراکندگی رو به جلو و الکترون های زیرلایه روی ابعاد ساختار و رزولوشن اثر می گذارند. پراکندگی رو به جلو در ماده مقاوم می تواند با به کارگیری لایه نازکی از ماده مقاوم و افزایش ولتاژ الکترون ها به حائل برسد. در کاربرد عملی، ایجاد طرح روی بالک زیرلایه مطلوبتر از ماده مقاوم نازک می باشد. مینیمم کردن مشکلات ناشی از تابش الکترون های پراکنده شده از زیرلایه به ماده مقاوم، به آسانی صورت نمی پذیرد، که در مورد زیرلایه هایی با وزن اتمی بیشتر این مشکل پیچیده تر می شود.

دو راه کلی جهت حل این مشکل وجود دارد. راه اول استفاده از باریکه های الکترونی با انرژی بالا (بیشتر از ۵۰ کیلو الکترون ولت) می باشد تا بتواند به عمق زیرلایه نفوذ کند. این در حالی است که در روش دوم باریکه های الکترونی با انرژی بسیار کم استفاده می شود. که امکان پراکندگی در مسافت طولانی فراهم نمی شود. نکات کلیدی در زمینه استفاده از باریکه الکترونی با ولتاژ بالا عبارتست از الکترون های پراکنده شده، آسیب وارد شده به زیرلایه نیمه هادی در اثر برخورد الکترون های

تابشی، پیچیدگی و قیمت بالای ستون های ولتاژ بالا. در زمینه استفاده از باریکه الکترونی با ولتاژ کم، نکات اصلی عبارتند از اپتیک الکترونی (ساختار لنزهای مغناطیسی و ..)، حساسیت ستون نوری الکترون به نویز و نیاز به لایه های نازک از ماده مقاوم. با استفاده از روش لیتوگرافی باریکه الکترونی قابلیت تولید طرح ها و ساختارهایی در ابعاد نانو با رزولوشن بالا فراهم می شود. انتخاب نوع ماده مقاوم در کنار است و کیفیت طرح های تولیدی اهمیت بسزایی دارد. روش حکاکی مستقیم از این تکنیک، کاربردهای زیادی دارد و برای تولید ماسک برای انواع روش های لیتوگرافی استفاده می شود. نکته مهم در این روش، استفاده از تک باریکه الکترونی می باشد که در کنار ایجاد رزولوشن بالا، به خصوص در مورد طرح های بزرگ و تولید انبوه ساختارها هزینه بر و زمان بر می باشد. از این رو روش ایجاد طرح با استفاده از باریکه های الکترونی چندتایی گسترش پیدا کرد. این روش رزولوشن پایینتری نسبت به روش مستقیم دارد ولی تولید ماسک های مورد نیاز در این روش هزینه بر می باشد. محدودیت اصلی تکنیک لیتوگرافی با باریکه الکترونی ایجاد ناحیه ای اطراف محل برخورد باریکه با ماده مقاوم می باشد که از برهمکنش های مختلف الکترون های برخوردی با مقاوم و زیرلایه نشأت می گیرد و طرح تولیدی را مبهم می سازد. برای کاهش این ناحیه و بهبود طرح های تولیدی، استفاده از باریکه هایی با انرژی بالا و یا با ولتاژهای کم پیشنهاد شده است که هر کدام از این روش ها نیز محدودیت هایی را برای سیستم ایجاد می کنند.

۳-۱-۳ لیتوگرافی میکروسکوپ پروب روبشی (Scanning Probe Lithography)

با ظهور و پیشرفت نانوفناوری، امکان دستیابی به روشی برای دستکاری ساختارهای اتمی و جابجایی اتم ها به مناطق دلخواه، همواره مورد توجه بسیاری از محققان بوده است. با گسترش میکروسکوپ های پروب روبشی با دقت و وضوح تصویر فضایی بسیار بالا، برای آنالیز و تصویربرداری سطحی در ابعاد ۱ نانومتر و کمتر، ایده دستکاری و جابجایی اتم ها با استفاده از این امکانات نیز مطرح و بررسی گردید. امروزه در زمینه نانولیتوگرافی از میکروسکوپ های پروب روبشی نظیر (AFM=Atomic Force Microscopy) و (STM=Scanning Tunneling Microscopy) برای ایجاد خراش و کندن اتم های سطحی در مناطق خاص، حکاکی و یا جابجایی برخی اتم-های موضعی با اتم های مورد نظر، همزمان با تصویربرداری از سطح، استفاده می شود، که تحت عنوان لیتوگرافی پروب روبشی (SPL= Scanning Probe Lithography) شناخته می شوند. در این مقاله به معرفی روش نانولیتوگرافی با استفاده از میکروسکوپ های پروبی روبشی پرداخته خواهد شد و مزایا و کاربردهای آن ارائه خواهد شد.

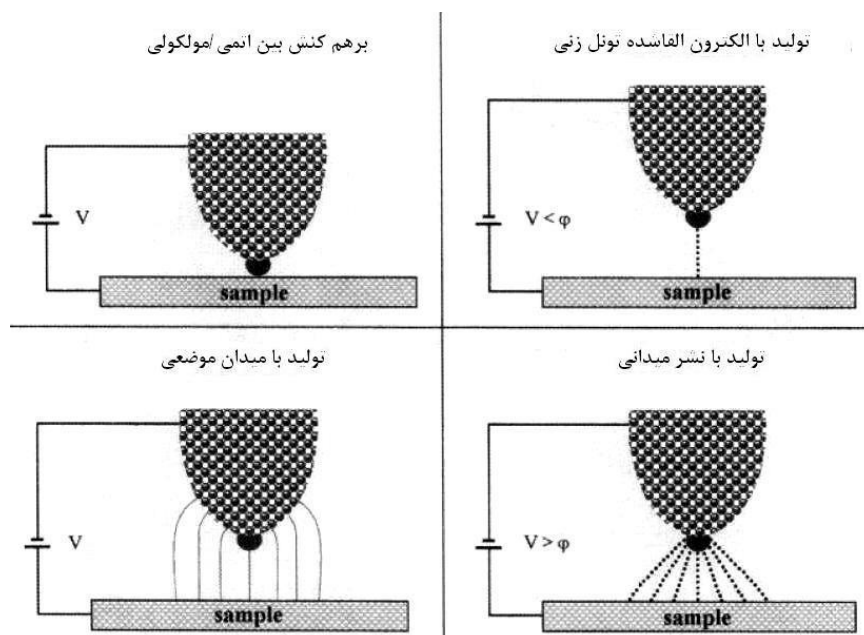
مقدمه:

میکروسکوپ های پروب روبشی مانند STM و AFM، به عنوان روش هایی قدرتمند برای تجسم سطوح مواد با بالاترین وضوح تصویر فضایی شناخته شده اند. در مورد آنالیز ساختاری، AFM دارای وضوح ۰,۱ انگسترومی در حالت افقی و ۰,۰۵ انگسترومی در حالت عمودی می باشد. در حالی که میزان وضوح تصویر STM چند برابر بیشتر از AFM است. این وضوح تصویرها مربوط به سیستم های کریستالی است، که در مورد سطوح نرم و چسبنده دستیابی به وضوح تصویرهای بالا امکان پذیر نمی باشد.

در میان روش های ساخت نانوساختارهای موجود، لیتوگرافی پروب روبشی (SPL) یکی از روش های بسیار نویدبخش برای تولید در مقیاس نانو می باشد. با استفاده از سوزن های تیز و شارپ و همچنین ایجاد برهم کنش های قوی و موضعی بین سوزن-سطح، می توان از (SPM=Scanning Probe Microscopy) به عنوان روشی برای دستکاری اتم ها بر روی سطوح فلزات و تولید نانو الگوها بر روی سطوح فلزات و نیمه هادی ها استفاده نمود، که این موضوع سبب تسریع در ظهور تکنیک های جدید SPL گردیده است. با این حال SPL نمی تواند به سرعت روش هایی همچون لیتوگرافی نوری و لیتوگرافی الکترونی

الگوها را تولید کند. اما این روش به علت توانایی در تولید و ایجاد تصویر به طور همزمان و با دقت بسیار بالا، مورد توجه محققان قرار گرفته است. دستیابی به وضوح تصویر بالا اساس دستکاری مولکولی و نانولیتوگرافی بر اساس SPM می باشد. اصولاً با افزایش برهم کنش های موضعی همچون نیروی اتمی، دانسیته الکترون های تونل زنی و یا استحکام میدان الکتریکی، امکان شکستن انتخابی پیوندهای شیمیایی فراهم می شود که جزئیات روش در کنترل این برهم کنش های موضعی، اساس دستیابی به طرح های شارپ با دقت فضایی بالا می باشد.

نانولیتوگرافی بر مبنای STM: در این روش، سوزن STM یک پروب کوچک از الکترون های کم ولتاژ را ایجاد می کند که بر ویفر پوشش داده شده با لایه نازک از ماده مقاوم برخورد می کند و در این تکنیک STM بیشتر در حالت نشر میدانی کار می کند. سوزن های STM معمولاً در حد اتمی تیز بوده و از جنس ترکیباتی نظیر سیم های تنگستن، Pt-Rh یا Pt-Ir می باشند. فاصله سوزن-سطح با استفاده از فیدبک الکترونیکی برای رسیدن به یک سیگنال فیدبک ثابت (مانند جریان تونل زنی یا ارتفاع سوزن) کنترل می شود. برای رفتن به آنسوی تصویرسازی و رسیدن به دستکاری یا تولید، پیوند مولکول یا مولکول های انتخاب شده باید شکسته شده و از مابقی مواد سطح جدا شوند. به عبارت بهتر، پیوندهای موضعی باید ضعیف یا شکسته شوند. به صورت عملی تنظیم جدایش سوزن-سطح با استفاده از ولتاژ بایاس یا جریان تونل زنی صورت می گیرد. جریان تونل زنی به فاصله جدایش وابسته است که یک رابطه نمایی منفی را دنبال می کند. چهار مکانیسم ممکن برای دستکاری مولکول ها بوسیله STM در شکل زیر آورده شده است. اصولاً دستکاری تک مولکولی، از نیروهای بین اتمی و بین مولکولی بین سوزن و سطح نمونه ها استفاده می کند. روش های تولیدی که شامل شکستن یا تشکیل پیوندهای شیمیایی هستند، از جریان تونلی که به شدت موضعی شده است، حدود ۱ نانومتر و کمتر، استفاده می کنند.



لیتوگرافی باریکه الکترونی بر مبنای STM، به مانند دیگر روش های لیتوگرافی بر روی ماده مقاوم قرار گرفته بر روی یک زیرلایه، انجام می شود. تا زمانی که STM در حالت جریان ثابت کار می کند، جدایش سوزن - نمونه تقریباً متناسب با ولتاژ اعمالی است. اندازه مؤثر پروب با میزان نزدیکی سوزن و نمونه و همچنین با ولتاژ سوزن - نمونه تعیین می شود. در این روش، لیتوگرافی باریکه الکترونی بدون هیچگونه پراکندگی الکترونی با استفاده از پروب الکترونی با ولتاژ کم انجام می شود.

یکی از محدودیت های این روش، از جریان بین سوزن - نمونه نشأت می گیرد که برای تابش به ماده مقاوم و همچنین برای رسیدن به حالت جریان ثابت بین سوزن - نمونه استفاده می شود. علاوه بر این، لیتوگرافی با ضخامت و هدایت ماده مقاوم و سطح زیرلایه محدود می شود. برخی از این محدودیت ها با استفاده از سوزن میکروسکوپ نیروی اتمی هدایتی برای لیتوگرافی

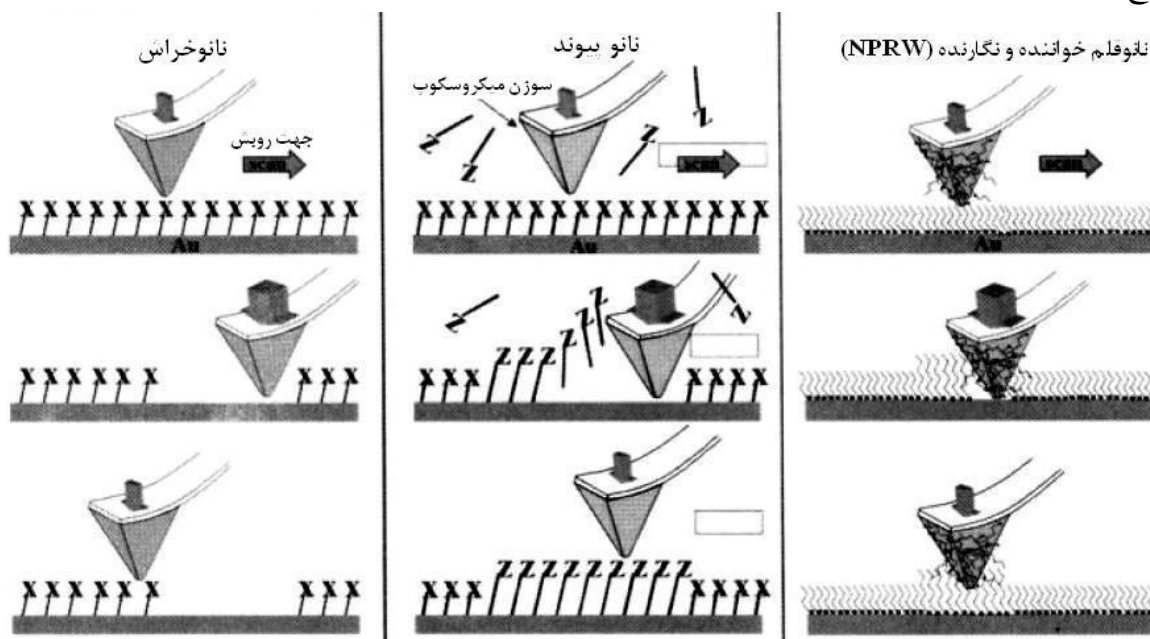
قابل رفع می باشد. در این حالت وضعیت سوزن با نیروی سوزن - نمونه کنترل می شود که مستقل از جریان و ولتاژ سوزن - نمونه مورد نیاز برای تابش به ماده مقاوم می باشد.

نانولیتوگرافی بر مبنای AFM:

لیتوگرافی بر پایه AFM در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است و تحقیقات فراوانی جهت بررسی حکاکی به صورت نانولیتوگرافی با سوزن جستجوگر تیز با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی انجام گرفته است [۱۰۴]. سوزن AFM می تواند برای حمل کاتالیست به نقاط واکنشی فعال سطحی به صورت انتخابی استفاده شود، یا به صورت یک قلم برای اتصال مولکول ها بر روی سطوح، در روش DPN (Dip-Pen Nanolithography) و روش های مشتق شده از آن به کار رود. در روش DPN کشش سطحی آب که به صورت طبیعی بین سوزن و سطح شکل می گیرد، سبب انتقال کنترل شده مولکول ها از سوزن پوشیده شده با مایع به سطح مورد هدف می شود. اگر مایع منتقل شده برای ایجاد طرح با سطح واکنش دهد، در اثر جذب شیمیایی انجام شده، یک نانو ساختار پایدار تولید میشود. همچنین از سوزنهای AFM بعنوان الکتروود برای اکسیداسیون موضعی مستقیم سطوح نیز استفاده میشود.

روش AFM مزایایی دارد که می توان اینگونه بیان نمود: اول اینکه روشی است که تحت شرایط محیطی قابل انجام است و به تجهیزات پیچیده ای نیاز ندارد. دوم اینکه لیتوگرافی AFM به عنوان یکی از روش های ساخت نانو ساختارها، قادر به تولید قطعاتی با ابعاد ۱۰ نانومتر و کمتر می باشد. سوم اینکه AFM می تواند تصاویری با وضوح تصویر بالا و به صورت فضای واقعی با دقت هم تراز نانومتری برای سطوح خارجی تولید کند. در طی سال ها به صورت تجربی ثابت شده که با استفاده از آرایه ای از سوزن های جستجوگر موازی می توان سرعت و بازده را نیز بهبود بخشید.

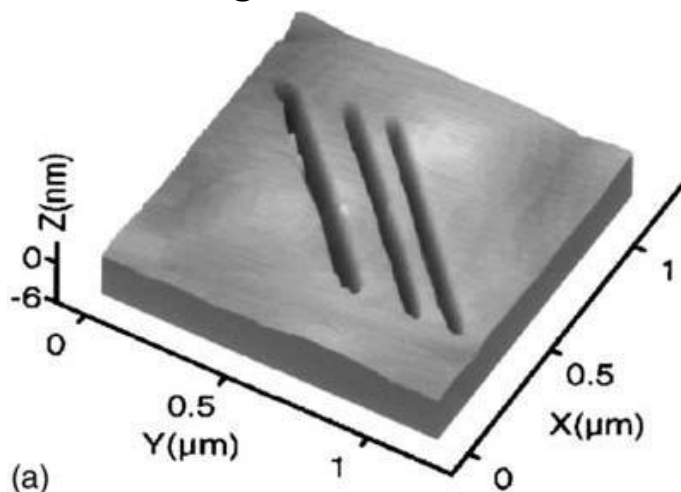
با استفاده از نیروهای موضعی، تکنیک های دیگری برای تولید نانو ساختارها با روش AFM ایجاد گردیده است. شکل بعد، تصویر شماتیکی را از سه تکنیک از روش های ساخت نانو ساختارها بر مبنای AFM نشان می دهد: نانو خراش، نانو پیوند (Nanografting) و نانوقلم خواننده و نگارنده (NPRW). در این روش ها ابتدا ساختار سطح تحت یک نیرو یا بار کم شناسایی می شود. مواضع تولید، معمولاً در مواضع مسطح و صاف، انتخاب می شوند و سپس نانو طرح تحت یک نیروی بالا ایجاد می شود.



تصویر شماتیکی از سه روش لیتوگرافی بر پایه AFM، تصاویر ردیف بالا و پایین به ترتیب تصاویر قبل و بعد از تولید میباشند و تصاویر ردیف وسط فرآیند تولید را نشان می دهد.

کاربرد نانولیتوگرافی بر پایه AFM در زمینه نانوالکترونیک و نانویوتکنولوژی بسیار نوید بخش است. کارهای اولیه به صورت موفقیت آمیزی در زمینه تولید نانوطرح های بیوسیستم مانند پروتئین ها و DNA صورت گرفته است. ایجاد خراش و نانوشیار:

از AFM برای خارج کردن مواد در مقیاس نانو با استفاده از ابزارهای مکانیکی و شیمیایی نیز استفاده می شود. در حالت اول (مکانیکی)، ماده به صورت مستقیم با ایجاد خراش یا شیار توسط سوزن کنده می شود. در حالت دوم، ماده با استفاده از اج الکتروشیمیایی القایی سوزن خارج می شود. در حالت مکانیکی، با اعمال میزان نسبتاً بالایی از نیرو به سوزن یا با کنترل انحنای کانتیلور در طی روبش، سوزن AFM قادر به ایجاد خراش بر روی سطوحی با سختی های متفاوت مانند فلزات، اکسیدها و نیمه هادی ها می باشد که در نهایت شیاری با پهنا و عمق چند نانومتر بر روی سطح تولید می شود.



تصویر AFM از یک نانو خراش

یکی از محدودیت های اصلی در روش مکانیکی مستقیم، عمق کم شیاری ایجاد شده می باشد، زیرا نیروهای اعمال شده به سوزن، به علت امکان آسیب سوزن یا کاهش عمر آن، نمی تواند زیاد باشد. نانو پیوند:

تکنیک نانوپيوند اولين بار در سال ۱۹۹۷ توسط گروه Liu توسعه داده شد. در این گزارش، محققان AFM را با شیمی سطح جذب تیول بر روی سطوح طلا، ترکیب کردند. در این روش با یک تصویرسازی تحت نیروی کم از یک تک لایه خودسامان دهنده (SAM) آلکن تیول در محیطی مایع حاوی نوع دیگری از تیول شروع می-شود. با افزایش نیروی اعمالی در طی روبش، مولکولهای تیول زمینه توسط سوزن جدا شده و به حلال منتقل می شوند. مولکول های تیول موجود در محلول نیز سریعاً توسط سطح تازه بی حفاظ طلا جذب می شوند که روبش سوزن AFM را برای ایجاد طرح نانو ساختار مطلوب دنبال می کنند. نانوطرح ایجاد شده می تواند به صورت درجا با همان سوزن AFM البته با نیروی کاهش پیدا کرده، بررسی شود.

جنبه های منحصر به فردی، نانوپيوند را تبدیل به یک ابزار جدید و قدرتمند در شیمی فیزیک سطح نموده است. نانوپيوند می تواند در محیط های شیمیایی متنوع کار کند که آن را قادر می سازد تا با وضوح تصویر مولکولی و به صورت مستقیم واکنش های سطح را دنبال کرده و همزمان آن را مانیتور کند. در نتیجه یک روش مستعد برای کشف مکانیسم ها، سینتیک (سرعت) و محصولات واکنش می باشد. همچنین نانوپيوند امکان تولید نانو ساختارهایی با استفاده از مواد کاربردی در علم مواد را فراهم می کند. امکان ایجاد طرح های نانو ساختار سه بعدی و انتقال طرح توسط واکنش سطح بیشتر، با استفاده از این روش نیز وجود دارد.

نانوقلم خواننده و نگارنده: پس از ابداع نانوپيوند، پیشرفت هایی در این زمینه مورد تحقیق قرار گرفت. نانوقلم ها به عنوان خواننده و نگارنده امکان ایجاد نانوپيوند را در شرایط محیطی یا خنثی فراهم کردند. در تکنیک نانوقلم خواننده/نگارنده، ابتدا

واکنش دهنده های مطلوب بر روی پروب AFM قرار می گیرند (به صورت پوشش). سپس پروب تحت نیروی کم تصویربرداری کرده و بعد از آن تحت نیروی زیاد، ماده مطلوب را بر روی سطح ماده، جایگزین مولکول های ماده مقاوم می کند. مانند سایر روش های لیتوگرافی پروب روبشی مانند لیتوگرافی بر پایه STM و روش نانوپیوند، NPRW نیز مزایای زیادی برای استفاده در صنعت علم مواد و نانو تکنولوژی دارد. به عنوان مثال، وضوح تصویر سه بعدی این روش بالاست. بنابراین تولید و تعیین خصوصیات ساختارهای کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر امکان پذیر است. نانوساختارها همزمان با تولید، با وضوح تصویر بالایی آنالیز نیز می شوند. نرم افزارها و دیجیتالی نمودن، به صورت چشمگیری سبب بهبود اتوماته شدن نانولیتوگرافی برای تولید محصولات با بازده بالا و آرایه ها و نانوساختارهای پیچیده شده است. ترکیبات متفاوتی نیز با تغییر محلول یا پوشش سوزن قابل تولید هستند. نهایتاً امکان تغییر یا اصلاح طرح به صورت همزمان بدون نیاز به تغییر ماسک یا تکرار فرآیند تولید، امکان پذیر است.

میکروسکوپ های پروب روبشی همچون STM و AFM ابزار بسیار مناسبی برای دستکاری و لیتوگرافی در مقیاس نانو می باشند. با استفاده از کنترل جریان تونل زنی و فاصله جدایش سوزن و نمونه در STM، می توان پیوندهای سطحی را به صورت موضعی ضعیف یا حذف نموده و طرح مورد نظر را بر روی ماده مقاوم ایجاد نمود. در مورد AFM، با تغییر نیروی سوزن و محیط روبش، می توان حالت های مختلفی را ایجاد نمود که بر طبق آن طرح های متفاوتی نیز قابل دستیابی است. از جمله آنها می توان به خراش هایی در ابعاد نانو، جابجایی مولکول های سطحی با مولکول های مورد نظر و نگاشتن بر روی سطح اشاره نمود. از مزایای این روش ها می توان به وضوح تصویر بسیار بالای طرح های تولیدی، امکان ایجاد طرح های دو بعدی و سه بعدی با دقت بسیار بالا، امکان بررسی و آنالیز سطح همزمان با فرآیند تولید و امکان تولید ساختارهای پیچیده با ترکیبات متفاوت اشاره کرد.

۲-۳ آلیاژسازی مکانیکی

۱-۲-۳ معرفی آلیاژسازی مکانیکی به عنوان روشی موثر برای فرآوری نانو مواد

امروزه آلیاژسازی مکانیکی به روشی متداول جهت ساخت گستره وسیعی از نانو ذرات تبدیل شده است. از جمله مزایای این روش می توان به سهولت فرآیند تولید، همراه با تعداد مراحل عملیاتی کم، عدم استفاده از مواد پایدار کننده و حلال های گرانقیمت، امکان تولید مقدار زیاد محصول و رعایت مسائل زیست محیطی اشاره نمود. این ویژگی ها باعث شده تا آلیاژسازی به عنوان روشی ممتاز مورد توجه قرار گیرد. در این مقاله فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به اختصار معرفی می گردد.

تحقیقات و مطالعات علم مواد همواره جهت تولید محصولات با خواص و کارایی مطلوبتر مواد، در حال انجام است. به همین دلیل است که تقاضای روزافزون، جهت دستیابی به مواد سبک تر، مستحکم تر، سخت تر و دارای خواص ویژه در دمای بالاتر؛ منجر به ارائه و طراحی موادی با قابلیت های ویژه شده است. در این بین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، که یکی از روش های تولید مواد پیشرفته می باشد، توجه تعداد زیادی از محققین را به خود جلب نموده است. آلیاژسازی مکانیکی یکی از روش های فرآوری پودری است که امکان تولید مواد همگن از مخلوط پودری اولیه را فراهم می کند. در سال ۱۹۶۶ جان بنجامین (John Benjamin) و همکارانش در آزمایشگاه تحقیقاتی پائول دی مریکا (Paul D. Merica) در کمپانی بین المللی نیکل (INCO = International Nickel Company) این فرآیند را معرفی نمودند. این روش نتیجه تحقیقات طولانی مدتی بود که به منظور تولید سوپر آلیاژ پایه نیکل مورد استفاده در توربین گازی انجام می گرفت.

عملیات آسیابکاری به عنوان فرآیند مقدماتی آلیاژسازی مکانیکی به شکستن و خردایش مواد درشت به ابعاد ریز اطلاق می شود. بیش از چهار دهه است که از آسیای گلوله ای به عنوان روشی استاندارد به منظور کاهش ابعاد ذرات در زمینه های

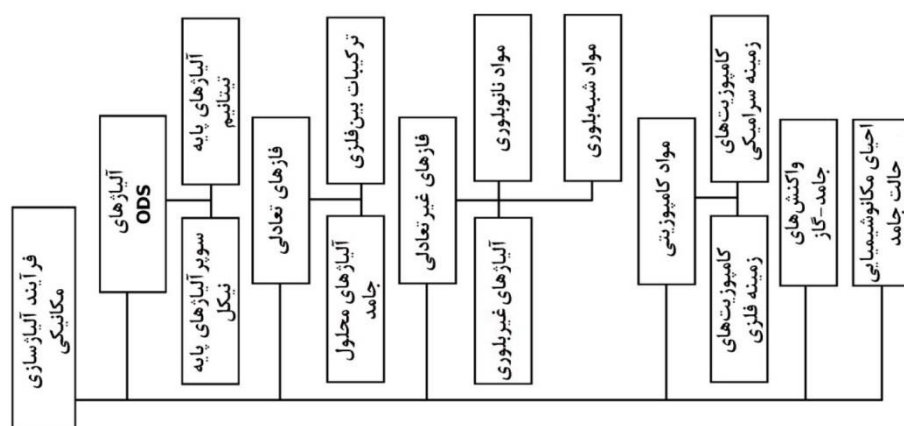
کانه آرایبی و متالورژی پودر استفاده شده است. این در حالی است که امروزه از روش آسیابکاری جهت اهداف مهم تری یعنی تهیه مواد با خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب تر و در واقع مواد جدید مهندسی استفاده می شود. بر همین اساس عبارت آلیاژسازی مکانیکی روز به روز در متالورژی و علم مواد رایج تر شده است. به طور کلی آلیاژسازی مکانیکی نوعی فرآیند آسیابکاری است که در آن مخلوط پودری تحت تاثیر برخورد های پرانرژی بین اجزای آسیا (گلوله ها و محفظه) قرار می گیرد. این فرآیند به طور معمول در اتمسفر خنثی انجام شده و برای تهیه پودرهای فلزی و سرامیکی در حالت جامد استفاده می شود. جوش سرد و شکست دو پدیده عمده در آلیاژسازی مکانیکی هستند. فرآیند آلیاژسازی تنها تا زمانی ادامه می یابد که نرخ جوش خوردن با شکست در تعادل باشد. از آنجا که این فرآیند در حالت جامد انجام می شود، امکان تولید آلیاژهای جدید از مخلوط مواد اولیه با نقطه ذوب پایین و بالا را فراهم نموده است. هر چند که معمولاً مواد اولیه مورد استفاده در آلیاژسازی مکانیکی بایستی حداقل دارای یک جزء فلزی نرم به عنوان زمینه و یا عامل پیوند دهنده سایر اجزاء با یکدیگر باشد، اما بسیاری از بررسی ها نشان داده است که قابلیت تشکیل محلول جامد از فلزات ترد و همچنین ترکیبات بین فلزی و آلیاژهای غیر بلوری با آلیاژسازی مکانیکی وجود دارد. تاریخچه فرآیند آلیاژسازی مکانیکی: شاید بتوان ادعا نمود که منشاء تاریخی استفاده از عملیات مکانیکی به برخی از اثرات بسیار ساده آن در کشف آتش توسط انسان های ماقبل تاریخ به کمک اصطکاک و تسهیل انحلال نمک به وسیله ساییدن برمی گردد. کری لی (Carey Lea) در سال های ۱۸۸۲ تا ۱۸۸۴ طی مقالاتی که ارائه کرد، نشان داد که میزان تفکیک و تصعید هالیدهای طلا، نقره، پلاتین و جیوه تحت شرایط حرارتی و سایش در هاون متفاوت است. بر اساس نظرات او این تجزیه به سبب افزایش دما نبوده است، زیرا این ترکیبات از پایداری حرارتی بالایی برخوردار هستند. این مطالعه، مکانوشیمی را به عنوان موضوعی متمایز برگزید و نشان داد که گرم شدن موضعی تنها مکانیزم ممکن برای شروع تغییرات شیمیایی به وسیله عملیات مکانیکی نیست. از آن پس اثرات شیمیایی عملیات مکانیکی روی تعداد زیادی از سیستم ها بررسی و عبارت مکانوشیمی توسط استوالد (Ostwald) در سال ۱۸۸۷ ارائه شد. در سال ۱۹۷۱ تعریف دیگری نیز توسط بنجامین به صورت زیر ارائه شد: مکانوشیمی علمی مبتنی بر تسریع و آغاز واکنش ها در گازها، مایعات و جامدات بر اثر انرژی پلاستیکی است. در همین راستا هینایک (Heinicke) در سال ۱۹۸۴ نشان داد بسیاری از واکنش ها که از نظر ترمودینامیک تعادلی امکان پذیر نیستند، با تاثیر گذاری انرژی مکانیکی انجام می شوند. هم اکنون نیز تعریف ارائه شده توسط هینایک در سال ۱۹۸۴ به طور گسترده پذیرفته شده است. یعنی مکانوشیمی شاخه ای از شیمی است که با استحاله های شیمیایی و فیزیکی - شیمیایی مواد، ناشی از اثر انرژی مکانیکی مرتبط است. هر چند که آلیاژسازی مکانیکی را می توان به عنوان زیرمجموعه ای از مکانوشیمی در نظر گرفت، اما در ابتدای معرفی این فرآیند، تغییرات شیمیایی مدنظر نبوده و تنها هدف آسیابکاری پراکنده نمودن ذرات ریز اکسیدی در زمینه نیکل بوده است.

جدول نقاط عطف در پیشرفت و گسترش آلیاژسازی مکانیکی.

تاریخچه شاخص	مرحله
۱۹۶۶	گسترش آلیاژهای پایه نیکل ODS
۱۹۸۱	غیربلوری کردن ترکیبات بین فلزی
۱۹۸۲	نامنظم کردن ترکیبات منظم
۱۹۸۳	غیربلوری کردن مخلوط پودری
۱۹۸۷-۱۹۸۸	تهیه مواد نانوبلوری
۱۹۸۹	انجام واکنش های جانشینی در حالت جامد
۱۹۸۹	تهیه فازهای شبه بلوری

در اوایل دهه ۱۹۶۰، کمپانی بین المللی نیکل فرآیندی را به منظور تولید آلیاژهای آلومینیوم - گرافیت به روش تزریق ذرات نیکل پوشش داده شده با گرافیت، به درون حمام مذاب آلومینیوم با دمش گاز آرگون طراحی نمود. به دنبال آن فرآیند اصلاح شده مشابهی به منظور تهیه آلیاژهای پایه نیکل با ذرات اکسید دیرگداز پوشش داده شده با نیکل مورد استفاده قرار گرفت. در این روش هدف از پوشش دهی با نیکل نیز افزایش ترشوندگی ذرات اکسیدی با آلیاژ نیکل - کروم بود. این موضوع به این دلیل بود که ذرات اکسیدی به طور معمول ترشوندگی مناسبی ندارند. در مطالعات اولیه از ذرات اکسید زیرکونیم پوشش داده شده استفاده شد که نتیجه مطلوبی حاصل نشد. زیرا بر اساس آنالیزهای صورت گرفته مشخص شد که به جای اکسید زیرکونیم پوشش داده شده با نیکل، پودر نیکل پوشش داده شده با اکسید زیرکونیم ایجاد شده است. پس از آنکه تلاش های متعدد صورت گرفته به منظور دستیابی به نتیجه مورد نظر، مفید واقع نشد، از آسیاب کاری استفاده شد. کاربرد اصلی این فرآیند در آن زمان پوشش دهی اکسیدها با فلزات بوده است. این عمل با فرآیندهای معمول شیمیایی به علت واکنش پذیری بالای ذرات ممکن نبود. تا اواسط سال ۱۹۶۶ از فرآیند آسیاب کاری تنها به منظور پوشش دهی پودرهای فلزی تهیه شده به روش مرسوم متالورژی پودر و افزایش ترشوندگی آنها در تهیه آلیاژها استفاده می شد. تا اینکه در سال ۱۹۷۰، بنجامین فرآیندی را با استفاده از آسیاب گلوله ای معرفی نمود که با کمک آن آلیاژهای پراکنده سختی با ذرات اکسیدی (ODS= Oxide Dispersion Strengthened) برای کاربردهای دما بالا مانند قطعات موتور جت تهیه شدند. این روش منحصر به فرد قابلیت تولید سوپر آلیاژهای پایه نیکل را با پراکندگی یکنواخت از ذرات ریز ThO_2 ، Y_2O_3 و Al_2O_3 داشت. شایان ذکر است که این مواد با روش های معمول متالورژی پودر قابل تولید نبودند. طی دهه ۱۹۷۰ اغلب تحقیقات در ارتباط با ماهیت و مکانیزم آلیاژسازی مکانیکی و طراحی تجهیزات ویژه برای انجام فرآیند صورت گرفت. در آن زمان آلیاژسازی مکانیکی به عنوان فرآیندی جهت تهیه برخی از آلیاژهای ODS شناخته می شد. به دنبال این موفقیت، کارهای زیادی به منظور تولید آلیاژ نیکل - کروم - آلومینیوم - تیتانیوم حاوی ذرات پراکنده ThO_2 صورت گرفت. این فرآیند ابتدا در آسیاب گلوله ای ارتعاشی انجام شد و در ادامه استفاده از آسیاب گلوله ای سایشی به عنوان سرآغاز فرآیند آلیاژسازی مکانیکی برای تولید آلیاژهای ODS در مقیاس صنعتی محسوب مرسوم شد. از این فرآیند در ابتدا به عنوان آسیاب کاری - اختلاط (Milling-Mixing) یاد می شد، اما پس از آن توسط ایوان سی مک کوئین (Ewan C. MacQueen) به عنوان آلیاژسازی مکانیکی نام گذاری تا به امروز نیز به همین نام شناخته می شود.

در یک تقسیم بندی کلی می توان کاربرد آلیاژسازی مکانیکی را به صورت شکل زیر دسته بندی نمود.



همان طور که در این شکل نیز ملاحظه می شود تولید آلیاژهای ODS مهمترین کاربرد این روش محسوب می شود. این دسته از آلیاژها شامل آلیاژهای پایه تیتانیوم و سوپر آلیاژهای پایه نیکل است. همچنین به سبب مصرف ترکیبات بین فلزی در کاربردهای دما بالا، تحقیقات زیادی روی تولید آنها با آلیاژسازی مکانیکی صورت گرفته است. به عنوان مثال تشکیل ترکیبات بین فلزی در سیستم Ni-Al و Ti-Al به طور بسیار گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است.

از جمله سایر کاربردهای مهم این روش تهیه آلیاژهای جدیدی است که بر اساس دیگرام تعادلی در یکدیگر انحلال ناپذیر بوده و با سایر روش ها مانند انجماد سریع قابل تولید نیستند. همچنین با توجه به انجام کامل فرآیند در حالت جامد، محدودیت های موجود در دیگرام های فازی در این روش وجود ندارد. البته با توجه به سیستم مورد استفاده، همه آلیاژها با روش آلیاژسازی مکانیکی قابل تهیه نیستند. به عنوان مثال با آسیاکاری Fe و Nd هیچ اتفاقی از نظر آلیاژسازی روی نمی دهد. همچنین با آسیاکاری Al و Fe با مقدار کم Fe ترکیب بین فلزی جدیدی تشکیل نشده و Fe به طور یکنواخت در زمینه Al توزیع می شود. یعنی برای تهیه ترکیب بین فلزی Al-Fe نیاز به عملیات حرارتی پودر پس از آلیاژسازی مکانیکی است.

تهیه مواد با ساختار نانومتری از جمله مهم ترین کاربردهای فرآیند آسیاکاری و آلیاژسازی مکانیکی محسوب می شوند. در حال حاضر تحقیقات و مطالعات بسیار زیادی در ارتباط با صنعتی کردن این شاخه از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی در جریان است. شاید نتوان این جنبه کاربردی را تحت مجموعه ای جداگانه مجزا نمود، زیرا ممکن است هر یک از کاربردهای ذکر شده در بالا در این حیطه قرار گیرند. این مطلب بیانگر گستردگی و اهمیت نانو تکنولوژی در کاربردهای فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به منظور فرآوری مواد نوین و پیشرفته است. به طور کلی به سبب تغییر شکل پلاستیکی شدید انجام شده روی ذرات پودر حین آلیاژسازی مکانیکی بلورها به شدت کرنش دار شده و با ادامه آسیاب کاری در نهایت ذرات پودر به دانه های فرعی (Sub-Grains) با ابعاد نانومتری تبدیل می شوند. در مقایسه با پودرهای نانوبلوری تهیه شده با روش های معمول، هرگاه این ذرات پودر به روش های گرم فشرده شوند، ساختار نهایی قطعه حاوی دانه های نانومتری تقریباً عاری از نابجایی ها است. به عبارت دیگر نواحی نانوبلور در پودرهای تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی توسط مرزهای با دانسیته زیاد نابجایی ها جدا شده اند و خواص نهایی نانوپودرهای تهیه شده با آلیاژسازی مکانیکی نسبت به نانوپودرهای به دست آمده از روش های معمول متفاوت است. زیرا با توجه به اینکه تقریباً ۵۰ درصد اتم ها در مرز دانه ها واقع شده اند، تغییرات زیاد خواص مکانیکی و فیزیکی را به دنبال دارد. در این راستا مواد نانوبلوری متعددی نظیر عناصر Fe، Cr، Nb، W، Co، Zr، Hf، Ru، Al، Cu، Pd، Ni، Rh و Ir همچنین ترکیباتی با ساختار نانومتری مانند CsCl، NiTi، CuEr، SiRu، AlRu، MoSi_۲ به روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه شده اند. علاوه بر این تولید نانوپودر در سیستم های دوتایی Al-Fe، Ag-Fe، Ni-Al، Ti-Mg، Al-Ti، W-Fe و بسیاری از سیستم های دیگر نیز گزارش شده است.

تهیه مواد سخت مانند نیتrideها، کاربیدها، بوریدها و اکسیدها از دیگر زمینه های تحقیقاتی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی است. مثلاً بوریدهای تیتانیم (TiB_۲) و (TiB)، کاربیدهای تیتانیم و SiC از نمونه های مورد بررسی در این زمینه هستند. از آنجا که نیتrideهای فلزی و شبه فلزی دارای سختی زیاد، پایداری در دمای بالا، هدایت حرارتی بالا و مقاومت به خوردگی بالایی هستند، از جمله مواد مهم قابل تولید به روش آلیاژسازی مکانیکی محسوب می شوند. به عنوان مثال می توان به TiN، Mg_۲N_۳، Cu_۲N، Si_۳N_۴، Mo_۳N، VN، BN، ZrN و WN اشاره نمود. این مواد به سادگی با آسیاکاری فلز مناسب در اتمسفر نیتروژن یا آمونیاک قابل تولید هستند.

همچنین این روش در زمینه مکانوشیمی برای احیای برخی از اکسیدها به کمک آسیاکاری پودرهای اکسیدی با عامل احیا کننده در دمای اتاق به کار گرفته می شود. در حقیقت، این روش به عنوان روشی منحصر به فرد برای انجام واکنش ها در حالت جامد بین سطوح تازه ذرات مواد واکنش دهنده در دمای محیط محسوب می گردد، لذا روشی مناسب برای تهیه آلیاژها و ترکیباتی است که دست یابی به آنها از روش های معمول ذوب و ریخته گری غیر ممکن است.

در مقاله حاضر روش آلیاژسازی مکانیکی به عنوان روشی موثر جهت فرآوری نانوذرات در حجم زیاد، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تعارف، تاریخچه و کاربردهای فراوان این روش ارائه گردید. قابلیت های منحصر به فرد این روش باعث گسترده گی زمینه تحقیقاتی فراروی محققان گشته است.

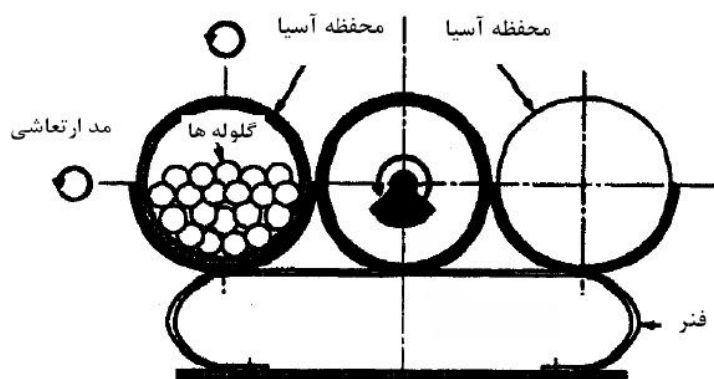
۲-۲-۳ مقدمه ای بر آسیاب های مکانیکی

آسیابکاری از روش های قدیمی و متداول برای تهیه پودر است که قابلیت استفاده در عملیات آلیاژسازی مکانیکی را نیز دارد. ابزار مورد استفاده در این روش معمولاً آسیاب های گلوله ای هستند. به طور کلی انواع مختلفی از آسیاب ها وجود دارند، که از لحاظ ظرفیت، بازدهی و تجهیزات اضافی جهت گرم و سرد کردن با یکدیگر تفاوت دارند. در فرایند تولید مواد با استفاده از این روش، خواص و کیفیت کار، ارتباط مستقیمی با تجهیزات و شرایط آسیاب کاری دارد. بنابراین انتخاب نوع آسیاب و آگاهی از ویژگی های مربوط به آن از اولین مراحل یک فرآیند آسیاب کاری محسوب می گردد. این موضوع بیانگر اهمیت مطالعه و شناسایی انواع آسیاب های موجود و قابلیت های آنها در فرآوری مواد می باشد. در این مقاله انواع آسیاب های مورد استفاده در مراکز تحقیقاتی مورد بررسی قرار می گیرند.

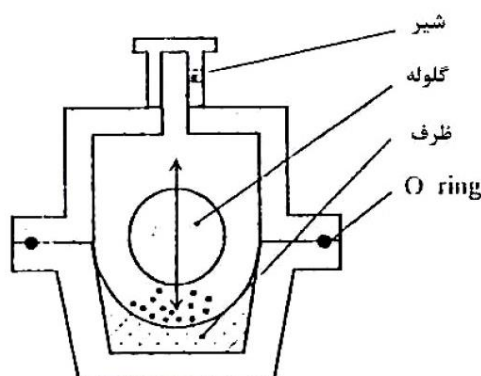
یکی از مهمترین روش های فرآوری مواد پودری روش آسیاب کاری می باشد، که کاربردهای فراوانی نیز در صنایع مختلف پیدا کرده است. با استفاده از این دستگاه ها می توان علاوه بر آسیابکاری فرآیندهای دیگر نظیر آلیاژسازی مکانیکی را نیز انجام داد. در این مقاله روش های مختلف آسیابکاری و مزایا، محدودیت ها و کاربردهای آن ها بررسی خواهد شد.

آسیاب گلوله ای - ارتعاشی (Vibratory Ball Mill)

یکی از انواع آسیاب های پرانرژی، آسیاب گلوله ای - ارتعاشی است. حجم محفظه در این نوع آسیاب بسیار کم (۱۰ میلی لیتر) بوده و محتویات آن (پودر و گلوله) در سه جهت عمود بر هم با سرعت بسیار بالا، حدود ۱۲۰۰ rpm، نوسان می کنند. شکل زیر به صورت شماتیک نحوه کار این نوع آسیاب را نشان می دهد.



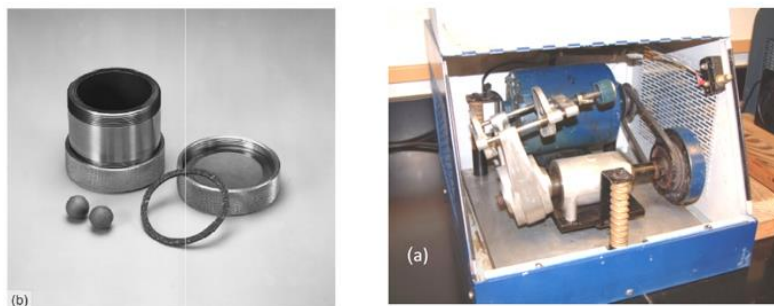
نوع دیگری از آسیاب های گلوله ای - ارتعاشی دارای یک محفظه از جنس فولاد زنگ نزن و یک گلوله فولادی سخت شده است. همچنین قسمت تحتانی این محفظه از جنس فولاد سخت شده است (شکل ۲). از این نوع آسیاب بیشتر برای آلیاژسازی مکانیکی فلزات فعال مانند عناصر خاکی کمیاب استفاده می شود. جهت جلوگیری از آلودگی ذرات پودر با اتمسفر هوا از خلاء 10^{-6} تور استفاده می گردد.



شماتیک عملکرد آسیاب گلوله ای - ارتعاشی با یک گلوله.

آسیاب SPEX ۸۰۰۰ معروف ترین آسیاب گلوله ای- ارتعاشی مورد استفاده در تحقیقات آزمایشگاهی است که به طور معمول ظرفیت تا ۲۰ گرم پودر در هر دوره آسیاب کاری را دارد. این نوع آسیاب معمولاً شامل یک محفظه حاوی نمونه و گلوله است که در یک گیره قرار گرفته و این مجموعه تقریباً ۱۰۰ بار در دقیقه به جلو و عقب حرکت می کند. همزمان با حرکت جلو و عقب این مجموعه، انتهای محفظه نیز دارای حرکت جانبی است. حرکت محفظه سبب برخورد ذرات پودر و گلوله ها شده و در نهایت آسیاب کاری و مخلوط شدن صورت می گیرد. به علت دامنه حرکتی در حدود ۵ سانتی متر و سرعت چرخشی ۱۲۰۰ دور در دقیقه، سرعت خطی گلوله ها بالا (در حدود ۵ متر بر ثانیه) و انرژی ناشی از برخورد گلوله ها بسیار زیاد است. بنابراین این نوع آسیاب در گروه آسیاب های پر انرژی قرار می گیرد.

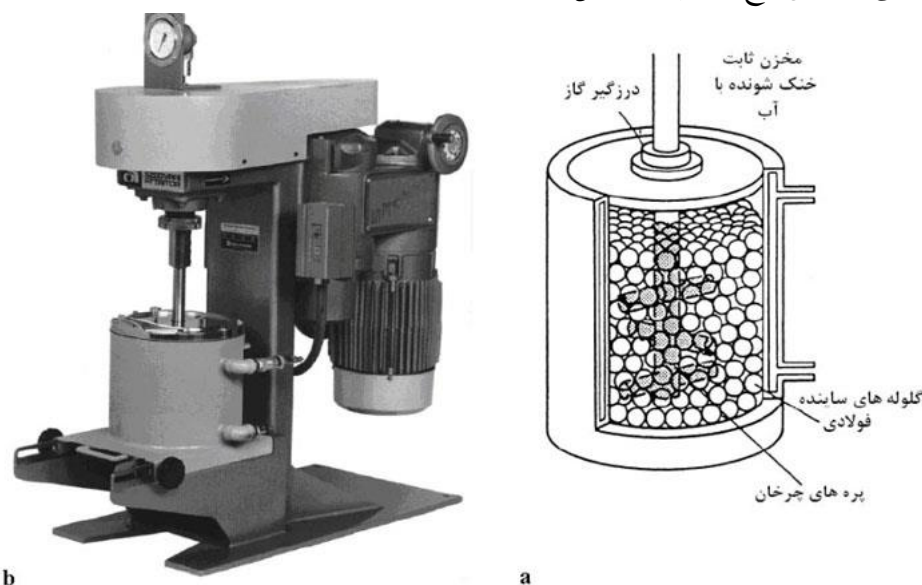
در طراحی های جدید، به منظور افزایش ظرفیت این نوع آسیاب، به طور هم زمان از دو محفظه جهت آسیاب کاری پودر استفاده می شود. محفظه مورد استفاده در این آسیاب از جنس فولادهای سخت شده، اکسید آلومینیم، کاربید تنگستن، اکسید زیرکونیم، فولاد ضد زنگ، نیتريد سيليكون، پلاستیک، عقیق (Agate) و متاکریلیت (Methacrylate) است. در شکل زیر نمونه ای از آسیاب SPEX ۸۰۰۰ و تجهیزات مربوط به آن نشان داده شده است.



۳-۱- a- آسیاب نوع SPEX ۸۰۰۰ و b- محفظه کاربید تنگستن به همراه گلوله و واشر جهت آب بندی آن.

نشان داده شده است که آسیاب کاری با آسیاب SPEX ۸۰۰۰ به مدت ۲۰ دقیقه معادل با ۲۰ ساعت آسیاب کاری در یک آسیاب کم انرژی است. در نتیجه فرآیندی که در آسیاب SPEX ۸۰۰۰ چند دقیقه به طول می انجامد در آسیاب ساینده چند ساعت و در آسیاب صنعتی افقی چندین روز به طول می انجامد.

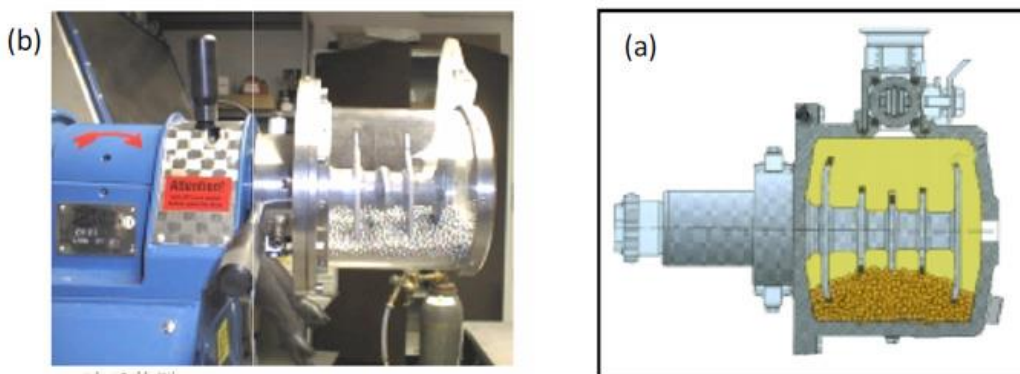
آسیاب های ساینده (Attritor Ball Mill): آسیاب ساینده در سال ۱۹۲۲ به منظور دستیابی به توزیع همگن از گوگرد برای پخت لاستیک طراحی شد. این نوع آسیاب در شکل نشان داده شده است.



۳-۲- آسیاب ساینده به همراه بخش های مختلف آن a- شماتیک b- نمونه واقعی.

همانطور که در شکل دیده می شود، این آسیاب شامل یک محفظه و همزن است. همزن عمودی که تعدادی پره به آن متصل شده است، دارای حرکت دورانی است. حرکت پرها انرژی لازم را به گلوله ها داده و کاهش اندازه ذرات پودر در اثر برخورد بین گلوله ها، گلوله و جداره محفظه، محور مرکزی و پرها با گلوله ها رخ می دهد. سرعت دوران محور مرکزی این آسیاب حدود ۲۵۰ دور بر دقیقه (۴,۲ هرتز) است که در برخی موارد سرعت دوران به حدود ۵۰۰ دور در دقیقه نیز می رسد. ظرفیت این نوع آسیاب بین ۰,۵ تا ۴۰ کیلوگرم و برای فرآوری محدوده وسیعی از مواد از جمله ترکیبات بین فلزی، سرامیک ها، مواد غیر بلوری و کامپوزیت ها کاربرد دارد. جنس محفظه این نوع آسیاب معمولاً از فولاد زنگ نزن یا فولاد زنگ زنی است که با آلومینا، کاربید سیلیکون، نیتريد سیلیکون، زیرکونیا، لاستیک و پلی اورتان پوشش داده شده است. با استفاده از پمپ خلاء و یا وارد کردن جریان مداوم گاز آرگون مقدار آلودگی ناشی از اکسیژن در این نوع آسیاب ها کاهش می یابد. در ضمن با استفاده از محفظه های دو جداره و گردش آب در پوسته خارجی دمای محفظه نیز قابل کنترل است. حداکثر افزایش دما در این آسیاب ها در حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد است.

نوع دیگری از آسیاب های ساینده به صورت افقی طراحی شده اند. یک نمونه از این نوع آسیاب در شکل ۵ نشان داده شده است. از مزایای این نوع آسیاب می توان به حذف منطقه مرده به دلیل نیروی جاذبه، انرژی بالای برخورد و امکان کنترل محیط آسیاب اشاره نمود.

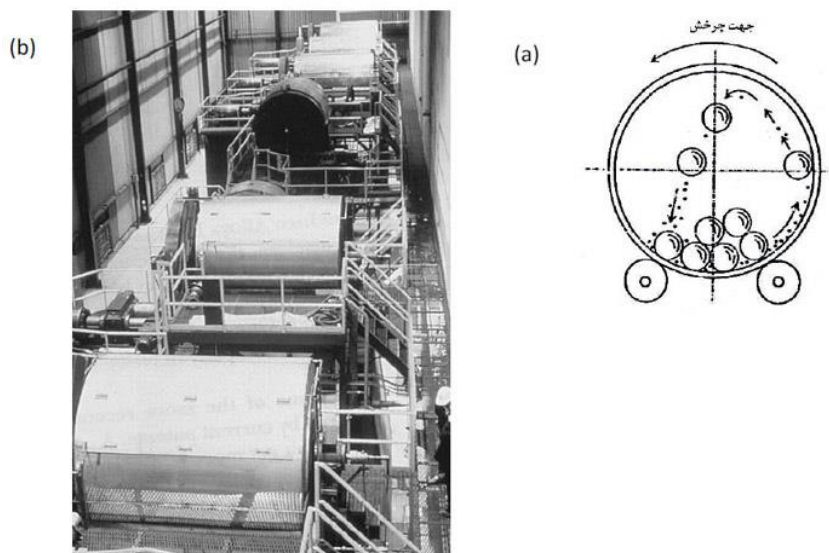


a - شماتیک از آسیاب ساینده افقی - b شکل واقعی آسیاب ساینده افقی.

آسیاب افقی غلتان (Tumbler Horizontal Mill)

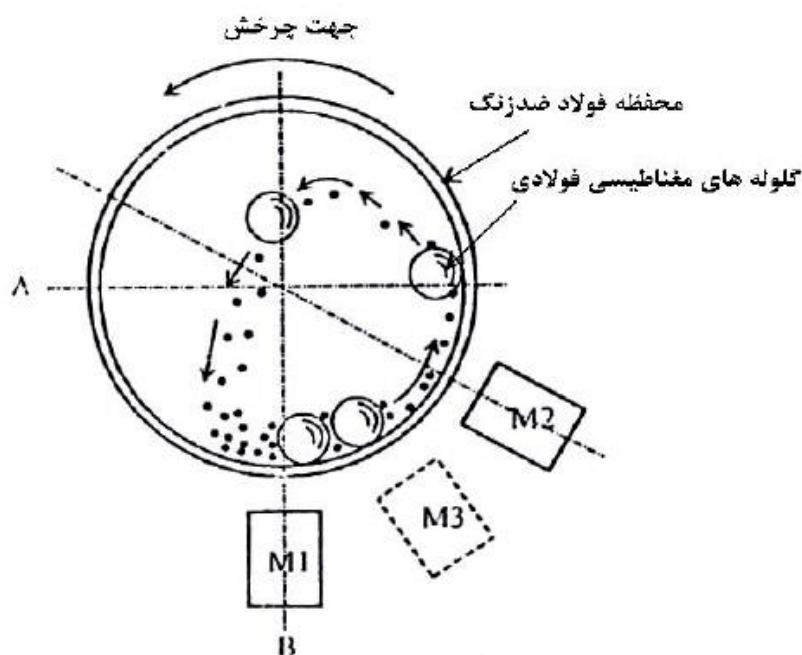
آسیاب افقی گلوله ای غلتان (Tumbler Horizontal Ball Mill)

در این نوع آسیاب از گلوله های فولادی و یا کاربید تنگستن به عنوان اجزای ساینده استفاده می شود. ظرفیت این آسیاب ها به عوامل مختلفی نظیر نسبت طول به قطر آسیاب، سرعت چرخش آسیاب، اندازه گلوله ها و اندازه ذرات بستگی دارد. علی رغم اینکه استفاده از این نوع آسیاب های کم انرژی مدت زمان آسیاب کاری را طولانی می کند، اما پودر تهیه شده در این روش از همگنی و یکنواختی بیشتری برخوردار است. علاوه بر این استفاده از این نوع آسیاب نیازمند هزینه کم تر، راه اندازی ساده تر و هزینه نگهداری کم تر می باشد. در این نوع آسیاب پس از قرارگیری پودر و گلوله در یک محفظه استوانه ای شکل، محفظه حول محور مرکزی خود دوران می کند. معمولاً قطر محفظه بیشتر از ۱ متر است. هم زمان با دوران محفظه، گلوله ها به ذرات پودر برخورد کرده و آنها را خرد می کنند. با افزایش سرعت دوران نرخ آسیاب کاری هم افزایش می یابد. اما در سرعت های بالا نیروی گریز از مرکز وارده بر گلوله ها بر نیروی وزن آنها غلبه کرده و لذا گلوله ها به جداره محفظه چسبیده و فرآیند آسیاب کاری متوقف می شود. شماتیک عملکرد این آسیاب و نمونه صنعتی آن در شکل زیر نشان داده شده است.



a- شماتیک عملکرد آسیاب افقی گلوله‌ای غلطان b- نمونه‌ای از این نوع آسیاب در ابعاد صنعتی.

این نوع آسیاب برای آلیاژسازی حجم زیادی از پودر به کار می‌رود. بنابراین برای آسیاب کاری در مقیاس آزمایشگاهی مناسب نیست. آسیاب‌های صنعتی مورد استفاده در آلیاژسازی مکانیکی از لحاظ اندازه بسیار بزرگ بوده و در هر نوبت کاری صدها کیلوگرم پودر را آسیاب می‌کنند (شکل b) ظرفیت این نوع آسیاب بالا و در حدود ۱۲۵۰ کیلوگرم است. از اصلاحات صورت گرفته روی این نوع آسیاب، استفاده از میدان‌های مغناطیسی جهت کنترل حرکت گلوله‌ها می‌باشد. این مورد در شکل زیر به صورت شماتیک نشان داده شده است. بسته به فاصله آهن‌رباها و گلوله‌ها، انرژی ضربه ناشی از برخورد قابل کنترل بوده و برای هر نوع ماده یک انرژی مشخص انتخاب می‌شود. در این صورت با یک میدان مغناطیسی تنظیم شده جرم موثر گلوله‌ها، تا حدود ۸۰ برابر افزایش می‌یابد. بر اساس موقعیت آهن‌رباها، بزرگی میدان مغناطیسی و در نتیجه میزان انرژی منتقل شده به ذرات پودر تغییر می‌کند. مطابق شکل، انرژی اصطکاکی توسط تغییر شدت میدان آهنربای M1 عوض می‌شود. در حالی که آهنربای M2 جهت افزایش انرژی جنبشی گلوله‌ها به کار می‌رود. حالت پر انرژی برای آسیاب با انتخاب مکان مناسب این آهن‌رباها حاصل می‌شود. برای ایجاد حالت کم انرژی موقعیت M3 مناسب است.



طراحی جدید اعمال شده روی آسیاب افقی و محل قرارگیری آهن‌رباها در آسیاب افقی.

به دلیل سرعت پایین این نوع آسیاب، گرمای ناچیزی حین آسیاب کاری تولید می شود. این مساله در آلیاژسازی مواد غیربلوری و واکنش های با گرمای بالا دارای اهمیت است. علاوه بر این سرعت پایین اجزاء، امکان کنترل فشار (از خلاء تا فشار (۵۰۰ KPa و دما (از دمای محیط تا ۴۷۳ کلوین) را فراهم می کند.

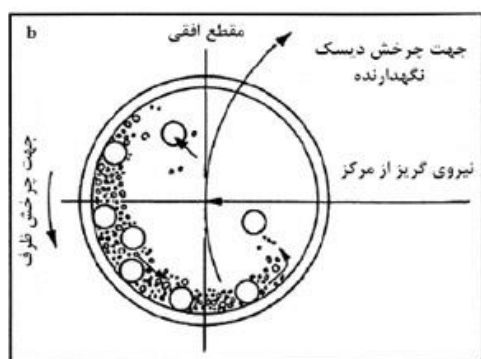
آسیابی میله ای غلتان (Tumbler Rod Mill)

بررسی های انجام شده نشان می دهد که معمولاً پودر تهیه شده با آلیاژسازی مکانیکی به وسیله آهن آلوده می شود. در سال ۱۹۹۰ اسکندران (El-Eskandarany) و همکارانش از آسیابی شامل استوانه ای از جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴ و ۱۰ میله از همین جنس برای آسیاب کاری استفاده کردند. به منظور جلوگیری از گیر کردن کردن میله ها به یکدیگر، در استوانه ای با طول ۲۵۰ میلی متر، از میله هایی به طول ۲۰۰ میلی متر و قطر ۱۲۰ میلی متر استفاده شد.

آسیاب سیاره ای (Planetary Mill)

یکی دیگر از آسیاب های مورد استفاده در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، آسیاب سیاره ای است که در آن تنها چند صد گرم پودر در یک مرحله آسیاب می شود و برای تحقیقات آزمایشگاهی مناسب است. حجم محفظه این نوع آسیاب بین ۴۵ تا ۵۰۰ میلی لیتر است. در شکل ۸ a- نمونه ای از این نوع آسیاب نشان داده شده است. این آسیاب شامل یک صفحه دوار به همراه چهار، دو و یا یک محفظه است.

در این آسیاب صفحه دوار در یک جهت چرخیده و محفظه بر اساس مکانیزمی در جهت خلاف حرکت صفحه دوار، حرکت دورانی انجام می دهد. چرخش محفظه و صفحه دوار به دور یک محور، باعث ایجاد نیروی گریز از مرکز می شود که بزرگی این نیرو می تواند تا ۲۰ برابر شتاب جاذبه زمین برسد. شماتیک حرکت گلوله ها و ذرات پودر در اثر اعمال این نیروی گریز از مرکز در شکل زیر b- نشان داده شده است. بر اساس این شکل گلوله و پودر به صورت متناوب روی دیواره داخلی غلتیده و ساییده می شوند. سپس با سرعت زیادی (حدود ۲۵۰ rpm از جداره محفظه جدا و مجدداً به جداره روبرویی برخورد می کنند. در این حالت ذرات پودر تحت انرژی ضربه بالا به صورت مداوم جوش خورده و می شکنند.



a-یک نمونه از آسیاب سیاره ای مجهز به چهار محفظه b- شماتیک عملکرد و نحوه حرکت اجزای آسیاب.

مزیت این نوع آسیابی گلوله‌ای تنها انرژی ضربه بالا نیست، بلکه فرکانس بالای ضربه است که می‌تواند زمان فرآیند آلیاژسازی مکانیکی را کاهش دهد. باید توجه داشت که ضربات با فرکانس بالا می‌تواند باعث افزایش دمای محفظه تا دمای ۳۹۳ درجه کلوین طی مدت زمان ۳۰ تا ۶۰ دقیقه شود. لازم به ذکر است که در بعضی موارد دمای بالا جهت انجام واکنش ضروری است. در آسیاب سیاره‌ای سرعت خطی گلوله‌ها بیشتر از آسیابهای SPEX ۸۰۰۰ است، اما به علت بالاتر بودن فرکانس برخورد در آسیابی SPEX ۸۰۰۰، آسیابی سیاره‌ای انرژی کم‌تری تولید می‌کند. همچنین انرژی ضربه گلوله‌های آسیاب با تغییر سرعت گردش صفحه دوار، تغییر می‌کند.

از مواد مختلفی برای تهیه محفظه آسیاب استفاده می‌شود که معمول‌ترین آنها فولاد کروم سخت شده، فولاد زنگ نزن، کاربید تنگستن و محفظه‌های سرامیکی از جنس کوراندوم، نیتريد سیلیسیم و اکسید زیر کونیوم هستند. در آلیاژسازی مکانیکی با انرژی بالا محفظه‌های فولادی مناسب هستند، زیرا محفظه‌های سرامیکی به علت تردی باعث آلودگی ناشی از ایجاد تراشه‌های ریز یا ذرات شکسته شده با گلوله‌ها می‌شوند. به طور کلی در آلیاژسازی مکانیکی محفظه و گلوله‌ها از یک جنس انتخاب می‌شوند. در جدول زیر خواص سایشی، سختی و چگالی مواد انتخاب شده برای محفظه و گلوله به طور خلاصه آمده است. جدول خلاصه‌ای از خواص مواد مورد استفاده در تهیه محفظه و گلوله در آسیاب سیاره‌ای.

چگالی (gr/cm ³)	سختی	رفتار سایشی	ماده
۲/۶۵	۶/۵-۷Mohs	مقاومت به سایش خوب	عقیق (99.9%SiO ₂)
۵/۷	۱۰۰۰HV	مقاومت به سایش بسیار خوب	*اکسید زیر کونیوم (94%ZrO ₂)
۴/۰	۱۵۰۰HV	مقاومت به سایش نسبتاً خوب	کوراندوم زینتر شده (Al ₂ O ₃)
۳/۱	۱۵۵۰HV	مقاومت به سایش عالی	نیتريد سیلیسیم (91%Si ₃ N ₄)
۷/۹	۶۰HRC	مقاومت به سایش خوب	فولاد سخت شده
۷/۹	۶۰HRC	مقاومت به سایش خوب	فولادهای سخت شده با کروم
۷/۹	۳۰HRC	مقاومت به سایش نسبتاً خوب	فولاد زنگ‌نزن (Cr-Ni)
۱۴/۷۵	۱۶۲۰HV30	مقاومت بسیار خوب	کاربید تنگستن به همراه کبالت (94%WC+6%Co)

* لازم به ذکر است محفظه و گلوله از جنس اکسید زیر کونیوم در برابر اسیدها به جز اسید هیدروفلئوریک مقاوم است.

به علت آنکه انتخاب بهینه تعداد گلوله‌های قابل استفاده بر اساس حجم محفظه صورت می‌گیرد، در جدول زیر تعداد گلوله‌های پیشنهادی نسبت به حجم ظرف آورده شده است.

جدول تعداد گلوله‌های پیشنهادی به ازای حجم محفظه آسیاب.

حجم ظرف (میلی لیتر)	۸۰	۲۵۰	۵۰۰
ابعاد گلوله (میلی متر)			
۵	۲۵۰	۱۲۰۰	۲۰۰۰
۱۰	۳۰	۵۰	۱۰۰
۱۵	۱۰	۴۵	۷۰
۲۰	۵	۱۵	۲۵
۳۰	-	۶	۱۰
۴۰	-	-	۴

مقادیری که در جدول به آنها اشاره شده است در واقع حداقل مقادیر هستند و بسته به خواص ماده تحت آسیابکاری امکان افزایش این مقادیر وجود دارد.

معمولا جنس گلوله و محفظه به صورت یکسان انتخاب می شود. برای افزایش انرژی ضربه بدون افزایش سرعت چرخش و کاهش مدت زمان آسیابکاری، استفاده از گلوله های بزرگ تر و یا با چگالی بالاتر پیشنهاد شده است. در این بین مواد اکسیدی کم ترین چگالی و کاربرد تنگستن بیش ترین چگالی را دارند. از این رو، به ازای سرعت چرخش و اندازه گلوله یکسان، گلوله های اکسیدی کم ترین انرژی برخورد را تولید می کنند. به عنوان مثال می توان از گلوله کاربرد تنگستن در محفظه فولادی و یا گلوله اکسید زیرکونیم در محفظه نیتريد سیلیسیم استفاده نمود. علاوه بر این میزان پر کردن محفظه نیز از جمله عوامل موثر بر راندمان آسیابکاری است. مقادیر توصیه شده بر اساس ظرفیت محفظه در جدول زیر ارائه شده است.

جدول مقدار بهینه پر کردن محفظه آسیاب کاری.

حداکثر ظرفیت (میلی لیتر)	حداقل ظرفیت (میلی لیتر)	حجم محفظه (میلی لیتر)
۲۲۵	۸۰	۵۰۰
۱۲۵	۳۰	۲۵۰
۳۰	۱	۸۰

در مقاله حاضر آسیاب های مورد استفاده در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی و آسیابکاری پرداخته شد. این آسیاب ها شامل آسیاب گلوله ای- ارتعاشی، آسیاب ساینده، آسیاب افقی غلتان آسیاب سیاره ای می باشند. با توجه به مطالب عنوان شده این نوع آلیاژها به دو دسته کلی آسیاب پرانرژی و کم انرژی تقسیم می شوند و بسته به نوع ماده، میزان ماده و حساسیت کار می توان از آنها استفاده نمود.

۳-۲-۳ مشکلات و چالش های موجود در آلیاژسازی مکانیکی

آلیاژسازی مکانیکی به عنوان یک روش موثر در تولید مواد نانویی، دارای معایب و مشکلاتی نیز می باشد. این مشکلات در سه گروه کلی آلودگی پودر، محدودیت های علمی و محدودیت های کاربردی خلاصه می شوند. در این بین آلودگی پودرها از اهمیت بیشتری برخوردار است. در این مقاله به بررسی انواع آلودگی هایی که در این سیستم ها پدید می آیند، پرداخته خواهد شد.

مقدمه

آلیاژسازی مکانیکی روشی مناسب به منظور تهیه پودرهای مختلف و به ویژه نانوپودرها محسوب می شود. مهم ترین مزیت این روش قابلیت تولید پودر در مقیاس صنعتی است. اما علی رغم مزایا و کاربردهای آن، این روش با مشکلاتی نیز همراه است. این مشکلات در سه مورد کلی آلودگی پودر، محدودیت های علمی و محدودیت های کاربردی خلاصه می شوند. در این بین آلودگی پودر به عنوان جدی ترین مشکل مطرح است. زیرا به علت تاثیر گذاری آلودگی بر خواص محصول پودری، فرآیندهای بعدی و حتی مشخصات محصول نهایی تحت تاثیر قرار می گیرند. در حقیقت مساله آلودگی پودر حین آلیاژسازی مکانیکی باعث شده تا تولید برخی از پودرها با این روش ممکن نباشد. از آنجا که ممکن است به سبب این آلودگی ها خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی محصول پودری تهیه شده تحت تاثیر قرار گیرد، ارائه راهکارهایی جهت کاهش این پدیده از اهمیت خاصی برخوردار است.

یکی از مسایل مهم در فرآیند تهیه پودر به روش آلیاژسازی مکانیکی، نوع و مقدار ناخالصی هایی است که وارد پودر شده و آن را آلوده می کنند. از یک طرف اندازه ریز ذرات پودر و بنابراین سطح زیاد آنها و از طرف دیگر تشکیل مداوم سطوح تازه حین آسیابکاری در کنار ناخالصی وارد شده منجر به آلودگی پودر می شوند. در مجموع منابع ورود آلودگی شامل ناخالصی موجود در

ترکیب پودر اولیه، اجزای در معرض سایش آسیاب (جداره داخلی محفظه و گلوله‌ها)، جو آسیابکاری و عوامل کنترل کننده فرآیند هستند.

معمولاً آلودگی ناشی از مواد اولیه به صورت عنصر جانشینی و یا بین‌نشینی است، این در حالی است که آلودگی وارد شده از آسیاب اساساً عنصر بین‌نشینی و آلودگی حاصل از اتمسفر آسیاب کاری عمدتاً به صورت عنصر جانشینی است. این در حالی است که کربنی که از سایش اجزای فولادی وارد شده به صورت ناخالصی بین‌نشینی است. در نهایت ناخالصی‌های وارد شده از عوامل کنترل کننده فرآیند نیز منجر به آلودگی از نوع بین‌نشینی می‌شود. حضور ناخالصی‌هایی از نوع بین‌نشینی مانند کربن، اکسیژن و نیتروژن برای فلزات فعالی مانند تیتانیم و زیرکونیم مضر است. مثلاً مقادیر قابل توجهی نیتروژن و اکسیژن (مقدار نیتروژن بیشتر از اکسیژن است) که حین آسیاب آلیاژهای تیتانیم و زیرکونیم وارد سیستم می‌شود، منجر به تغییر ترکیب آلیاژ می‌گردد. به طور کلی حداکثر مقدار ناخالصی مجاز بر اساس میکروساختار و خواص مکانیکی قابل قبول تعیین می‌شود. البته بایستی خاطر نشان شود که شستشوی نامناسب محفظه‌ای که قبلاً برای آسیاب کاری پودر به کار برده شده است، باعث می‌شود تا حین آسیاب کاری پودر جدید، آلودگی ناشی از پودر اولیه حاصل گردد.

آلودگی ناشی از اجزای ساینده آسیاب

عناصر آهن و کروم از جمله آلودگی‌های رایج در پودر تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی هستند که از محفظه و گلوله‌ها به سیستم وارد می‌شوند. این موضوع بدین دلیل است که این عناصر در ترکیب شیمیایی اغلب این اجزا حضور دارند. در آلیاژسازی مکانیکی برخورد گلوله‌ها به ذرات پودر، دیواره محفظه و با یکدیگر، از یک طرف باعث جوش خوردن ذرات پودر به همدیگر شده و از طرف دیگر جوش خوردن ذرات با گلوله‌ها و جداره را نیز در پی دارد. طی مراحل بعدی در اثر برخوردهای با انرژی بالا و فرسایش، ذرات جوش خورده از روی سطح گلوله و دیواره شکسته و جدا می‌شوند. تکرار این عمل با انتقال اتم‌های جزء آلوده کننده از اجزای آسیاب به ذرات پودر همراه است. به عنوان مثال بررسی پارامتر شبکه پودر آلیاژی Ni-Al طی آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد که پس از تشکیل ترکیب Ni_3Al تغییرات مداوم پارامتر شبکه هم‌زمان با طولانی شدن فرآیند، ناشی از آلودگی وارد شده از اجزای آسیاب بوده و پس از ۱۲۰۰ دقیقه آسیابکاری این مساله حادث می‌شود. آنالیز EDX ذرات پودر نشان می‌دهد که آلودگی‌ها عمدتاً عناصر Fe و Cr بوده که از اجزای آسیاب وارد سیستم شده‌اند. معمولاً در اغلب پودرهای آسیاب شده با محیط ساینده فولادی ۱ تا ۴ درصد وزنی Fe دیده شده است. حتی در جای دیگر گزارش شده که بیش از ۲۰ درصد اتمی Fe در مخلوط W-C آسیاب شده به مدت ۳۱۰ ساعت و ۳۳ درصد اتمی Fe در W خالص آسیاب شده به مدت ۵۰ ساعت در آسیاب SPEX ۸۰۰۰ وارد شده است. به نظر می‌رسد که آلودگی ناشی از این منبع به خصوص در برخوردهای با شدت زیاد و زمان‌های طولانی آسیابکاری اجتناب‌ناپذیر است. روش‌هایی که معمولاً برای کاهش این مساله به کار می‌روند عبارتند از:

* از گلوله و محفظه با سختی بالاتر استفاده شود. مثلاً علت وجود مقادیر زیاد آهن در پودر حاوی تنگستن، نرم‌تر بودن محفظه و گلوله‌های فولادی نسبت به تنگستن می‌باشد. به عنوان راه‌حل، استفاده از گلوله و محفظه با جنس کاربید تنگستن و یا کوراندوم پیشنهاد شده است. البته از آنجا که اجزای سرامیکی عموماً رفتار ضعیفی در برابر ضربه از خود نشان می‌دهند، کاربرد آنها بایستی با شدت آسیابکاری کم‌تر همراه باشد.

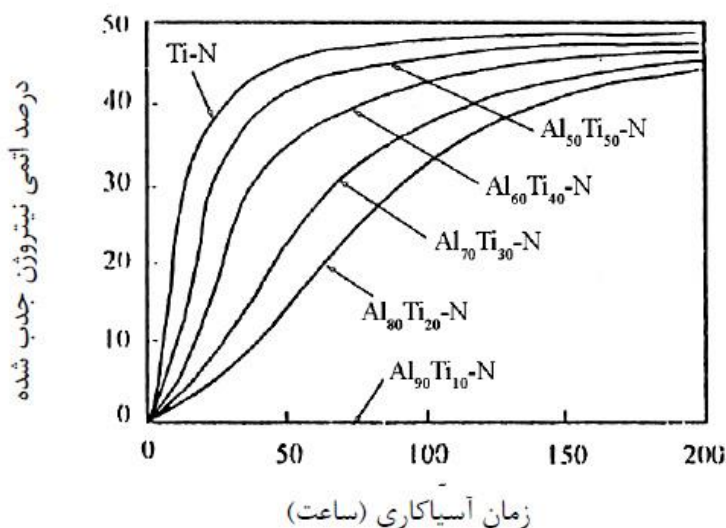
* گلوله و محفظه از ترکیب شیمیایی مشابه با مخلوط پودری مورد بررسی انتخاب شوند. مثلاً پیشنهاد شده که برای آسیابکاری مس و آلیاژهای آن از محفظه و گلوله‌های مسی استفاده گردد. علی‌رغم اینکه در این حالت آلودگی وجود ندارد، اما به هر حال احتمال سایش وجود دارد. بنابراین ترکیب شیمیایی پودر نهایی با پودر اولیه متفاوت خواهد بود. اما از یک طرف عدم دسترسی به محفظه و گلوله‌هایی با جنس خاص و از طرف دیگر گستردگی روز افزون مواد مانند فلزات، آلیاژها، سرامیک‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌ها این مساله را جدی‌تر نموده است. زیرا تهیه گلوله و محفظه از جنس‌های مختلف امری غیر ممکن است.

*فراهم نمودن شرایطی که امکان جوش خوردن پودر با گلوله ها و جداره بیشتر شود، زیرا در این صورت اجزا با مخلوط پودری پوشش داده می شوند. بدین منظور در صورت عدم دسترسی به محفظه از جنس مشابه پودری که آسیا می شود، ایجاد پوششی نازک روی سطح داخلی محفظه و روی گلوله ها نیز به کاهش مساله آلودگی کمک می کند. به عنوان نمونه دیده شده است که آهن ورودی به آلیاژ Ta-Al با افزایش هر مرحله از آسیاکاری کاهش می یابد. روش پیشنهادی در عمل به این صورت است که در مرحله اول پودر مورد نظر را آسیا نموده تا دیواره داخلی محفظه و گلوله ها پوشش داده شوند. سپس پودر بدست آمده را دور ریخته و آسیاکاری از ابتدا شروع شود. با تکرار این عمل آلودگی ناشی از محفظه و گلوله ها به حداقل می رسد. به طور کلی افزایش نسبت وزنی گلوله به پودر و سرعت آسیاکاری که معادل با افزایش انرژی آسیا است، باعث افزایش مقدار ناخالصی های ناشی از اجزای ساینده می شود. افزایش نسبت وزنی گلوله به پودر بایستی تا حدی در نظر گرفته شود که آلودگی به حداقل مقدار برسد.

آلودگی ناشی از اتمسفر آسیاکاری

آلودگی ناشی از اتمسفر آسیاکاری نیز امری جدی بوده و در برخی موارد عامل اصلی آلودگی است. هرچند به طور معمول از اتمسفر گازهای خنثی مانند آرگون، نیتروژن و هلیوم برای جلوگیری از اکسیداسیون استفاده می شود، اما امکان واکنش خود آنها با مخلوط پودری وجود دارد. به عنوان مثال مقادیر زیادی از اکسیژن (حدود ۴۴٫۸ درصد اتمی) پس از آسیاکاری پودر Al-۶Ti به مدت ۱۳۰۰ ساعت در آسیای کم انرژی گزارش شده است.

به طور کلی بایستی از کاربرد اتمسفر نیتروژن در آسیاب کاری پودرهای با میل زیاد به تشکیل نیتريد، اجتناب نمود. به عنوان مثال آسیاکاری مخلوط Ti و Al تحت اتمسفر نیتروژن باعث جذب نیتروژن توسط مخلوط پودری شده است. در این مورد دیده شده که پس از رسیدن مقدار نیتروژن به حدود ۵۰ درصد اتمی یک حالت اشباع پدید می آید. اما از طرف دیگر با افزایش Al در ترکیب به بیش از ۵۰ درصد اتمی، جذب نیتروژن به شدت کاهش می یابد. این مطلب در شکل ۱ نشان داده شده است.



میزان جذب نیتروژن در مخلوط Ti-Al بر حسب زمان آسیاب کاری.

علاوه بر این اگر محفظه به طور کامل آب بندی نشده باشد، اتمسفر اطراف محفظه که معمولاً هوا است (عمدتاً حاوی نیتروژن و اکسیژن)، درون محفظه نفوذ کرده و آلودگی پودر را سبب می شود. از موارد معمول در این بخش تشکیل فازهایی با ساختار مکعبی در آلیاژهای تیتانیوم پس از زمان های طولانی آسیاکاری ناشی از تشکیل نیتريد تیتانیوم است. در این گونه موارد حتی شستشوی با گاز آرگون نیز قادر به حذف اکسیژن و نیتروژن سطوح درونی نیست. عدم آب بندی مناسب و در نتیجه تشکیل و

افزایش ناخالصی‌ها، منجر به کاهش فشار درون محفظه می‌شود و به دنبال آن نفوذ مداوم اتمسفر بیرون به داخل محفظه صورت می‌گیرد. بنابراین اگر در عمل به سبب خلاء درونی ایجاد شده باز نمودن درب محفظه مشکل باشد، نتیجه منطقی آن است که آلودگی پودر به حداقل رسیده است. آب بندی با واشر از جنس تفلون روشی مفید برای ممانعت از نفوذ هوا به داخل محفظه است. از جمله راه کارهای دیگر برای کاهش آلودگی اکسیژن، مجهز نمودن آسیاب سایشی به سیستم خلاء مداوم با استفاده از یک پمپ خلاء و ورود مداوم گاز آرگون به سیستم است.

یکی از روش های کاهش آلودگی ناشی از اتمسفر محیط اطراف، پر کردن، خالی کردن و نمونه برداری از آسیاب در محفظه‌هایی با اتمسفر کنترل شده است. در شکل زیر تصویری از یک نوع محفظه مجهز به دستکش (Glove Box) دیده می‌شود. قبل از نمونه برداری از پودر محفظه چندین مرتبه خلاء و سپس با گاز آرگون پر شده تا از عدم ورود هوا اطمینان حاصل شود.



تصویری از یک نمونه محفظه مجهز به دستکش به منظور کاهش آلودگی ناشی از هوای اطراف.

آلودگی ناشی از عوامل کنترل کننده فرآیند

ممکن است آلودگی ناشی از عوامل کنترل کننده فرآیند شایع تر از همه موارد باشد. از آنجا که اغلب این عوامل ترکیبات آلی با نقطه ذوب و جوش پایین هستند، به سبب گرمای ایجاد شده حین آسیاب کاری تجزیه می‌شوند. از طرف دیگر شکست و جوش سرد پی در پی نیز باعث تشکیل ذرات پودر بسیار ریز می‌شود. به سبب سطح به حجم بالا در این وضعیت، انرژی سطحی ذرات پودر با سپری شدن زمان آسیاب کاری افزایش می‌یابد. سطوح جدید ایجاد شده به دنبال فرآیند شکست نفوذ را ترغیب می‌کنند. البته در مقایسه با کربن و اکسیژن نرخ نفوذ هیدروژن بسیار بالاتر است. در جدول ۱ مقدار هیدروژن، اکسیژن و کربن پس از تجزیه عوامل مختلف کنترل کننده فرآیند آمده است. محصولات ناشی از تجزیه شامل کربن، اکسیژن و هیدروژن بوده که با اتم های فلزی تشکیل کاربیدها، اکسیدها، نیتrideها و سایر ترکیبات را می‌دهند. برای مثال تشکیل ترکیب های هیدریدی در آلیاژسازی مکانیکی Al-Zn بیانگر تجزیه این عوامل است. از طرفی آلودگی هایی مانند Fe_3C و Fe_2O_3 حین آسیاب کاری پودر Cu-Fe به همراه اتانول به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند، دلیلی بر تجزیه این عوامل حین آسیاب کاری است. بر اساس تحقیقات صورت گرفته در ارتباط با تاثیر چندین عامل کنترل کننده فرآیند بر مقدار آهن و سایر آلودگی های بین نشینی در پودر-Ti $48Al-2W$ ، ملاحظه شده است که انتخاب عامل مناسب حتی سبب کاهش آلودگی نیز می‌شود. مثلاً انتخاب اتانول در این مورد باعث کاهش آلودگی شده است. زیرا از جوش خوردن ذرات با جداره و گلوله‌ها می‌کاهد.

جدول مقادیر هیدروژن، اکسیژن و کربن حاصل از تجزیه عوامل مختلف کنترل کننده فرآیند (به ازای هر گرم).

نام ترکیب	فرمول شیمیایی	H ₂ (%)	O ₂ (%)	C (%)
اسید استناریک	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H	۱۳	۱۱	۷۶
هپتان	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	۱۶	۰	۸۴
استات اتیل	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	۹	۳۶	۵۵
بیدی استنارامید اتیلن	C ₂ H _{2.2} (C ₁₈ H ₃₆ ON)	۱۳	۵	۷۷
دودکان	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	۱۵	۰	۸۵
هگزان	C ₆ H ₁₄	۱۶	۰	۸۴
الکل متیلیک (متانول)	CH ₃ OH	۱۳	۵۰	۳۷
الکل اتیلیک (اتانول)	C ₂ H ₅ OH	۱۳	۳۵	۵۲

علاوه بر این کربن حاصل از تجزیه عوامل کنترل کننده فرآیند نیز در پودر باقی مانده و امکان تشکیل برخی از کاربردها وجود دارد. در پایان لازم به ذکر است که در صورت امکان عدم استفاده از عوامل کنترل کننده مناسب تر است. از جنبه تاثیر نوع آسیاب بر میزان آلودگی تاکنون مطالعه اصولی صورت نگرفته است. اما از آنجا که عامل اصلی در ورود آلودگی ناشی از اجزای آسیاب همان برخورد های صورت گرفته است، بنابراین نوع آسیاب بر مقدار آلودگی تاثیر دارد. بر اساس بررسی انجام گرفته به منظور تولید پودر غیربلوری Al_۳Ta_۷ با استفاده از دو نوع آسیاب میله ای و گلوله ای، در نهایت مشخص شده است که آلودگی آهن ورودی به سیستم در آسیاب میله ای کم تر از آسیاب گلوله ای بوده است. علت نیز به برخورد میله ها تنها به صورت طولی در آسیاب میله ای بر می گردد. همچنین تاثیر تکرار فرآیند نیز نشان داده شده است. به طوری که در ابتدای مرحله جداره داخلی محفظه توسط آسیاب کاری پوشش داده شده است. اما پس از مرحله اول از محفظه ای استفاده می شود که در حقیقت پوشش داده شده است. بنابراین کاهش شدیدی در مقدار آلودگی آهن از مرحله اول به سوم دیده می شود.

در این مقاله به بررسی آلودگی هایی فرآیند آسیاب کاری پرداخته شد. ملاحظه می شود که شرایط فرآیند مانند نوع آسیاب، شدت آسیاب کاری، ترکیب پودر، جنس اجزای ساینده و محفظه، اتمسفر آسیاب کاری، عوامل کنترل کننده فرآیند، نسبت وزنی گلوله به پودر و کنترل آب بندی میزان آلودگی را تحت تاثیر قرار می دهند.

۴-۲-۳ تئوری ها و مدل های ارائه شده در مکانوشیمی

علیرغم اینکه سنتز مکانوشیمیایی (Mechanochemical Synthesis) به عنوان یک تکنیک بسیار کارآمد برای فرآوری نانومواد به حساب می آید، محدودیت های تئوریک در توجیح اصول انجام آن به چشم می خورد. از جمله مهمترین معضلات موجود، ابهام موجود در مکانیزم انجام واکنش و ارزیابی فعال سازی مکانیکی به همراه مشخصه یابی مناسب انجام واکنش است. در این مقاله ابتدا به بررسی مدل های ارائه شده به منظور تفسیر استحالتهای موجود در سنتز مکانوشیمیایی پرداخته شده است. و سپس سعی شده است تا توضیح مناسبی برای انجام استحالتهای شیمیایی آن هم در دمای پایین با استفاده از مدل های موجود ارائه گردد.

مقدمه

قبل از پرداختن به تحلیل ترمودینامیک فرآیند سنتز حالت جامد به بررسی تئوری ها و مدل های ارائه شده در مکانوشیمی پرداخته شد است. این بررسی شامل تئوری نقاط داغ (Hot Spot)، مدل ماگما-پلازما (Magma-Plasma Model)، تئوری فونون و نابجایی (Dislocation and Phonon Theory)، مدل سینتیک (Kinetic Model) مدل ضربه ای (Impulse Model)، تئوری بالانس انرژی (Theory of the Energy Balance)، مدل کره (Spherical Model) می باشد که در ادامه به آن پرداخته شده است.

تئوری نقاط داغ

نخستین تلاش جهت تفسیر دلیل شروع واکنش های شیمیایی حین آسیاکاری توسط بودن (Bowden)، تابور (Tabor) (و یوفی (Yoffe) در سال ۱۹۵۴ صورت گرفت. آنها دریافتند که سایش مواد و اجزاء آسیاکاری با همدیگر باعث ایجاد دمای معادل ۱۰۰۰ درجه کلوین روی سطح معادل یک میکرومتر مربع در بازه زمانی معادل 10^{-3} - 10^{-4} ثانیه خواهد شد. چنین فرآیندهایی عامل اصلی شروع واکنش هایی در حین آسیاب کاری می شود. وجود چنین دماهایی در نوک ترک در حین رشد آن، بواسطه خرد شدن سریع ناشی از ضربه نیز تایید شده است. در سال های بعد این تئوری برای سایر فرآیندها نیز توسعه یافت. از آن جمله می توان به اکسیداسیون فلزات اشاره نمود. البته ذکر این نکته ضروری است که بحث و جدل در مورد امکان ایجاد چنین دماهایی در سطح تماس و یا نوک ترک همچنان ادامه دارد. در جدول دمای نوک ترک برای برخی مواد

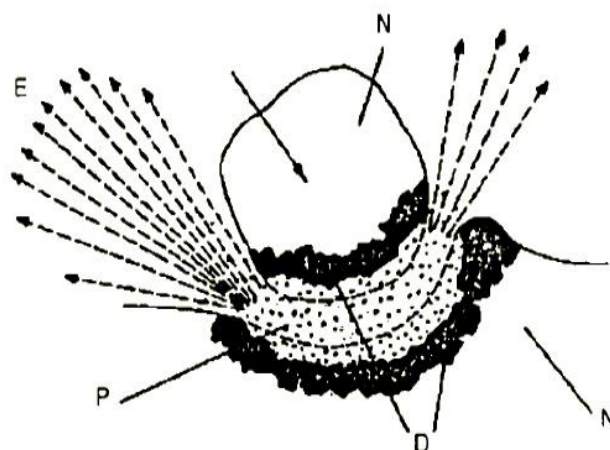
جدول دمای نوک ترک حین اشاعه برای برخی مواد

ماده	شیشه	گوارتز	شکر
دما (K)	۳۲۰۰	۴۷۰۰	۲۵۰۰

بررسی های صورت گرفته در همین زمینه حاکی از تشکیل فاز گازی حین اشاعه ترک در بلورهای غیر آلی مانند کلسیت (Calcite)، منیزیت (Magnesite)، سروسیت (Cerussite) و سرب می باشد. این مشاهدات وجود چنین دماهای بالایی را تایید می کند. البته در این میان مواردی هم گزارش شده است که چنین رفتاری از خود نشان نداده اند. با این وجود در مواد ترد، نرخ رشد ترک می تواند به سرعت صوت برسد، که تحت این شرایط زمان برانگیختگی باند شیمیایی می تواند معادل 10^{-13} ثانیه بوده و بنابراین با توجه به کوتاه بودن زمان ماندگاری در این بازه، استفاده از لفظ دما در چنین بازه ای کاملاً نامدین می باشد. در صورتی که واکنش با رشد ترک شروع شده باشد، مکانیزم های متفاوتی خواهد داشت.

مدل ماگما-پلازما

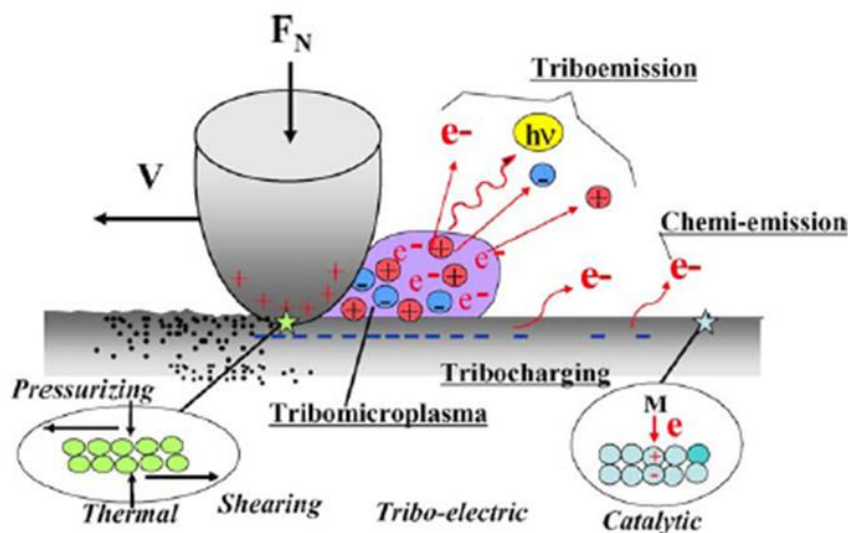
در دهه ۶۰، تیسن (Thiessen) اولین مدل مکانیکی-شیمیایی را تحت عنوان مدل ماگما-پلازما ارائه نمود [۳]. او برای توجیه آنچه که در فرآیندهای مکانیکی-شیمیایی روی می دهد، ۳ تا ۵ درصد انرژی اعمالی تلف شده به طرق دیگر، غیر از گرما، را مورد بررسی قرار داد. در شکل ۱ شماتیک لحظه برخورد پلاسما مشاهده شده است.



مدل ماگما-پلازما برای لحظه برخورد

مناطق سفید رنگ مشخص شده با N همان ساختار معمول دو ذره، دو منطقه مشکی رنگ مشخص شده با D ساختار فشرده شده تحت برخورد و فلش های خط چین نشان داده شده با E بیانگر انتشارات ساطع شده هستند.

اما مهمترین قسمت این مدل منطقه نقطه چینی است که با P مشخص شده است. این منطقه همان منطقه پلازما است که برای اولین بار توسط تیسن مطرح شد. براساس این مدل در نقطه تماس ذراتی که به یکدیگر برخورد می کنند، مقدار زیادی انرژی آزاد می شود. این انرژی باعث تشکیل حالت ویژه ای از پلازما شده که به وسیله انتشار ذرات نسبتاً برانگیخته شده ماده جامد مشخص می شود. این ذرات به طور عمده شامل الکترون، فوتون و یون های مثبت و منفی بوده که طی زمان بسیار کوتاهی منتشر می گردند. شکل شماتیک پلازمای ایجاد شده در نقطه برخورد را نشان می دهد.



شماتیک پلازمای ایجاد شده در نقطه برخورد

براساس این مدل، تیسن بین واکنش های صورت گرفته در حالت پلازما و واکنش های انجام شده بر سطح ذرات برانگیخته شده، و یا مدتی پس از پایان حالت برانگیختگی، تمایز قایل شده است. او نتیجه گرفت که واکنش های فعال شده در اثر کار مکانیکی از یک مکانیزم منحصر به فرد تبعیت نمی کنند، بلکه به دنبال فعال سازی مکانیکی فرآیندهای مختلفی به وجود می آیند. این فرآیندها در جدول ۲ آورده شده است.

در همین راستا مدلی مشتمل بر چند مرحله از پراکندگی موقت انرژی به فضای اطراف توسط تیسن ارائه شده است. این مدل فعل و انفعالات انجام شده در منطقه پلازما را مورد بحث قرار می دهد. مراحل موجود در این مدل براساس شدت برانگیختگی و اولویت زمانی تقسیم شده اند. اولین مرحله همان مرحله تریوپلازما است. نامگذاری پلازما از اینجا ناشی شده است که سطح ماده به دلیل مالش دارای بار الکتریکی ساکن می شود. به دنبال آن، تخلیه الکتریکی به محیط موجود در شکاف احاطه شده توسط بار ساکن، موجب تشکیل پلازما می گردد. در اثر برخوردهای بسیار شدید صورت گرفته در فعال سازی مکانیکی، مرحله تریوپلازما (Triboplasma) انجام شده و منجر به انتشار انرژی اضافی طی زمان بسیار کوتاه 10^{-11} تا 10^{-10} ثانیه می شود. به طور کلی مرحله تریوپلازما آشفتگی بسیار شدید ساختار جامد را به دنبال دارد. در اثر این آشفتگی شدید ذرات به شدت برانگیخته و ناپایدار در محیطی از واکنش های شیمیایی قرار می گیرند که اجزاء تشکیل دهنده شبکه نظیر یون ها، اگزوالکترون ها (Exoelectrons) و الکترون های آزاد در آن حضور دارند. در این محیط به شدت برانگیخته، فرآیندهایی نظیر تصعید مولکولی، تبادل ماده بین عامل برخورد کننده و هدف و همچنین انتشار فوتون صورت می گیرند. همه تغییراتی که در فرآیند تریوپلازما بیان شد طی همین زمان بسیار کوتاه 10^{-11} تا 10^{-10} ثانیه) روی می دهند. این بازه زمانی کوتاه سبب عدم توزیع ذرات بر اساس مدل تعادلی ماکسول-بولتزمن می شود. در نتیجه دمای تعادلی حاصل نشده و واکنش های شیمیایی صورت گرفته

در چنین حالتی را نمی توان براساس قوانین ترمودینامیک تعادلی تفسیر نمود. از این رو تبدیلات در حالت تریوپلازما طبیعت اتفاقی دارند و فقط از ترمودینامیک آماری می توان برای تفسیر واکنش های حادث شده در این مرحله استفاده نمود.

جدول فرآیندهای ناشی از فعال سازی مکانیکی

فرآیند برانگیختگی	زمان رهاسازی حالت برانگیختگی (ثانیه)
ضربه	$> 10^{-6} s$
تریوپلازما	$< 10^{-7} s$
تخلیه الکتریکی گازها	$\approx 10^{-7} s$
نقاط داغ	$10^{-7} - 10^{-4} s$
شارژ الکتروستاتیک	$10^{-2} - 10^{-5} s$
انتشار اگزوالکترون ها	$10^{-6} - 10^{-5} s$
تریپولومینسانس	$10^{-7} - 10^{-3} s$
عیوب شبکه ای	$10^{-7} - 10^{-6} s$
تحرك نابجایی ها	10^{-5} cms^{-1}
ارتعاشات شبکه ای	$10^{-9} - 10^{-10} s$
شکست	$10^{-10} - 10^{-12} \text{ cms}^{-1}$
سطوح تازه	در فشار $1/3 \times 10^{-4}$ پاسکال، $1 - 10^2 s$
زمان پایداری حالت های شبه پایدار برانگیخته شده	در فشار 10^5 پاسکال، $< 10^{-6} s$

تئوری فونون و نابجایی

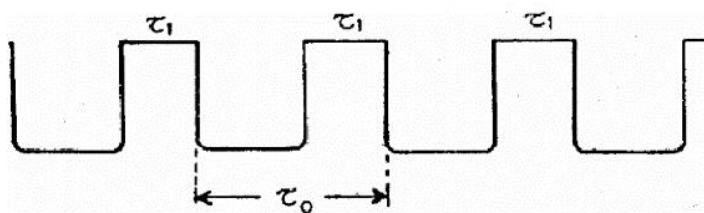
ارنه دهندگان این مدل در سال ۱۹۷۴ چنین ادعا کرده اند که کار مکانیکی روی مواد جامد باعث تشکیل و آمدن نابجایی ها به سطح ذرات می شود. محل تقاطع نابجایی با سطح ذرات به عنوان یک مکان فعال شیمیایی عمل می کند. در این مدل حرکت نابجایی در مواد جامد با تشکیل فونون همراه بوده، چرا که نابجایی ها حین حرکت با همدیگر و سایر عیوب موجود در مواد برخورد می کنند. این فرآیند باعث انجام استحاله در مواد جامد می شود.

مدل سینتیک

در این مدل که در سال ۱۹۷۲ توسط بولدريو (Boldyrev) ارائه شده است، فرآیند مکانوشیمیایی از دیدگاه مراحل محدود کننده فرآیند مورد بررسی قرار می دهد. بر این اساس تجزیه مواد جامد را می توان به صورت فعال شدن، غیر فعال شدن و انجام واکنش شیمیایی ارزیابی نمود. در این دیدگاه دو حالت کلی وجود دارد. زمانی که تجزیه مواد با فرآیندهای فعال شدن و شکسته شدن پیوند شیمیایی همراه می باشد مانند آنچه در تجزیه حرارتی اتفاق می افتد و یا اینکه تجزیه مواد به صورت تدریجی و طی چند مرحله گذرا اتفاق می افتد. این مدل به صورت خاص در چند مورد نیز تایید شده است.

مدل ضربه ای

بر اساس مدل ضربه ای که در سال ۱۹۸۴ توسط لایاچو (Lyachov) ارائه شده، سینتیک استحاله مکانوشیمیایی با بازه زمانی تعیین می شود که مواد با گلوله ها و محفظه در تماس هستند. لازم به ذکر است که بازه زمانی مذکور متفاوت با زمان آسیاکاری می باشد. بر این اساس فرآیند آسیاکاری را می توان به صورت مشخصه پالسی نشان داده شده در شکل ۳ در نظر گرفت. همانگونه که نشان داده شده است رها شدن و تشکیل میدان های تنشی در فواصل مشخص به صورت یکی پس از دیگری اتفاق می افتد و در مرحله رهایی مجموعه ای از رویدادهای شیمیایی و فیزیکی گوناگون انجام می شود.



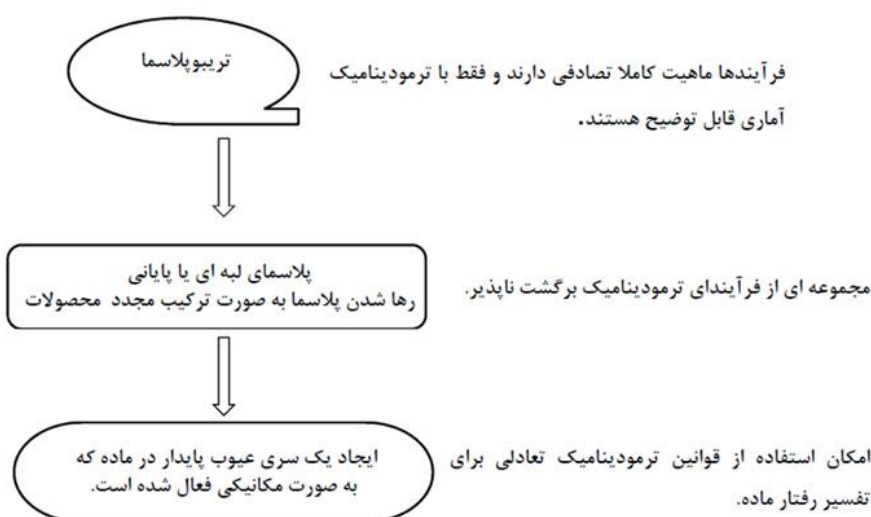
شماتیک ارائه شده برای مدل ضربه ای

تئوری بالانس انرژی

در این مدل (۱۹۸۹)، براساس پارامترهای آسیاکاری موثر بر میزان خردایش انرژی وارد شده شامل زمان آسیاکاری، سرعت آسیاکاری، نسبت گلوله به پودر و نوع آسیاکاری؛ مقدار انرژی وارد شده به پودر در حال آسیاکاری محاسبه گردید و از روی آن استحاله های صورت گرفته در حالت جامد توضیح داده شد.

مدل کروی

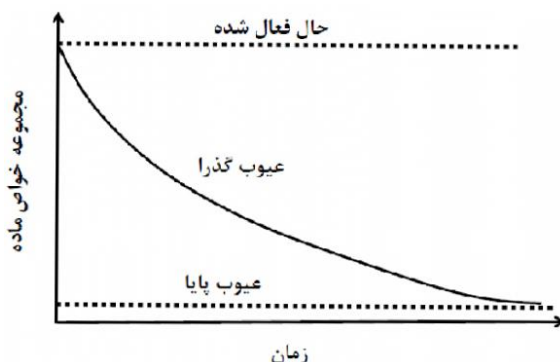
این مدل برای اولین بار توسط تیسن در سال ۱۹۸۳ ارائه گردید و در حقیقت تکامل یافته مدل ماگما پلاسما می باشد. بر اساس این مدل بالاترین مرحله برانگیختگی از نظر انرژی (مرحله تریوپلاسما) به صورت دینامیکی به مرحله بعد تبدیل می گردد، که پلاسمای لبه ای و ورای آن (Edge and Post Plasma) نامیده می شود و در نتیجه رهاسازی حالت پلاسما به وجود می آید. علت آغاز این مرحله به دو مورد بر می گردد: نخست آنکه شبکه آشفته به دلیل ناپایداری تمایل زیادی به رهاسازی دارد. این مورد احتمالاً از مهم ترین عوامل شکل گیری مرحله دوم است اما دلیل دیگر که در عمل هم اتفاق می افتد آن است که محصولات تریوپلاسما نظیر اگزوالکترون ها، فوتون ها، مولکول ها و یون ها نسبت به هم بی تفاوت نبوده و تمایل به ترکیب مجدد با یکدیگر دارند. مجموعه این عوامل منجر به گذر از حالت تریوپلاسما و ورود به مرحله دوم یعنی پلاسمای پایانی خواهد شد. تحت این شرایط سرعت انجام واکنش ها بسیار بالا خواهد بود. در شکل ۴ مراحل پلاسمای لبه ای و پلاسمای پایانی نشان داده شده است. بر اساس این تئوری فرآیندهای مرتبط با شکست ذرات، انتشار فونون و ساطع شدن الکترون ها و فوتون ها نقش به سزایی در جوانه زنی واکنش های شیمیایی خواهد داشت.



شماتیک مراحل گذار از پلاسما و رسیدن به مرحله پلاسمای لبه ای و پایانی

همانگونه که در شماتیک مدل کروی ارائه شده است، در مرحله ی پلاسمای لبه ای و پلاسمای پایانی مجموعه ای از واکنش های برگشت ناپذیر اتفاق می افتد و امکان استفاده از روابط حاکم بر ترمودینامیک تعادلی وجود ندارد. بر اساس این مدل

بعد از سپری شدن مرحله پلاسمای لبه ای و پلاسمای پایانی یک سری عیوب پایدار در ماده باقی می ماند که به صورت تعادلی در سیستم قرار دارند و امکان استفاده از ترمودینامیک تعادلی برای تفسیر رفتار ماده بر اساس عیوب پایدار ایجاد شده وجود دارد. در سال ۱۹۸۴ در تداوم مدل کروی، بوتیاگین (Butyagin) عیوب ایجاد شده حین آسیاکاری را به دو دسته عمده تقسیم کردند. عیوب گذرا (short-lived States) با زمان ماندگاری کوتاه که در حالت فعال شده تشکیل شده اند و عیوب پایا (Long-lived States) که دارای زمان ماندگاری طولانی هستند. منحنی رهایی از تنش برای مواد فعال شده به طریقه مکانیکی:



در ادامه تلاش های صورت گرفته در زمینه بررسی ترمودینامیک توسط هیگن (۱۹۸۹) (Heegn) و (۲۰۰۳) به همراه کاکوا (۱۹۹۳) (Tkacova) نشان داد که عیوب پایای ایجاد شده حین آسیاکاری را می توان به سه دسته زیر تقسیم نمود.

* نابجایی ها * تشکیل فاز آمورف * تشکیل سطوح جدید بین ذرات یا فازهای موجود

سهم این عیوب در افزایش انرژی جامد تحت عملیات مکانیکی یکسان نیست. به عنوان مثال بالغ بر ۹۰ درصد افزایش انرژی ساختار به تشکیل فاز غیربلوری مربوط می شود. انجام کار مکانیکی روی کوارتز، کلسیت، مگنیت، کائولینیت و آهن نیز نتایج مشابهی را به دنبال داشته اند.

در مقاله حاضر مدل های مختلفی که جهت توجیح مکانیزم های مکانوشیمی ارائه شده است، معرفی گردید. بررسی های صورت گرفته حاکی از این قضیه می باشد که علی رغم ارائه مدل های متنوع در این زمینه همچنان اختلاف نظر در مورد تعیین مکانیزم غالب وجود دارد و در بسیاری از مواد دو یا چند مدل از مدل های ارائه شده می تواند به طور همزمان به عنوان مکانیزم غالب انتخاب گردد.

۳-۲-۵ ترمودینامیک فعال سازی مکانیکی

بررسی های صورت گرفته در مورد مدل های فرآوری مکانوشیمیایی نانومواد نشان می دهد که عموماً دو دیدگاه کلی در این زمینه وجود دارد که به ترتیب از قوانین حاکم بر ترمودینامیک آماری و قوانین حاکم بر ترمودینامیک تعادلی برای تفسیر رفتار ماده استفاده می کنند. در این مقاله سعی شده تا توضیح مناسبی برای انجام استحاله های شیمیایی از لحاظ ترمودینامیک، آن هم در دمای پایین با استفاده از مدل کروی مبتنی بر روابط موجود در ترمودینامیک تعادلی ارائه گردد.

سهم عیوب پایای ایجاد شده حین آسیاب کاری در افزایش انرژی آزاد سیستم بر اساس مدل کروی

محاسبه سهم نابجایی های ایجاد شده حین آسیاب کاری در افزایش انرژی آزاد سیستم

پایه های تئوری انباشت انرژی به صورت نابجایی، ریشه در مطالعات صورت گرفته روی مکانیک شکست دارند. تحقیقات انجام شده در زمینه موازنه انرژی ترک در حال اشاعه در جامد کاملاً الاستیک منجر به پیدایش روابطی بین تنش کششی بحرانی و طول ترک شده است. مطالعات بعدی نشان دادند که چنین روابطی در جامدات به ندرت حاکم بوده و روابط اولیه نیازمند تصحیح هستند. به این ترتیب با تصحیح رابطه گریفیث، رابطه زیر معرفی شد.

$$K_{IC} = Y \sigma_c (a)^{1/2}$$

که در آن K_{IC} فاکتور شدت تنش بحرانی، Y فاکتور هندسی وابسته به شکل ترک، σ_c تنش کششی بحرانی برای اشاعه ترک و a طول ترک است. این معادله نشان می دهد که با کاهش اندازه ترک به تنش کششی بیشتری جهت اشاعه آن نیاز است به بیان دیگر:

$$\sigma_t \propto a^{-1/2}$$

از این رو شکست های آغازین و کاهش اندازه ذرات به وسیله اشاعه ترک های بزرگتر در تنش کششی بحرانی کوچکتر روی می دهند. با کاهش اندازه ذرات، تنها ترک های ریز با ابعادی کوچکتر از اندازه بلورها باقی می ماند و با کاهش اندازه ذرات تا ابعاد کوچکتر از میکرون، تنش بحرانی مورد نیاز به منظور اشاعه ترک به مقادیر بسیار زیاد افزایش می یابد. در چنین شرایطی افزایش چگالی نابعایی ها جایگزین کاهش اندازه ذرات می شود. رابطه زیر تغییرات انرژی آزاد گیبس مولی ناشی از پیدایش نابعایی ها را نشان می دهد.

$$\Delta G_d = \Delta H_d - T \Delta S_d$$

بر اساس تئوری کاترل، با توجه به اینکه نابعایی ها عیوب خطی هستند، تغییرات آنتروپی ناشی از شکل گیری آنها در مقایسه با تغییرات انتالپی ایجاد شده ناچیز است. اساس این تئوری مبتنی بر خطی بودن نابعایی ها بوده است. رابطه بعد تغییرات انرژی آزاد گیبس مولی (ΔG_d) را به صورت تابعی از چگالی نابعایی ها (ρ_d)، حجم مولی (M_v)، طول بردار برگرز (b) و مدول برشی (μ_s) نشان می دهد.

$$\Delta G_d \approx \Delta H_d = \rho_d M_v \left(b^2 \mu_s / (4\pi) \right) \ln \left(2 / (b \rho_d^{0.5}) \right)$$

چگالی نابعایی ها ρ_d با استفاده از رابطه زیر تعیین شده است.

$$\rho_d = \langle \rho_D \rho_\varepsilon \rangle^{0.5}$$

در رابطه ۵، $\rho_D = 3/D^2$ و $\rho_\varepsilon = k(\varepsilon_L)^2/b^2$ است. در این روابط، ρ_d و ρ_D به ترتیب چگالی ناشی از اندازه بلور بلورها، چگالی مربوط به کرنش ایجاد شده در ساختار و چگالی نابعایی ها می باشد. همچنین ضریب ثابت k تابعی از خواص مکانیکی بلور بوده و مقدار آن تقریباً معادل ۲ می باشد، D اندازه بلور، ε_L کرنش ایجاد شده در شبکه بوده و برای محاسبه آنها می توان از رابطه ویلیامسون-هال استفاده نمود.

محاسبه سهم تشکیل فاز آمورف حین آسیاکاری در افزایش انرژی آزاد سیستم

مشابه بررسی های انجام شده به منظور تشریح ترمودینامیک نابعایی ها، تحقیقات گسترده ای روی ترمودینامیک شکل گیری فاز غیربلوری نیز صورت گرفته است. درک مفاهیم شکل گیری ساختار آمورف بدون درک تأثیر کرنش امکان پذیر نیست. این موضوع سبب پیچیدگی بسیار قوانین حاکم بر این گونه فازها شده است. در این میان گروهی از محققین با پیشنهاد یک سری فرضیات و ایجاد مشابهت بین فاز مایع و فاز غیربلوری، رابطه زیر را جهت تخمین تغییر انرژی آزاد گیبس مولی ناشی از شکل گیری فاز غیربلوری ارائه کرده اند.

$$\left(\Delta \bar{G}_{am} \right)_T = \left(\frac{\Delta H_f}{T_m} \right) (T_m - T)$$

که در ΔH_f آن گرمای نهان ذوب در دمای T_m است.

در کنار این فرضیات، تلاش های بسیاری به منظور محاسبه بعضی از کمیت های ترمودینامیکی ساختار غیربلوری صورت گرفته است. به عنوان مثال می توان به تلاش های انجام شده به منظور محاسبه تغییر انتالپی ناشی از تشکیل یک مول فاز آمورف ΔH_{am} برخی از مواد اشاره نمود.

با توجه به حساسیت اکثر شیوه های آنالیز به ساختار بلوری، روش های متعددی جهت تعیین درصد فاز غیربلوری ارائه شده است. در این میان روش ارائه شده بر پایه آنالیز الگوی پراش اشعه X مقبولیت بیشتری دارد. در این روش درجه بلوری شدن از رابطه بعد به دست می آید.

$$DOC = (A_t / A_0)$$

که در آن A_t و A_0 به ترتیب سطح زیر منحنی پیک مربوط به پراش با بیشترین شدت مواد اولیه و محصول فعال شده با آسیاکاری در زمان t می باشد. به این ترتیب کسر فاز غیربلوری (A_f) به کمک رابطه زیر به دست می آید.

$$A_f = 1 - (A_t / A_0)$$

بنابراین می توان تغییرات انرژی آزاد ایجاد شده در اثر تشکیل فاز غیربلوری را به صورت این رابطه بیان نمود:

$$\Delta G_{am} = [1 - (A_t / A_0)] \Delta \bar{G}_{am}$$

محاسبه سهم تشکیل سطوح جدید بین ذرات یا فازهای موجود در افزایش انرژی آزاد سیستم با توجه به روابط ترمودینامیکی موجود مقدار تغییرات انرژی آزاد ناشی از سطوح جدید تشکیل شده بین فازها را می توان از رابطه زیر محاسبه نمود.

$$\Delta G_{surf} = \sigma \Delta A$$

که در آن σ انرژی واحد سطح و ΔA مقدار تغییرات کلی سطح جامد می باشد. شایان ذکر است که با توجه به تغییر دائمی مقدار σ با شرایط آسیاکاری امکان تعیین مقدار دقیق این کمیت وجود ندارد. بر این اساس و با توجه به مطالعات انجام شده مقدار ΔG_{surf} برای ترکیبات یونی معادل ۱۰ درصد تغییرات انرژی آزاد کل محاسبه شده است، بنابراین:

$$\Delta G_{surf} = 0.1 (\Delta G_{am} + \Delta G_d)$$

پس با توجه به مقادیر به دست آمده مربوط به سهم هر یک از عیوب، تغییرات انرژی آزاد ماده فعال شده با کار مکانیکی را می توان به صورت زیر بیان نمود:

$$\Delta G_{ac} = \Delta G_{surf} + \Delta G_{am} + \Delta G_d$$

با جایگزینی مقادیر مربوط به هر کدام، مقدار تغییرات انرژی آزاد سیستم به واسطه فعال سازی مکانیکی به صورت رابطه بعد تعیین می گردد.

$$\Delta G_{ac} = [1 - (A_t / A_0)] \Delta \bar{G}_{am} + p_d M_v (b^2 \mu_s / 4\pi) \ln(2 / (b p_d^{0.5})) + 0.1 (\Delta G_{am} + \Delta G_d)$$

در واقع رابطه بالا بیانی از افزایش انرژی آزاد سیستم بواسطه کار مکانیکی اعمالی می باشد. سهم هر یک از این عیوب در افزایش انرژی جامد تحت عملیات مکانیکی یکسان نیست. به عنوان مثال بالغ بر ۹۰ درصد افزایش انرژی ساختار به تشکیل فاز

غیربلوری مربوط می شود. انجام کار مکانیکی روی کوارتز، کلسیت، مگنزیت، کائولینیت و آهن نیز نتایج مشابهی را به دنبال داشته اند.

در این مقاله ترمودینامیک استحاله های موجود در سنتز مکانوشیمیایی بر اساس مدل کروی بررسی گردید. نتایج نشان داد که غیربلوری شدن بیشترین تاثیر را در منفی شدن انرژی آزاد دارد. در این میان سهم مربوط به افزایش چگالی نابعجایی ها می تواند بسته به نوع ساختار دارای مقادیر متفاوت باشد. به عنوان مثال تشکیل نابعجایی ها در ساختارهای فلزی در مقایسه با ساختارهای سرامیکی به دلیل ماهیت پیوندهای موجود دارای سهم بیشتری خواهد بود. همچنین ارتباط مستقیمی بین مقدار انرژی غیربلوری شدن و انرژی سطحی ناشی از ریز شدن ذرات وجود دارد.

۳-۳-۳ آندایزینگ

۳-۳-۱ معرفی فرآیند آندایز و روش های مختلف آن

با توجه به پیشرفت چشمگیر بشر در فناوری نانو، روش های متنوعی برای تولید نانو ساختارها ابداع شده است؛ یکی از روش های تولید قالب، به کمک فرآیند آندایز می باشد. آندایز یک فرآیند الکتروشیمیایی است که بر روی برخی از فلزات قابل اجزاست. این فرآیند، بسته به ماهیت الکتروولیت مورد استفاده، منجر به تشکیل دو نوع لایه ی اکسیدی سدی و متخلخل روی سطح فلزات می شود. در حالت کلی، آندایز به دو روش انجام می شود: آندایز با پیش الگوی راهنما و آندایز خود نظم یافته. هدف ما از این مقاله، معرفی فرآیند آندایز و روش های مختلف انجام آن می باشد. در مقاله ی جلسه دوم به طور مفصل در مورد مراحل انجام آندایز خود نظم یافته، که یکی از پرکاربردترین روش های آندایز است، صحبت می شود.

مقدمه

فناوری نانو به همراه مهندسی سطح، در راستای تولید نانو ساختارهای متنوع و مواد جدید، اخیراً مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. خصوصاً، تولید ارزان ساختارهای متناوب با تناوب کمتر از ۱۰۰ نانومتر، بخش وسیعی از پژوهش ها را به خود اختصاص داده است.

برای تولید نانو ساختارها روش های مختلفی، مانند لیتوگرافی، آسیاب مکانیکی، پلیمریزاسیون و ... وجود دارد. یکی از رایج ترین تکنیک ها جهت تولید نانو ساختارها، روش لیتوگرافی (Lithography) می باشد. علیرغم هزینه های بسیار بالای این روش، به دلیل دقت بسیار بالا و تنوع در تولید انواع نانو ساختارها و هم چنین تنوع در انتخاب زیر لایه، در تولیدات انبوه از آن استفاده می شود. اما به توجه به هزینه های بالای استفاده از روش لیتوگرافی، محققان در صدد یافتن روشی با همین دقت اما ارزان تر برآمدند. در این راستا، تکنیک الکتروشیمیایی یکی از گزینه هایی است که هم ارزان تر بوده و هم از دقت بالایی برخوردار می باشد.

در سال های اخیر، محققان الکتروشیمی به سمت علم مواد متمایل شده اند و در نتیجه موفق به گسترش روش های الکتروشیمیایی در راستای تولید مواد الکترونیکی مانند نیمه هادی ها، اکسیدهای فلزی، نیترات های فلزی و ... گردیدند. برای آماده سازی مواد به روش های الکتروشیمیایی، دو رویکرد اصلی کاتدی (Cathodic approach) و آندی (Anodic approach) وجود دارد؛ در رویکرد کاتدی، ماده ی مورد نظر به عنوان کاتد قرار می گیرد، مانند فرآیند حفاظت کاتدی که برای جلوگیری از خوردگی در سازه های فلزی استفاده می شود. در رویکرد آندی، نمونه ی مورد نظر نقش آند را بازی می کند. با استفاده از هر کدام از این دو روش، امکان تولید مواد نانو ساختار وجود دارد. یکی از روش های الکتروشیمیایی آندی، فرآیند آندایز (Anodization process) می باشد.

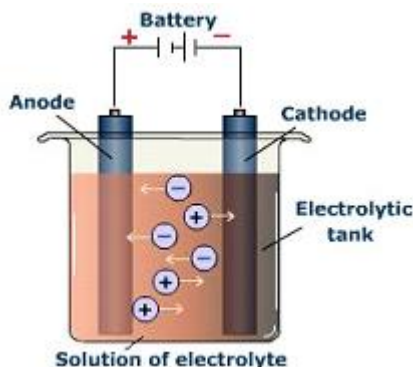
آندایز برای اولین بار، در سال ۱۹۲۳، در مقیاس صنعتی و برای جلوگیری از خوردگی هواپیماهای دریایی، با استفاده از اسید کرومیک، مورد استفاده قرار گرفت. این فرآیند به سرعت گسترش یافت و برای اولین بار در سال ۱۹۲۷، توسط گور (Gower) و اوبرین (O'Brien)، در الکترولیت اسید سولفوریک انجام شد [۵]. آندایز با اسید اکسالییک برای اولین بار در ژاپن و پس از آن، به صورت گسترده، در آلمان، خصوصاً در کاربردهای معماری، مورد استفاده قرار گرفت.

فرآیند آندایز

آندایز یک فرآیند الکتروشیمیایی (Electrochemical process) است که برای افزایش ضخامت لایه ی اکسیدی که به صورت طبیعی روی سطح فلزات تشکیل می شود، مورد استفاده قرار می گیرد. این فرآیند بر روی فلزاتی مانند تیتانیوم، روی، تنگستن و خصوصاً آلومینیوم انجام می گیرد. اما برای آهن و استیل کربن مفید نیست؛ زیرا این فلزات در حین آندایز، ورقه ورقه می شوند.

آندایز کردن باعث تغییر بافت میکروسکوپی سطح و ساختار کریستالی فلز در نزدیکی سطح می شود. لایه های آندی عموماً سخت تر و چسبنده تر از انواع رنگ ها و روکش های فلزی می باشد و هم چنین مقاومت بیشتری در برابر خوردگی و ساییدگی دارند.

فرآیند آندایز در یک سلول الکتروشیمیایی انجام می شود، در شکل، تصویر شماتیک یک سلول الکتروشیمیایی نمایش داده شده است. همانطور که می دانید، سلول الکتروشیمیایی متشکل از سه بخش اصلی کاتد، آند و محلول الکترولیت می باشد.



تصویری شماتیک از یک سلول الکتروشیمیایی

در آندایز، فلز مورد نظر، با درصد خلوص بسیار بالا، به عنوان آند و فلز دیگری، از جمله آلومینیوم، تیتانیوم، پلاتین، پلادیم، نیکل، تنگستن و ...، در جایگاه کاتد می نشیند و ماهیت الکترولیت نیز، بسته به نوع لایه ی اکسیدی و خصوصیات آن (مانند قطر حفره ها، فاصله ی بین حفره ها و ...)، تغییر می کند.

لایه ی اکسید فلز آندایز شده، به وسیله ی عبور جریان مستقیم از محلول الکترولیت، رشد می کند. قطعه ی فلز مورد آزمایش، به عنوان آند عمل می کند. جریان، هیدروژن را در کاتد (الکتروود منفی) و اکسیژن را در سطح آند (الکتروود مثبت) آزاد نموده و منجر به رشد لایه ی اکسیدی می گردد (شکل بالا). جریان متناوب و جریان پالسی را نیز می توان به کار برد، اما به ندرت از آن ها استفاده می شود. با توجه به جنس فلز و الکترولیت مورد استفاده و هم چنین هندسه ی ساختار، آندایز در ولتاژهای متفاوتی در محدوده ی ۱۵ تا ۱۹۵ ولت انجام می گیرد.

انواع لایه های اکسیدی

در حالت کلی، فرآیند آندایز منجر به تولید دو نوع لایه ی اکسیدی می شود؛ لایه ی اکسید سدی و لایه ی اکسید متخلخل. در واقع نوع و ماهیت الکترولیت مورد استفاده در این فرآیند، تعیین کننده ی نوع رشد لایه ی اکسید، روی سطح فلز است.

لایه ی اکسید سدی

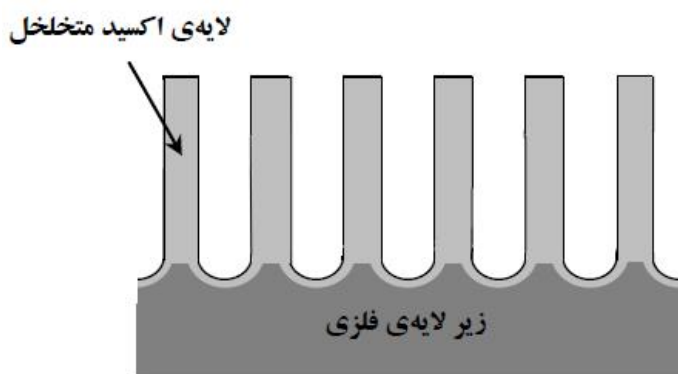
اگر آندایز در الکترولیت خنثی (یعنی ۵-۷ pH) انجام شود، یک لایه ی اکسید آندی از نوع سدی، که نامتخلخل و نارسانا و به شدت چسبنده است، روی سطح فلز تشکیل می گردد. شکل ۲ تصویر شماتیکی از این نوع لایه ی اکسیدی را نشان میدهد. این لایه ی اکسیدی از نظر شیمیایی بی اثر بوده و بسیار نازک و به صورت دی الکترونیک فشرده می باشد. الکترولیت هایی که در تشکیل این نوع لایه ی اکسیدی استفاده می شوند عبارتند از: اسید بوریک، آمونیوم بورات، آمونیوم تارتريت، محلول فسفات آبی، پرکلریک اسید و برخی الکترولیت های آلی مانند اسید سیتریک، اسید مالیک، اسید ساسینک و اسید گلیکولیک .



نمای شماتیک لایه ی اکسید سدی

لایه ی اکسید متخلخل

زمانی که فرآیند آندایز در حضور اسیدهای قوی انجام شود، لایه ی اکسید حاصل متخلخل خواهد بود. برای آندایز آلومینیوم اسید سولفوریک، اسید اکسالیک و اسید فسفریک بیشترین کاربرد را دارند؛ و الکترولیت هایی که برای آندایز تیتانیوم گزارش شده اند عبارتند از: آمونیوم فلوراید، اتیلن گلیکول، اسید سولفوریک، اسید هیدروفلوئوریک، اسید نیتریک و آمونیوم سولفات و الکترولیت هایی که در آندایز تنگستن مورد استفاده قرار می گیرند، سدیم فلوراید، سدیم هیدروکسید، اسید اکسالیک و اسید فسفریک می باشند.



نمای شماتیک لایه ی اکسید متخلخل

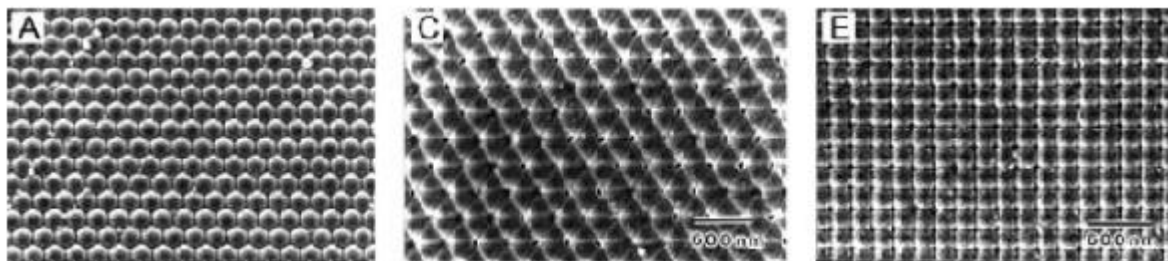
روش های تولید لایه ی اکسید متخلخل

اکسید فلزی آندی متخلخل را می توان به دو روش آندایز به وسیله ی پیش الگوی راهنما (Pre patterned-guided

anodization process) و آندایز خود نظم یافته (Self-organized anodization process) تولید کرد.

آندایز به وسیله ی پیش الگوی راهنما (شابلون): در این روش، الگو روی سطح صیقلی شده ی فلز مورد آزمایش تشکیل می گردد و نانو حفره های حاصل از آن نظم ایده آلی دارند. تشکیل الگو روی سطح فلز به روش های مختلفی انجام می گیرد. یکی از این روش ها، دندانانه گذاری مستقیم سطح فلز به کمک نوک تیز پروب میکروسکوپ روبشی (Scanning probe microscope) می باشد که در آن، هر نمونه باید به صورت جداگانه دندانانه گذاری شود. با توجه به اینکه زمان زیادی صرف این کار می شود، روش ذکر شده تنها در کاربردهای آزمایشگاهی مورد استفاده قرار می گیرد.

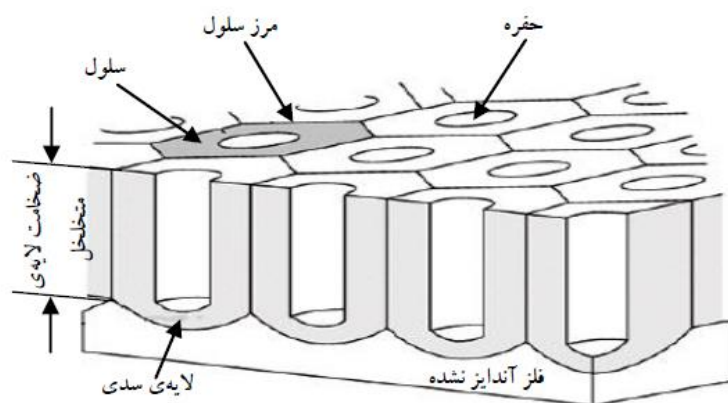
شیوه ی دیگر الگو گذاری، لیتوگرافی است. در این روش، سطح فلز به وسیله ی مهر یا شابلون حکاکی می شود. این مهر تشکیل شده از آرایه ی چیده شده ی برآمده ای (Convex) که می تواند چندین بار برای منقوش کردن سطح فلز استفاده شود. پس از منقوش کردن، آرایه ی تو رفته ی سطح فلز، ناشی از برآمدگی های شابلون می باشد. عمق این تو رفتگی ها، در حدود ۲۰ نانومتر است.



تصاویر SEM از سلول های تولید شده در آلومینا به روش آندایز به وسیله ی پیش الگوی راهنما شکل ها و چیدمان های مختلف برجسته ی روی شابلون، منجر به تشکیل آرایه های مختلف نانوحفره ها، از جمله آرایه ی مثلثی، مربعی و شش گوش می گردد. در شکل بالا تصاویری از نانوحفره های ساخته شده به این روش، مشاهده می شود. استفاده از این روش به دلیل هزینه ی بسیار بالا مقرون به صرفه نیست و به جای آن از آندایز خود نظم یافته، که از نظم بسیار خوبی برخوردار می باشد، استفاده می شود.

آندایز خود نظم یافته (Self-organized anodization)

در آندایز خود نظم یافته، بدون استفاده از شابلون، حفره ها به صورت خود انگیخته (Self-assembled) و با اعمال ولتاژ به سلول الکتروشیمیایی، شکل می گیرند و به همین دلیل به این نام شناخته می شود. ساختاری که در این روش شکل می گیرد، به صورت آرایه ای از نانوحفره های استوانه ای شکل است که هر کدام در مرکز یک سلول شش گوش قرار دارد. پارامترهای هندسی مهم در این ساختار، قطر حفره ها، فاصله ی بین حفره ها و عمق حفره ها می باشد، در مورد جزئیات ساختاری حفره ها در مقاله ی «نانوحفره های آلومینا» توضیح داده خواهد شد. شکل ۵، تصویر شماتیکی از ساختار نانوحفره های تشکیل شده در اکسید آلومینیوم را نمایش می دهد.



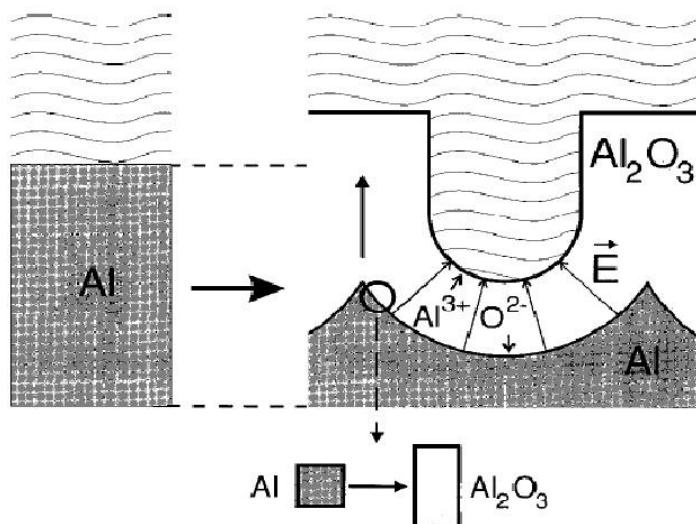
نانوحفره های تولید شده در آلومینا، به روش آندایز خود نظم یافته

در توضیح خود نظم یافته بودن این فرآیند، یک حالت پایا برای رشد حفره ها در نظر گرفته می شود. در آندایز خود نظم یافته، حفره ها به صورت عمود بر سطح زیر لایه ی فلزی رشد می کنند. این امر در حالت تعادل بین دو فرآیند رقابتی زیر رخ می دهد:

۱- حل شدن لایه ی اکسید در سطح مشترک لایه ی اکسید و الکتروولیت، که ناشی از حضور میدان الکتریکی می باشد.

۲- رشد لایه‌ی اکسید در سطح مشترک فلز و لایه‌ی اکسید.

رخداد دوم به دلیل مهاجرت یون‌های حامل اکسیژن (O^{2-}) و (OH^-) از محلول الکترولیت به درون لایه‌ی اکسید، در ته حفره‌ها اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر، یون‌های فلزی، که در لایه‌ی اکسید در حال پیشروی هستند، در سطح مشترک لایه‌ی اکسید و الکترولیت، به درون محلول الکترولیت رانده می‌شوند (شکل زیر). در واقع مهاجرت یون‌های فلزی به درون محلول الکترولیت، شرط لازم برای رشد لایه‌ی اکسید متخلخل می‌باشد؛ زیرا زمانی که این یون‌ها به سطح مشترک لایه‌ی اکسید و الکترولیت می‌رسند، موجب رشد لایه‌ی سدی می‌شوند و به این ترتیب در شکل گیری لایه‌ی اکسید ایفای نقش می‌نمایند. جزئیات بیشتر در مورد نحوه‌ی شکل گیری حفره طی فرآیند آندایز خود نظم یافته، در مقاله‌ی «نانوحفره‌های آلومینا» آورده شده است.



نحوه‌ی مهاجرت یون‌ها و شکل گیری نانوحفره‌ها طی فرآیند آندایز آلومینیوم

یکی از روش‌های ساخت نانو ساختارها تکنیک الکتروشیمیایی است. این تکنیک، از لحاظ هزینه مقرون به صرفه بوده همچنین نسبت به سایر روش‌های تولید نانو ساختارها، نسبتاً ساده تر می‌باشد و از دقت خوبی نیز برخوردار است. آندایز آلومینیوم یک فرآیند الکتروشیمیایی آندی است که جهت افزایش ضخامت لایه‌ی اکسیدی که به طور طبیعی روی سطح فلز تشکیل می‌شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش‌های مختلفی برای انجام این فرآیند وجود دارد که در اینجا به روش‌های لیتوگرافی، آندایز با الگوی راهنما و آندایز خود نظم یافته اشاره شد. آندایز خود نظم یافته به دلیل آسانی و کم هزینه تر بودن نسبت به سایر روش‌ها و هم چنین دقت بسیار خوب، اخیراً برای تولید نانوحفره‌های اکسید فلزی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در مقاله‌ی «فرآیند آندایز» مراحل انجام فرآیند آندایز خود نظم یافته را شرح خواهیم داد.

۳-۳-۲ شرح مراحل فرآیند آندایزینگ

همانطور که در مقاله‌ی قبل توضیح داده شد، آندایز آلومینیوم یک فرآیند الکتروشیمیایی است که جهت افزایش ضخامت لایه‌ی اکسیدی که به طور طبیعی روی سطح فلز تشکیل می‌شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرآیند اگر در محیط اسیدی، یا به عبارت دیگر، در الکترولیت اسیدی انجام شود، منجر به تشکیل لایه‌ی اکسیدی متخلخل روی سطح فلز می‌گردد. اکسید فلزی آندی متخلخل را می‌توان به دو روش آندایز به وسیله‌ی پیش الگوی راهنما و آندایز خود نظم یافته تولید کرد. با توجه به وقت گیر و پر هزینه بودن روش اول، دانشمندان به روش دوم روی آوردند که آسان تر و ارزان تر می‌باشد و در عین حال از نظم خوبی برخوردار است. در مقاله‌ی قبل این روش‌ها معرفی شدند؛ در این مقاله به توضیح مراحل انجام آندایز خود نظم یافته می‌پردازیم. همانطور که قبلاً گفته شد فرآیند آندایز بر روی فلزات مختلفی از جمله آلومینیوم، تیتانیوم، پالادیم، تنگستن و ... انجام پذیر است، اما در این مقاله تنها به توضیح چگونگی انجام آن روی فلز آلومینیوم می‌پردازیم.

آندایز خود نظم یافته، یک فرآیند چند مرحله‌ای شامل عملیات پیش از آندایز (Pre treatment)، آندایز و عملیات پس از آندایز (Post treatment) می‌باشد، که در ادامه شرح داده می‌شود.

عملیات قبل از آندایز

خلوص فلز مورد استفاده و هم چنین پیش عملیات آندایز، تأثیر بسزایی روی نظم حفره‌های تشکیل شده به روش آندایز خود نظم یافته دارند. پیش عملیات آندایز جهت از بین رفتن نواقص سطح، عبارتند از آنیل کردن (Annealing)، چربی زدایی (Degreasing) و پالیش (Polishing).

آنیل کردن

در این مرحله، فشار روی سطح نمونه را کم کرده و آن را به مدت ۴ الی ۵ ساعت در دمایی حدود ۴۰۰ درجه سانتیگراد حرارت می‌دهیم. این کار باعث افزایش اندازه‌ی متوسط دانه‌ها (Grain) می‌شود، که معمولاً بیشتر از ۱۰۰ میکرومتر است و هم چنین موجب از بین رفتن فشارهای مکانیکی (Mechanical stress) می‌گردد. مطلوب‌ترین زیر لایه جهت تولید آرایه‌ی نانو حفره‌های خود نظم یافته، فویل آلومینیوم با درصد خلوص بالا (۹۹,۹۹۹٪) می‌باشد.

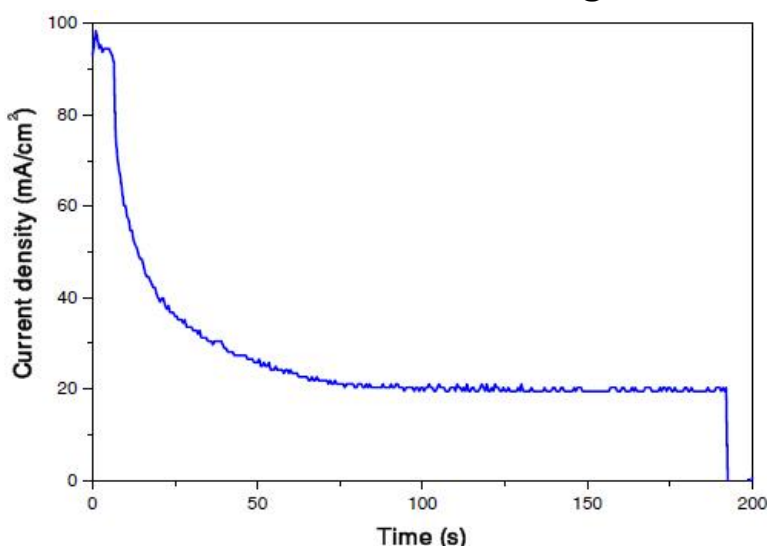
چربی زدایی

یکی دیگر از عملیات قبل از آندایز، چربی زدایی است. در این گام، نمونه در حلال‌های مختلفی مانند استون و اتانول با استفاده از امواج فراصوتی شست و شو داده می‌شود. بدین ترتیب تمام چربی‌ها از روی سطح نمونه برداشته می‌شود.

پالیش

مهم ترین گام در عملیات قبل از آندایز، پالیش کردن می‌باشد که می‌تواند به صورت مکانیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی انجام شود. به عنوان مثال برای آلومینیوم، عموماً از الکتروپالیش استفاده می‌شود، در حالی که برای تیتانیوم و تنگستن معمولاً این عمل به صورت مکانیکی انجام می‌گیرد.

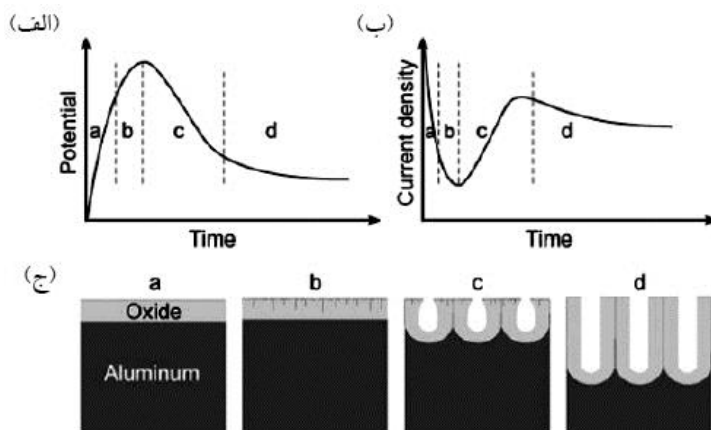
شکل زیر پالیش الکتروشیمیایی سطح آلومینیوم را نشان می‌دهد که با گذشت زمان، جریان به صورت نمایی کاهش پیدا می‌کند؛ دلیل این امر این است که برآمدگی‌های میکروسکوپی که باعث عبور جریان بیشتری از نمونه است که با کنده شدن این برآمدگی‌ها جریان‌های اضافه حذف خواهند شد و چگالی جریان نهایی در حالت بهینه خود در محدوده‌ی ۱۵-۳۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع قرار می‌گیرد. این فرآیند در محلولی از اتانول (C_2H_5OH) و پرکلریک ($HClO_4$) انجام می‌گیرد. دمای آزمایش، پارامتر مهمی است که در صیقلی شدن سطح تاثیر دارد که این دما معمولاً بین ۵ تا ۱۵ درجه‌ی سانتیگراد انتخاب می‌شود.



نمودار چگالی جریان-زمان پالیش الکتروشیمیایی فلز آلومینیوم

فرآیند آندایز خود نظم یافته

در حالت کلی، فرآیند آندایز به دو صورت آندایز تحت جریان ثابت و آندایز تحت ولتاژ ثابت انجام می گیرد. لایه ی اکسیدی متخلخل آلومینا متشکل از سلول های شش گوشه، تحت آندایز جریان ثابت یا ولتاژ ثابت، تشکیل می شود. شکل الف، نمودار چگالی جریان-زمان را برای فرآیند آندایز پتانسیل ثابت و شکل ب، نمودار پتانسیل-زمان را برای فرآیند آندایز جریان ثابت نشان می دهد. هرچند این نمودار مربوط به فرآیند آندایز آلومینیوم است، اما در حالت کلی برای آندایز فلزات دیگر، که قبلاً نام برده شد، نیز همین رفتار مشاهده می شود.



رشد لایه ی اکسید متخلخل (الف) تحت آندایز با جریان ثابت (ب) تحت آندایز با ولتاژ ثابت (ج) گام های تشکیل اکسید آندی حفره ای

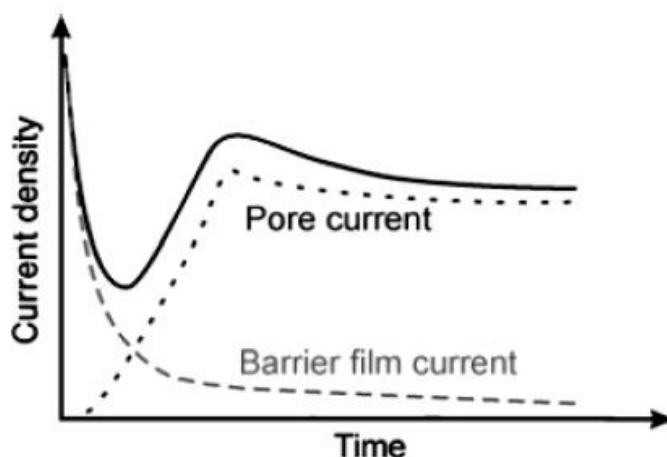
آندایز تحت چگالی جریان ثابت

زمانی که جریان ثابت برای رشد لایه ی اکسید متخلخل اعمال می شود، در ابتدا، پتانسیل به صورت خطی افزایش پیدا می کند تا زمانی که به یک مقدار بیشینه ی موضعی می رسد و پس از آن به تدریج کاهش می یابد و به حالت پایا می رسد (شکل الف). در طول اولین دوره ی زمانی (یعنی گام a در شکل ج) افزایش خطی پتانسیل مربوط به رشد خطی لایه ی اکسیدی با مقاومت بالا (لایه ی سدی) روی فلز می باشد. در گام b، با ادامه ی آندایز، سوراخهایی (مقدمه ی حفره ها) روی لایه سدی شروع به شکل گیری می کنند. سپس در گام c، لایه ی سدی، شکسته شده و ساختار حفره ای شروع به رشد می کند. نهایتاً رشد حالت پایای حفره ها در لایه ی اکسید، در گام d، ادامه می یابد و پتانسیل آندایز در حین تشکیل حفره ها در حالت پایا، تقریباً ثابت باقی می ماند.

آندایز تحت پتانسیل ثابت

در ابتدای فرآیند آندایز در پتانسیل ثابت، چگالی جریان با گذشت زمان به سرعت کاهش پیدا می کند و سریعاً به مقدار کمینه ی خود می رسد. پس از آن، افزایش چگالی جریان به طور خطی صورت می گیرد تا جایی که به یک مقدار بیشینه ی موضعی برسد؛ سپس چگالی جریان به آرامی کاهش می یابد و نهایتاً به حالت پایای خود می رسد. در این حالت نیز تغییرات درون لایه ی اکسیدی مانند حالت قبل می باشد با این تفاوت که این بار رفتار چگالی جریان باعث این تغییرات می گردد.

نرخ کاهش اولیه ی چگالی جریان، نقطه ای که در آن مینیمم چگالی جریان رخ می دهد و هم چنین چگالی جریان حالت پایا، مستقیماً به شرایط آندایز از جمله پتانسیل آندایز، دما و غلظت اسیدی، وابسته می باشد. مینیمم چگالی جریان نیز با افزایش توانایی میدان الکتریکی، افزایش پتانسیل آندایز، افزایش دما و افزایش غلظت اسیدهای بکار رفته، کاهش می یابد. ضمن آنکه این مقدار مینیمم در پتانسیل های بالاتر و pH پایین تر الکترولیت، زودتر اتفاق می افتد.



نمودار رویهم افتادن فرآیندهای رخ داده در طول رشد اکسید متخلخل، تحت رژیم آندایز پتانسیل ثابت با توجه به گزارش آور (Hoar) و یاها لوم (Yahalom)، رابطه‌ی چگالی جریان با زمان، که در فرآیند آندایز پتانسیل ثابت مشاهده می‌شود، برآیند دو فرآیند جفت شده می‌باشد و ترکیب این دو فرآیند، نمودار شکل ب (صفحه قبل) را نتیجه می‌دهد. با توجه به شکل، اولین فرآیند مربوط به تشکیل لایه‌ی سدی است که منجر به کاهش نمایی جریان و دومین فرآیند مربوط به تشکیل حفره‌هاست، که افزایش جریان را به دنبال دارد.

روش آندایز با پتانسیل ثابت، بسته به شرایط کلی آزمایش مانند ولتاژ اعمالی، الکترولیت مورد استفاده و مقدار چگالی جریان به دو نوع آندایز نرم (Mild anodization) و آندایز سخت (Hard anodization) تقسیم بندی می‌شود.

آندایز نرم

در سال ۱۹۹۵، ماسودا (Masuda) و فوکادا (Fukuda) طی یک فرآیند آندایز طولانی (در حدود ۱۶ ساعت)، تحت پتانسیل ثابت و در اسید اکسالییک به عنوان الکترولیت، به آرایه‌ی خود نظم یافته‌ای از نانوحفره‌های آلومینا دست یافتند. آن‌ها گزارش کردند که عمق این حفره‌ها، که با دقت بسیار خوبی به صورت کندوی عسل تشکیل می‌شوند، با افزایش زمان آندایز، افزایش می‌یابد. به این روش آندایز، که روش آهسته‌ای است و چگالی جریان در آن بسیار کم (کمتر از ۱۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) می‌باشد، آندایز نرم (Mild Anodization) گفته می‌شود. آنها برای رسیدن به نظم بسیار بالا، بعد از انجام آزمایش در مرحله اول، نمونه‌ی شامل نانوحفره‌های آلومینای را در اسید مناسب حل کرده و آزمایش مرحله اول را دوباره روی نمونه تکرار نمودند. هرچند در این فرآیند، حفره‌های تولید شده از نظم بسیار خوبی برخوردار هستند؛ اما به دلیل سرعت کم رشد لایه‌ی اکسیدی و همچنین شرایط خاصی که در آن حالت‌ها، آرایه‌ی منظمی از نانو حفره‌ها قابل دستیابی است، این فرآیند جهت استفاده در تولیدات صنعتی، زیاد مطلوب نیست. به همین دلیل، محققان علاقه‌مند به پیدا کردن روش سریع‌تر و بهینه‌تری به نام آندایز سخت (Hard Anodization) شدند.

در روش معمول آندایز، یعنی آندایز نرم، آرایه‌های منظم نانوحفره‌های اکسید آلومینیوم فقط در سه رژیم زیر شکل می‌گیرند:

- (i) الکترولیت اسید سولفوریک در ولتاژ ۲۵ ولت و با فاصله‌ی بین حفره‌ای در حدود ۶۳ نانومتر
- (ii) الکترولیت اسید اکسالییک در ولتاژ ۴۰ ولت و با فاصله‌ی بین حفره‌ای در حدود ۱۰۰ نانومتر
- (iii) الکترولیت اسید فسفریک در ولتاژ ۱۹۵ ولت و با فاصله‌ی بین حفره‌ای در حدود ۵۰۰ نانومتر.

زمانی که فرآیند آندایز در خارج از رژیم‌های فوق انجام شود، نظم فضایی حفره‌ها به شدت کاهش پیدا می‌کند.

آندایز سخت

اخیراً، آندایز سخت برای تشکیل اکسید متخلخل خود سازمان یافته مورد استفاده قرار می گیرد. در این فرآیند، محدوده‌ی پتانسیل آندایز و مقادیر آن، برخلاف آندایز نرم، بسیار گسترده است. لی و همکارانش نشان دادند که رژیم‌های خود نظم یافته‌ی جدیدی تحت فرآیند آندایز سخت قابل دسترسی است. آن‌ها با ایجاد یک لایه‌ی نازک از اکسید آلومینیوم روی نمونه‌ی اولیه‌ی آلومینیوم، به‌عنوان لایه‌ی محافظ و با کنترل واکنش‌های گرمایی در طول آندایز سخت توانستند از سوختن نمونه جلوگیری کنند. آن‌ها موفق شدند با استفاده از اسید اکسالیک و در ولتاژ بیشتر از ۱۰۰ ولت، آرایه‌ای منظم از نانو حفره‌های آلومینای آندایز شده تولید کرده و یک رژیم خود نظم یافته‌ی جدید با فاصله‌ی بین حفره‌ای در حدود ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر معرفی نمایند.

مطالعات انجام گرفته در آندایز سخت نشان داده است که چگالی جریان (یا به عبارت دیگر، توان میدان الکتریکی در طول لایه‌ی سدی) در یک پتانسیل آندایز مشخص، یکی از پارامترهای اصلی برای کنترل نظم نانو حفره‌های تولید شده در لایه‌ی اکسید آلومینیوم می‌باشد. مشخصه‌ی آندایز سخت، چگالی جریان بسیار بالا است، که معمولاً ۱۰ تا ۱۰۰ برابر چگالی جریان در روش نرم می‌باشد. همچنین نرخ رشد لایه‌ی اکسید در آندایز سخت ۲۵ تا ۳۵ برابر سریع‌تر از نرخ رشد لایه‌ی اکسید در آندایز نرم است. بررسی‌های میکروسکوپی نشان می‌دهد که نرخ تغییر قطر حفره‌ها در آندایز سخت تقریباً ۵۵ درصد کوچک‌تر از مقدار آن در آندایز نرم می‌باشد. به بیان دیگر، برای یک پتانسیل مشخص، نانو حفره‌های آلومینای تولید شده در آندایز سخت، قطر کوچک‌تری نسبت به نانو حفره‌های تولید شده تحت آندایز نرم دارند. درصد تخلخل با نسبت سطح اشغال شده توسط حفره‌ها به کل سطح، تعریف می‌شود.

$$\alpha = \frac{S_{pores}}{S_{total}}$$

برای یک لایه‌ی اکسید آلومینیوم آندایز شده‌ی منظم که تحت آندایز سخت تولید شده است، این مقدار حدود یک سوم مقداری است که برای نانو حفره‌های آلومینای تولید شده در آندایز نرم محاسبه می‌شود. فاصله‌ی بین حفره‌ها در لایه‌ی آلومینای متخلخل، به صورت خطی با پتانسیل آندایز در ارتباط است.

$$D_{int.} = \xi U$$

در این رابطه، $D_{int.}$ معرف فاصله‌ی بین حفره‌ها و U معرف پتانسیل آندایز می‌باشد. مقدار ثابت تناسب این رابطه برای آندایز نرم و سخت، متفاوت است.

$$\xi_{MA} = 2.5(nmv^{-1})$$

$$\xi_{HA} = 1.5 - 2(nmv^{-1})$$

ξ_{MA} ثابت تناسب رابطه‌ی بین فاصله‌ی بین حفره‌ها و پتانسیل آندایز، مربوط به آندایز نرم و ξ_{HA} ثابت تناسب مربوط به آندایز سخت می‌باشد. به این ترتیب، مشاهده می‌شود که آهنگ تغییر فاصله‌ی بین حفره‌ها در اثر تغییرات ولتاژ، در آندایز نرم سریع‌تر است.

عملیات پس از آندایز

همانطور که قبلاً اشاره شد، نانو حفره‌های اکسید آلومینیوم آندایز شده، به عنوان قالب برای تولید دیگر نانو ساختارها استفاده می‌شوند. بنابراین لایه‌ی اکسید ساخته شده با توجه به مقاصد بعدی، باید در معرض عملیاتی از جمله جدا کردن بستر فلزی، جدا کردن لایه‌ی سدی و ... قرار بگیرد.

جدا کردن بستر فلزی

اکسید آلومینیوم را می توان به روش شیمیایی از زیر لایه ی آلومینیوم باقیمانده، که آندایز نشده است، جدا کرد. به این منظور، نمونه ی آندایز شده، برای مدت زمان معینی، در محلول کلرید مس (CuCl_2) قرار داده می شود تا زیر لایه ی آلومینیوم غیر اکسیدی حل شود.

جدا کردن لایه ی سدی

این عمل به روش شیمیایی انجام می گیرد. پس از جدا کردن اکسید آلومینیوم از بستر آلومینیومی آندایز نشده، لایه ی اکسید متخلخل را، برای مدت زمان مشخصی، در اسید فسفریک (H_3PO_4) غوطه ور می نماییم؛ و به این ترتیب لایه ی سدی برداشته می شود یا به عبارت دیگر، ته حفره ها باز می شود. زمان لازم برای باز شدن حفره ها، به طور مستقیم، به ضخامت لایه ی سدی بستگی دارد و این مقدار نیز وابسته به شرایط آندایز می باشد.

اگر زمان انحلال لایه ی سدی را افزایش دهیم، گشاد شدن حفره ها نیز به طور همزمان اتفاق می افتد. میزان گشاد شدن قطر حفره ها با تغییر مدت زمانی که نمونه در اسید فسفریک قرار می گیرد، قابل کنترل است.

بحث و نتیجه گیری

آندایز خود نظم یافته یک فرآیند چند مرحله ای است که شامل عملیات قبل از آندایز، آندایز و عملیات بعد از آندایز می باشد. مهم ترین گام در آماده سازی نمونه، قبل از انجام آندایز، پالیش کردن سطح فلز مورد نظر می باشد. در حالت کلی آندایز خود نظم یافته به دو روش آندایز تحت چگالی جریان ثابت و آندایز تحت ولتاژ ثابت انجام می گیرد. روش آندایز در پتانسیل ثابت، با توجه به شرایط کلی آزمایش، به دو صورت آندایز نرم و آندایز سخت انجام می شود. پس از انجام آندایز، با توجه به مصارف بعدی نانوحفره های آلومینا، عملیاتی مانند جداسازی بستر فلزی، جداسازی لایه ی سدی و ... روی نمونه اعمال می شود.

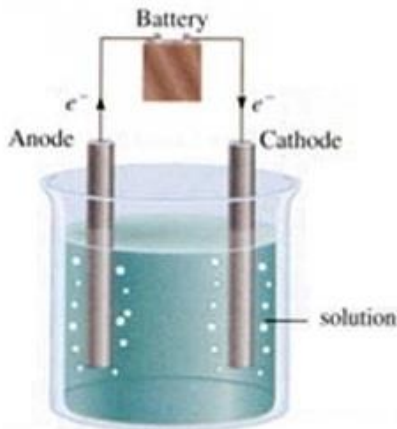
۳-۴ انباشت الکتروشیمیایی

۳-۴-۱ اصول کلی روش انباشت الکتروشیمیایی

در این مقاله توضیحی راجع به اصول کلی روش انباشت الکتروشیمیایی (Electrochemical deposition) آورده شده است و بطور خاص استفاده از این روش در پر کردن قالب های آلومینای آندیک متخلخل، جهت تولید نانوسیم درون این قالب ها بررسی گردیده است. بطور کلی پر کردن این قالب ها با روش انباشت الکتروشیمیایی از سه طریق انجام می پذیرد که یکی از این روش ها یعنی استفاده از ولتاژ مستقیم در انباشت، در اینجا آمده و دو روش دیگر یعنی استفاده از ولتاژهای تناوبی و پالسی در مقاله ی جلسه دوم آورده شده است. پر کردن این قالب ها نیاز به آماده سازی آن قبل از انجام انباشت دارد. در روش انباشت الکتروشیمیایی با استفاده از ولتاژ مستقیم، عملیات آماده سازی قالب شامل باز کردن حفره ها و نشان دادن لایه ای رسانا در ته آنها بعنوان سطح کاتدی آزمایش است که توضیح مختصری درباره ی این مراحل نیز آورده شده است.

در انباشت الکتروشیمیایی از محلول های یونی استفاده می گردد. در این روش که الکتروپلئینگ (Electroplating) یا بطور ساده الکتروانباشت نامیده می شود، از طریق یک جریان الکتریکی، لایه ای اصولاً فلزی بر روی سطح نشانده می شود. انباشت یک لایه ی فلزی روی یک جسم، با برقراری بار منفی روی جسمی که لایه نشانی می شود (کاتد) و فرو بردن در محلولی که شامل یک نمک فلز مورد نظر جهت انباشت است، انجام می گیرد. وقتی یون های فلزی با بار مثبت درون محلول به جسم با بار منفی می رسند، جسم الکترون هایی را جهت کاهش بار مثبت یون ها، جهت تشکیل حالت فلزی فراهم می کند. این روش میتواند مانند روش های سل-ژل جهت پر کردن قالب هایی با حفره های نانومتری نیز استفاده گردد. اصول کلی انباشت الکتروشیمیایی:

در کل انباشت فلز از الکترولیت های آبی نه تنها یک واکنش مهم تخصصی است، بلکه یک مثال هسته زایی اولیه و رشد بر روی جوانه ی اولیه است که در آن مکان های هسته زایی می توانند نقش قاطعی را در روند تشکیل و نظم جسم انباشتی بازی کنند . در این روش از جریان الکتریکی برای کاهش کاتیون های موجود در الکترولیت بمنظور انباشت مواد استفاده می گردد. نمونه ای که باید انباشت بر روی آن انجام گیرد، بهمراه فلزی با رسانندگی بالا (اصولا گرافیت یا پلاتین) بعنوان کاتد و آند درون الکترولیتی متناسب با ماده ی انباشتی مطلوب، شامل نمک فلزی آن ماده و یک اسید که یون های لازم جهت شارش جریان را فراهم می کند، در راکتور واکنشی یا همان سلول شیمیایی آزمایشی که نمونه ای از آنرا در شکل ملاحظه می کنید قرار میگیرند .

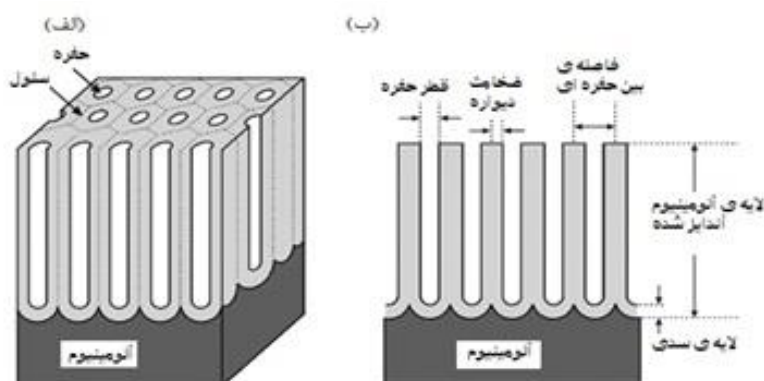


تصویری از سلول الکتروشیمیایی

کاتد و آند هر دو به منبع تغذیه ی خارجی متصل می باشند. هنگامی که منبع تغذیه روشن است و بعنوان مثال، کاتد به خروجی منفی و آند به خروجی مثبت وصل هستند، اتم های فلزی محلول در الکترولیت در تماس با سطح آند، به کاتیون تبدیل شده و بار مثبت می گیرند. سپس به سمت کاتد با بار منفی حرکت کرده و در مرز بین محلول و کاتد کاهیده شده و در حالت بدون بار بر روی کاتد انباشته می گردند. انباشت الکتروشیمیایی می تواند بر روی سطوح مختلف فلزی حاصل گردد، اما از آنجا که تهیه ی نانوسیم مواد در محلول های آبی از موارد مورد توجه در این زمینه می باشد، در این مقاله پر کردن قالب های آلومینای آندیک متخلخل با استفاده از این روش توضیح داده خواهد شد.

پر کردن قالب آلومینای آندیک متخلخل:

قالب آلومینای آندیک متخلخل که به دو روش جریان ثابت و پتانسیل ثابت در الکترولیت های مختلف ساخته می شود، مطابق شکل زیر متشکل از یک لایه آلومینیوم اکسید نشده است که برخلاف شکل بخش اعظم قالب را تشکیل می دهد، بعلاوه ی یک لایه اکسید غیرمتخلخل که نازک ترین بخش قالب محسوب می گردد و یک لایه اکسید متخلخل که با گذشت زمان در فرایند آندایز، میتواند از $100 \mu\text{m}$ نیز تجاوز نماید. جزئیات ساخت نانوحفره های آلومینا در مقاله ی آندایز آورده شده است.

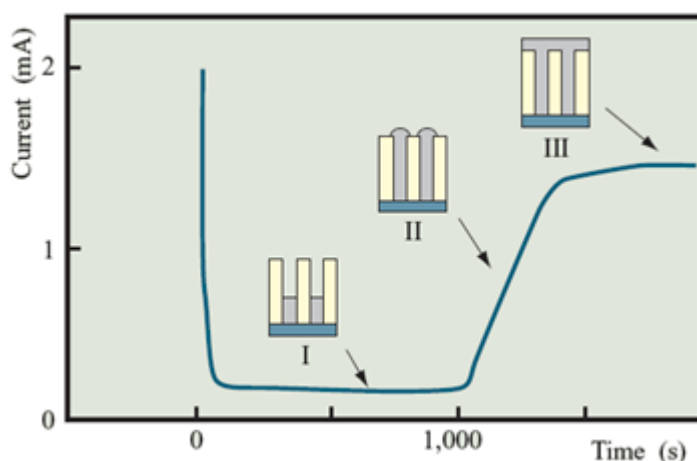


(الف) ساختار آلومینای آندایز شده ی متخلخل (ب) سطح مقطع لایه ی آندایز شده

از آن جا که آلومینا ماده ای عایق فرض می گردد، ولتاژ اعمالی در کاتد که در اینجا آلومینیوم زیر حفره ها است، تنها از درون حفره ها و به سه طریق که در ادامه گفته خواهد شد با محلول ارتباط برقرار کرده و در نتیجه کاتیون ها به همراه محلول به درون حفره ها کشیده می شوند. با گذشت زمان و اعمال ولتاژ، نانو سیم ها رشد کرده و خود باعث انتقال ولتاژ از زیر حفره ها به محلول الکترولیت می شود. بعد از پر شدن حفره ها (پر شدن همه ی حفره ها لازم نیست)، و با برقراری جریان از طریق سیم های تشکیل یافته در قالب با سطح نمونه، این ناحیه نیز می تواند از ماده ی انباشتی پوشیده گردد، که بسته به مدت زمان انباشت، ضخامت آن بیشتر می گردد، اما یکنواختی پوشش بستگی به درصد پرشدگی حفره ها دارد. اگر تمام حفره ها تا بالا بطور کامل و همزمان پر شوند، می توان سطحی با بیشینه ی یکنواختی را انتظار داشت. بعنوان مثال برای انباشت Zn فلزی درون قالب اکسید آلومینای آندیک با استفاده از نمک H_2SO_4 ، یون Zn^{2+} شناور در محلول، با گرفتن دو الکترون در کاتد، کاهیده شده و می تواند انباشت گردد. هر چه چگالی جریان بیشتر باشد، سرعت انباشت بالاتر می رود.

در طول انباشت، خیلی از واکنش های غیر مترقبه از قبیل انباشت ناخالصی ها نیز رخ می دهد که ممکن است منجر به کاهش مقدار فلز انباشتی گردد.

در شکل بعد منحنی لحظه ای جریان-زمان در این فرایند آورده شده است. در این شکل مکانیسم رشد نانو سیم های فلزی در چهار مرحله ی مختلف نمایش داده شده است. در مرحله ی اولیه بعلت محدودیت انتقال جرم جریان کاهش می یابد، زیرا فاصله ی ته حفره ها تا سطح آنها در بیشترین حالت بوده و طی این مسیر توسط کاتیون ها به سختی صورت می گیرد، اما در مراحل بعدی سیم ها بالا آمده و ضمن کوتاه تر شدن مسیر، اعمال ولتاژ راحت تر صورت می گیرد. در مرحله ی دوم یا شکل I فلز در حفره ها در حال رشد می باشد و به یک رژیم نسبتاً پایدار خواهد رسید. در مرحله ی سوم همانطور که در شکل II دیده میشود حفره ها تا بالای سطح پوسته پر شده و به شکل کلاهکی با انباشت سه بعدی سر می زنند. در مرحله ی آخر بعلت رشد همزمان بعضی نانو سیم ها که از سطح پوسته بیرون آمده اند و افزایش مساحت موثر الکتروود، جریان انباشت افزایش می یابد (شکل III پس از بهم رسیدن سیم ها، جریان عبوری از هر سیم که تا قبل از آن در مسیری یک بعدی در حال حرکت بوده، روی هم افتاده و در حجمی سه بعدی حالت جریان پخشی خطی بالک حاصل می گردد).



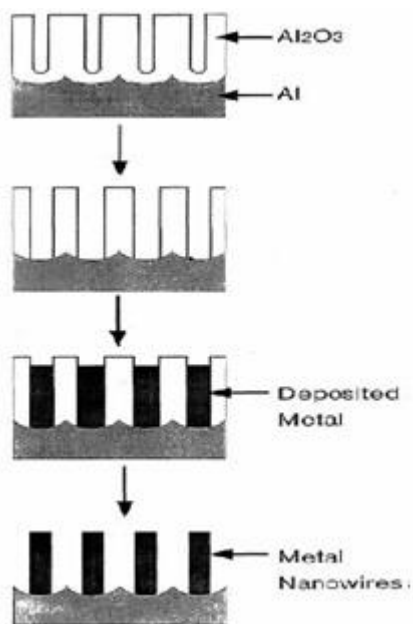
منحنی جریان لحظه ای فرایند الکتروانباشت و مراحل مکانیسم رشد نانو سیم ها

اصولاً بعد از انباشت، بمنظور انحلال پوسته ی قالب آلومینا، قالب درون محلول های حلال آلومینا مانند محلول فسفریک

اسید ۸٪ وزنی فرو برده می شود.

الکتروانباشت با ولتاژ مستقیم:

بطور کلی به سه روش انباشت الکتروشیمیایی درون قالب اکسید آلومینای آندیک انجام می پذیرد: (۱) انباشت با ولتاژ مستقیم، (۲) انباشت با ولتاژ تناوبی (۳) انباشت با ولتاژ پالسی. که در این مقاله به انباشت با ولتاژ مستقیم میپردازیم. در این روش که به نوعی سخت ترین حالت از لحاظ فرایند کار می باشد، قبل از انباشت نیاز به مراحل مختلفی از جمله برداشتن آلومینیوم پشت نمونه، انحلال لایه ی سدی و باز کردن ته حفره ها و نشان دادن یک لایه رسانا بر یک طرف سطح نمونه می باشد. برای نشان دادن این لایه می توان از طلا، نقره یا پلاتین و روش هایی مانند کندوپاش، انباشت بخار فیزیکی، ژول و یا دیگر روش ها که جزئیات آنها در مقالات دیگر آورده شده است، استفاده کرد. الگویی از مراحل این کار در شکل زیر آورده شده است.



مراحل تهیه ی آرایه ای از نانوسیم ها از طریق الکتروانباشت مستقیم

لایه ی رسانا را می توان بعد از باز کردن حفره ها و در ته آنها نشانند، ضمن اینکه این کار را همچنین می توان با نشانند لایه ی رسانا بر سطح حفره ها در ابتدای کار و سپس حل کردن آلومینیوم پشت قالب و باز کردن حفره ها در محلول مناسب انجام داد. استفاده از روش دوم برای حفظ استحکام لایه ی شکننده ی آلومینا در طول مابقی فرایندها مناسبتر می باشد. در صورتی که از روش اول استفاده گردد، حفظ لایه ی بسیار نازک و شکننده ی آلومینا در طول انحلال لایه ی سدی و باز کردن حفره ها کار بسیار حساسی می باشد.

بعد از انجام مراحل پیش نیاز، نمونه بر روی راکتور نسب و درون الکترولیت مطلوب تحت ولتاژ مستقیم یا dc قرار می گیرد. با اعمال ولتاژ، انباشت از کف حفره ها آغاز خواهد گردید و به مرور تا سطح ادامه می یابد.

حل کردن آلومینیوم پشت نمونه:

جداسازی اکسید آلومینیوم از بستر باقیمانده می تواند با استفاده از سونش الکتروشیمیایی در محلول ۲۰% HCl با یک پتانسیل عامل بین ۱ تا ۵V انجام گیرد. اما متداول ترین روش برپایه ی یک جداسازی شیمیایی مرطوب آلومینیوم است. برای انجام این فرایند، نمونه ی آندایز شده برای مدتی معین در یک محلول $HgCl_2$ اشباع شده فرو برده می شود تا زیر لایه ی آلومینیوم غیر اکسیدی حل گردد.

دمای محلول تاثیر قابل توجهی بر زمان انحلال آلومینیوم ندارد، اما غلظت محلول و ضخامت نمونه ی آلومینیوم اولیه مهم بوده و بعنوان مثال برای انحلال یک بستر آلومینیوم با ضخامت 0.2 mm با استفاده از محلول HCl با غلظتی در محدوده ی ۲۵ تا ۶۵٪، کمتر از ۲ دقیقه زمان لازم است.

برداشتن لایه ی سدی و گشاد کردن حفره ها:

برداشتن لایه ی سدی جهت باز کردن حفره ها بوسیله ی سونش شیمیایی اکسید انجام می گیرد. ته نانو حفره ها با فرو بردن در یک محلول H_3PO_4 با زمان گشایشی که مستقیماً به ضخامت لایه ی سدی و در نتیجه به شرایط آندایز وابسته است، باز می شود. اگر زمان باز شدن حفره ها بطول بینجامد، گشاد شدن حفره ها نیز می تواند بطور هم زمان رخ دهد.

قطر حفره های باز شده می تواند با تغییر زمان سونش شیمیایی در یک محلول اسید فسفریک تنظیم شود. نرخ انحلال لایه ی سدی در 0.5 M محلول H_3PO_4 تقریباً برابر 1.3 nmv^{-1} بدست آمده است که با افزایش عمق حفره ی کانال های ستونی، این مقدار کاهش می یابد.

برای بدست آوردن آرایه ای منظم از نانو حفره ها با قطر حفره ای دلخواه، ابتدا انجام یک گشاد شدگی مهم می باشد. یک رابطه بین قطر حفره ($D_p(\text{nm})$) و زمان گشادشدگی ($t_w(\text{min})$) برای نمونه های آندایز شده در اکسالیک اسید 0.3 M تحت ولتاژ 4.7 V در 15°C به صورت زیر گزارش شده است.

$$D_p = 24.703 - 0.1160 \times t_w + 0.0221 \times t_w^2$$

نرخ پهن سازی حفره در 1 M محلول H_3PO_4 در 30°C درجه سانتیگراد برابر $1.3 \text{ nm}(\text{min})^{-1}$ و برای 0.5 M ، برابر $1 \text{ nm}(\text{min})^{-1}$ پیشنهاد شده است. رابطه ی پهن سازی حفره ها همچنین در 0.1 M محلول H_3PO_4 در دمای 30°C درجه سانتیگراد نیز محاسبه شده است.

قطر حفره های گشاد شده می تواند به آسانی از روی تصاویر SEM یا AFM تعیین شود.

در این مقاله روش انباشت الکتروشیمیایی و اصول کلی آن بطور مختصر توضیح داده شد و پر کردن قالب های آلومینای آندیک متخلخل با استفاده از این روش بررسی گردید. برای این کار می توان از سه روش استفاده کرد؛ یکی استفاده از ولتاژ dc در پر کردن این قالب ها که توضیح آن آورده شد و دو روش دیگر استفاده از ولتاژهای تناوبی و پالسی می باشد که این دو روش در مقاله بعدی آورده شده اند.

انباشت الکتروشیمیایی نیازمند برقراری جریان بین کاتد و آند موجود در محلولی شیمیایی بوده که در بالا به بررسی فرایند تولید یون ها در ناحیه ی آند و نشست آنها در کاتد پرداخته شد. همچنین عملیات آماده سازی نمونه جهت انباشت با استفاده از ولتاژ dc، که شامل برداشتن آلومینیوم پشت نمونه، انحلال لایه ی سدی و باز کردن ته حفره ها و نشانیدن یک لایه ماده ی رسانا بر یک طرف سطح نمونه است، بیان شد.

۳-۴-۲ بررسی استفاده از ولتاژهای تناوبی و پالسی در انباشت الکتروشیمیایی

در مقاله ی جلسه اول بررسی اصول کلی انباشت الکتروشیمیایی (Electrochemical deposition) و جزئیات یکی از سه روش پر کردن قالب های آلومینای آندیک متخلخل یعنی استفاده از ولتاژ dc، آورده شد. در این مقاله به بررسی دو روش دیگر که استفاده از ولتاژهای تناوبی و پالسی در پر کردن این قالب ها می باشد، پرداخته می شود. بدین منظور عملیات آماده سازی قالب که شامل نازک سازی لایه ی سدی می باشد آورده شده و جزئیات انباشت با استفاده از ولتاژهای تناوبی و پالسی بررسی گردیده است. در ادامه الکترو انباشت نانوسیم های چند لایه و همچنین چگونگی حصول نانوسیم های نیمه هادی از این طریق بحث گردیده است.

انباشت بدون باز کردن حفره ها:

در این روش برخلاف روش قبل نیازی به انحلال آلومینیوم باقیمانده ی نمونه نبوده و شامل انباشت با ولتاژ تناوبی و با ولتاژ پالسی می باشد. در این دو حالت عملیات پیش نیاز شامل نازک سازی لایه ی سدی و گاهی گشادسازی حفره ها بمنظور آسان سازی ورود ذرات به داخل حفره ها می باشد.

نازک سازی لایه ی سدی:

گفتیم که برای انجام انباشت با ولتاژ تناوبی و پالسی به نازک سازی لایه ی سدی نیازمند هستیم. کنترل دقیق مرحله ی هسته زایی الکتروانباشت در همه ی حفره های آلومینای آندیک متخلخل، به ایجاد نازک سازی قابل توجه لایه ی سدی نیاز دارد. چنین نازک سازی موثری شرایط مورد نیاز برای الکترون ها را فراهم می کند تا بتوانند در طول لایه ی سدی تونل زده و با الکتروانباشت، حفره ها را بطور یکنواخت پر کنند. همیشه نازک سازی با پهن سازی حفره ها همراه بوده و این کار سبب می شود تا حفره ها کمی گشادتر شده و برای انباشت مناسب تر گردند. مطابق تحقیقات استین (Stein) و همکارانش، اوسالیوان و وود (O, Sullivan and Wood) پیشنهاد کردند که کاهش پتانسیل آندایز، نازک سازی قابل توجه لایه ی سدی را نتیجه می دهد، که علت آن انحلال میدانی اکسید است. کاهش تدریجی پتانسیل آندایز منجر به نازک سازی لایه ی سدی می شود. همچنان که پتانسیل کاهش می یابد، با توجه به رابطه ی بعد قطر حفره نیز کاهش یافته و در نتیجه حفره های اصلی به حفره های کوچکتر با قطری مطابق با فرمول تقسیم می شوند. در این رابطه λ_p ضریب تناسب و تقریباً برابر $1,29 \text{ nm/v}$ بوده و D_p قطر حفره برحسب نانومتر و U پتانسیل آندایز برحسب ولت می باشد.

با کاهش مرحله ی بعدی ولتاژ، شاخه های باریکتر از شاخه های مرحله ی قبل بوجود می آیند و بهمین ترتیب ساختاری ریشه ای در لایه ی سدی ایجاد می شود که ته این ریشه ها به بستر آلومینیوم زیر لایه ی سدی نزدیک بوده و امکان وقوع پدیده های کوانتمی را فراهم می آورد.

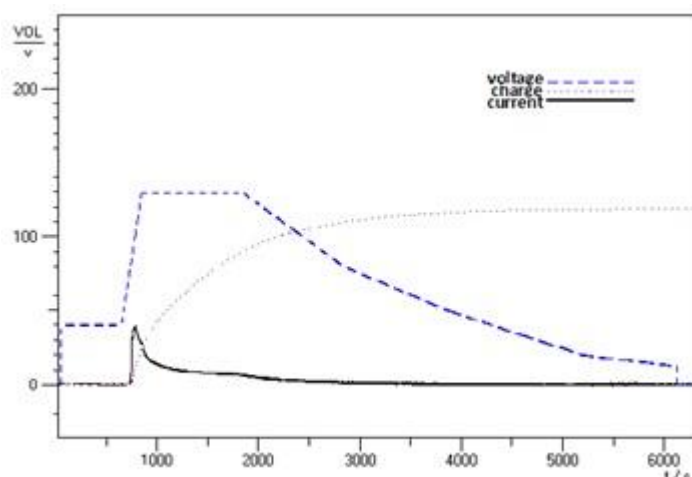
$$D_p = \lambda_p \times U$$

در شکل صفحه بعد نمودار نازک سازی لایه ی سدی نمونه ای که رژیم 130 V آندایز شده است را مشاهده می کنید. می توان نازک سازی را بصورت دستی یا با استفاده از دستگاه های دیجیتالی قابل برنامه ریزی انجام داد که فرایند نمایش داده شده در شکل توسط منبع تغذیه ی قابل برنامه ریزی ac/dc مدل 1000 S EC انجام پذیرفته است.

در حین نازک سازی و در ولتاژهای خیلی پایین، جریان افت زیادی دارد که سبب ایجاد حفره های ناکامل و نازکتر از حد می گردد. به همین خاطر دمای الکتروولیت را کمی بالا می برند.

نرخ کاهش ولتاژ بنا بر تجربه و با توجه به نتایج انباشت که از تصاویر میکروسکوپی SEM حاصل از نانوسیم ها بدست می آید تعیین می شود. بعنوان مثال نرخی که برای نازک سازی این نمونه به دستگاه داده شده عبارت است از: از 130 تا 40 V ، هر 30 S ولتاژ 3 V کاهش می یابد، از 40 تا 20 V در بازه های زمانی مشابه 2 V کاهش و از 20 تا 12 V در این بازه ها 1 V کاهش داریم.

چوی و همکارانش روشی را گزارش کردند که در آن نیازی به انحلال لایه ی آلومینیوم وجود ندارد، بلکه در آن نازک سازی به گونه ای انجام می گیرد که لایه ی سدی در انتها به ضخامتی که متناسب با پتانسیل آندایز نهایی 1 V است، خواهد رسید، که در این حالت لایه ی سدی برای انجام الکتروانباشت DC به قدر کافی نازک می باشد. اما فرایند نازک سازی زمانبر بوده و باید به طور دقیق کنترل شود، تا وجود لایه ی سدی با نازک سازی یکنواخت را تضمین کند. با این روش بعنوان مثال الکتروانباشت نانوسیم های نقره با طول $30 \mu\text{m}$ گزارش شده است.



نمودار آندایز ۷ و ۱۳۰ نازک سازی متعاقب تا ۱۲) ۷ نازک سازی از حدود ۱۸۵۰s شروع شده است

انباشت با ولتاژ تناوبی:

گفتیم که با نازک سازی لایه ی سدی، ضخامت این لایه به آستانه ای که در آن پدیده های کوانتومی امکان وقوع دارند، خواهد رسید. در این صورت انتقال الکترون و برقراری جریان از طریق تونل زنی الکترونی صورت گرفته و امکان برقراری جریان یونی به درون حفره از طریق اتصال ولتاژ به نمونه را فراهم می سازد؛ بطوری که با اعمال ولتاژ منفی به پشت نمونه که کاتد ما می باشد، الکترون از لایه ی آلومینیوم پشت نمونه حرکت کرده و با عبور از سد پتانسیلی کوچک لایه ی سدی نازک شده (با ضخامتی در حدود چند نانومتر متناسب با ولتاژ نهایی در نازک سازی)، به درون حفره رسیده و باعث نهشت یون های فلزی درون محلول می گردد. با این کار دیگر نیازی به باز کردن حفره ها جهت اتصال الکتریکی نیست. اما در این حالت جریان مستقیم نمی تواند باعث برقراری جریان الکترونی و یونی درون حفره ها گردد، زیرا جریان dc برای عبور نیازمند شارش خطی بارها در طول ماده ای هادی می باشد اما در اینجا عبور بار از طریق پدیده هایی مانند تونل زنی الکتریکی که غیر از حالت بالک هستند انجام گرفته و قوانین اهم در آن برقرار نمی باشد. ضمن آن که جریان با ماده ای دیود مانند مواجه شده و رفتارش تغییر خواهد کرد. لایه ی سدی مانند یک خازن عمل می کند که در یک نیم دوره حالت شارژ و در نیم دوره ی دیگر مانند حالت دشارژ عمل می کند. این شباهت بدلیل کمبود یون های Al^{3+} در مرز اکسید-الکترولیت (در ته حفره ها) و کمبود یون های O^{2-} در مرز اکسید آلومینیوم است که باعث شده این دو ناحیه به ترتیب مانند نیم رسانای نوع n و نوع p و در کل مانند پیوند n-p عمل کند. لذا از جریان تناوبی با موج هایی که فرکانس و دامنه ی آن برای مواد مختلف از طریق آزمایش تعیین می گردد، استفاده می شود. در این صورت در یک نیم دوره انباشت صورت گرفته و در نیم دوره ی بعد جریان به حدود صفر می رسد که در نتیجه امکان تبدیل مجدد فلز به یون و بازگشت به محلول نیز وجود نخواهد داشت. در حین انجام انباشت واکنش های زیر در کاتد و آند که شامل نمونه و یک لایه ی رسانا مانند گرافیت است، برقرار می باشد.



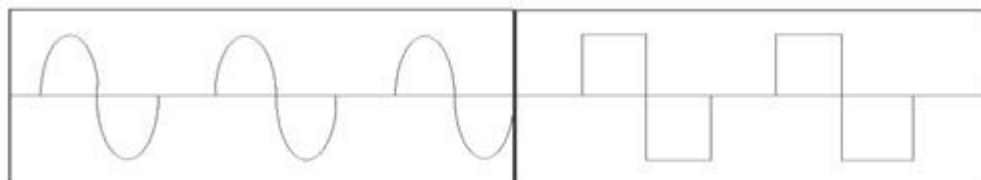
به این صورت در نیم دوره ی مطلوب یون های فلزی با گرفتن الکترون از ته حفره رسوب می کنند.

انباشت تناوبی فلزاتی نظیر Fe، Ni، Co، Cd و Au و تعدادی دیگر گزارش شده اند.

انباشت با ولتاژ پالسی:

در این روش فرایند آماده سازی مانند روش انباشت تناوبی بوده و نیاز به نازک سازی لایه ی سدی داریم. در واقع اعمال ولتاژ تناوبی حالتی از ولتاژ پالسی می باشد که پالس ها بدون زمان احیا به دنبال هم آمده اند. پس حالت پالسی، اعمال ولتاژ بصورت پالس های منقطع می باشد، که مانند شکل زیر میان این پالس ها زمان احیا یا تاخیر قرار می گیرد .

شکل پالس نیز می تواند به صورت سینوسی، مربع، مثلث و غیره باشد. ضمن اینکه هم در این روش و هم در روش قبلی، نیم سیکل بالا و پایین می توانند متقارن نبوده و دامنه ی متفاوتی داشته باشند. در شکل زیر دو نوع پالس مربعی و سینوسی متقارن برای انجام الکتروانباشت ارائه شده است.



نمایش دو نوع پالس مربعی و سینوسی برای الکتروانباشت شیمیایی.

وجود این زمان که در آن ولتاژ و جریان صفر می باشد، تاثیر به سزایی در بهتر پر کردن حفره ها نسبت به حالت قبل دارد. گفتیم در حالت تناوبی انباشت در یک نیم دوره صورت می گیرد، که در نتیجه ی آن تعداد یون های محلول موجود درون حفره کاهش می یابد. در نیم دوره ی غیرانباشتی زمان برای افزایش یون های الکتروولت موجود درون حفره کافی نیست، لذا وجود یک زمان اضافی که در آن محلول الکتروولت کمی جابجا شده و یون های بیشتری بدرون حفره ها وارد شوند مناسب می باشد. روش پالسی این زمان اضافه را در اختیار الکتروولت قرار می دهد که برای افزایش مقدار یون درون حفره بسیار مناسب بوده و ساختاری یکنواخت تر از فلز انباشتی حاصل می گردد. در نتیجه پرشدگی حفره نیز بیشتر و منظم تر می باشد. در ضمن این زمان اضافی موجب خنک شدن نمونه و جلوگیری از تخریب قالب و نانوسیم بر اثر گرمای واکنش گردیده اما زمان کل انباشت را افزایش می دهد.

الکتروانباشت آرایه های نانوسیم چندلایه:

سنتز الکتروانباشت تنها منحصر به تولید آرایه های نانوسیم تک لایه نبوده و می توان نانوسیم های دو یا چند لایه نیز تولید نمود. اما محدودیت های زیادی در کارآمدی پرکنندگی چند لایه ای حفره ها وجود داشته و تنها بعضی مواد با برخی شرایط خاص توان این همنشینی را دارند .

برای انباشت مواد مختلف ممکن است لازم باشد تا پتانسیل کاربردی را در هر حالت تغییر داد .

در الکتروانباشت پالسی در حالتی که انباشت هم زمان دو فلز را داریم، این ایراد وجود دارد که وقتی یک فلز کمتر نجیب درون حمامی که فلز نجیب تر نیز حضور دارد انباشت میشود، اصولاً فلز نجیبتر انباشت میگردد. همچنین در حالت انباشت غیر همزمان دو فلز، بعد از انباشت یک فلز کمتر نجیب، نرخ رشد کم فلز نجیب تر معمولاً سبب انحلال هم زمان لایه فلزی کمتر نجیب میشود.

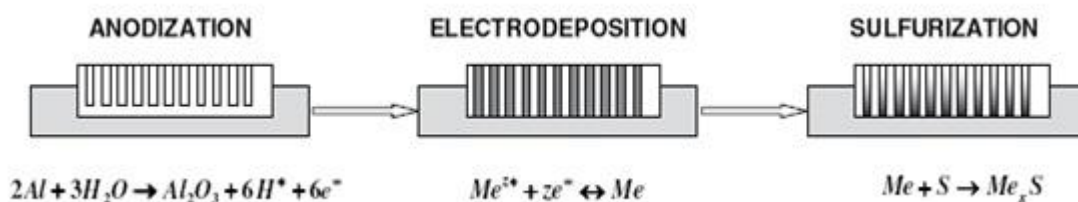
بر اساس تجربه فهمیده شده است که با افزایش اختلاف بین اعداد اتمی دو فلز انباشتی (انباشت غیر هم-زمان)، رویهم نشینی دو فلز بهتر انجام می پذیرد.

تولید چنین نانوسیم های چندلایه هم می تواند با تعویض الکتروولت و شرایط ولتاژ و فرکانس انجام پذیرد، طوری که هر الکتروولت تنها حاوی یک نوع فلز باشد و هم در یک الکتروولت مخلوطی از دو نوع فلز و در شرایط ولتاژ و فرکانس مناسب قرار گرفته باشد.

الکتروانباشت نانوسیم های نیمه هادی : همان طور که گفتیم الکتروانباشت اصولاً برای فلزات انجام می گیرد، اما تهیه ی نانوسیم مواد نیمه هادی نیز می تواند با انباشت الکتروشیمیایی صورت گیرد. این کار اصولاً می تواند با انباشت اکسایش قالب و یا انباشت سولفوردهی قالب جهت تبدیل شدن نانوسیم ها به حالت نیمه هادی و یا انباشت هم زمان دو فلز که ترکیشان یک نیمه هادی مرکب تولید می کند، و یا از روش های دیگر انجام گیرد.

برای تهیه ی اکسید فلزات که اکثراً نیم رسانا هستند، می توان یا هم زمان با الکتروانباشت، آن را اکسید کرد و یا بعد از تهیه ی نانوسیم فلزی، آن را در کوره قرار داد. برای اکسایش هم زمان با انباشت، بعنوان مثال نانوسیم ZnO با انباشت مستقیم در دمای حدود ۷۰ درجه سانتیگراد سنتز می گردد. برای اکسایش متعاقب نمونه نیز بعنوان مثال نانوسیم Zn در دمای اتاق انباشت شده و سپس در کوره قرار می گیرد تا از طریق نفوذ اکسیژن موجود در آلومینا به داخل نانوسیم (بخاطر دمای بالا) به نانوسیم ZnO تبدیل گردد.

برای حالت انباشت سولفوردهی نیز می توان سولفوردهی را هم زمان با انباشت و یا بعد از آن انجام داد. برای حالت سولفوریزه کردن همزمان با انباشت بعنوان مثال برای تهیه ی نانوسیم ZnS از الکترولیتی شامل ZnCl₂ (و DMSO دی متیل سولفاید) در دمای ۸۰۰C استفاده می گردد. برای حالت سولفوردهی بعد از انباشت، بعنوان مثال برای نانوسیم های Cu و Cd که با انباشت پالسی بدست آمده اند، سولفوردهی متعاقب در کوره ی لوله ی کوارتز در ۵۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر (۵٪ Ar/H₂S) انجام گرفته و نانوسیم های CuXS و CdS حاصل می گردد.



نمایی از مراحل تهیه ی نانوسیم های سولفیدی با استفاده از قالب آلومینای آندیک متخلخل و روش انباشت الکتروشیمیایی متناوب برای حالت سوم یعنی نیمه هادی های مرکب نیز می توان به تولید نانوسیم های مرکب گروه II-VI مانند CdS ، CdSe و CdTe که از الکترولیت حاوی هر دو فلز تهیه می شود، اشاره کرد.

در این مقاله جزئیات انباشت الکتروشیمیایی آرایه ی نانوسیمی درون قالب های آلومینای آندیک متخلخل به روش استفاده از ولتاژ تناوبی و همچنین ولتاژ پالسی توضیح داده شد. بدین منظور آماده سازی قالب که در هر دو حالت شامل نازک سازی نمونه بوده و امکان ایجاد پدیده های کوانتومی از قبیل تونل زنی را فراهم کرده و در نتیجه امکان تبادل بار در ته حفره ها را فراهم می آورد، ارائه گردیده است.

۳-۵ روش سل-ژل

۳-۵-۲ تهیه نانومواد با روش سل-ژل

فرآیند سل-ژل (Sol-gel) یک روش شیمیایی تر (Wet Chemical Method) برای سنتز انواع نانو ساختارها به ویژه نانوذرات اکسید فلزی می باشد. در این روش پیش ماده مولکولی (معمولاً آلکوکسید فلزی) در آب یا الکل حل شده و با حرارت و همزدن در اثر هیدرولیز/الکلیز به ژل تبدیل می شود. حال باید ژل را خشک کرد که برای محلول الکلی می تواند با سوختن الکل انجام پذیرد. پس از خشک کردن ژل آنرا پودر می کنند و پودر حاصله را جهت کلسینه شدن (Calcination) حرارت می دهند. روش سل-ژل روش ارزانی است و به دلیل دمای پایین واکنش (Low Temperature Technique) می توان کنترل مناسبی بر ترکیب شیمیایی محصولات داشت. سل-ژل می تواند در فرآیند ساخت سرامیک ها به عنوان ماده قالب

گیری در قالب استفاده شود (Casting) یا به عنوان حد واسط فیلم های خیلی نازک (Thin Films) از اکسیدهای فلزی برای فرآیندهای مختلف استفاده شود. مواد حاصل از روش تهیه سل-ژل می تواند در کاربردهای متفاوت نوری (Optics)، الکترونیک، انرژی، سطح، سنسورهای زیستی (Biosensors)، دارویی و تکنولوژی جداسازی (مثل کروماتوگرافی- Chromatography) به کار برده شود.

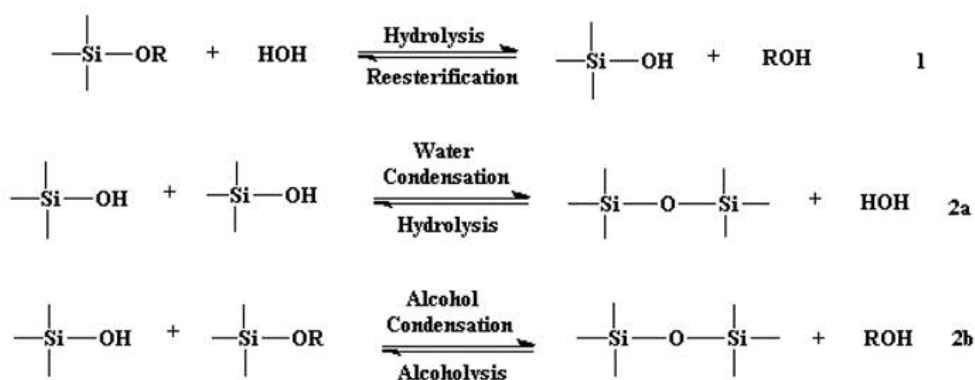
مقدمه

روشهای زیادی، از جمله فرآیند سل-ژل (روش محلولی)، تراکم بخار خنثی، آلیاژسازی مکانیکی یا برخورد باگلوله های پر انرژی، روش پلاسما و روش های الکتروشیمیایی از روشهای معمول برای تولید نانو ذرات هستند. اگر چه همه روشهای ذکر شده برای تولید حجم زیادی از نانو مواد استفاده می شوند، اما روش سل-ژل دارای محبوبیت و کاربرد صنعتی بالاتری نسبت به سایر روش های موجود است و این امر بی علت نیست! سل-ژل هم اکنون می تواند نانو ذراتی با کیفیت بالا (تولید ذرات با اندازه یکسان) را در حجمی بالا تولید کند. این روش قادر است همزمان دو یا چند نوع نانو ذره را با هم تولید کند. مفهوم این جمله این است که با مخلوط کردن پیش ماده های سنتز دو یا چند فلز (یا اکسید فلز) مختلف با نسبت های معین قادر خواهیم بود که محصولات آلیاژی را در یک مرحله سنتز کنیم. البته روش های دیگری هم هستند که قادر به انجام چنین کاری می باشند (روش پلاسما و روش های الکتروشیمیایی و چگالش از فاز) ولی باید خاطر نشان کرد که در مقیاس صنعتی هیچ کدام از آنها قادر به رقابت با روش سل-ژل نیستند.

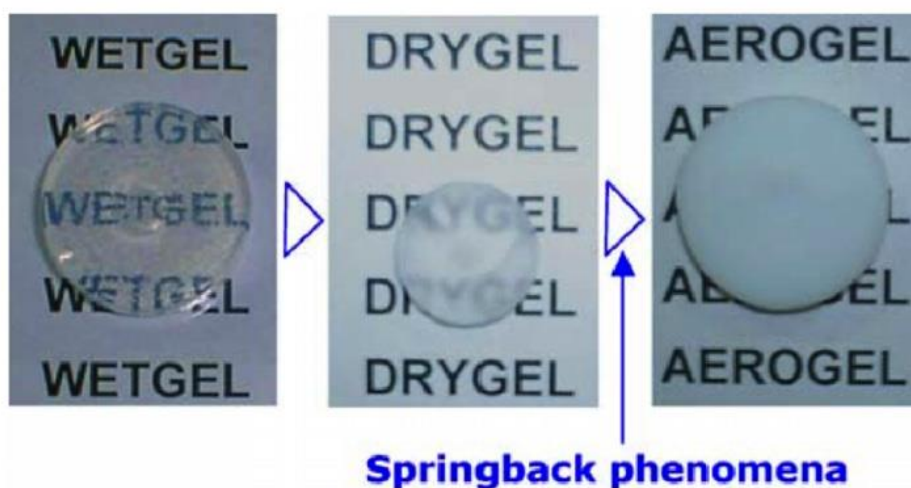
روش سل-ژل همچنین می تواند امکان ساخت کامپوزیتهای بسیار همگن و با خلوص بسیار بالا (با ۹۹,۹۹ درصد خلوص) را فراهم کند. همچنین این روش قادر است نسبت به روشهای رایج که محدوده دمایی بسیار بالایی (بین ۱۴۰۰ تا ۳۶۰۰ درجه سانتیگراد) دارند، نانو مواد سرمایی و فلزی را در دماهای بسیار پایین تری (حدود ۷۰ تا ۳۲۰ درجه سانتیگراد) تولید کند. از دیگر دلایل محبوبیت روش سل-ژل به اختصار می توان موارد زیر را ذکر کرد:

- ۱) سنتز در دمای پائین
- ۲) ابزار انجام آن ساده است
- ۳) تهیه محصولات با خلوص بالا
- ۴) راندمان تولید بسیار بالا
- ۵) تولید قطعات اپتیکی با اشکال پیچیده
- ۶) سنتز ترکیبات یکنواخت به صورت اکسیدهای کامپوزیتی
- ۷) امکان طراحی ترکیب شیمیایی و به دست آوردن ترکیب همگن وجود دارد
- ۸) امکان استفاده از محصول به اشکال خاص مثل الیاف، آئروژل و تهیه پوشش سطوح
- ۹) امکان استفاده از این فرایند برای سنتز مواد در حالت بی-شکل و به کارگیری آنها جهت لایه های نازک
- ۱۰) تولید مواد دارای خواص فیزیکی اصلاح شده مانند ضریب انبساط حرارتی پایین و جذب اشعه UV کم و شفافیت اپتیکی بالا
- ۱۱) تولید مواد متخلخل که اجازه غنی شدن با ترکیبات آلی و پلیمری را می دهد
- ۱۲) واکنش پذیری شیمیایی بالای پیش ماده ها به دلیل انجام فرایند در فاز محلول
- ۱۳) کنترل دقیق ساختار مواد با امکان تنظیم متغیرهای مرحله اولیه تشکیل سل و تشکیل شبکه
- ۱۴) سرمایه گذاری اولیه کم و در عین حال کیفیت بالای محصولات

فرآیند سل-ژل روش جدیدی نیست. در سال ۱۸۰۰ «ابل من» به طور اتفاقی مشاهده کرد که تتراکلرید سیلیکون (SiCl_4) که در ظرفی رها شده بود، ابتدا هیدرولیز و سپس به ژل تبدیل شد. در سال ۱۹۵۰ مطالعات گسترده‌ای در زمینه سنتز سرامیک‌ها و ساختارهای شیشه‌ای با استفاده از این روش آغاز شد. شایان ذکر است که با این روش، بسیاری از اکسیدهای غیرآلی مانند TiO_2 ، SiO_2 ، ZrO_2 سنتز شدند. آئروژل‌ها یکی از محصولات فرایند سل-ژل هستند. ساده ترین تعریف از یک آئروژل، ژلی خشک است که با حذف رطوبت از یک ژل مرطوب به دست آمده است. بسته به شیوه حذف رطوبت، ساختمان این ژل تا حد زیادی ساختار ژل خیس (ژل اولیه) را حفظ می کند. ژل خیس را می توان با فرایندهای مختلفی آماده کرد. به این روشها عموماً روشهای سل-ژل اطلاق می شود. در زیر واکنش های شیمیایی درگیر در روش سل ژل به اختصار آورده شده است:



خلاصه واکنش های سل-ژل



ژل خیس، ژل خشک، آئروژل

به طور کلی در هر فرآیند شیمیایی (Chemical Process) محصول بدست آمده، حاصل واکنش های شیمیایی مختلف است. در روند فرایند سل ژل نیز واکنش های مختلفی رخ می دهد تا محصول نهایی بدست آید. در این قسمت به بررسی تفصیلی مهمترین واکنش هایی خواهیم پرداخت که فرایند سل ژل بر پایه آنها بنا شده است.

پخش انیمیشن http://www.silicaglas.com/en/sgil_animation.swf

مراحل فرآیند سل ژل

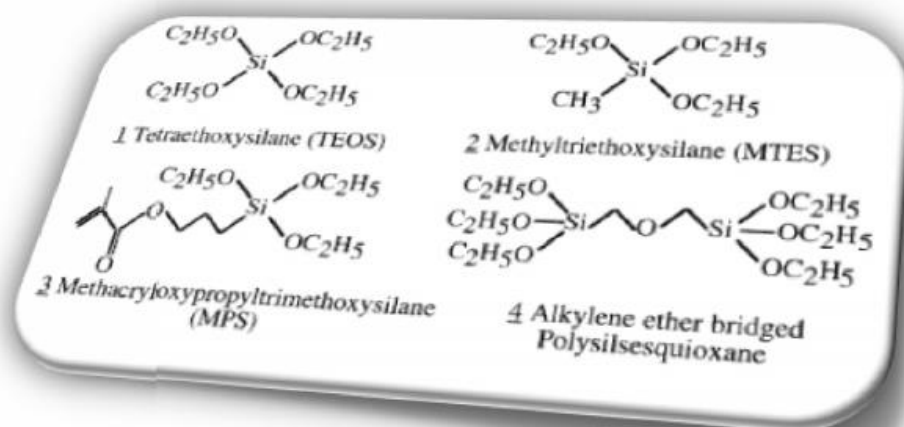
برای تولید محصول به روش سل-ژل لازم است ابتدا مقدمات و شرایط لازم برای واکنش ها را فراهم نمود.

تهیه محلول همگن (Homogeneous)

لازم است تا در ابتدا یک محلول همگن شامل حلال و پیش ماده هایی که قرار است در طول فرآیند، محصول نهایی را شکل دهند آماده گردد. برای این کار ابتدا حلال (آب، الکل، حلال های آلی یا نسبتی از آنها) و پیش ماده (Precursor) را در یک ظرف حل می کنیم تا محلول همگن حاصل شود. گاهی لازم است تا از ترکیب دو حلال با نسبت های معین استفاده شود تا پیش ماده ها به طور کامل در آن حل شود و محلول همگن حاصل شود. به عنوان مثال برخی از پیش ماده های آلی فلزی را ابتدا باید در یک حلال آلی قابل حل در آب حل کرد و سپس محلول حاصل را در آب حل نمود. اما در مواردی که پیش ماده مورد نظر نمک فلزی باشد به طور مستقیم در آب قابل حل بوده و نیازی به حلال آلی وجود ندارد.

پیش ماده های آلیکوکسیدی بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند اما می توان به طریق دیگری غیر از مسیر آلیکوکسیدی نیز روش سل - ژل را پیش برد که به آن مسیر کلئیدی گفته می شود. راجع به مزایا و معایب هر کدام از دو مسیر بالا در مجال دیگری به طور مفصل بحث خواهد شد.

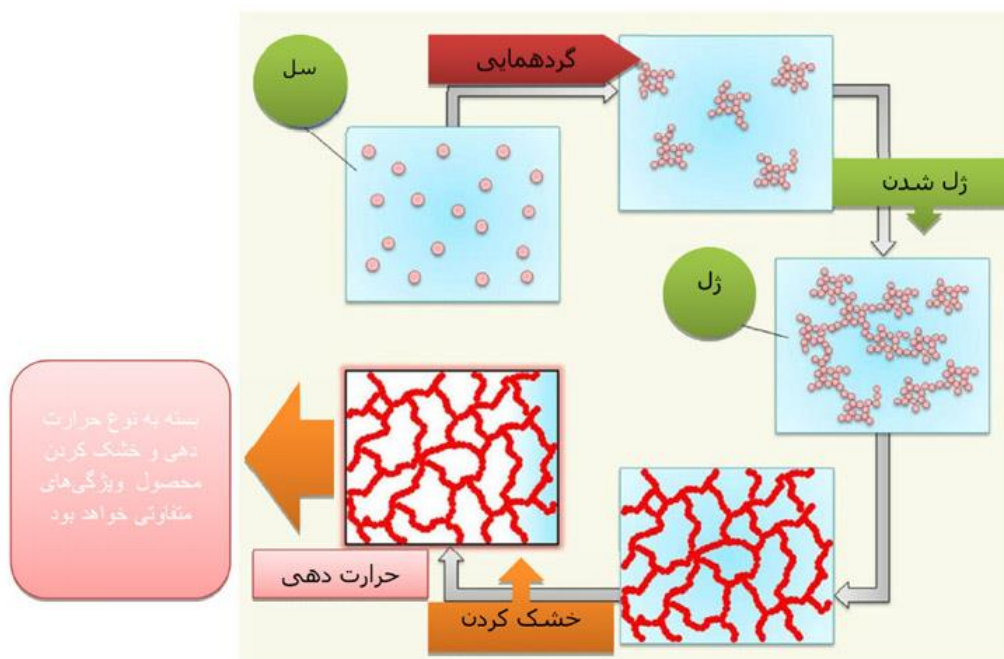
آلیکوکسیدهای فلزی به عنوان پیش ماده روش سل ژل یک دسته از خانواده ترکیبات آلی فلزی میباشند که شامل یک بنیان آلی متصل به یک عنصر فلزی یا شبه فلزی می باشند. مثالی که اخیرا بسیار مورد مطالعه قرار گرفته تترا اتوکسید سیلیسیم یا $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ می باشد. این پیش ماده با نام تترا اتوکسی سیلان (TEOS) نیز شناخته می شود. در شکل زیر چند نمونه از آغازگرها متداول برای سنتز اکسید سیلیسیم آورده شده است.



چند نمونه از آغازگرهای متداول برای سنتز SiO_2 با روش سل ژل

تشکیل سل (Sol)

پس از ساخت یک محلول همگن باید آن را به سل تبدیل کرد. می توان گفت که واکنش هیدرولیز (Hydrolysis) پایه این مرحله است. اصولاً کلمه هیدرولیز از ترکیب دو کلمه هیدرو و لیز تشکیل شده و مفهوم آن تجزیه بوسیله آب است. اصطلاح تجزیه به هر موردی اطلاق می شود که یک حالت پیچیده به حالتی ساده تر تبدیل گردد. در شیمی گاهی آب می تواند مولکولی را شکسته و به مولکول های ساده تری تبدیل کند. به طور خلاصه به دسته ای از واکنش ها که در آن آب مولکولی را شکسته (بر اثر یک واکنش شیمیایی) و به مولکول های ساده تر تبدیل می کند اصطلاحاً هیدرولیز می گوئیم.

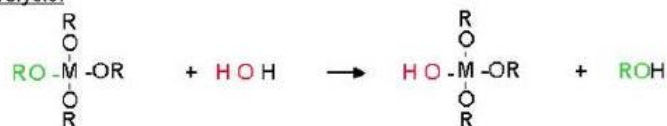


نمای کلی از تمامی مراحل سل ژل

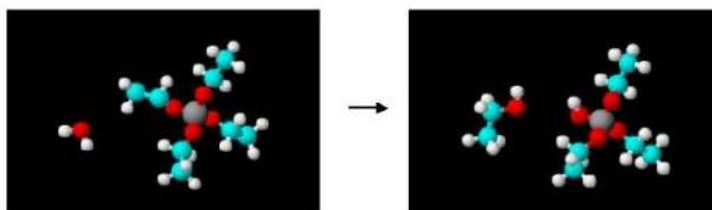
واکنش هیدرولیز چندان پیچیده نیست. برای آغاز این فرآیند کمی آب به محیط واکنش افزوده می شود (این در حالتی است که محلول همگن در حالالی فاقد آب تهیه شده باشد). حضور آب باعث خواهد شد تا واکنش هیدرولیز بر روی پیش ماده صورت گیرد و به نوعی آن را فعال کرده تا ذرات اکسید فلزی گرد هم آمده و تشکیل ذرات ریز و جامدی بدهند که در حلال پراکنده هستند. به چنین ترکیبی سل (به عنوان یک محصول میانی فرآیند) اطلاق می شود.

هیدرولیز

Hydrolysis:



M: 4-liaison: Si, Zr, Ti, Ce, ...
3-liaison: Al, Y, B, ...



نمای کلی از واکنش هیدرولیز

سل از کلمه انگلیسی Solution به معنای محلول گرفته شده و لذا محلولی است کلوئیدی از واکنش دهنده های مختلف، (مثل پیش ماده ها، حلال، کاتالیزورهای اسیدی یا بازی و سایر افزودنی ها مورد نیاز) که قرار است در ادامه واکنش طی مراحل هیدرولیز و تراکم به ژل تبدیل شود. البته لازم است که به این نکته اشاره گردد که سل ها کمی با محلول های حقیقی متفاوت هستند. در محلول حقیقی جسم حل شونده به صورت اتم، مولکول و یا یون درحلال به طور یک نواخت پراکنده شده و اندازه ذرات از ۱ nm تجاوز نمی کند. اما اگر اندازه ذرات بزرگتر از ۱۰۰ nm باشد، به تدریج ته نشین می شوند (مخلوط سوسپانسیونی). اگر اندازه ذرات بین ۱ تا حدود ۱۰۰ متغیر باشد، معمولاً به صورت پراکنده در همه جای مخلوط باقی می ماند که به این گونه مخلوط ها کلویید می گویند. سل ها شامل ذرات بسیار ریز (کمتر از ۱۰۰ nm) پراکنده شده در فاز حلال هستند و

در واقع یک محلول یا به اصطلاح درست تر مخلوط کلوئیدی را تشکیل می دهد. پس با توجه به همه توضیحات بالا میتوان سل را چنین تعریف کرد که: سل عبارتست از مخلوط جامد پراکنده شده در مایع که بعلت کوچکی ذرات جامد قادر است برای مدت بسیار طولانی (ماه ها) پایدار بماند و ته نشین نشود.

مهمترین نکته ای که راجع به یک سل خوب و قابل قبول باید گفت این است که سل حاصل باید به گونه ای تهیه شود تا بتواند برای ماه ها پایدار باشد و رسوب نکند. به عبارت دیگر باید اندازه ذرات آنقدر کوچک باشد که حرکات براونی (Brownian Motion) ذرات بر نیروی جاذبه زمین غلبه کرده و ذرات ته نشین نشوند و و برای مدت طولانی همگن باقی بمانند. اگر سل حاصل دارای چنین ویژگی باشد می توان امیدوار بود تا محصولی همگن، خالص و با بازده بالا تولید شود.

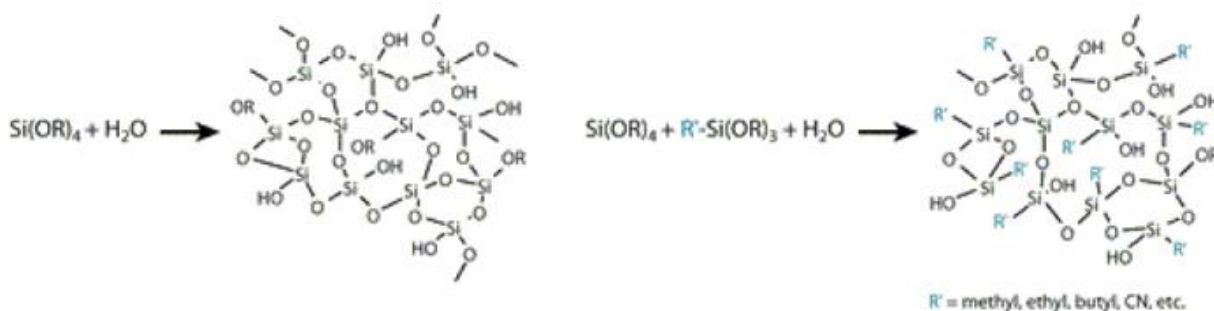
تشکیل ژل

برای این کار کافی است، محلول ساخته شده را به نوعی تحریک کرده، تا ذرات ریز پراکنده شده (که هر کدام شامل چند تا چند ده واحد مولکولی یا اتمی از آگارگر های مربوطه هستند) شروع به نوعی گردهمایی کنند. با ایجاد بر همکنش های (فیزیکی و شیمیایی) میان ذرات معلق پراکنده شده در محلول سل، آنها به صورت واحدهایی متشکل از چند ده هزار مولکول کنار هم جمع شده و تشکیل یک مولکول سه بعدی بی نهایت بزرگ می دهند که نوعا تمام حجم ظرف واکنش را به خود اختصاص می دهد.



واکنش تراکم

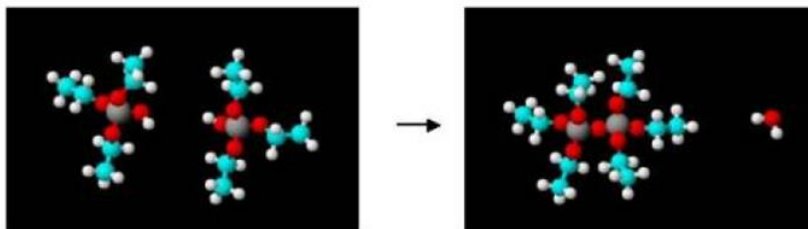
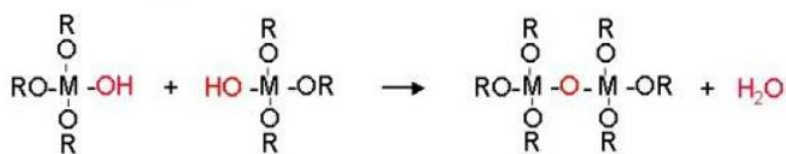
این مولکول غول پیکر که دارای خلل و فرج بسیار فراوانی است تمام حلال را در درون خود به دام می اندازد، و ژل خیس (Wet Gel) نام دارد.



نمای کلی برای واکنش تراکم و تبدیل به ژل

برای تولید ژل خیس نیاز به تحریک محلول سل داریم تا به ژل برسیم. این تحریک می تواند با استفاده از معرف مناسب (آب خالص یا آب به همراه NaOH , HCl) انجام شود. در واقع در مرحله تبدیل سل به ژل که توسط واکنش های موسوم به تراکم (Condensation) کنترل می شوند، یک واکنش سپارش معدنی (Inorganic Polymerization) به شمار می رود که محصول نهایی آن شبکه اکسیدی حاوی خوشه های اکسید فلزی M-O-M است.

واکنش تراکم



تصویر مدل سه بعدی مربوط به واکنش تراکم

واکنش تراکم دقیقاً عکس واکنش هیدرولیز است. در هیدرولیز مولکولی درشت با مصرف آب به اجزاء ساده تر تبدیل می شود، اما در تراکم دو مولکول ساده به هم می پیوندند و تشکیل یک مولکول پیچیده تر را می دهند. در حاشیه این ترکیب شدن یک مولکول کوچک مثل آب آزاد می شود. یک واکنش تراکمی وقتی انجام می شود که دو هیدروکسید (یا یک هیدروکسید + یک آلکوکسید) فلزی (M-OR+HO-M) با هم ترکیب می شوند تا یک اکسید فلزی (M-O-M) ایجاد کنند. ژل در نهایت به عنوان محلول ساخته می شود. در مرحله بعد باید به روشی حلال را از آن جدا کنیم تا فرآیند تکمیل شود. ژل ها انواع مختلفی دارند، که هر کدام خصوصیات و کاربردهای مخصوص به خود را دارند. بسته به نوع حلال مورد استفاده یا نوع روش خشک کردن، اسامی، ویژگی ها و کاربردهای آنها متفاوت خواهد بود.

پخش انیمیشن آنلاین :

http://www.savosil.com/product/savosil/SiteCollectionImages/Stages/flash_movie_sivara-flash.swf

روش سل ژل، روش ارزان و قابل دسترس برای تولید در حجم صنعتی می باشد. در این روش با ساخت یک محلول سل خوب (شفاف و پایدار) و تبدیل آن به ژل طی فرآیند هیدرولیز و در پی آن تراکم به محصول ژل خیس رسیده و با یکی از روش هایی که برای خشک کردن ژل خیس وجود دارد، ژل را خشک کرده و به محصول نهایی که یک ساختار جامد متخلخل است می رسیم. نحوه خشک کردن بستگی مستقیم به نوع محصول و ویژگی های آن دارد. در مقاله دیگر به تفصیل به این موارد پرداخته خواهد شد.

روش سل-ژل یکی از روش های متعددی است که با استفاده از آن می توان نانوذرات مختلف را سنتز نمود. این روش با ساخت یک سل همگن از مواد آغازگر شروع می شود و سپس با شک تحریک شیمیایی سل به ژل تبدیل می شود. سپس به یکی از روش های معمول، حلال را از ساختار ژل بیرون کشیده و آن را خشک می کنند. بسته به نوع روش خشک کردن، محصول به دست آمده همچنین ویژگی های آن متفاوت خواهد بود. متناسب با کاربردی که ژل برای آن مقصود سنتز می شود، روش حلال زدایی می تواند متفاوت باشد. انواع این ژل های خشک کاربردهای متنوعی در پوشش دهی سطوح، عایق کاری ساختمان، لباس های ویژه، و ... دارد. ضمناً اگر ژل را بوسیله آسیاب های ویژه پودر کنیم، می توانیم به ذراتی در مقیاس نانو دست یابیم.

روش سل ژل و محصولات آن

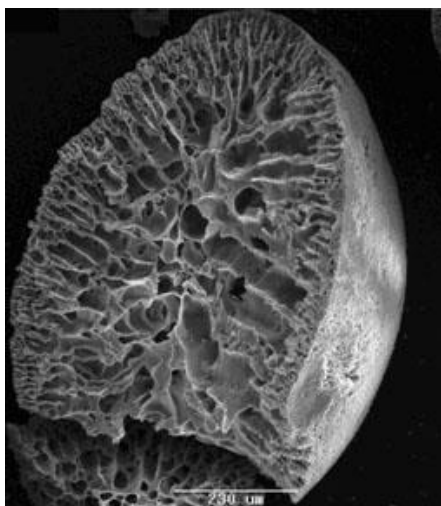
فرآیند سل ژل یک روش سنتز پایین به بالا است. در این فرآیند، محصول حاصل از تعدادی واکنش های شیمیایی برگشت ناپذیر است. در حقیقت این واکنش ها باعث تبدیل مولکولهای محلول همگن اولیه به عنوان سل، به یک مولکول نامحدود،

سنگین و سه بعدی پلیمری به عنوان ژل می شوند. بطور نمونه می توان واکنش هیدرولیزی که در پی آن واکنش تراکم رخ می دهد و محصول نهایی بدست می آید را به صورت زیر خلاصه کرد.



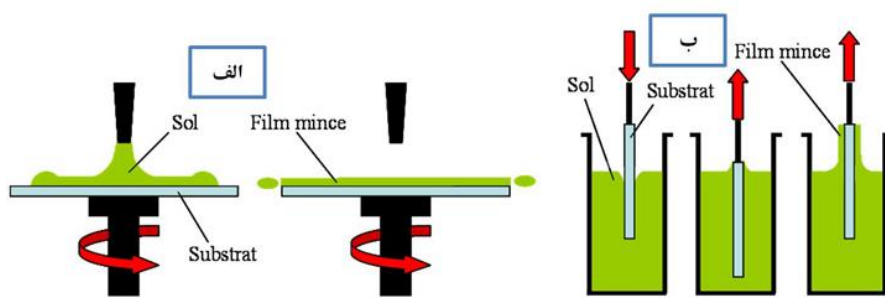
نمای کلی مراحل مختلف واکنش سل-ژل

با مخلوط کردن نمک های اولیه متفاوت می توان سامانه های دوتایی یا سه تایی تولید نمود. هر کدام از نمک های اولیه دارای سرعت واکنش مربوط به خودش است که این سرعت واکنش، بستگی به شرایطی چون pH، غلظت، حلال و دما دارد. ژل پلیمری ایجاد شده به صورت یک اسکلت سه بعدی شکل می گیرد که این امر باعث بهم پیوستن حفرات شده و پس از خشک شدن با جمع شدن و انقباض، ایجاد یک جامد صلب محکم می کنند. می توان گفت که مواد نهایی و محصولات را می توان به صورتی طراحی کرد، که باعث بوجود آمدن تخلخلهای نانو شود که در نتیجه، سطح ویژه بسیار بالاتری بدست خواهد آمد. تصویر میکروسکوپ الکترونی:



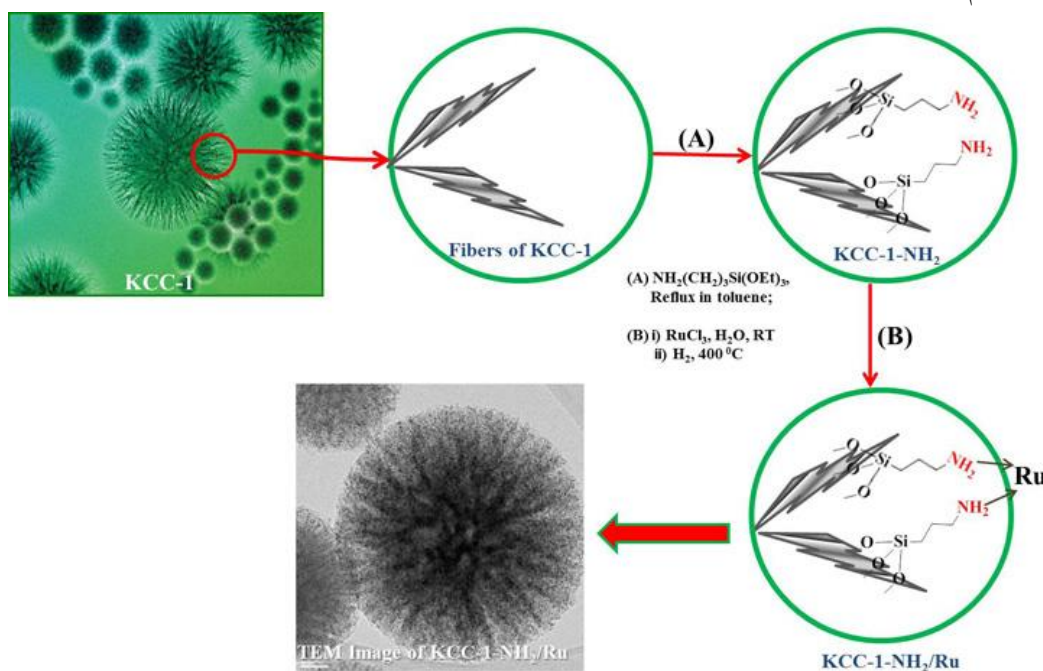
در فرآیند سل-ژل، تبدیل سل به حالت ژل اغلب به وسیله تغییر pH و یا تغییر غلظت محلول حاصل می شود. دلایل اصلی استفاده از فرآیند سل-ژل، تولید محصولی با خلوص بالا، توزیع اندازه ذرات باریک و دست یافتن به نانو ساختاری یکنواخت در دمای پایین است. اغلب روش سل-ژل جهت سنتز نانو اکسیدهای فلزی مورد استفاده قرار می گیرد. فرآیند سل-ژل شامل تغییر حالت سل به ژل با استفاده از تکنیک های مختلف و متفاوت است که در اکثر آنها از خشک نمودن آهسته و ملایم برای حذف حلال استفاده می شود. باید توجه داشت که به دلیل وجود پدیده انقباض در هنگام خشک شدن ژل، باید در طول فرآیند خشک کردن، نکات لازم برای جلوگیری از به وجود آمدن ترک را رعایت نمود. ژل تولید شده قابلیت قالب ریزی (Casting) دارد و با استفاده از آن می توان قطعات قالب-گیری شده را ساخته و با خشک کردن آنها به یک قطعه یکپارچه دست یافت. قطعات که به این ترتیب بدست می آیند می توانند به عنوان صافی یا غشا مورد استفاده قرار گیرند.

همچنین می توان با انجام فرآیندهای پوشش دهی چرخشی (Spin Coating) و یا غوطه وری فیلم های نازکی (Thin Films) به ضخامت ۵۰-۵۰۰ nm بر روی یک زیر لایه تولید نمود. این فیلم های نازک تولید شده کاربردهای وسیعی از لحاظ الکترونیکی، کاربردهای سایشی یا شیمیایی دارند و علاوه بر این بر روی خواص اپتیکی نیز می تواند تأثیر گذار باشند.



نمای کلی روش پوشش دهی (الف) چرخشی (ب) غوطه وری

تخلخل های پیوسته در مقیاس نانو می توانند به عنوان محلی جهت پرشدن (Loading) مواد ثانویه باشند. این عمل با استفاده از روش هایی نظیر تصفیه در فاز مذاب و یا واکنش های شیمیایی صورت می گیرد. این گونه مواد را در دسته نانوکامپوزیت ها طبقه بندی می کنند. یکی از استفاده های مفید از این مواد متخلخل این است که این خلل و فرج را با انواع کاتالیست های صنعتی پرمی کنند و بدلیل سطح فعال بسیار بالای این مواد متخلخل، بهره وری کاتالیستی بسیار افزایش یافته و موجب کاهش قیمت تمام شده محصول تولیدی می گردد.



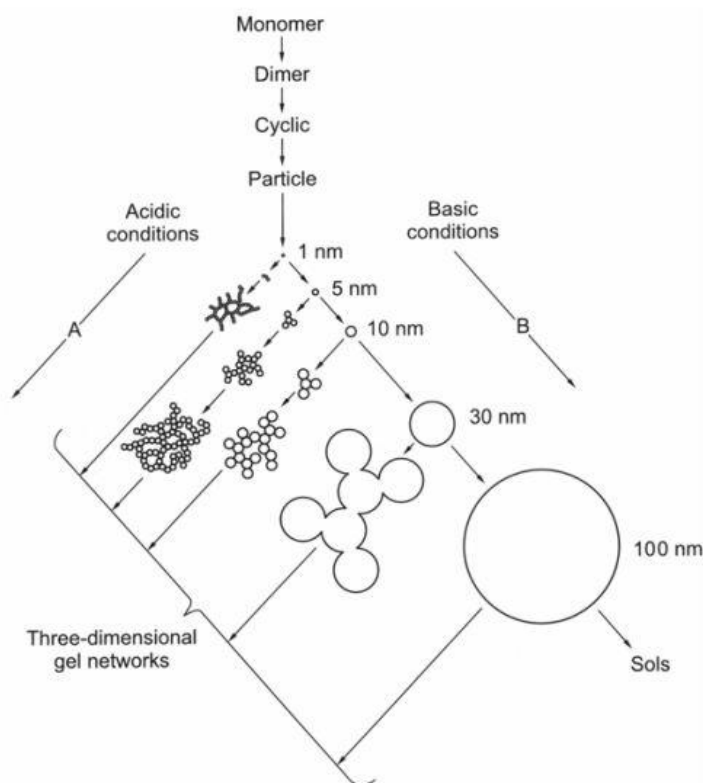
تصویر نانو مواد متخلخل که بعد از اصلاح سطح، کاتالیست درون حفره های آن بارگذاری میشود.

برای ایجاد قطعات نسبتاً متراکم باید از عملیات حرارتی (Sintering) استفاده نمود. سطح ویژه زیاد، باعث افزایش سرعت فشرده شدن ساختار (تراکم) می شود، ولی باید توجه داشت که افزایش دما جهت انجام فرآیند سینترینگ درعین حال مشکل رشد دانه ها را نیز به همراه خواهد داشت.

انتخاب کاتالیزور

واکنش دو ماده آب و آلکوکسید بسیار کند است و با افزودن الکل، محلول رقیق تر هم می شود، در نتیجه سرعت واکنش باز هم کاهش می یابد. برای افزایش سرعت واکنش، می توان از کاتالیزور استفاده کرد. کاتالیزوری را که برای تسریع واکنش مورد استفاده قرار می دهیم باید به گونه ای باشد که بعد از انجام واکنش بتوان آن را به راحتی از محیط خارج کرد. در گزارش محققان، هم از اسیدها و هم از بازها به عنوان کاتالیزور در آماده سازی ذرات سیلیس استفاده شده است که هر کدام مزایا و معایب خود را دارند. در محیطی با خاصیت بازی، ذرات تا اندازه ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر به سرعت رشد می کنند. در این حالت،

نیروهای دافعه باعث می شود که ذرات جدا از هم باقی بمانند. در محیط اسیدی، ذرات در اندازه ۲ تا ۴ نانومتر متوقف می شوند، ولی در ادامه فرآیند، به سرعت به هم می پیوندند و ذرات بزرگتر را تشکیل می دهند.



نمودار بستگی اندازه و شکل نانو ذرات به pH از مرجع

برای سنتز نانو ذرات سیلیس، از کاتالیزور آمونیاک استفاده می شود. از مزایای آمونیاک این است که نقطه جوش پایین دارد و به سرعت از سیستم بیرون می رود. ولی از اسیدهایی چون اسید کلریدریک، نیتریک و استیک نیز می توان استفاده نمود که نقطه جوش بالایی دارند. اما در این حالت، خارج کردن آنها از محیط کار راحتی نیست. از معایب دیگر این کاتالیزورها این است که باعث به وجود آمدن محصولات جانبی می شوند و دیگر نمی توان محصول را با همان پیوندهای شیمیایی مورد نظر تهیه کرد.

	سل	تشکیل ژل	ژل
محلول اسیدی			
محلول بازی			

سل: پلیمرهای آلی - فلزی پخش شده (سایز ۱-۱۰۰ نانومتر)

اثر pH بر شکل محصول در مراحل مختلف

خشک کردن: از ویژگی ژل ها این است که می تواند شکل ظرفی که در آن تولید شده اند را به خود بگیرند. بسته به استحکام ساختار ژل، می توان یک تکه مستقل با حفره های بزرگ به دست آورد. از آنجا که در این وضعیت حلال یکی از اجزاء داخلی ژل محسوب می شود (شبکه را پابرجا نگه می دارد). حفظ ثبات ساختار حفره ها با برداشتن حلال بسیار دشوار است. معمولاً باید اجازه داد ساختار ژل قبل از خشک کردن، رسیده شود (کمی بماند) تا پیوندهای بین ذرات استوارتر گردد. این مرحله

بین چند ساعت تا چند روز طول می کشد. به این فرآیند در اصطلاح پیرسازی (Aging) گفته می شود. طی فرآیند پیرسازی، ژل به تغییرات خود ادامه می دهد تا پیوندهای جدید شکل گرفته و استحکام اسکلت ژل بیش از پیش گردد.



مراحل مختلف سل ژل و جایگاه فرآیند Aging در آن

در فرآیند سل-ژل، در مرحله اولیه مواد شیمیایی ذرات نانومتری به نام سل در محلول را می سازند. در مرحله بعد، این ذرات به هم متصل می شوند و شبکه سه بعدی جامدی به نام ژل ایجاد می کنند. بعد از فرآیند پیرسازی و تهیه ژل، را جدا می کنند. بعد از تهیه ژل از راه های مختلف فاز مایع (حلال) را جدا می کنند.

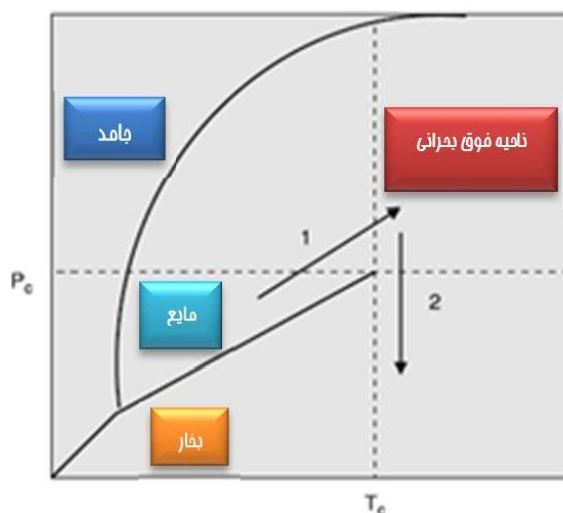
۱- ماده را در محیط قرار دهیم تا خودبه خود خشک شود. در این حالت، ماده حاصله زروژل (Xerogel) نام می گیرد و حفره های کمتری دارد و متراکم است. زروژل به ژلی گفته می شود که تمام مایع داخل حفرات ژل خارج شده است، به گونه ای که ساختار کمی متراکم تر و فشرده تر شده است و چروکیدگی نسبت به وضعیت ژل خیس در آن کاملاً مشهود است. (شکل بعد را ببینید) ۲- راه دیگر روش فوق بحرانی است که در آن تغییرات شبکه جامد به حداقل می رسد. ماده حاصل دارای شبکه متخلخل و پوکی است که آئروژل (Aerogel) نامیده می شود. آئروژل (ژل هوادار) نیز نوعی ژل خشک است. لذا حلال از داخل ژل خارج شده است. در این جا خروج حلال به گونه ای بوده که هیچ فشردگی (Contraction) یا تغییری در ساختار ژل ایجاد نشده است. این نوع ژل عموماً به این صورت تهیه می شود که ژل را تا دمای بحرانی حلال حرارت می دهند. بنابراین هیچ تعادلی بین مایع و بخار وجود ندارد، و ژل با سطح ویژه بالا، با حفظ ساختار، در مقایسه با حالت ژل خیس بدست می آید. بر خلاف زروژل، در آئروژل تمامی خلل و فرج و ساختار حفظ شده و متراکم نمی شود.



خشک کردن به وسیله تبخیر ساده و تولید زروژل

خشک کردن با یک فرآیند ساده تبخیر، و یا با حذف حلال در خلاء امکان پذیر است. در اثر نیروهای موینگی که از برهمکنش بین حلال و دیواره های ساختمان ماده در اثر تبخیر حلال ایجاد می شود، انتظار این است که میزان تخلخل کاهش یابد. اگر چنین باشد، بعد از خشک شدن ژل، این تغییر قابل بازگشت نیست. یک راه مقابله با این مشکل حذف تماسی بین فاز گاز و مایع در سامانه است. این موضوع می تواند با برداشتن حلال ها در زمانی که در حالت فوق بحرانی شان هستند، حاصل شود. نقطه فوق بحرانی در نمودار فازی جایی است که گاز و مایع به صورت فازهای جدا از هم وجود ندارند. (شکل بعد را ببینید) بنابراین، حلال بدون نیاز به تغییر فاز حذف می شود. یعنی، نیازی نیست حلال از فاز مایع به گاز تبدیل شده و سپس خارج شود. در این وضعیت حلال در فاز فوق بحرانی است (یعنی جایی که نه مایع است و نه گاز!) در شکل زیر پیکان ها و اعداد

مسیرهای ممکن را برای رسیدن به این نقطه را نشان می دهد. ابتدا، در یک محفظه کاملاً بسته دما تا بالای نقطه بحرانی (Tc) افزایش می یابد، که فشار را از فشار بحرانی بالاتر می برد. (کمی بالاتر از PC)، و در نتیجه حالت فوق بحرانی حاصل می شود.



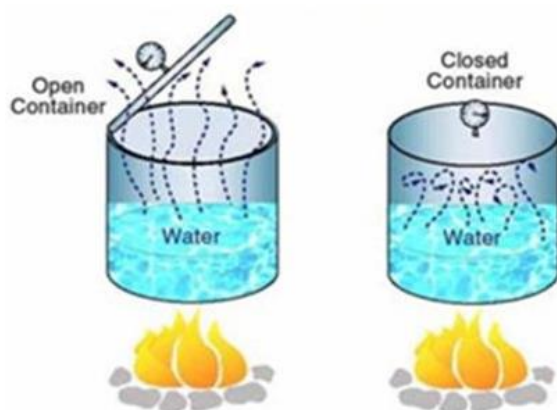
نمودار فازی فشار- دما برای رسیدن به شرایط بحرانی

در نمودار فازی فشار- دما، P_c و T_c به ترتیب به فشار و دمای بحرانی اشاره دارند. پیکان های ۱ و ۲ مسیر خشک کردن فوق بحرانی را نشان می دهند. در ابتدا، مایع با افزایش دما به سیال فوق بحرانی تبدیل می شود. فشار هم همزمان افزایش می یابد. در ادامه، با ثابت نگه داشتن دما، فشار پایین آورده می شود. بنابراین سیال فوق بحرانی به فاز گازی تبدیل می شود و از محیط خارج می گردد. در ادامه در عین حال که دما بالاتر از دمای بحرانی است، فشار کم می شود و به این ترتیب سیال فوق بحرانی مستقیماً به فاز بخار می رود و از داخل اتاقک آزاد می شود. چون فشار لازم برای این کار برای حلال های معمولی بالاتر از ۶ مگاپاسکال است، به یک اتوکلاو (Autoclave) نیاز است. در حالی که الکل به دماهای بالایی برای رسیدن به حالت بحرانی نیاز دارد، (اتانول حدود ۲۴۳ درجه سانتیگراد CO_2 در دمایی حدود دمای اتاق (حدود ۳۱ درجه سانتیگراد) بحرانی می شود. روش خشک کردن فوق بحرانی سرد (روش CO_2) این مزیت را دارد که ژل حاصل شده از این فرآیند تخلخل و سطح بالاتری دارد. درحالی که در دماهای بالا، (روش خشک کردن فوق بحرانی داغ) چهارچوب اولیه ژل خیس بهتر حفظ میشود.



نمونه ای از دستگاه اتوکلاو- با کنترل دما و فشار می توان به شرایط ایده آل برای واکنش رسید

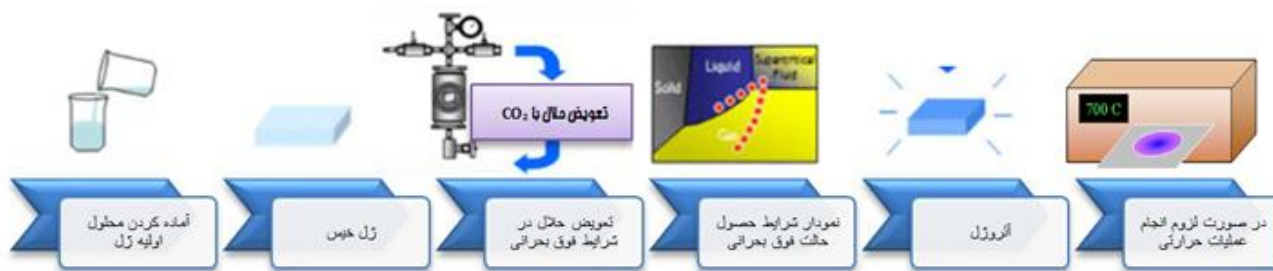
چگونه یک سیال فوق بحرانی بسازیم؟ وقتی آب در دیگی سرباز داغ شود، دمای آن از دمای جوش بالاتر نمی رود حتی اگر تمام آب تبخیر شود. اما اگر آب را در یک محفظه بدون درز و کاملاً بسته داغ کنیم دمای، آن میتواند از دمای جوش خیلی بالاتر برود.



دستیابی به حالت فوق بحرانی به شرایط ویژه ای نیاز دارد.

برای حصول شرایط فوق بحرانی برای سیال، دستگاه هایی بطور تجاری وجود دارد. روشهای معمول فوق بحرانی معمولاً به زمان قابل توجهی برای فرآیند پیرسازی (مرحله پیش از خشک کردن) و همچنین مراحل شستشو برای برداشتن محصولات جانبی ممکن نیاز دارند. همچنین در مواردی که از روش سرد استفاده می شود، برای جایگزین کردن حلال اولیه با دی اکسید کربن این روش ها خیلی زمان بر بودند. برای سرعت دادن به فرآیند حذف حلال، چند گروه تحقیقاتی روشهای استخراج فوق بحرانی سریع (RSCE) را توسعه دادند.

• مرور تصویری فرآیند سل-ژل در یک نگاه



روش سل ژل با ساخت سل آغاز، با ژل شدن ادامه و با خشک کردن ژل پایان می یابد.

در این روش، محلول همگن اولیه به سل تبدیل می شود، سپس سل را با تغییر غلظت یا pH تحریک می کنند تا به ژل تبدیل شود و در نهایت با یکی از روش های حلال زدایی آن را خشک می کنند.

نوع خشک کردن بر خواص ژل تأثیر مستقیم دارد.

بسته به نوع کاربرد، روش های خشک کردن متفاوتی را می توان استفاده کرد.

خشک کردن معمولی، ژلی متراکم تر و با تخلخل کمتر حاصل می کند. اما خشک کردن در حالت فوق بحرانی تخلخل

ژل را حفظ کرده و سطح ویژه بالایی بوجود می آورد.

۳-۶ رسوب دهی از فاز بخار

۳-۶-۱ اصول سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی

سنتز شیمیایی نانوذرات در برگیرنده روش های ترسیب محصول از محلولی حاوی پیش ماده هاست. ترسیب محصول (و به صورت ویژه فرآیندهای سنتز هم رسوبی) بر پایه واکنش های رسوبی (جانثینی)، اکسایش-کاهش، گرماکافت، آب کافت، بسپارش و تراکم اتفاق می افتد. این واکنش ها به صورت مختصر در این مقاله معرفی شده اند.

در بسیاری از سنتزهای نانو، هدف تهیه نانوذرات تک پخش (Monodisperse) است. همچنین یک روند سنتز زمانی

ارزشمند است که تغییرات در اندازه (Size Variation) ذرات محصول کمتر از ۵٪ باشد. نانوذراتی که گستره اندازه (Size

(Distribution) محدود دارند، خصوصیات همگن و ویژه‌ای را از خود نشان می‌دهند. تنها چنین نانو ساختارهایی این قابلیت را دارند که به طور گسترده در محصولات صنعتی به کار روند. از این رو ارائه روش های سنتز نانو مواد در مقیاس بالا (Large Scale) که منجر به تولید ذرات تک پخش و همگن می‌شوند بسیار قابل توجه است.

به طور کلی سنتزهای شیمیایی روش‌هایی را در بر می‌گیرند که شامل رسوب‌گیری (Precipitation) از فاز مایع (یا محلول) است. این روش‌ها در مقابل روش‌های مکانیکی سنتز نانو مواد (معمولا رویکردهای بالا به پایین) و روش‌های فیزیکی (معمولا روش‌های سنتز از فاز گازی) قرار می‌گیرند. در برخی متون این روش‌ها با نام روش‌های سنتز تر یا مرطوب (Wet Synthesis Methods) و یا سنتز از فاز محلول (Solution Phase Synthesis) نام‌گذاری می‌شوند. می‌توان گفت که در این حالت گونه‌های محلول به فرم شیمیایی نامحلول (یا کم‌محلول) تبدیل می‌شوند. روش‌های شیمیایی سنتز نانو مواد، از آن جهت که از رویکردهای پایین به بالا (Bottom Up Method) محسوب می‌شوند، توانایی مهندسی نانو ساختار و همچنین اصلاح سطح (Surface Modification) را فراهم می‌آورند. همچنین روش‌های سنتز از فاز محلول همانند روش‌های فیزیکی (و برخلاف بسیاری از روش‌های مکانیکی)، علاوه بر نانوپودرها قابلیت ساخت لایه‌نازک (Thin Film) با فناوری نانو را نیز دارا می‌باشند. این در حالی است که روش‌های شیمیایی در مقایسه با روش‌های فیزیکی اساسا به امکانات ساده‌تر و ارزانه‌تری نیازمندند که این خود یک مزیت عمده در مقیاس تحقیقات آزمایشگاهی و همچنین تولیدات صنعتی محسوب می‌شود.

روش‌های تخریب حرارتی (Thermal Decomposition)، سولوترمال و هیدروترمال (Solvothermal and Hydrothermal)، سنتز در میکروامولسیون (Microemulsion) یا مایسل معکوس (Reverse Micelle)، سل-ژل (Sol-Gel) و روش‌های ترسیب شیمیایی (Chemical Precipitation) از این دسته اند.

روش ترسیب شیمیایی (Chemical Precipitation Synthesis)

می‌توان گفت که روش ترسیب شیمیایی، اصلی‌ترین و جزء اولین‌ها در میان روش‌های شیمیایی ساخت نانوذرات است. این روش گاه به طور دقیق‌تر روش هم رسوبی (Co-precipitation) نیز نامیده می‌شود، چرا که هم‌رسوبی فرآیندی است که در آن یک ماده محلول در محیط به یک ساختار نامحلول تبدیل می‌شود. اصول این روش سنتزی در بسیاری از روش‌های دیگر سنتز از فاز محلول نیز تکرار می‌شود. به طور عمومی، تشکیل محصولات کم‌محلول از فاز آبی اساس این روش است. فرآیند رسوب‌گیری شیمیایی مراحل هسته‌زایی (Nucleation) و رشد (Growth) را در بر دارد. کنترل همین دو مرحله است که منجر به تولید محصولات با کیفیت می‌گردد. بسیاری از ترکیباتی که با این روش (خصوصا در دماهای پایین ایجاد می‌شوند)، حالت بی‌شکل (Amorphous) دارند. لذا برای به دست آوردن محصولاتی با ساختار بلوری مناسب، انجام فرآیندهای حرارتی ثانویه همچون کلسینه شدن (Calcination) یا بازپخت (Post Annealing) ضروری است. هرچند چنین فرآیندهای حرارتی ثانویه‌ای می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن و کاهش کیفیت ذرات محصول شوند. از همین رو تهیه ذرات تک پخش با روش ترسیب شیمیایی به سختی مهیا می‌شود.

واکنش‌های شیمیایی در سنتزهای نانو

اساس روش‌های شیمیایی تر جهت سنتز نانوذرات، بسیاری از واکنش‌های شیمیایی پایه‌ای است. همانگونه که ذکر شد، بسیاری از این واکنش‌ها در نهایت منجر به رسوب دادن ذرات جامد از فاز محلول می‌شوند. گاه این واکنش‌ها به صورت کلی فرآیندهای سنتزی هم‌رسوبی (Coprecipitation) نامیده می‌شود. این‌ها مواردی همچون واکنش‌های رسوبی (Precipitation)، اکسایش-کاهش (Redox) و فرآیندهایی همچون آب‌کافت (Hydrolysis)، گرماکافت (Thermolysis)، بسپارش (Polymerization) و تراکم (Condensation) را شامل می‌شود. در زیر هریک از این واکنشها مختصر آورده شده است.

واکنش های رسوبی (Precipitation Reactions): زمانی که غلظت ترکیب از حلالیت آن فراتر می رود، ماده شروع به رسوب کردن می کند. گاه رسوب گیری در شرایط فوق اشباع صورت می گیرد. معمولاً واکنش های جانشینی متقابل (Metathesis Reaction) می توانند منجر به تولید جامد یونی کم محلول شوند که محصول رسوبی را ایجاد می کند. گاه این واکنش به طور ساده واکنش جانشینی دوگانه (Double Displacement) خوانده می شود. در زیر شمای کلی واکنش جانشینی دوگانه و واکنش بین نمک نیترات نقره و سدیم کلرید به عنوان یک مثال آورده شده است:



در اینجا کلرید نقره کم محلول است و تقریباً به محض تولید در محلول، رسوب می کند (که با حرف (S) در معادله نمایانده شده است). محصول سدیم نیترات که با (aq) در معادله نمایانده شده، در محیط آبی محلول است و به صورت یون های مجزای Na^+ و NO_3^- وجود دارد. در اصل می توان گفت که این یون ها تنها نقش همراه (Contour Ion) یا ناظر (Spectator Ion) را داشته اند و خود در واکنش شرکت نکرده اند. با حذف یون های ناظر می توان واکنش کلی را به صورت زیر نوشت:



در این جا یون های نقره و کلرید (بر خلاف کاتیون سدیم و نیترات) تنها در غلظت بسیار پایین می توانند در کنار یکدیگر در محلول آبی حضور داشته باشند و سریعاً تشکیل رسوب می دهند. از طرف دیگر در جهت عکس معادله بالا می توان گفت که رسوب کلرید نقره به میزان کم در محیط آبی محلول است و یون های نقره و کلرید آزاد کمی بر اثر انحلال ناچیز آن در محیط ایجاد می گردد. یک واکنش جانشینی ترسیبی ساده با در نظر گرفتن ضرایب استوکیومتری می تواند به صورت زیر بیان شود:



رابطه تعادل ترمودینامیکی بین محصول و اجزای تشکیل دهنده ی واکنش بالا بر حسب غلظت (به جای فعالیت) با عبارت حاصلضرب حلالیت (Solubility Product) بیان می گردد:

$$K_{sp} = [A]^x [B]^y$$

عبارات درون براکت نشان دهنده غلظت گونه های A و B می باشند. مقادیر K_{sp} و در نتیجه حلالیت برای برخی ترکیبات از جمله هیدروکسیدها (Hydroxides)، کربنات ها (Carbonates)، اگزالات ها (Oxalates) و کلکوژناید ها (Chalcogenides) در حلال آبی کوچک می باشد. مقادیر حاصلضرب حلالیت در جداول مربوطه در کتاب های شیمی تجزیه آورده شده است.

واکنش های اکسایش-کاهش (Redox) همانگونه که در بالا ذکر شد، هر چند واکنش های جانشینی دوگانه می توانند منجر به تشکیل ترکیبات کم محلول شوند، اما واکنش های دیگری نیز ترکیبات کم محلول را فراهم می آورند. واکنش های اکسایش-کاهش با تغییر در عدد اکسایش اجزاء به کار رفته در واکنش همراه هستند (برای مرور بر مفهوم اعداد اکسایش

می توانید به کتب شیمی عمومی مراجعه نمایید). برای تهیه فرم نامحلول از یون فلزی در محیط آبی به طور معمول از واکنش کاهش (Reduction) استفاده می شود. نیم واکنش احیای فلز در زیر آورده شده است:

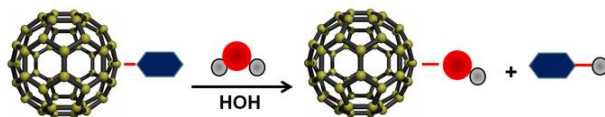


الکترون (ne) در معادله بالا می تواند از اکسیداسیون یک عامل کاهنده شیمیایی فراهم می شود. در اصل همیشه در یک فرآیند اکسایش-کاهش شیمیایی (Redox)، دو ترکیب شیمیایی در کنار یکدیگر اکسید و احیا می شوند. ترکیبی که اکسید می شود الکترون آزاد می کند و لذا کاهنده (Reducing Agent) نامیده می شود. در مقابل می توان گفت که ترکیب دوم (در اینجا یون فلزی به عنوان اکسنده) باعث اکسیداسیون عامل کاهنده می شود. اینکه دو ماده در کنار یکدیگر در طی یک فرآیند اکسید و احیا نقش الکترون دهنده و الکترون گیرنده را بازی کنند به پتانسیل استاندارد الکترودی (Standard Electrode Potential - E') مربوط است. این کمیت (E') در اصل شاخصی از تمایل ترکیب شیمیایی جهت گرفتن و یا آزاد کردن الکترون است که از جداول مربوطه در کتب شیمی تجزیه قابل استخراج است.

فرآیند آب کافت (Hydrolysis) در فرآیند آب کافت، با افزایش یک مولکول آب در ساختار مولکول شیمیایی، شکست در پیوند خاصی از مولکول اولیه اتفاق می افتد. به بیان ساده تر با دخالت یک مولکول آب، مولکول اولیه (معمولا) به دو بخش می شکند. در بسیاری موارد مولکول آب نیز خود می شکند و هر جزء آن به بخشی از مولکول اولیه متصل می شود. حتی در محیط آبی خالص نیز، آب به یون های هیدروکسیل (OH^-) و هیدرونیوم (H_3O^+) تفکیک (Dissociation) می شود. گاه یون های هیدرونیوم به راحتی به صورت یون پروتون (H^+) نمایش داده می شوند. واکنش تفکیک مولکول های آب در زیر آمده است:

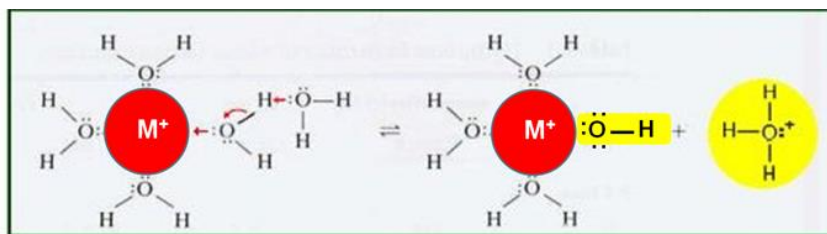


همچنین شکل زیر، فرآیند آب کافت را برای یک مولکول بزرگتر نشان می دهد.



شمایی از فرآیند آب کافت یک گروه عاملی بر سطح ابرمولکول فولرن

آب کافت یکی از مراحل پایه ای در روش سنتزی سل-ژل (Sol-Gel) است. این فرآیند به طور گسترده تر در مقاله اختصاصی "سنتز نانوذرات با روش سل-ژل" آورده شده است. همچنین فرآیند آب کافت در بسیاری موارد در مورد کاتیون های فلزی اتفاق می افتد. شمایی از این فرآیند در شکل زیر آمده است:

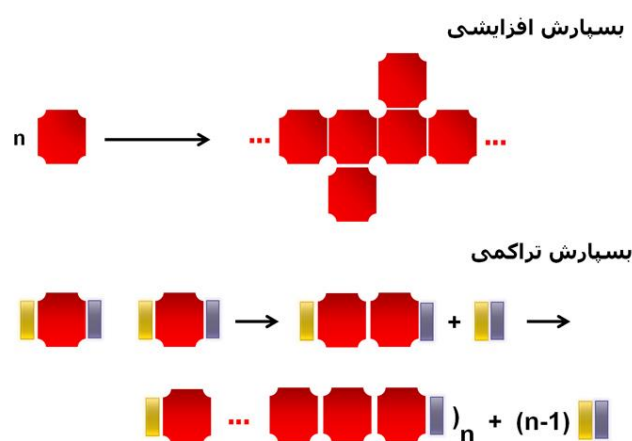


فرآیند آب کافت برای یون های فلزی

در این مورد یون فلزی آب پوشیده (Hydrated) معمولا در نهایت (بسته به pH محیط) به هیدروکسید فلز (Hydroxide) تبدیل می گردد. در بسیاری موارد، هیدروکسید فلزی پیش ماده مناسبی برای سنتز اکسیدهای فلزی است. تبدیل هیدروکسید به اکسید فلزی معمولا با فرآیندهای تخریب حرارتی (Thermal Decomposition) صورت می گیرد. تبدیل مستقیم تیتانیوم کلرید ($TiCl_4$) به اکسید تیتانیوم (TiO_2) بر اثر آب کافت در حضور NH_4OH اتفاق می افتد.

فرآیند گرماکافت (Thermolysis): واکنش گرماکافت (یا گاه تحت عنوان تخریب حرارتی، Thermal Decomposition)، به تخریب شیمیایی و برگشت ناپذیر یک ماده در دمای بالا اطلاق می شود. اگر محصول باقی مانده از این فرآیند یک رسوب جامد باشد (مانند فرآیند تخریب حرارتی کمپلکس های فلز-آلی کربونیل فلزات)، می تواند به عنوان رویکردی جهت سنتز نانومواد مورد بررسی قرار گیرد. مقاله "سنتز نانوذرات با روش تخریب حرارتی" به طور مناسبی این مبحث را پوشش داده است.

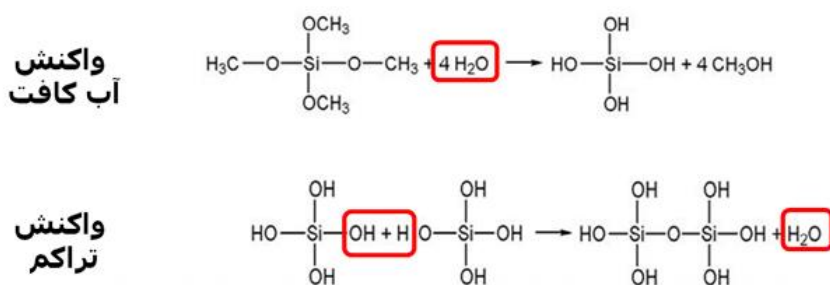
فرآیند بسپارش (Polymerization): در طی فرآیند بسپارش (پلیمریزاسیون)، مولکول های اولیه با پیوند شیمیایی به یکدیگر متصل شده و یک درشت مولکول را ایجاد می کنند. به مولکول های اولیه تک پار (Monomer) و به مولکول نهایی بسپار (Polymer) می گویند. فرآیندهای بسپارش می توانند افزایشی (Addition Polymerization) و یا تراکمی (Condensation Polymerization) باشند. در فرآیند بسپارش افزایشی، مولکول های اولیه به سادگی به یکدیگر افزوده می شوند اما در بسپارش تراکمی این اضافه شدن با از دست دادن مولکول های ساده (مثل آب، الکل و ...) همراه است. شکل زیر هر دو نوع فرآیند بسپارش را نمایش می دهد:



شمایی از واکنش های بسپارش افزایشی و بسپارش تراکمی

نانوذرات پلیمری به خصوص در نانوپزشکی با استقبال فراوانی مواجه شده اند و این به دلیل زیست سازگاری و کاربرد گسترده آن ها در فرآیندهای انتقال دارو (Drug Delivery) می باشد.

فرآیند تراکم (Condensation): به طور کلی در فرآیند تراکم با اتصال مولکول های تک پار به یکدیگر، مولکول هایی به عنوان محصول جانبی ایجاد می شوند. اگر مولکول آزاد شده آب باشد، این فرآیند عکس واکنش آب کافت به حساب می آید (در فرآیند آب کافت، بر اثر جذب آب، پیوند شیمیایی در مولکول شکسته می شود و در فرآیند تراکم، تشکیل پیوند باعث آزادسازی مولکول آب می شود). این فرآیند پایه ای ترین مرحله در فرآیند سل-ژل است. معمولاً این مرحله همزمان و یا پس از فرآیند آب کافت اتفاق می افتد و منجر به تشکیل ساختارهای درشت مولکول به عنوان محصول می شود. بر اثر این پدیده، محلول اولیه (سل) به مرور دارای گرانیوی (Viscosity) بیشتر می شود و به سمت فاز جامد حرکت می کند. معمول ترین مثال از این روند فرآیند تراکمی گروه های سیلانول (Si-OH) و تشکیل شبکه SiO_2 می باشد. گروه های سیلانول خود حاصل آب کافت گروه های آلکوکسید (Si-OR) است. در شکل زیر این واکنش آورده شده است.



واکنش تراکم و آب کافت به عنوان پایه‌ای ترین فرآیندها در روش سنتزی سل-ژل

سنتزهای شیمیایی از مطلوب ترین روش های ساخت نانوذرات هستند. این روش ها که به روش های سنتز تر نیز معروفند، بر پایه ترسیب ترکیبی با حلالیت کم از محلول های آبی و غیر آبی عمل می کنند. از این دسته می توان به روش های سنتزی هم رسوبی، سنتز در میکروامولسیون، سنتز با گرماکافت، روش سل-ژل و روش های سولوترمال-هیدروترمال اشاره نمود. علاوه بر واکنش های رسوبی معمول که در شیمی واکنش های جانشینی خوانده می شوند، واکنش هایی نظیر اکسایش-کاهش نیز در روند سنتز نانوذرات به کار گرفته می شوند. همچنین روش های شیمیایی سنتز نانوذرات می توانند فرآیندهایی همچون آب کافت، تراکم، بسپارش و گرماکافت مولکول های پیش ماده را در بر بگیرند. در مقالات اختصاصی مربوط به هر روش سنتزی، این مباحث به صورت مبسوط تر توضیح داده شده است.

مکانیسم فرآیندهای رسوبی در مقاله پیش رو به صورت مختصر آورده شده است. کنترل متغیرهای مختلف در یک سامانه سنتزی می تواند نقشی عمده در کنترل اندازه ذرات ایجاد شده و حتی ریخت شناسی (Morphology) این ذرات داشته باشد. محصولات فرآیندهای رسوبی می توانند بر اساس راهکارهای مختلف سنتزی گستره ای از بلورهای درشت تا ذرات کلوئیدی ریز نانو ساختار را در بر بگیرند.

اندازه ذراتی که با واکنش های مختلف ترسیب شیمیایی به دست می آید، می تواند تا حد زیادی متغیر باشد. این گستره محدوده ای از نانو کلوئیدها تا رسوب های درشت کریستالی را در بر می گیرد. کلوئیدهای ریز که معمولاً با چشم نیز تشخیص داده نمی شوند، تمایلی به نشست از خود نشان نمی دهند (به دلیل حرکت براونی) و در طول روزها و ماه ها پایدار باقی می مانند، اما رسوب های درشت دانه به سرعت و به طور خود به خودی رسوب می کنند. برخلاف رسوب های کلوئیدی، رسوب های درشت تر را می توان به راحتی با فرآیندهایی همچون صاف کردن (Filtration)، سانتریفیوژ کردن (Centrifugation) و سرریز کردن (Decantation) جداسازی نمود.

همانگونه که در مقاله پیشین از این بحث مطرح شد، فرآیندهای سنتز نانوذرات با ترسیب شیمیایی، سازوکار (مکانیسم) پیچیده ای دارند که در بسیاری موارد نیز ناشناخته مانده است. این مقاله به صورت اختصاصی و با زبانی ساده به بیان مکانیسم چنین فرآیندهایی می پردازد. انتخاب صحیح متغیرهای واکنش می تواند منجر به کنترل مراحل مختلف شده و محصولی نانو ساختار با شکل و اندازه مورد انتظار را فراهم می آورد.

مکانیسم فرآیندهای ترسیبی

هرچند مکانیسم پیچیده ترسیب از محلول هنوز به طور کامل شناخته نشده است، اما به عنوان رویکردی پایین به بالا، مراحل هسته زایی (Nucleation) و رشد (Growth) دو بخش اصلی این فرآیند هستند.

هسته زایی (Nucleation)

هسته ها اولین ذرات از فاز مشخصی از ماده هستند که طی فرآیند (در اینجا فرآیندهای سنتزی) ایجاد می شوند. در هسته زایی، تعداد کمی از یون ها، اتم ها یا ملکول ها (انگشت شمار) به دور یک دیگر جمع شده و هسته ی اولیه را تشکیل می دهند.

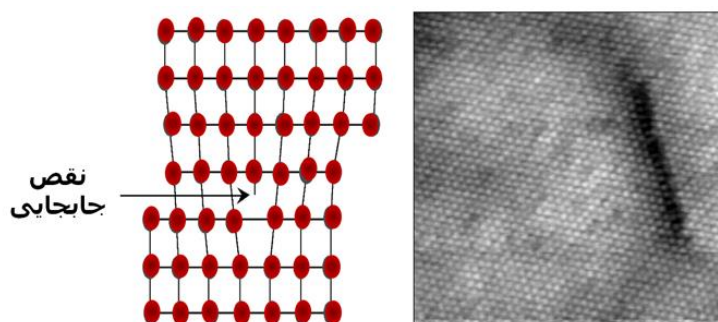
این فرآیند می تواند از محیط گازی یا محیط محلول صورت بگیرد. در صورتی که هسته ها بر جایگاه های خاصی از سطوح موجود در محیط واکنش (Nucleation Sites) ایجاد شوند، فرآیند تحت عنوان هسته زایی ناهمگن (Heterogeneous Nucleation) شناخته می شود. در بسیاری موارد هسته اولیه بر سطح یک ناخالصی (مثل یک ذره غبار و ...) یا سطوح ناصاف ظرف واکنش تشکیل می شوند. در رویکرد دیگر، هسته زایی به جایگاه خاصی نیاز ندارد و تعداد زیادی از هسته های اولیه به طور همزمان بر اثر تغییرات فیزیکی شدید (مثلا تغییرات دمایی) به صورت توده ای متولد می شوند. به این فرآیند هسته زایی همگن (Homogeneous Nucleation) گفته می شود. هسته زایی ناهمگن فرآیند محتمل تری است چرا که به انرژی پایین تری در مقایسه با رویکرد همگن نیازمند است.

معمولا رسوب گیری از محلول تحت شرایط فوق اشباعیت (Supersaturation) بالا صورت می پذیرد. به عبارت دیگر می توان گفت که فاز مایع بر اثر پیشرفت یک واکنش خاص از محصول کم محلول (Sparingly Soluble) اشباع می شود. از این نقطه به بعد، محصول ایجاد شده از فاز محلول مستقیما به فاز جامد وارد می شود (رسوب می کند). در اصل می توان گفت که این فوق اشباعیت است که فرآیند هسته زایی را کلید می زند. فوق اشباعیت (S) نسبت غلظت حل شونده ها در حالت اشباع نسبت به این غلظت در حالت تعادل است. هرچه نسبت فوق بزرگتر باشد، محلول سریعتر به سمت رسوب گذاری پیش می رود. گاه نیز از مفهوم فوق اشباعیت نسبی (Relative Supersaturation) برای این منظور استفاده می شود. معادله کمی برای فوق اشباع نسبی در زیر آورده شده است:

$$Q/S - 1 = \text{فوق اشباع نسبی}$$

در این معادله، Q غلظت حل شونده را در هر لحظه، و S حلالیت تعادلی آن را نشان می دهد. اندازه ذرات به طور معکوس با این کمیت مرتبط است. بنابراین زمانی که فوق اشباع نسبی بزرگ است، رسوب کلونیدی است و زمانی که کوچک است، رسوب بلوری بدست می آید. از دیدگاه کمی، سرعت هسته زایی به صورت نمایی با فوق اشباعیت نسبی تغییر می کند. رشد (Growth)

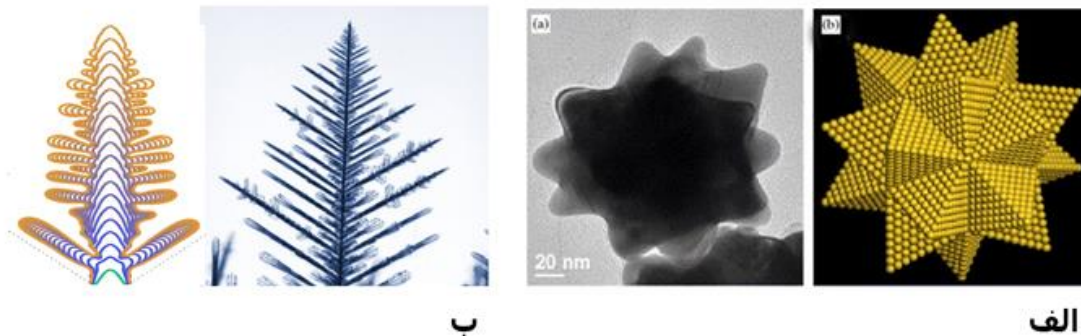
فرآیند رشد از هسته زایی هم پیچیده تر است. فرآیند رشد با افزوده شدن واحدهای ساختاری بلور به یکدیگر (گاه اجزای ساختاری پلیمر و ...) و قرارگیری آنها در جایگاه مناسب با جهت گیری درست اتفاق می افتد. از آنجا که در بسیاری موارد رشد بلور به سرعت پیش می رود، جهت گیری ها به درستی صورت نگرفته و بلور دارای نقص هایی همچون نقص جابجایی (Dislocation Defect) می شود.



شمای نقص بلوری و تصویر میکروسکوپ الکترونی (با قدرت تفکیک بالا)

گاه رشد تنها در یک جهت بلور صورت می گیرد و لذا محصول نهایی در جهات مختلف خصوصیات منحصر به فرد از خود نشان می دهد. (Anisotropic) رشد می تواند با فرآیندهای انتقال جرم (Mass-transfer) یا با سینتیک واکنش مربوطه محدود شود (فرآیندهای انتقال جرم در کل سهم مهمتری دارند). در بسیاری موارد، فرآیند رشد با پدیده نفوذ محدود می شود (Diffusion Controlled) در این حالت، فوق اشباعیت در لبه های بلور بیش از وجوه آن است. همین مسئله به جوانه زنی بلور

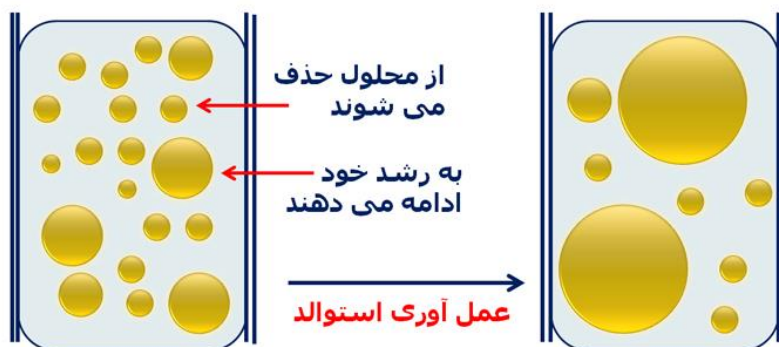
از گوشه ها منتهی می شود و از ایجاد ساختار چند وجهی (Polyhedral) منظم جلوگیری می کند. در حالت پیشرفته، این روند منجر به تشکیل بلورهای درخت سانی (Dendritic) می شود. در شکل ۲ بلورهای چندوجهی (الف) و درخت سانی (ب) نشان داده شده است.



ساختار بلورهای چند وجهی (الف) و درخت سانی (ب) با در نظر گرفتن مراحل تشکیل

عمل آوری استوالد (Ostwald Ripening)

حتی با کنترل کامل بر مراحل هسته زایی و رشد، باز هم اندازه ذرات می تواند دستخوش تغییراتی قرار گیرد. زمانی که محلول کلوئیدی مدت زمانی باقی می ماند، به مرور ذرات کوچکتر حذف شده و ذرات باقی مانده بزرگ می شوند. این فرآیند تحت عنوان عمل آوری استوالد (Ostwald Ripening) شناخته می شود. در اصل این ذرات کوچکتر هستند که قربانی می شوند تا در مقدار محدودی از ماده ذرات بزرگتر قابلیت رشد را داشته باشند. اساس فرآیند هضم رسوب (Digestion) نیز فرآیند عمل آوری استوالد است. در مواردی که بلور درشت اندازه نیاز است (برخلاف رویکرد سنتزی در نانو مواد)، رسوب های کلوئیدی را برای چند ساعت در حضور حلال و حرارت قرار می دهند. در شکل زیر شمایی از عمل آوری استوالد آورده شده است:



فرآیند عمل آوری استوالد. مصرف ذرات ریز در محصول به تولید ذرات درشت تر می انجامد.

عمل آوری استوالد اساساً بر پایه تمایل ذاتی ذرات محلول به تشکیل ساختار پایدار (و با انرژی کمتر) حاصل می شود. اصولاً هرچه ذرات ریزتر باشند، نسبت اتم ها (یا مولکول های سطحی) نسبت به توده (Bulk) بالاتر است و این به معنی انرژی بیشتر برای کل ذرات تشکیل دهنده محلول می باشد. نتیجتاً فرآیند عمل آوری استوالد که در آن ذرات در کل به سمت افزایش اندازه پیش می روند، باعث حذف برخی ذرات با اندازه های کوچکتر و افزایش اندازه ذرات باقی مانده می شود. این پدیده نه تنها باعث انحراف در اندازه مورد انتظار برای ذرات محصول می شود، بلکه می تواند گستره پخش اندازه (Size Distribution) ذرات را تغییر دهد. در موارد پیشرفته، حتی دو گستره مجزا از ذرات با اندازه ریز و اندازه درشت از محصولات فراهم می آید.

کنترل عملی اندازه ذرات

کنترل متغیرهای سنتز

در طول مرحله هسته زایی، تقریباً تمامی ذرات محصول متولد می شوند. در این مرحله است که تعداد بسیار زیادی از ذرات با اندازه بسیار کوچک تولید می شود. این در حالی است که کنترل بر مرحله رشد می تواند ذرات با اندازه همگن را ایجاد نماید. کنترل فرآیند هسته زایی نقشی اساسی در محصول نهایی دارد. همچنین فرآیندهای ثانویه ای همچون کلوخه ای شدن و عمل آوری استوالد (Ostwald Ripening) نیز در اندازه محصول نهایی دخیل است. به دلیل آنکه فرآیندهای پیچیده هسته زایی، رشد و کلوخه ای شدن همه تقریباً همزمان صورت می گیرند، کنترل زیادی جهت تهیه ذرات تک پخش مورد نیاز است.

جهت کنترل کیفیت محصول سنتزی، در بسیاری از موارد سعی می شود تا فرآیند هسته زایی به طور کامل پیش از فرآیند رشد به اتمام برسد. در این حالت می توان امیدوار بود که ذراتی با اندازه یکسان به دست بیاید. در صورتی که این فرآیندها بایکدیگر تداخل داشته باشند، اندازه ذرات گستره وسیعی خواهد داشت. برای مثال بسته به نوع سنتز طراحی شده، در ابتدا شرایط شدیدی اعمال می شود تا بر اثر فوق اشباعیت بالا، هسته زایی در زمان کمی به اتمام برسد. در مرحله بعد، شرایط ملایم تری اعمال می شود. در این شرایط هسته زایی تا حد زیادی اتفاق نیفتاده اما فرآیند رشد پدیده قالب است. هسته های ایجاد شده در مرحله اولیه می توانند به صورت همگن رشد کنند و در نتیجه ذراتی با اندازه های کمایش مشابه تهیه می شود.

همانگونه که در تبیین مکانیسم واکنش های رسوبی بیان شده، فوق اشباعیت نقشی عمده را در آغاز و پیشرفت این فرآیند و همچنین کیفیت محصول نهایی بازی می کند. در سنتز نانومواد، فراهم آوردن ذرات بسیار ریز نانو کلوئیدی از واکنش رسوبی مطلوب است. اصولاً هر عاملی که فوق اشباعیت را در محلول افزایش دهد، به ریز شدن محصول نهایی (بدون در نظر گرفتن فرآیندهای ثانویه مثل عمل آوری و کلوخه ای شدن) یاری رسانده است. به طور تجربی ثابت شده که عواملی همچون حلالیت رسوب (Precipitate Solubility)، دما، غلظت واکنش گرها، شدت بهم خوردن محلول و اختلاط واکنش گرها و همچنین حضور عوامل کمپلکس دهنده (Complexing Agents) و پایدار کننده (Stabilizers) می تواند در تعیین اندازه نهایی ذرات موثر باشد.

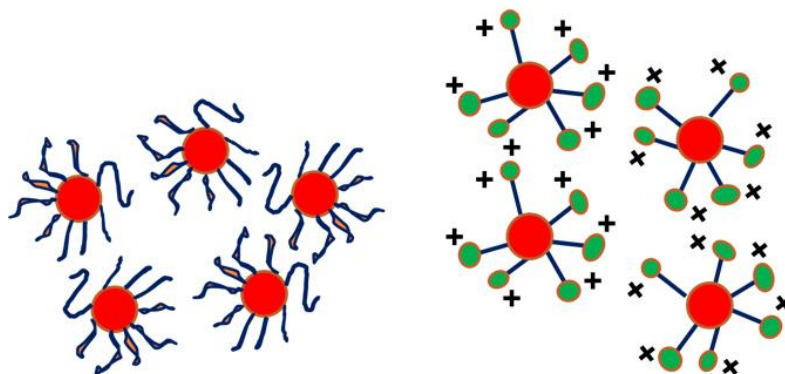
زمانی که محصول ذاتاً یک ترکیب نامحلول در آب است (با K_{sp} بسیار پایین)، فوق اشباعیت نیز عملاً بالاست. در مقابل برای ترکیباتی که تا حدی در محیط آبی انحلال پذیرند، کنترل ویژه شرایط جهت نیل به محصولی با کیفیت مطلوب، ضروری به نظر می رسد. برای مثال گاه با کنترل pH و دما می توان حلالیت محصول را تغییر داد و لذا بهینه کردن این مقادیر در فرآیند سنتز ضروری به نظر می رسد. در مقادیری از pH یا دما که حلالیت کمتر است، فوق اشباعیت بالاتر بوده و ذرات ریزتری به دست می آیند. در مقابل گاه اعمال دماهای بالاتر واکنش تشکیل رسوب را تسریع نموده و با بالابردن فوق اشباعیت بلورهای ریزتر را فراهم می آورد.

هنگامی که فرآیند هسته زایی بر رشد ارجحیت دارد، تعداد زیادی از هسته های ریز و در شرایطی که رشد پدیده قالب است، تعداد کمی از ذرات درشت تهیه می شود. سرعت هسته زایی به طور شدید با فوق اشباع نسبی تغییر است، این در حالی است که فرآیند رشد تنها کمی با افزایش فوق اشباع نسبی افزایش می یابد.

پایدارسازی سطح نانوذرات

نانوذرات به دلیل انرژی سطحی بسیار بالا تمایل بسیاری جهت بهم چسبیدن و کلوخه ای شدن (Aggregation) دارند. در مقابل در نانوفناوری، ما به محلول های کلوئیدی پایدار و همچنین نانوپودرهای جداسازی شده از محلول نیازمندیم. در حالت کلی دو رویکرد برای پایدارسازی سطح نانوذرات و در نتیجه پیشگیری از پدیده کلوخه ای شدن ارائه شده است. رویکرد اول ایجاد دافعه فضایی (Steric Repulsion) بین نانوذرات است. بر این اساس ذرات در محلول از یکدیگر مجزا مانده و کلوخه ای شدن اتفاق نمی افتد. جهت نیل به این هدف از ترکیبات شیمیایی مانند سورفکتانت ها (Surfactants)، پلیمرها یا برخی ترکیبات آلی دیگر در محیط تشکیل نانوذرات استفاده می شود. این ترکیبات معمولاً تحت عنوان عوامل پوشاننده

(Capping Agents) نیز شناخته می شوند. رویکرد دوم ایجاد دافعه الکترواستاتیک (واندروالس) در میان نانوذرات است. در بسیاری موارد این پدیده بر اثر جذب شیمیایی (Chemisorption) یون هایی نظیر هیدروکسیل (OH^-) و پروتون (H^+) یا دیگر عوامل باردار بر سطح نانوذرات اتفاق می افتد. لذا نانوذرات تشکیل شده هم بار بوده و یکدیگر را دفع می کنند. معمولا جذب یون های هیدروکسیل یا پروتون در pH های بسیار بالا یا پایین در محلول های آبی اتفاق می افتد. شمایی از هر دو رویکرد در شکل ۴ آورده شده است. گاه نیز عامل پایدار کننده می تواند هر دو نقش را به صورت همزمان ایفا نماید.

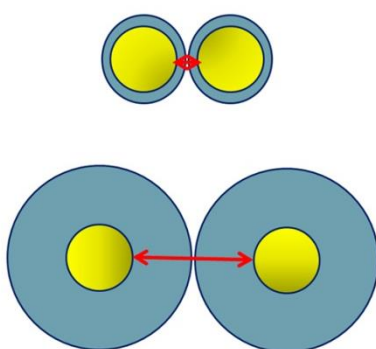


عوامل پایدارکننده فضایی

عوامل پایدارکننده باردار

عوامل پایدار کننده سطح نانوذرات

حتی در عدم حضور هر عامل پایدار کننده، لایه ای از یون ها اطراف ذرات کلئیدی را فرا می گیرد. از آنجا که این لایه از دویخس لایه یون های اولیه (Primary Layer) و لایه یون های متقابل (Counter Ion Layer) تشکیل شده است، لایه دوگانه (Double Layer) نامیده می شود. لایه یون های اولیه و لایه یون های متقابل دارای بار ناهم نامند و لایه دوگانه در کل خنثی است. لایه دوگانه به دلیل دافعه الکترواستاتیکی از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر جلوگیری می کند و لذا مانع از کلوخه ای شدن می شود. در نتیجه می توان گفت که ضخیم شدن این لایه نقشی عمده را در ممانعت از الحاق نانوذرات به یکدیگر و کلوخه ای شدن بازی می کند. در حالت عکس، کاهش ضخامت لایه دوگانه احتمال کلوخه ای شدن را افزایش می دهد. شکل زیر این مورد را نشان می دهد.



ساختار دو لایه پیرامون ذرات کلئیدی

لایه دوگانه در محلولی با قدرت یونی (Ionic Strength) پایین ضخیم است. قدرت یونی یک کمیت در شیمی تجزیه است که به مقدار یون های آزاد در محلول بستگی دارد. در یک محلول با قدرت یونی بالا، غلظت یون های آزاد زیاد است و لذا این باعث می شود تا لایه دوگانه فشرده شده و ضخامت کمتری داشته باشد. به صورت عکس، در قدرت یونی پایین، لایه دوگانه چگالی کمتری داشته و ضخیم می شود (امکان برخورد و کلوخه ای شدن ذرات کلئیدی کاهش می یابد). معمولا لایه دوگانه ضخیم در pH های خنثی دست یافتنی است. در این مورد یون های H^+ یا OH^- کمی در محلول حضور دارند و لذا قدرت یونی

محلول پایین است. همچنین هنگامی که در فرآیند سنتز نسبت افزودن پیش ماده‌ها به خوبی با یکدیگر تنظیم شده است، یون واکنشگر اضافی در محلول وجود ندارد و قدرت یونی پایین است. هرچند در این حالت نیز، هنوز یون‌های متقابل (Counter Ion) زیادی در محلول وجود دارند که (در صورت امکان) با شستشوی رسوب می‌توانند تا حد زیادی حذف شوند.

فرآیندهای حرارتی ثانویه

بسیاری از ترکیباتی که با روش‌های هم‌رسوبی خصوصاً در دماهای پایین ایجاد می‌شوند، حالت بی‌شکل (Amorphous) دارند. لذا برای به دست آوردن محصولاتی با ساختار بلوری مناسب، انجام فرآیندهای حرارتی ثانویه همچون کلسینه شدن (Calcination) یا بازپخت (Post Annealing) ضروری است. همچنین برای دستیابی به ساختارهای اکسیدی، معمولاً رسوب بدست آمده در مراحل اولیه تحت تخریب حرارتی قرار می‌گیرد. چنین فرآیندهای حرارتی ثانویه‌ای می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن و کاهش کنترل بر اندازه ذرات محصول شوند. فرآیندهایی همچون فرآیندهای هیدروترمال (Hydrothermal) و سولوترمال (Solvothermal) که فاقد مراحل عمل‌آوری ثانویه هستند از این رو بر سایر روش‌ها ارجحیت دارند.

اندازه و شکل محصولات فرآیندهای هم‌رسوبی با کنترل متغیرهای متعددی قابل پیش‌بینی است. هرچند بسته به سامانه سنتزی و طبیعت محصول، شرایط بسیار متغیر است، اما اصولی به عنوان مکانیسم کلی بیان شده‌اند. مراحل هسته‌زایی، رشد از گام‌های اصلی سنتزهای رسوبی هستند. فوق‌اشباعیت عامل اصلی در این فرآیندهاست. همچنین فرآیندهای ثانویه‌ای همچون عمل‌آوری استوالد، بازپخت و کلسینه کردن می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن (تجمع) و رشد ناخواسته اندازه ذرات شوند. کنترل دقیق متغیرهای سنتز و همچنین استفاده از عوامل پایدار کننده می‌تواند کیفیت محصول نهایی را بالا ببرد.

نانوذرات فلزی، اکسید فلزی و همچنین بسیاری از ترکیبات نیمه‌رسانای فلزی می‌توانند با روش‌های شیمیایی هم‌رسوبی در شرایط متفاوت و با خصوصیات مختلف تهیه شوند. اساس این روش‌ها تهیه محصولات کم‌محلول از پیش‌ماده‌های محلول است. در این فرآیندها از سامانه‌های متفاوتی همچون تجهیزات الکتروشیمیایی، تابش ریزموج، فراصوت و پرتوهای پرانرژی نیز بهره گرفته می‌شود.

در دو مقاله پیشین این بحث، به معرفی و بررسی تئوری واکنش‌های هم‌رسوبی به عنوان پایه بسیاری از فرآیندهای شیمیایی سنتز نانوذرات پرداختیم. در این جا به صورت موردی (و مختصر) به معرفی بسیاری از فرآیندهای عملی ساخت نانوذرات پرداخته شده‌است.

سنتز نانوذرات فلزی از محلول آبی

سنتز با کمک کاهنده‌های شیمیایی

شاید یکی از ساده‌ترین نانوساختارهایی که امروزه در صنایع نیز به طور گسترده مورد استفاده است، نانوذرات فلزی (Metal Nanoparticles - MNPs) باشد. بسیاری از نمک‌های فلزات در محیط آبی محلول هستند. در سنتزهای شیمیایی به منظور دستیابی به یک ساختار جامد فلزی، یک ترکیب شیمیایی کاهنده (Reducing Agent) به کار گرفته می‌شود. گاز هیدروژن (H_2) همواره به عنوان یک عامل کاهنده استاندارد در شیمی شناخته می‌شود. مقدار E° برای نیم‌واکنش کاهش یون پروتون به هیدروژن صفر ولت است. واکنش مربوط در زیر آورده شده‌است:



برای ترکیباتی که مقادیر E° مثبت دارند، هیدروژن نقش یک کاهنده را بازی می‌کند. بسیاری از نمک‌های فلزی در محیط آبی از این دست‌اند. از دیگر ترکیبات کاهنده شیمیایی می‌توان به هیدرازین (N_2H_4 - Hydrazine) و نمک‌های

بوروهیدرید با فرمول ABH_4 اشاره کرد. در یک ترکیب ABH_4 ، A بیانگر یک فلز قلیایی (معمولا Na) است. مقدار E^0 برای هیدرازین و بوروهیدرید به ترتیب ۲۳۰- و ۴۸۰- میلی ولت می باشد.

برای مثال یون $AuCl_4^-$ که معمولا به عنوان فرم یونی محلول در آب از طلا مورد استفاده قرار می گیرد، با E^0 در حدود +۱ ولت به عنوان یک اکسنده قوی محسوب می شود. علاوه بر عوامل کاهنده فوق، بسیاری از ترکیبات دیگر توسط نمک طلا اکسید می شوند و از این رو می توانند نمک طلا را به طلای فلزی (Au^0) تبدیل کنند. بسیاری از اسیدهای آلی که با نام کربوکسیلیک اسیدها شناخته می شوند (یا در برخی موارد یونهای کربوکسیلات مربوطه) و همچنین بسیاری از الکلها می توانند نقش کاهنده را در مقابل یون طلا به عنوان یک عامل اکسنده قوی بازی کنند. به عنوان یک یون کربوکسیلاتی مرسوم، می توان از سدیم سیترات (Sodium Citrate) نام برد. علاوه بر نقش یک عامل کاهنده، سیترات همزمان نقش یک عامل پوشاننده (پایدارکننده) را نیز بازی می کند. درخصوص یونهای فلزی واسطه دیگر، مقدار E^0 معمولا مقادیر منفی تری دارد و لذا در خصوص انتخاب عامل کاهنده باید دقت بیشتری به کار گرفته شود.

کاهش فلزات با فرآیندهای الکتروشیمیایی

در صورتی که الکترون مورد نیاز برای کاهش یون فلزی در ازای یک ماده شیمیایی (کاهنده) بر سطح یک الکتروود فراهم آید، سنتز یک فرآیند الکتروشیمیایی نامیده می شود. همانگونه که ذکر شد، کاهندههای شیمیایی مختلف توانایی های متفاوتی برای کاهش کاتیونهای فلزی دارند (برحسب مقادیر E^0 و برای انواع مختلف سنتز باید کاهنده مناسبی انتخاب شود. در سامانههای الکتروشیمیایی، قدرت کاهندگی یک الکتروود تابعی از پتانسیل الکتریکی اعمال شده بر سطح است. عاملی همچون چگالی جریان (Current Density) نیز در حکم غلظت عوامل کاهنده دخالت دارد و می تواند به طور مستقیم بر فرآیندهای هسته زایی و رشد اثر بگذارد. همچنین نحوه اعمال پتانسیل (Waveform) نیز می تواند اثرگذار باشد. الکتروودی که فرآیند احیا بر سطح آن اتفاق می افتد اصطلاحا تحت عنوان کاتد (Cathode) شناخته می شود. در این روشها نیز استفاده از عوامل پایدار کننده ضروری به نظر می رسد.

کاهش فلزات با استفاده از فرآیندهای نوری

زمانی که پرتو نور پر انرژی به محلول آبی برخورد می کند، می تواند منجر به تخریب مولکولهای آب و در نتیجه آزاد سازی الکترونهایی (به صورت ناپایدار و گذرا) در محلول شود. اگر کاتیونهای فلزی همزمان در محیط آبی مورد تابش حضور داشته باشند، می توانند با الکترونهای ایجاد شده وارد واکنش شده و در نتیجه بدون حضور هیچ عامل کاهنده دیگری احیا شوند. مولکولهای آب در این فرآیند خود به ترکیباتی مثل هیدروژن گازی، پراکسید هیدروژن (H_2O_2)، رادیکال هیدروکسیل ($OH\cdot$)، رادیکال پروتون ($H\cdot$) و ... تبدیل می شوند. هرچند در این زمینه گزارشاتی از فرآیند احیا توسط نور فرابنفش (UV) برای فلزاتی همچون نقره بیان شده است، پرتوهای قدرتمند تر همچون اشعه گاما برای فرآیند کاهشی مطلوب به نظر می رسد. تقریبا نانوذرات تمامی فلزات نجیب (Noble Metals) و برخی دیگر از فلزات الکترونگاتیو با این روش تهیه می شود. در این مورد نیز حضور عوامل پایدار کننده امری ضروری به نظر می رسد. همچنین افزودن الکلهای کوتاه زنجیر (مثل متانول) نیز می تواند در فرآیند کاهشی نقشی موثر را بازی کند.

سنتز اکسیدها از محلول آبی

در مقایسه با سنتز نانوذرات فلزی، سنتز اکسیدها فرآیندی پیچیده تر است. در یک رویکرد سنتزی، ماده اکسیدی به عنوان محصول اصلی مستقیما ایجاد می شود. در رویکرد دیگر در ابتدا نانوذرات فلزی به عنوان پیش ماده سنتز شده و در مرحله بعد تحت تاثیر فرآیندهایی به نانوساختارهای اکسیدی تبدیل می شوند. حضور عوامل پایدار کننده در این مورد نیز برای کنترل ساختار و همگنی در ابعاد نانو (پیشگیری از کلوخه ای شدن) ضروری است. در رویکرد دوم یا به طور کلی در مواردی که فرآیندهای

دمایی (Annealing, Calcination) مورد نیاز است، میزانی از کلوخه‌ای شدن همواره دیده می‌شود. تهیه نانوذرات تک‌بخش با این روش به مهارت و کنترل ویژه نیاز دارد.

الف) بسیاری از نانوذرات اکسید فلزی، با اعمال فرآیندهای دمایی (کلسینه کردن) بر ذرات هیدروکسید فلزی $(M(OH)_n)$ رسوب داده شده، سنتز می‌شوند. ب) همچنین تشکیل اکسید فلزی می‌تواند بر اثر تخریب حرارتی رسوب‌های نانو ساختار کربنات، بی‌کربنات و اگزالات فلز باشد. ج) سنتز مستقیم اکسید های فلزی (مثل TiO_2) می‌تواند بر اثر فرآیند آب‌کافت (Hydrolysis) برخی نمک‌ها (مثل $TiCl_4$) اتفاق بیفتد. د) در رویکردی متفاوت جهت تولید نانوذرات اکسید فلزی، می‌توان از کاهش نمک‌های محلول با عدد اکسایش بالاتر (برای فلز مرکزی) به محصول غیر محلول استفاده کرد. برای مثال نمک‌های $K_2Cr_2O_7$ و $KMnO_4$ در آب محلول می‌باشند و بر اثر کاهش به ترتیب به ترکیبات Cr_2O_3 و Mn_2O_3 تبدیل می‌شوند (که این ترکیبات در محیط آبی کم محلول و به صورت رسوب هستند).

سنتز کلکوژناید های فلزی (Metal Chalcogenides)

عناصر هم‌گروه گوگرد (S)، همچون سلنیم (Se) و تلوریوم (Te) با عنوان کلکوژن (Chalcogen) و ترکیبات آن‌ها با فلزات تحت عنوان کلکوژناید های فلزی شناخته می‌شود. ترکیبات کلکوژناید فلزی (برای مثال سلنید کادمیم $CdSe$) به دلیل خصوصیات نیمه‌رسانایی خود (به عنوان نقاط کوانتومی) امروزه از اهمیت بسیاری در مباحث اپتوالکترونیک برخوردارند. این ترکیبات به طور مستقیم می‌توانند از واکنش رسوبی میان نمک‌های کلکوژن (مثل Na_2S) با کاتیون فلزی تهیه شوند. برای جلوگیری از کلوخه‌ای شدن و کنترل گستره اندازه (Size Distribution) ذرات، می‌توان از روش‌هایی مثل میکروامولسیون (Microemulsion) استفاده نمود (می‌توانید به مقاله اختصاصی در خصوص این روش سنتزی مراجعه نمایید). راهکار متفاوت برای سنتز نانوذرات کلکوژناید فلز، استفاده از واکنش بین پیش‌ماده آلی از فلز (برای مثال $Cd(CH_3)_2$) و پیش‌ماده آلی از کلکوژن مورد نظر (مثلاً R_3PSe , R_3Si_2S) است. معمولاً واکنش‌های فلز آلی (Organometallic) از نوع هسته‌دوستی (Nucleophilic) میان این دو پیش‌ماده اتفاق می‌افتد که منجر به سنتز کلکوژناید فلز می‌شود. برخلاف روش بالا (واکنش نمک‌های معدنی)، واکنش بین پیش‌ماده‌های آلی فلز و کلکوژن به انرژی فعال‌سازی بالا و در نتیجه اعمال حرارت نیازمند است و از همین طریق نیز سینتیک واکنش کنترل می‌شود. لذا می‌توان گفت که فرآیندهای هسته‌زایی و رشد با کنترل دما تنظیم می‌شوند. در این روش سنتزی معمولاً از یک حلال کوئوردینه کننده قوی مثل تری‌اکتیل فسفین (TOP) و تری‌اکتیل فسفین اکسید (TOPO) استفاده می‌شود. علاوه بر کوئوردینه کردن فلز و کلکوژن، این حلال نقش عامل پایدار کننده را برای نانوبلورهای تشکیل شده بازی می‌کند.

سنتز نانوذرات فلزی و اکسیدها از محلول‌های غیر آبی

در بسیاری موارد در شیمی، از حلال‌هایی غیر از آب در فرآیندهای مختلف از جمله سنتز استفاده می‌شود. این حلال‌ها که بیشتر ترکیبات حلالی آلی (Organic Solvents) هستند، در اصطلاح کلی به عنوان حلال‌های غیر آبی (Nonaqueous Solvents) شناخته می‌شوند. چنین حلال‌هایی از نظر بسیاری پارامترها مثل ثابت دی‌الکتریک (Dielectric Constant)، قطبیت (Polarity)، توانایی ایجاد پروتون (Protic and Aprotic Solvents) و توانایی کوئوردینه کردن (Coordination Ability) با آب متفاوت هستند. در برخی موارد این ترکیبات با نسبت مشخص با آب امتزاج پذیر بوده (مثل الکل‌های کوتاه زنجیر، استون و ...) و در بسیاری موارد نیز غیر قابل امتزاج هستند (تولون، کلروفرم و ...). بر اساس همین تفاوت‌های ساختاری و نقش اساسی حلال است که روند سنتز می‌تواند به کل با شرایط متفاوت پیش‌رود و محصول خاصی نیز به دست آید.

سنتز نانوذرات فلزی در محیط غیر آبی

در سنتز نانوذرات فلزی در محیط غیرآبی، از آنجا که معمولا نمک فلز و عامل کاهنده در محیط آبی قابل انحلال اند، سنتز در یک محیط دوفازی (حلال آبی و آلی در کنار هم) اتفاق می افتد. این سنتز زمانی ارزشمند است که نانوذرات اصلاح شده (Modified Nanoparticles) با مولکول های آلی (غیر قابل انحلال در آب) به عنوان محصول مورد نیاز باشد. برای مثال در سنتز نانوذرات طلا می توان ترکیبات پوشاننده آلکان-تیول (Alkane Thiol R-SH) که به طور معمول در آب غیر قابل انحلال اند را به کار برد. در خصوص نانوذرات طلا، روش های سنتز با عامل پوشاننده سترات در فاز آبی (Citrate Redusction Method) و سنتز با کمک عوامل پایدار کننده تیول در حلال غیرآبی (Thiol Stabilized Gold Nanoparticle) دو روش استاندارد محسوب می شوند که به کرات مورد استفاده قرار می گیرند. علاوه بر لیگاندهای پوشاننده تیولی، لیگاندهای آمین دار، فسفین و سیلان نیز جهت اصلاح نانوذرات در حلال های آلی به کار گرفته می شوند. گستره زیاد لیگاندهای مورد استفاده می تواند منجر به ایجاد نانوذرات مختلف با خصوصیات منحصر به فرد شود. در برخی مطالعات نیز از جابجایی لیگاندها (Ligand Exchange) با یکدیگر صحبت شده است.

از آنجا که فاز آبی (معمولا حاوی نمک فلز یا عامل کاهنده شیمیایی) و فاز آلی (معمولا حاوی عامل پایدار کننده یا لیگاند اصلاح کننده سطح) امتزاج ناپذیرند، واکنش ترکیبات درون دوفاز با یکدیگر با مشکل مواجه می شود. جهت ایجاد واکنش پذیری، معمولا از فرآیند به هم خوردن شدید و یا عوامل کاتالیستی انتقال فاز (Phase Transfer Catalyst - PTC) استفاده می شود. کاتالیست های انتقال فاز مولکول هایی هستند که برای مثال ساختاری آلی دارند اما در مرکز مولکول فضایی آب دوست وجود دارد (یا ساختار برعکس). یون فلزی در حفره مرکزی یا بخش آب دوست کاتالیست انتقال فاز قرار می گیرد و از آنجا که به دلیل ساختار آلی، مولکول کاتالیست در فاز آلی محلول است، به راحتی فلز را با خود به فاز آلی می برد. برای مثال ساختارهای اتر تاجی (Crown Ethers) از این دسته اند. در مقاله اختصاصی "کاتالیست های انتقال فاز" این ترکیبات بیشتر معرفی شده اند.

روش پلی اول (Polyol Method): الکل ها نیز به عنوان حلال های غیرآبی پتانسیل کاهش بسیاری از نمک های فلزی را دارند. در این روش سنتزی، الکل به عنوان حلال و همچنین عامل کاهنده مورد استفاده قرار می گیرد. مشکل حلال های الکلی معمول، کلوخه ای شدن محصول حتی در حضور عوامل پایدار کننده است. این مشکل در خصوص ترکیبات پلی اول (الکل با چندین گروه عاملی هیدروکسیل) کمتر مشاهده می شوند. این الکل ها نقش عوامل پایدار کننده را بازی کرده و در نقش یک لیگاند کی لیت دهنده (Chelating Agent) عمل می کنند. سنتز کاهش فلزات بر این اساس به سنتز پلی اول (Polyol Synthesis Procedure) معروف است. معروف ترین پلی اول که در این مورد استفاده می شود، اتیلن گلیکول (Ethylene glycol) است.

الکتریدها (Electrides): در مواردی که مقدار E^- برای تبدیل کاتیون فلزی به حالت اکسایش صفر (نانوذره فلزی) بسیار منفی است، کاهنده قوی عملا در آب مورد استفاده نیست. دلیل آن است که در این حالت کاهنده (با E^- منفی تر از پتانسیل استاندارد احیای آب) آب را به گاز هیدروژن کاهش می دهد و لذا فرآیند سنتز به کل مختل می شود. در مقابل برخی حلال های آلی آپروتیک (Aprotic) قادرند تا با حل کردن فلزات قلیایی درون خود و تفکیک آنها (در حضور یک عامل کی لیت دهنده قوی)، الکترون های حلال پوشی شده (e_s^-) را فراهم آورند. به چنین محلول هایی از حلال های غیرآبی که حاوی الکترون های حلال پوشی شده (Solvated Electrons) هستند در اطلاق آلکالید (Alkalide) و الکترید (Electride) گفته می شود. هر چند چنین محلول هایی بسیار ناپایدارند و باید در شرایط خلوص بالا و اتمسفر بی اثر تهیه شوند، اما کاهنده هایی بسیار قوی می باشند. همانگونه که ذکر شد، چنین محلول هایی قادرند تا بسیاری از فرآیندهای کاهش را که در محلول آبی غیر ممکن است، به انجام برسانند.

سنتز اکسیدها در محیط غیرآبی

در خصوص اکسیدهای فلزی، می توان اکسید بسیاری از ترکیبات همچون LiOH که در محیط آبی ایجاد نمی شود، را با کمک حلال غیر آبی سنتز کرد. در ابتدا نمک فلز (ممکن است همراه با نمک دیگر فلزات مطلوب) به صورت هیدروکسید در حلال مناسب رسوب داده شده و سپس محصول تحت تخریب حرارتی قرار می گیرد تا Li_2O تولید شود. همچنین در فرآیندهایی که همچون فرآیند سل-ژل بر پایه آب کافت استوارند، حلال غیرآبی توانایی کنترل پیشرفت آب کافت و در نتیجه تشکیل ذره محصول (یا ذره پیش ماده) را فراهم می آورد. چنین واکنش هایی در حلال آبی بی تناسب پیش می روند و محصول دلخواه دست یافتنی نیست.

تولید نانوذرات با فرآیندهای تخریب حرارتی (Thermal Decomposition)

سنتز با روش تخریب حرارتی برپایه واکنش های گرماکافت (Thermolysis) اتفاق می افتد. هرگاه محصول واکنش گرماکافت در محیط واکنش به صورت رسوب باشد، کل فرآیند یک واکنش هم رسوبی به حساب آمده و می تواند جهت سنتز نانوذرات (البته در حضور عوامل پایدار کننده) مورد استفاده قرار گیرد. در این مورد از ترکیبات پیش ماده فلز-آلی (Organometallic Complexes) با پایداری حرارتی پایین و یک حلال با پایداری حرارتی بالا استفاده می شود. با انتخاب نوع پیش ماده (از نظر عدد اکسایش فلز مرکزی و نوع لیگاند متصل به فلز مرکزی)، نوع حلال، ترکیبات افزودنی و اتمسفر مورد استفاده بر رآکتور سنتز، می توان به نانوذرات فلزی خالص و یا اکسیدهای فلزی دست یافت. در مقاله ای اختصاصی مربوطه این روش به صورت کامل شرح داده شده است.

فرآیندهای سنتز رسوبی دستیاری شده با تابش ریزموج (Microwave Assisted Synthesis)

معمولا تابش ریزموج (Microwave) در مواردی کاربرد دارد که از یک حلال قطبی (آب، پلی الکل ها (پلی اول ها) و ...) در فرآیند سنتزی استفاده می شود. این مواد قطبی به خوبی انرژی ریزموج تابیده شده را جذب می کنند. هرچند در این بحث تابش ریزموج به سادگی به عنوان یک منبع انرژی مطرح شده است، اما مکانیسم اثر این پدیده در فرآیندهای سنتزی بسیار پیچیده تر است. تابش ریزموج به عنوان یک منبع انرژی برای پیشرفت واکنش های رسوبی مزایای بسیاری را فراهم می آورد. تابش ریزموج به صورت فراگیر است و یک نواخت کل محیط واکنش را تحت تاثیر خاص خود قرار می دهد. در نتیجه فرآیند ایجاد رسوب به طور یک نواخت و همزمان در تمامی حجم محلول اتفاق می افتد. همانگونه که در بحث مکانیسم روش های رسوبی ذکر شد، این روند می تواند به تولید ذراتی ریز و باگستره محدود از اندازه بی انجامد. از مزیت های دیگر روش ریزموج، تسریع سرعت واکنش و در نتیجه کامل شدن فرآیند سنتز در زمان های بسیار کوتاه است.

علاوه بر آب که به دلیل خصوصیات منحصر به فرد خود یک حلال استثنائی در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی محسوب می شود، پلی اول ها (Polyol) نیز حلالی ویژه محسوب می شوند. همانگونه که در بالا ذکر شده، پلی اول ها، علاوه بر خاصیت حلالی، تا حدودی نقش کاهنده را بازی نموده و همچنین می توانند بر ساختار نهایی محصول اثر گذار باشند. از آن جا که پلی اول ها به دلیل قطبیت بالا جاذب خوبی برای امواج ریزموج محسوب می شوند، روش سنتزی از ادغام این دو فرآیند ابداع شده است. (Polyol-Microwave Synthesis) این روش مزایای سنتز با روش ریزموج (زمان پایین و یک نواختی محصول) و همچنین مزایای روش پلی اول (ساختار کنترل شده و ویژه برای محصول) را داراست.

فرآیندهای سنتز رسوبی دستیاری شده با تابش فراصوت (Sonication Assisted Synthesis)

تابش فراصوت نیز در فرآیند سنتزی به عنوان یک سامانه حرارتی معرفی می شود. با ورود امواج فراصوت به درون محلول، حباب های بسیار ریزی ایجاد می گردد. بر اثر فروپاشی حباب های ایجاد شده، انرژی زیادی در یک بازه زمانی بسیار کوتاه (در

گستره نانوئانه و حتی کمتر) در حجم بسیار کوچک از محلول آزاد می شود. به این نقاط پراثری درون محلول در اصطلاح نقطه داغ (Hotspot) می گویند. دما به صورت نقطه ای در این موارد حتی به ۵۰۰۰K نیز می رسد.

پدیده ایجاد نقطه داغ درون محلول که با بهره گیری از تابش فراصوت اتفاق می افتد، به دلیل آزاد نمودن مقدار زیادی از انرژی (در حجم و گستره زمان محدود)، می تواند در روند سنتزی نانوذرات مورد استفاده قرار گیرد. هرچند انرژی آزاد شده منجر به پیشرفت واکنش (معمولاً هسته زایی) و ایجاد ذرات ریز می شود، انرژی درست به همان سرعت نیز درون محلول پخش می شود. از همین روست که محصول واکنش های سونوشیمیایی معمولاً ذرات بی شکل (Amorphous) و غیربلوری هستند. همانگونه که در بالا نیز آورده شده، روش های سونوشیمیایی می توانند به خوبی با فرآیندهای سنتزی نیازمند دما مثل فرآیندهای تخریب حرارتی (Thermal Decomposition) تلفیق شوند. نانوذرات اکسیدی نیز در یک اتمسفر اکسند می توانند با استفاده از تابش فراصوت تولید شوند.

سنتزهای هم رسوبی به عنوان گونه ای از سنتز نانوذرات با روش های شیمی مرطوب (شیمیایی) گستره خاصی از روش ها را در بر می گیرند. استفاده از پیش ماده ها و تولید محصولاتی با خصوصیات مختلف، استفاده از حلال ها و عوامل پایدارکننده متفاوت و همچنین بهره گیری از سامانه های انرژی زای متفاوت (دما دهی معمولی، ریزموج، تابش پر انرژی، سامانه های الکتروشیمیایی، فراصوت و ...) این روش ها را بسیار متنوع می کند. پایه تمامی این روش ها ترسیب پیش ماده ها از فاز محلول است. هر یک از انواع این روش ها به صورت پیشرفته در مقالاتی دیگر آورده اند شده اند یا در آینده ارائه خواهند شد.

۳-۶-۲ سنتز نانوذرات با روش تخریب حرارتی (Thermal Decomposition Method)

یکی از روش های سنتز نانوذرات، تخریب حرارتی (Thermal Decomposition or Thermolysis) است. در این روش به طور معمول یک پیش ماده فلز-آلی که هیبریدی آلی-معدنی است تحت شرایط حرارتی معین دچار تخریب شیمیایی برگشت ناپذیر می شود. بر اثر شرایط اعمال شده بر محیط واکنش، تولید محصول می تواند در محدوده ابعاد نانو کنترل شود و نانوذرات مورد نظر سنتز می شوند. استفاده از پلیمرها، سورفکتانت ها، عوامل پوشاننده و پایدارکننده متفاوت از این دست است. این روش بخصوص در تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید فلزی (مثل اکسید آهن مغناطیسی) به مراتب مورد استفاده قرار گرفته است.

مقدمه

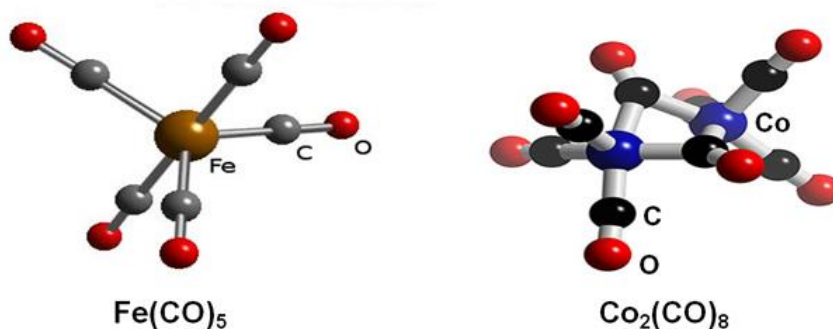
روش تخریب حرارتی به عنوان یکی از راه های سنتز نانومواد پیشنهاد شده است. به طور کلی در تخریب حرارتی (Thermal Decomposition)، ماده پس از رسیدن به دمای مشخصی دچار تخریب در ساختار شیمیایی خود می شود. از آن جهت که معمولاً در طول تخریب حرارتی پیوندهای شیمیایی باید شکسته شوند، معمولاً کل فرآیند گرماگیر (Endothermic) می باشد. این فرآیند با نام گرماکافت (Thermolysis) و گاه پیرولیز (Pyrolysis) نیز شناخته می شود. به طور دقیق تر، پیرولیز به واکنش های تخریب شیمیایی مواد شیمیایی اطلاق می شود که در آنها اکسیژن دخالتی ندارد. فرآیند تخریب حرارتی یک فرآیند برگشت ناپذیر (Irreversible) است. در روش تخریب حرارتی، از ترکیبات فلز-آلی (Organometallic Compounds) به عنوان پیش ماده استفاده می شود.

همانگونه که در مقالات دیگر (نظیر مقالات مواد نانومتخلخل ۲) در مورد این ترکیبات صحبت شده است، ترکیبات کمپلکسی فلز-آلی از شیمی کوئوردیناسیون (Coordination Chemistry) تبعیت می کنند. از همین رو گاه به این ترکیبات کمپلکس های کوئوردیناسیونی (Coordination Complexes) هم گفته می شود. به بیان دیگر، در ترکیبات فلز-آلی، فلزات (یا یون های فلزی) به طور مستقیم با گروه های مولکولی (معمولاً با ساختار کربنی) به نام لیگاند (Ligand) پیوند برقرار

کرده اند. لیگاند ها که جزء آلی ترکیبات کمپلکسی فلز-آلی هستند، در دمای بالا دچار تخریب حرارتی می شوند، که این فرآیند اساس سنتز نانوذرات با این ترکیبات است.

پیش ماده های روش تخریب حرارتی

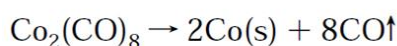
معمولا سنتز نانوذرات فلزی خالص (برای مثال نانوذرات فلزی Ag یا Au) با استفاده از کمپلکس هایی انجام می شود که در آن ها فلز از درجه اکسیداسیون پایین و یا صفر استفاده می کند. زمانی که مونوکسید کربن (CO) به عنوان لیگاند با فلزات پیوند کوئوردیناسیونی می دهد، لیگاند کربونیل (Carbonyl) نامیده می شود. معمولا کمپلکس های کربونیل با فلزات مرکزی در حالت اکسایش صفر تشکیل می شود و از این رو برای سنتزهای تخریب حرارتی مناسب است. در زمان تخریب نیز، لیگاند های کربونیل به راحتی به صورت مولکول های گاز مونوکسید کربن از محلول خارج می شوند.



ساختارهای کمپلکسی کربونیل آهن و کربونیل کبالت به عنوان پیش ماده های سنتز تخریب حرارتی

تشکیل نانوذرات آهن با حرارت دادن کمپلکس پنتاکربونیل آهن ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) در حضور اکتیل اتر به عنوان حلال و اولئیک اسید به عنوان پایدار کننده در دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سنتز شده است.

همچنین بسیاری از نانوذرات همچون نانوذرات نیکل، کروم، تنگستن و کبالت نیز از این روش سنتز شده اند. از این دست گرماکافت کمپلکس کربونیلی کبالت در دمای ۱۳۰ تا ۱۷۰ درجه سانتی گراد تحت اتمسفر بی اثر گزارش شده است. در این روش از پلیمر پلی وینیل پیرولیدون (Polyvinyl Pyrolidone - PVP) به عنوان پایدار کننده استفاده شده است. واکنش مربوط با این فرآیند در زیر آورده شده است.



آلکن ها (الفین ها) نیز از جمله لیگاندهای کاربردی دیگر هستند. ترکیبات کمپلکسی با آلکن ها نیز در دماهای نسبتا پایین تخریب می شوند و فلز خالص به همراه لیگاند اولفینی را حاصل می کنند. لیگاندهایی مانند سیکلواکتان دیان، سیکلواکتتریان و لیگاندهای π -آلیل به عنوان مثال ذکر می شوند. همچنین استفاده کمپلکس های ساخته شده با لیگاند استیل استونات (acac) نیز مرسوم است.

به طور کلی استفاده از پیش ماده های فلز-آلی در بسیاری موارد گران قیمت تمام می شود. همچنین بسیاری از این ترکیبات سمی هستند و می توانند قابلیت آتش گیری بالایی نیز داشته باشند. تمامی این موارد می توانند از معایب سنتز با این روش به حساب آیند. لذا گسترش این روش به مقیاس های بالا و صنعتی نیازمند مهارت ویژه در تعریف فرآیند و انتخاب پیش ماده های مناسب است. در این روند باید سعی بر آن باشد تا از پیش ماده های فلزی ساده تر (نمک های فلزی) در کنار عوامل کمپلکس کننده مناسب جهت سنتز استفاده شود.

سنتز نانوذرات با روش تخریب حرارتی

انواع رویکردهای سنتزی

سنتز با استفاده از ترکیبات فلز-آلی به طور کلی می تواند با دو رویکرد متفاوت صورت بگیرد: در رویکرد اول، ترکیب کمپلکس به حلالی داغ (با نقطه جوش بالا) تزریق می شود. در این حالت به سرعت گرماکافت صورت گرفته و هسته ها در طول مرحله تزریق تشکیل می شوند. (Nucleation) به این دلیل که تشکیل هسته ها در حلال داغ به شدت صورت می گیرد، فرآیند رشد نسبت به هسته زایی محدود شده و اندازه ذرات جامد حاصل از تخریب حرارتی، در حد نانومتر خواهد بود. در رویکرد دوم، واکنش گرما (Reagents) که همان ترکیبات کمپلکسی هستند، در ابتدا در حلال با یکدیگر مخلوط شده و دمای حلال به مرور و به صورت برنامه ریزی شده بالا می رود. زمانی که دمای حلال به نقطه تخریب حرارتی می رسد، هسته ها شروع به تشکیل می کنند (مرحله هسته زایی). بنابراین کنترل هایی که بر دما صورت می گیرد، ذرات جامد بعدی می توانند یا به هسته های جدید تبدیل شوند و یا بر سطح هسته های اولیه قرار بگیرند (که منجر به فرآیند رشد می شود). لذا در رویکرد دوم از سنتز نانوذرات با روش تجزیه گرمایی، فرآیند رشد با کنترل بیشتری پیش می رود و اندازه ذرات نهایی قابل کنترل تر است. با سرد نمودن ناگهانی ظرف واکنش، می توان به طور کامل از ادامه فرآیند رشد جلوگیری به عمل آورد. در برخی موارد نیز از دو کمپلکس متفاوت از پیش ماده استفاده می شود. هریک از این کمپلکس ها دمای تخریب خاص خود را دارند و لذا در محدوده دمایی خاصی شروع به تخریب می کنند. در این حالت هسته های اولیه معمولاً بر اثر تخریب حرارتی کمپلکس اول (با دمای تخریب پایین تر) و فرآیند رشد بر اثر تخریب کمپلکس دوم (پایدارتر از نظر حرارتی) اتفاق می افتد.

معمولاً محصولات حاصل از هردو رویکرد بالا می توانند تحت مرحله پیرسازی (Aging) قرار گیرند. در این مرحله ذرات محصول برای مدتی نسبتاً طولانی در حضور حلال و در دمای بالا قرار می گیرند. این امر باعث می شود تا ذرات به مرور به هم پیوندند و ذرات بزرگتری را ایجاد نمایند. به این پدیده فرآیند عمل آوری استوالد (Ostwald Ripening) می گویند. در صورتی که پارامترهایی نظیر دما، غلظت و زمان درست تنظیم شده باشند، ذراتی با تک بخشی و همگنی مطلوب با این روش حاصل می شود. قابل ذکر است که برای به دست آوردن محصولات با کیفیت بالاتر، می توان از ترکیبات پایدار کننده نیز در محیط واکنش بهره برد. در برخی موارد نیز منبع حرارتی می تواند از منابعی متفاوت تامین شود. تخریب حرارتی با استفاده از واکنش های شیمیایی-صوتی (Sonochemical) در حضور تابش پراش فراسوت و یا استفاده از تابش ریزموج (Microwave) از این دسته اند.

افزودنی های شیمیایی در روش تخریب حرارتی

همچون سایر روش های شیمیایی (روش های تر) تهیه نانومواد، افزودن ترکیبات شیمیایی خاص می تواند منجر به کنترل اندازه، شکل و ساختار محصول شود. این ترکیبات هرچند به طور مستقیم در فرآیندهای شیمیایی دخیل نمی شوند، اما بر اثر برهم کنش های متفاوت با ذرات محصول، اثر خود را اعمال می نمایند. از این دست مواد پلیمری نقشی اساسی در روند سنتز از طریق فرآیند گرماکافت دارند.

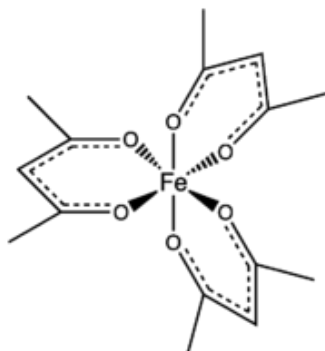
در ابتدا صرفاً از دید یک عامل پایدار کننده (Stabilizing Agent) به پلیمرها توجه می شد. تحقیقات بیشتر نشان داد که پلیمرها نقش کاتالیزوری را اعمال نموده و به عنوان جایگاهی برای هسته زایی ذرات عمل می کند. می توان گفت که در این روند پلیمرهای خاص دارای هترواتم های (Heteroatom) ویژه نقش عامل هسته دوست (Nucleophile) را بازی می کنند. لذا گروه های عاملی مختلف بر سطح پلیمر می توانند سینتیک کل واکنش را در برهم کنش با فلز و حواسط های مختلف تغییر دهند و منجر به ایجاد محصول های متفاوتی شوند. نوع پلیمر مورد استفاده و غلظت پیش ماده دو عامل مهم در تعیین اندازه ذرات می باشد. به جز پلیمرها، حضور لیگاند های پوشاننده (Capping Ligand) و سورفکتانت ها (Surfactant) می تواند فرآیند رشد را کنترل نموده و از اکسیداسیون و همچنین کلوخه ای شدن (Aggregation) پیش گیری نماید.

سنتز نانوذرات مغناطیسی (اکسید فلزی) با روش تخریب حرارتی

در صورتی که روند تخریب های حرارتی در دمای بالا صورت بگیرد، معمولاً بخشی از محصول به فرم اکسیدی بدست می آید. هرچند این رویکرد می تواند برای تهیه نانوذرات خالص (اکسید نشده) یک عیب به حساب آید، در مقابل می تواند مسیری برای تهیه بسیاری از اکسیدهای فلزی باشد. فرآیند اکسیداسیون می تواند در حضور عوامل اکسنده مختلف از جمله هوا و یا اکسنده های شیمیایی صورت بگیرد.

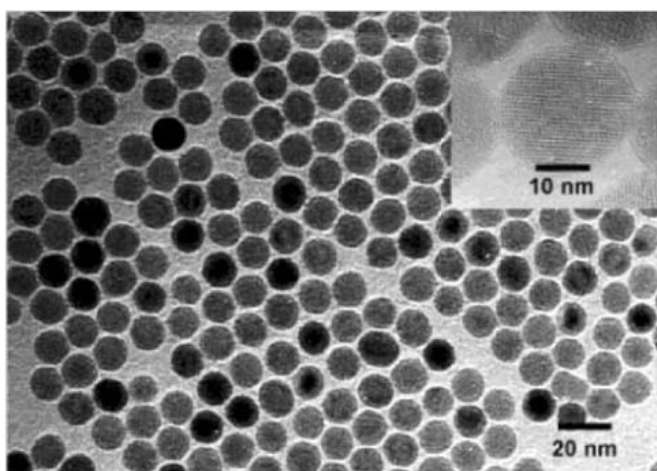
یکی از عوامل مهم در تعیین ساختار شیمیایی محصول نهایی، انتخاب پیش ماده فلز-آلی اولیه است. همانگونه که در بالا نیز ذکر شده، استفاده از پیش ماده هایی با عدد اکسایش صفر (یا پایین) برای عنصر مرکزی، منجر به سنتز ذرات غیر اکسیدی می شود (برای مثال کمپلکس های کربونیل آهن (0)). بر همین اساس، انتخاب پیش ماده هایی که در آن ها فلز عدد اکسایش بالا دارد (فلز مرکزی یک کاتیون باشد مثل کمپلکس های آهن (III)) می تواند منجر به سنتز محصولات اکسید فلز شود.

از جمله کمپلکس های مورد استفاده برای سنتز مستقیم نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن، ساختارهای فلز-آلی حاوی لیگاند استیل استونات (Acetylacetonate-acac) می باشد که به صورت $Fe(acac)_3$ نشان داده می شود. در این ساختار، عدد اکسایش آهن III است. ساختار این کمپلکس در شکل زیر آورده شده است:



ساختار مولکولی کمپلکس $Fe(acac)_3$

همچنین می توان برای سنتز مستقیم اکسیدهای مغناطیسی آهن از تخریب حرارتی کمپلکس هایی از آهن با اولئیک اسید، اولیل آمین، اسیدهای چرب (Fatty Acids) و فنولاتر در محلول های غیرآبی استفاده کرد. به طور کلی نسبت اولیه واکنش گرها (پیش ماده آلی-فلزی، سورفکتانت و حلال) نقش اساسی در کنترل اندازه و ریخت شناسی محصول نهایی دارد. تصاویر TEM مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده با روش تخریب حرارتی در شکل زیر آورده شده است. همگنی در پخش اندازه (Size Distribution) و همچنین تک پخش بودن (Monodispersity) ذرات در شکل به وضوح مشخص است.



نانوذرات اکسید آهن سنتز شده با روش تخریب حرارتی

سنتز سایر ترکیبات

علاوه بر نانوذرات فلزی خالص و همچنین نانوذرات اکسیدی، نانوذرات ترکیبات نیمه رسانا (نقاط کوانتومی) نیز می توانند با روش تخریب حرارتی تهیه شوند. به عنوان مثال، سنتز نانوذرات کلکوژناید کادمیم سلنید (CdSe) با این روش گزارش شده است در این گزارش، از مخلوطی از پیش ماده های فلز-آلی هردوترکیب در یک حلال مناسب استفاده شده است. نانوذرات در دمای ۲۳۰ تا ۲۶۰ درجه سانتی گراد تشکیل می شوند.

همچنین در برخی موارد روش های تخریب حرارتی با روش کاهش پلی اول (Polyol) به عنوان یکی از کاربردی ترین روش های سنتز نانوذرات ترکیب شده است. در این موارد علاوه بر پیش ماده فلز-آلی از یک فلز، نمکی از فلز دیگر نیز به یک ترکیب پلی اول (مثل اتیلن گلیکول) به عنوان حلال اضافه می شود. لذا در دماهای بالا فرآیند تخریب کمپلکس فلزی-آلی همزمان با کاهش نمک فلز دیگر اتفاق می افتد و ترکیبات دوفلزی با ساختار مختلف تشکیل می شوند. در این مورد حلال پلی اول به عنوان یک کاهنده ملایم در تبدیل نمک فلز (یون فلزی) به نانوذره فلزی مورد استفاده قرار می گیرد. همچنین پلی اول ها معمولا دمای جوش بالایی دارند که می توانند به عنوان حلال در فرآیندهای گرماکافت مورد استفاده قرار گیرند. این روند سنتزی برای تهیه نانوذرات FePt مورد استفاده قرار گرفته شده است.

نتیجه گیری

روش تخریب حرارتی می تواند به عنوان یکی از رویکردهای سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار گیرد. اجزای اصلی در این روش سنتزی عبارت از یک یا چند پیش ماده آلی-فلزی، یک حلال با دمای جوش بالا و عوامل افزودنی مختلف (همچون عوامل پایدار کننده، عوامل اکسنده یا کاهنده و ...) است. جهت تولید ترکیبات خالص (برای مثال نانوذرات فلزی غیراکسیدی)، معمولا از دماهای پایین تر و اتمسفر گاز بی اثر استفاده می شود. سنتز نانوذرات فلزی خالص، نانوذرات اکسید فلزی (به خصوص نانوذرات اکسیدی مغناطیسی) و نانوذرات نیمه رسانا به عنوان قابلیت های این روش ذکر شده اند.

۳-۶-۳ روش های میکرومولسیون و مایسل معکوس

استفاده از میکرومولسیون ها و خصوصا مایسل معکوس یکی از راه های سنتز کنترل شده نانوذرات است. بسیاری از نانوذرات در نانورآکتورهای مایسلی و تحت واکنش هایی نظیر فرآیندهای رسوبی، کاهش و هیدرولیز سنتز می شوند. سنتز در میکرومولسیون ها می تواند منجر به ایجاد ذرات تک پخش با پخش اندازه محدود شود.

مقدمه

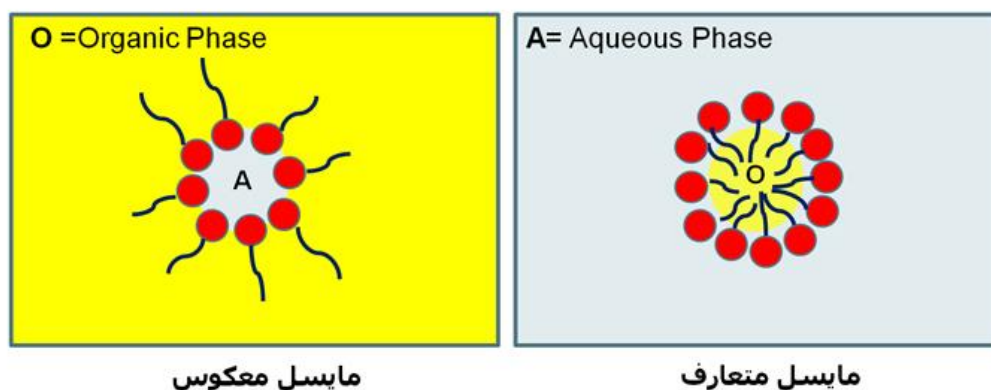
روش های تولید نانو مواد به صورت تک پخش (Monodisperse) و با پخش اندازه (Size distribution) محدود منجر به افزایش کیفیت محصول می شوند. یکی از راه کارهای سنتزی جهت نیل به این هدف، استفاده از نانورآکتورها جهت سنتز نانوذرات می باشد. از جمله ساده ترین نانورآکتورهای مولکولی مایسل ها هستند. این اجتماعات مولکولی حاصل خودآرایی مولکول های سورفکتانت در حدفاصل فاز آبی و آلی است. میکرومولسیون ها مخلوط های همگن و تک پخش از مایسل ها هستند که از مخلوط کردن فاز آلی (روغنی)، فاز آبی و پایدار کننده ها (سورفکتانت ها) با نسبت مشخصی تهیه می شوند. در این مقاله به اصول تشکیل میکرومولسیون ها، اصول واکنش های سنتزی در مایسل ها و راهکارهای عملی پرداخته شده است.

تشکیل تجمع های مایسلی

از میان برهم کنش های متفاوتی که بین حلال (Solvent) و حل شونده (Solute) اتفاق می افتد، یک مورد برهم کنش های آب گریزی (Hydrophobic Interactions) است. این می تواند منجر به تشکیل ساختارهای تجمعی (Aggregation) از حل شونده ها در یک حلال نامتجانس شود. معمولا مولکول های یک حلال (و به خصوص آب) تمایل زیادی به یک دیگر دارند. تنها حل شونده هایی می توانند در محیط آبی حل شوند که قدرت تخریب جاذبه موجود در میان

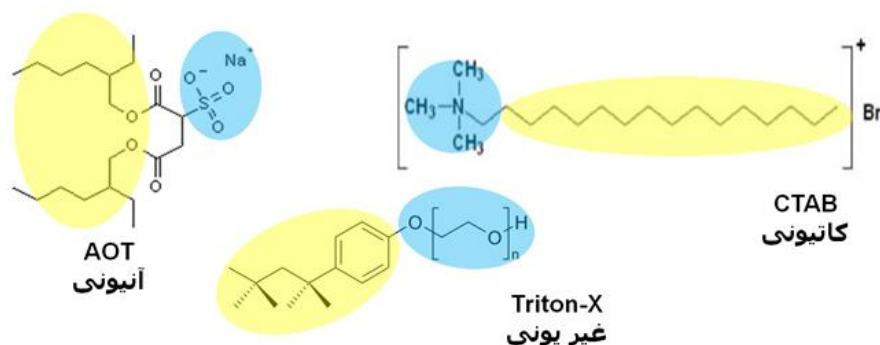
مولکول های آب را داشته باشند. در غیر این صورت آب، این حل شونده ها را به میان ساختار خود راه نمی دهد (از پخش شدن آن ها جلوگیری می کند) و ساختارهای تجمعی تشکیل می شوند.

یکی از این ساختارهای تجمعی که به خصوص برای ترکیبات سورفکتانت (Surfactants) در حلال آبی مطرح است، ساختار مایسلی (Micelle) است. سورفکتانت ها مولکول هایی دوگانه دوست می باشند. (Amphiphilic) این بدان معناست که این مولکول ها دارای یک بخش آب دوست و یک بخش آب گریز می باشند. زمانی که یک سورفکتانت در محیط آبی حل می شود، بخش های آب دوست (معمولا سر آب دوست مولکول) به سمت آب متمایل است و در مقابل، انتهای آب گریز مولکول توسط مولکول های آب به شدت رانده می شود. لذا در غلظت های مناسب از سورفکتانت، تجمع های مولکولی تشکیل می شود. این به نحوی است که سر آب دوست به سمت بیرون (محیط آبی) متمایل بوده و انتهای آب گریز مولکول ها به سمت یکدیگر قرار می گیرند. به چنین ساختاری یک مایسل متعارف (Normal) گفته می شود. حال اگر همین سورفکتانت ها در یک محیط حلال آلی (Organic Solvents) حل شوند، به دلیل قطبیت نه چندان بالای حلال، این بار انتهای آب گریز به سمت حلال جهت گیری نموده و سرهای آب دوست با یکدیگر مجتمع می شوند (برای مطالعه بیشتر در این زمینه به مقاله "خودآرایی مولکولی" مراجعه نمایید). به چنین ساختاری که در حلال های آلی مشاهده می شود ساختار مایسل معکوس (Reverse) گفته می شود. تصاویر شمایی این ساختارهای تجمعی در شکل زیر آورده شده است:



شمای مایسل متعارف و مایسل معکوس

به عنوان نتیجه گیری از بحث بالا، زمانی که غلظت سورفکتانت از یک حد بحرانی (Critical Micelle Concentration, CMC) بالاتر می رود، اجتماعات مایسلی در حلال تشکیل می شوند. سورفکتانت ها در سه دسته ی کاتیونی، آنیونی و خنثی قرار می گیرند. در شکل ۲ از هر یک از این سه دسته یک نمونه آورده شده است. سرهای آب دوست با رنگ آبی و انتهای آب گریز با رنگ زرد نمایش داده شده است.



مثال هایی از سورفکتانت های کاتیونی، آنیونی و خنثی

مایسل ها به غیر از اشکال کروی می توانند ساختارهای دیگری نیز به خود بگیرند. در شکل زیر شمایی از مایسل های کروی و استوانه ای آورده شده است.



شمایی از مایسل های کروی و استوانه ای

میکرومولسیون ها (Microemulsions)

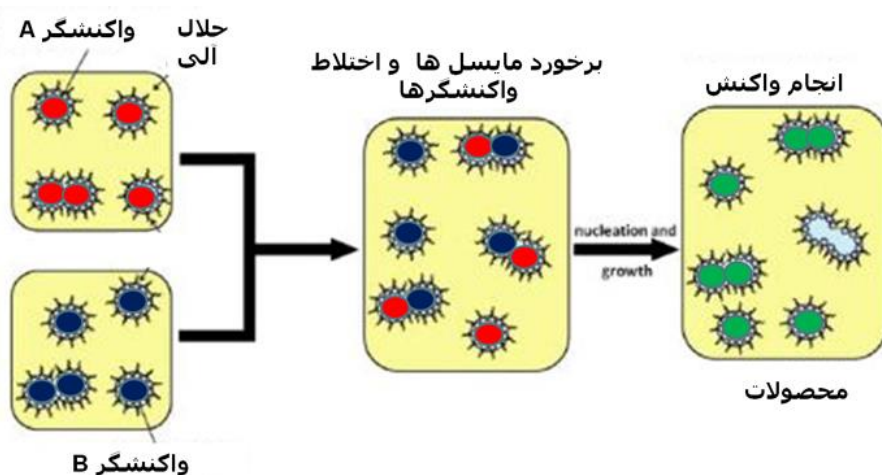
هسته میانی در مایسل های معکوس مواد آب دوستی را که به راحتی در فاز آلی حل نمی شوند در فضای خود جای می دهد. همچنین در یک مایسل متعارف، این ترکیبات آب گریز هستند که در مرکز مایسل قرار می گیرند. از این خاصیت به فراوانی در فرآیندهای انتقال دارو و مواد زیستی به درون سلول ها بهره برده می شود. مولکول های روغن می توانند در صورت ورود به محلول آبی حاوی سورفکتانت، در هسته مایسل های تشکیل شده قرار گیرند و مخلوطی پایدار را ایجاد نمایند.

از این رو معمولا تشکیل میکرومولسیون با مخلوط کردن یک حلال آبی، یک حلال آلی، سورفکتانت و ماده کمکی سورفکتانت (Co-surfactant) صورت می پذیرد. سورفکتانت کمکی معمولا یک الکل یا یک آمین است. با آنکه یک میکرومولسیون سرشار از ساختارهای مایسلی است، کاملا شفاف و همگن به نظر می رسد. این به آن دلیل است که میکرومولسیون ها در اصل یک سیستم با پخش نانو (Nanodispersion) هستند. در خصوص سورفکتانت های باردار، در قسمت هایی که سرهای دارای بار تجمع می یابند، دافعه الکترواستاتیکی میان بارهای مشابه به وجود می آید که منجر به ناپایداری کل ساختار مایسل می گردد. سورفکتانت کمکی یک عامل فضا پرکن (Spacer) الکترونگاتیو است. این مولکول کمکی در بین قسمت های باردار سورفکتانت قرار می گیرد و با خنثی نمودن بارهای الکترواستاتیکی، بر پایداری کل تجمع مولکولی می افزاید. میکرومولسیون هایی که از مقدار زیادی حلال آلی ساخته می شوند و در آن ها مایسل ها ساختار معکوس دارند با نام میکرومولسیون آب در روغن (Water in Oil) شناخته می شوند.

سنتز نانو ذرات در نانورآکتورهای مایسلی

میکرومولسیون ها از لحاظ ترمودینامیکی پایدارند و به همین دلیل نیز می توانند به عنوان نانورآکتور مورد استفاده قرار گیرند (به مقاله نانورآکتورها مراجعه نمایید). همچنین نانوذرات می توانند در محیط نانورآکتورهای مایسلی سنتز شوند. شکل و پخش اندازه ذرات سنتز شده در این نانورآکتورها، به شکل، اندازه و برهم کنش های میان مایسل های مورد استفاده بستگی دارد. از آنجا که معمولا پیش ماده های اولیه (به خصوص در تشکیل نانوذرات معدنی) محلول در آب هستند، از مایسل معکوس جهت سنتز به عنوان نانورآکتور استفاده می شود.

به طور عمومی سنتز نانوذرات در ساختارهای مایسلی به دو روش صورت می پذیرد. روش اول شامل مخلوط کردن دومحصول با ساختار مایسل معکوس اما حاوی واکنش گره های مختلف است. واکنش با برخورد نانورآکتورها به یکدیگر، تلفیق آن ها و تبادل مواد بین دو مایسل صورت می پذیرد. در شکل زیر شمایی از این رویکرد آورده شده است. در روش دوم، تنها از یک محلول مایسل معکوس استفاده می شود. در این حالت واکنش بین واکنش گر حل شده در مایسل و واکنشگر حل شده در حلال آلی اتفاق می افتد.



شمایی از روند سنتز نانوذرات با استفاده از روش میکروامولسیون

جذب سطحی (Adsorption) سورفکتانت بر سطح نانوذره از رشد بیش از حد آن درون یک میکروامولسیون جلوگیری می کند. لذا میکروامولسیون ها کمابیش می توانند در محدود کردن اندازه ذرات در حد مورد نیاز به کار روند.

رویکرد عملی سنتز در میکروامولسیون

سنتز ترکیبات در میکروامولسیون معکوس

کاهش نمک های فلزی و سنتز نانوذرات فلزی خالص به راحتی می تواند با روش مایسل معکوس انجام شود. در این مورد، نمک فلزی در یک محلول مایسلی و ماده کاهنده در محلول مایسلی دیگر ریخته می شود و در نهایت با یکدیگر اختلاط می یابند. عوامل کاهنده باید به صورتی انتخاب شوند که بر اجزای ساختاری مایسل بی اثر باشند و تنها با یون فلزی مورد نظر واکنش دهند. همچنین نانوذراتی از اکسید فلزات، کربنات ها و سولفیدهای فلزی می توانند توسط واکنش های آبکافت (Hydrolysis) و ترسیب (Precipitation) با این روش سنتز شوند. برای مثال، نانوذره اکسید آهن (Fe_2O_3) می تواند با هیدرولیز نمک $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ درون مایسل ها اتفاق بیفتد. با کنترل کردن نسبت آب به پیش ماده فلزی یا با تغییر نسبت آب به سورفکتانت، اندازه نانوذره حاصل متغیر است. در رویکردی متفاوت نیز می توان به جای افزایش مستقیم، از یک میکروامولسیون مجزا حاوی آمونیاک نیز استفاده کرد.

سنتز نانوذرات در میکروامولسیون های متعارف (نرمال)

به عنوان مثالی از سنتز در میکروامولسیون های متعارف، می توان تهیه نانوذرات SiO_2 را مثال زد. برای سنتز نانوذرات SiO_2 از مایسل متعارف (نرمال) استفاده شده است. یک مایسل متعارف در اصل حاوی قطراتی (Droplets) از روغن (فاز آلی) است. پیش ماده Si که در فاز آلی محلول است، در محفظه مایسل ها حل می شود (همچنین بسیاری از ترکیبات فلز-آلی در قطرات روغنی حل شدنی هستند). مطابق با رویکرد دوم سنتز نانوذرات در مایسل ها، واکنش گر دیگر (آمونیاک) به حلال آبی (که مایسل ها در آن شناورند) اضافه می شود. نفوذ تدریجی آمونیاک در مایسل ها باعث شروع واکنش آب کافت (Hydrolysis) و سپس تراکم (Condensation) پیش ماده Si می شود و محصول نهایی (SiO_2) سنتز می گردد. به طور کلی تلفیق روش میکروامولسیون با روش سل-ژل می تواند منجر به بهبود کیفیت سرامیک های بدست آمده شود. روش سل-ژل منجر به کنترل بهتر استوکیومتری در محصول می شود اما وجود میکروامولسیون کنترل اندازه ذرات و ریزدانه ها (Grains) را مهیا می سازد.

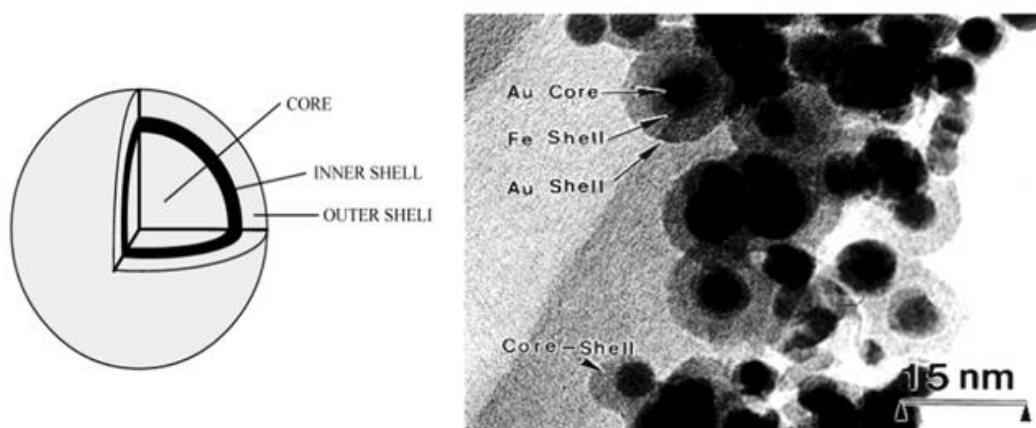
از میان مواد آلی نیز، سنتز پلیمرها به مراتب با استفاده از روش میکروامولسیون (متعارف) بررسی شده است.

سنتز ساختارهای پوسته-هسته با روش میکروامولسیون

در بسیاری از موارد پوشش دادن سطح نانوذرات با لایه ای محافظ (به خصوص در مورد نانوذرات مغناطیسی آهن) مورد نیاز است. در این مورد، پس از سنتز نانوذرات اولیه در میکروامولسیون ها، میکروامولسیون دیگری حاوی نمک محلول از فلز پوسته اضافه می شود. بر اثر برخورد میسل ها به یکدیگر، یون های محلول از فلز پوسته به میسل های حاوی نانوذرات وارد شده و در واکنش با میسل های حاوی مواد کاهنده (که از مرحله سنتز اولیه باقی مانده اند یا در مراحل بعدی اضافه شده اند)، کاهش می یابند. لذا پوسته بر سطح نانوذره فلزی اولیه تشکیل می شود.

این راهکار ایجاد ساختار پوسته-هسته، از نقایصی نیز برخوردار است. در صورتی که میسل حاوی یون های پوسته در ابتدا به یک میسل حاوی مواد کاهنده برخورد کند، نانوذره طلا (به صورت خالص) سریعاً تشکیل می شود. در این حال محصول حاوی نانوذرات طلا، نانوساختارهای پوسته-هسته و برخی نانوذرات اولیه (بدون پوسته) است.

ساختارهای پیازی شکل (Onion Structures) که در اصل ساختارهای پوسته-هسته چند لایه می باشند، با همین رویکرد و با تکرار مراحل بالا تشکیل می شوند. در شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به نانوساختار Au-Fe-Au برای مثال آورده شده است. ساختارهای پیازی شکل کاربرد گسترده ای در بحث های فوتونیک و تغییرپذیری (Tunability) در خواص نوری دارند.



ساختار پیازی شکل Au-Fe-Au سنتز شده با روش میکروامولسیون

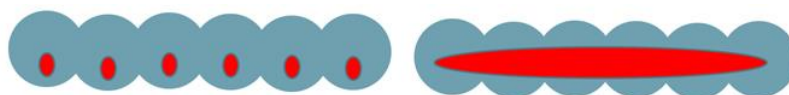
با ترکیب واکنش های سنتزی رسوبی، کاهش و آب کافت ساختارهای اکسیدی با پوشش فلزی، هسته های اکسیدی با پوشش اکسیدی و ساختارهای متنوع دیگر از این دست سنتز می شوند. به عنوان مثال می توان از تولید نانوذرات Fe_3O_4 با پوسته SiO_2 با روش میکروامولسیون اشاره کرد.

گاه هدف ترسیب پوسته ای از جنس هسته اولیه است. این روش یک روش رشد با استفاده از بذر (Seed-Mediated Growth) بوده که به روش Germ-Growth معروف است. این روش نیز مانند تمامی روش های مشابه منجر به تشکیل ذرات با اندازه کنترل شده و پخش اندازه محدود می شود (ذرات از نظر اندازه همگن هستند).

سنتز و خودآرایی نانوساختارهای یک بعدی در میکروامولسیون

کنترل شکل محصولات نانوساختار بسیار پیچیده است و به عوامل مختلفی نسبت داده می شود. در برخی موارد نیز نانوذرات تک پخش خودآرایی نموده و ساختارهای ابرشبهه ای (Superlattice) با خواص تجمعی (Collective) ایجاد می کنند. نانوذرات یک بعدی (۱-D) همچون نانوسیم ها، نانومیل ها و نانولوله ها از اهمیت زیادی در ساخت تجهیزات نانو برخوردارند. در کل دو مکانیسم جهت سنتز چنین نانوساختارهایی با روش میکروامولسیون ارائه شده است: رشد هدایت شده با استفاده از قالب (Template-directed Growth) و همچنین کلوخه ای شدن جهت دار (Oriented Aggregation).

در مکانیسم رشد هدایت شده با استفاده از قالب، نانوذرات آب (به عنوان مایسل معکوس) یک زنجیره را تشکیل می دهند. هسته زایی درون این ذرات صورت گرفته و فرآیند رشد منجر به تشکیل ساختارهای یک بعدی می شود. در مکانیسم دوم یعنی کلوخه ای شدن جهت دار، در ابتدا نانوذرات به صورت تک پخش درون مایسل ها تشکیل می شوند و در مرحله بعد بر اثر هدایت مولکول های سورفکتانت یا سایر افزودنی ها، در راستای یک بعد خود آرای می کنند. این در نهایت منجر به ایجاد یک نانوسیم تک بلوری می شود.



رشد هدایت شده با استفاده از قالب



کلوخه ای شدن جهت دار

مکانیسم های مختلف سنتز نانو ساختارهای یک بعدی در میکروامولسیون

عوامل موثر در انتخاب سورفکتانت

عوامل مختلفی در انتخاب سورفکتانت برای یک سیستم سنتزی دخیل هستند. به عنوان مهم ترین عامل، سورفکتانت ها باید نسبت به کلیه محتویات و مواد تشکیل دهنده مایسل واکنش ناپذیر (بی اثر) باشند. به خصوص زمانی که سیستم حاوی عوامل اکسید یا احیا کننده قوی است، باید به این مسئله دقت شود. همچنین وجود یون های همراه (Counter Ion) در یک سورفکتانت می تواند در روند کل سنتز مزاحمت ایجاد نماید. به عنوان مثال سورفکتانت CTAB دارای یون همراه برمید (Br^-) است. این یون همراه می تواند با یون Ag^+ درون مایسل واکنش داده و رسوب ایجاد نماید.

میکروامولسیون ها یک ساختار سازمان یافته مناسب برای سنتز نانوذرات تک پخش با گستره اندازه محدود هستند. نانوذرات فلزی به راحتی با استفاده از فرآیندهای کاهش در این نانورآکتورها سنتز می شوند. همچنین اکسیدها، کربنات ها، سولفیدها و ... نیز با این روش تهیه شده اند. همچنین نانو ساختارهای پوسته-هسته، نانو ساختارهای چند لایه پیازی شکل و همچنین نانوپوشش های SiO_2 می توانند با این روش تهیه شوند. همچنین گزارش های متعددی مبنی بر تهیه نانوذرات غیر کروی و خصوصا نانو ساختارهای یک بعدی نظیر نانوسیم ها و نانومیله ها با این روش گزارش شده است.

۳-۷ تغییر شکل پلاستیک شدید

۳-۷-۱ روش تغییر شکل پلاستیک شدید برای تولید مواد نانو ساختار

روش های تغییر شکل پلاستیک شدید، از جمله روش های تولید مواد نانو ساختار است که در دو دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این فرآیندها که با توجه به شکل محصول آن دسته بندی می شوند، در اثر اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید به فلز، باعث تغییرات ریزساختاری در آن شده و ساختار ماده را تا حد نانومتری تغییر می دهند. در این مقاله پس از آشنایی با مفهوم تغییر شکل پلاستیک شدید، به معرفی برخی از مهمترین روش های تغییر شکل پلاستیک شدید برای مواد بالک، ورق و لوله ای شکل پرداخته می شود و در هر مورد، نحوه انجام فرآیند بیان خواهد شد. در پایان نیز به برخی از نکات مهم در فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید از جمله انجام فرآیند در دمای بالا و عملیات حرارتی ماده تغییر شکل پلاستیک شدید یافته اشاره خواهد شد.

دنیای نانو مواد را از یک دیدگاه می توان به دو دسته اصلی مواد نانو اندازه و مواد نانو ساختار دسته بندی نمود. مواد نانو اندازه به این معنی است که ماده مورد نظر ما دارای ابعاد نانومتری است که می تواند به صورت نانوذرات (مانند نانولوله های کربنی و یا نانو ذرات سیلیس) و یا نانو الیاف (Nano-fibers) مانند نانو فیبرهای کربنی) و یا نانو ورق ها (Nano-plates) (مانند نانو ورق های میکا یا نانورق های خاک رس) باشد.

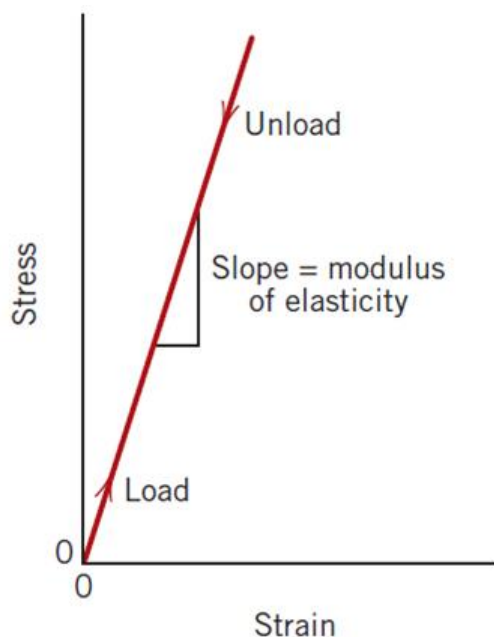
در سمت دیگر، مواد نانو ساختار قرار دارند. مواد نانو ساختار به موادی گفته می شود که ابعاد ظاهری آنها به صورت بالک است، ولی ساختار تشکیل دهنده آنها در ابعاد نانو قرار دارد. مواد نانو ساختار با دو رویکرد اصلی «بالا به پایین» (Top-down) و «پایین به بالا» (Bottom-Up) ساخته می شوند که در اولی منظور دستکاری ساختار درشت اندازه ماده و رساندن آن به ابعاد نانومتری است و در دومی منظور این است که ماده بالک را از ابتدا به وسیله چینش اتم ها یا اجزای نانو اندازه خلق کنند. در رویکرد بالا به پایین، روش های گوناگونی وجود دارد که دسته ای از آنها، به صورت اعمال کار مکانیکی بر روی ماده هستند. یکی از روش های اصلی این دسته، روش تغییر شکل پلاستیک شدید (Severe plastic deformation = SPD) است.

مفهوم تغییر شکل پلاستیک

هنگامی که یک فلز تغییر شکل می دهد، بسته به مقدار نیروی وارد شده، این تغییر می تواند به دو صورت در فلز اتفاق بیافتد؛

تغییر شکل الاستیک و یا تغییر شکل الاستیک به اضافه تغییر شکل پلاستیک.

تغییر شکل الاستیک آن قسمت از تغییر شکل است که قابل بازگشت می باشد و حالت فنری داشته و در صورتی که بار اعمالی برداشته شود، فلز تغییر شکل یافته به حالت اول باز می گردد. در این نوع تغییر شکل، کرنشی که به فلز وارد می شود، متناسب با مقدار تنش وارد شده است، به این معنی که رابطه بین تنش و کرنش اعمالی به صورت خطی است که به شیب این خط، مدول الاستیک (E) گفته می شود (شکل زیر). این رابطه را می توان با قانون هنر (یا همان قانون هوک) معادل در نظر گرفت.



نمودار شماییک تنش-کرنش یک فلز در حالت الاستیک

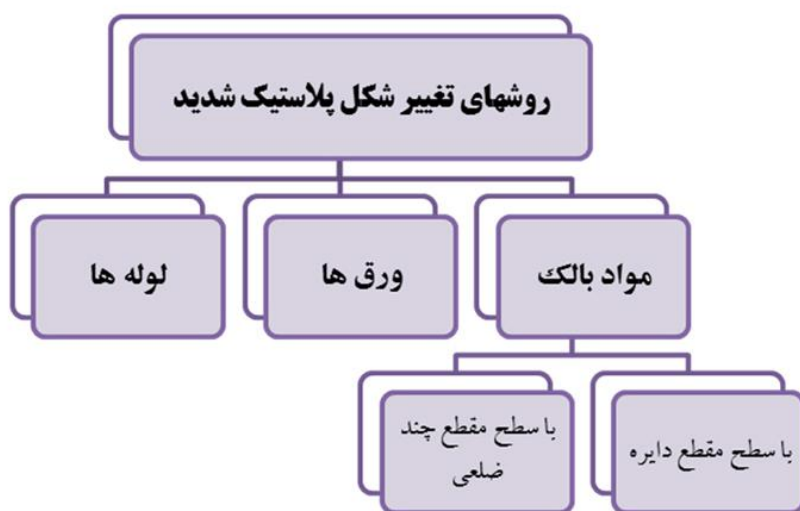
هنگامی که تنش اعمالی به فلز، از حد محدوده الاستیک فراتر رود، فرآیند تغییر شکل وارد محدوده پلاستیک می شود. تغییر شکل پلاستیک که در ادامه تغییر شکل الاستیک می آید، یک فرآیند غیر قابل بازگشت است و تغییر شکل دائمی محسوب می شود.

مفهوم تغییر شکل پلاستیک شدید

هنگامی که یک فلز در دماهای نه چندان بالا، تحت تغییر شکل پلاستیک قرار می گیرد، ساختار درونی فلز شروع به مقاومت در برابر تغییر شکل بیشتر می کند؛ در نتیجه برای ادامه تغییر شکل، باید مقدار تنش بیشتری اعمال نمود. به این حالت ایجاد شده در فلز، کار سختی و یا کرنش سختی (Work hardening or Strain hardening) گفته می شود. در واقع، کار سختی باعث افزایش استحکام و سختی فلز در اثر تغییر شکل می شود [۴]. در مقابل این افزایش استحکام، فلز داکتیلیته (Ductility) خود را از دست می دهد و قابلیت تغییر شکل آن پایین می آید. بنابراین این محدودیت باعث می شود که افزایش استحکام بیشتر فلز توسط اعمال کار مکانیکی محدود شود، چرا که باعث شکست ماده خواهد شد. بسیاری از فرآیندهای شکل دهی صنعتی که بر روی فلزات انجام می گیرد، به خاطر این محدودیت فلزات، امکان افزایش استحکام فلز را تا مقدار مورد نظر ندارند. در روش های مرسوم، در برخی موارد هم محدودیت ابزار وجود دارد، به این معنی که اعمال کرنش بالاتر به ماده باعث خرابی دستگاه و ابزار آلات می شود.

تغییر شکل شدید، در واقع مجموعه روش هایی است که طی آن می توان کار مکانیکی نسبتاً زیادی را به فلز اعمال نمود، بدون اینکه فلز دچار شکست و ترک خوردگی شود. واژه «شدید» به این خاطر اطلاق می شود که با توجه به تمهیداتی که در این روش ها انجام می گیرد، تغییر شکل شدیدی را می توان به فلز در مقایسه با سایر روشهای معمولی شکل دادن فلزات اعمال نمود. نکته جالب توجه در روش تغییر شکل پلاستیک شدید این است که نه تنها موجب افزایش استحکام فلز می شود، بلکه در بسیاری از اوقات افت داکتیلیته حذف شده و گاهی افزایش نرمی نیز مشاهده می شود. این موضوع دقیقاً وجه تمایز این روش با سایر روش های تغییر شکل پلاستیک است که علت این ویژگی خاص را باید در ساختار نانو ایجاد شده در فلز توسط روش تغییر شکل پلاستیک شدید جستجو نمود.

روش های تغییر شکل پلاستیک شدید: روش های تغییر شکل شدید پلاستیک را با توجه به هندسه محصول این فرآیند، می توان به سه دسته اصلی تقسیم بندی نمود. این سه دسته شامل تغییر شکل شدید مواد بالک، ورق و تغییر شکل شدید لوله ها می باشد. شکل زیر، دسته بندی کلی از روش های تغییر شکل پلاستیک شدید را نشان می دهد.



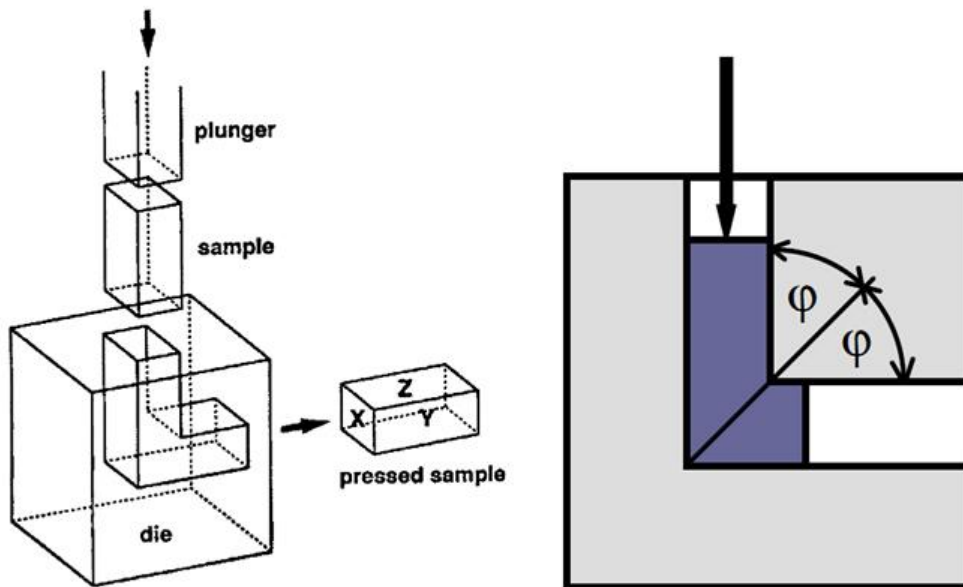
دسته بندی کلی از روش های تغییر شکل پلاستیک شدید بر اساس شکل محصول.

اگرچه این فرآیندها از نظر ماهیت تغییرات ریزساختاری تفاوت چندانی با همدیگر ندارند و همگی دچار تغییر شکل پلاستیک شدید می شوند، اما از نظر نحوه توزیع میدان های تنش و کرنش در فلز تحت تغییر شکل متفاوت خواهند بود. در ادامه به معرفی برخی از مهمترین و پرکاربردترین این روش ها پرداخته می شود.

فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید مواد بالک

فرآیند پرس در کانال زاویه دار (Equal channel angular pressing = ECAP)

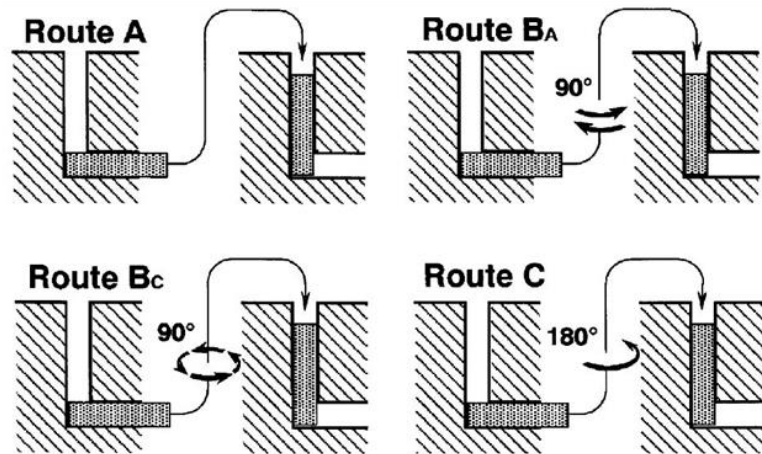
این روش که اکستروژن در کانال زاویه دار (Equal channel angular extrusion = ECAE) نیز نامیده می شود، به نوعی مادر روش های SPD محسوب می گردد. قالب این روش، دارای یک کانال برای ورود قطعه مورد نظر است که در وسط مسیر کانال، دارای یک تغییر زاویه است. شکل شماتیک این روش در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل شماتیک فرآیند ECAP با هندسه مکعبی (مقطع چهارگوش) و زاوی کانال ۹۰ درجه

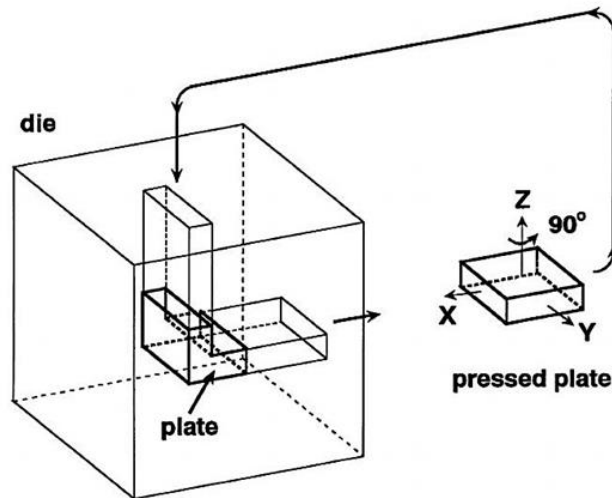
در این روش، فلزی که قرار است تحت تغییر شکل پلاستیک شدید قرار بگیرد، در کانال قرار گرفته و از بالا توسط یک سنبه به داخل کانال، فشرده می شود. قطعه فلزی حین عبور از کانال، با رسیدن به محل تغییر زاویه، شروع به خم و سپس بازخم می کند. در اثر این تغییر شکل سرتاسری که در قطعه اتفاق می افتد، کل قطعه به شدت تغییر شکل یافته و از انتهای دیگر قالب خارج می شود. شدت تغییر شکل به زاویه کانال بستگی داشته و همچنین شعاع گوشه ها و انحنا رئوس کانال در محل تغییر زاویه نیز از جمله پارامترهای کنترلی این فرآیند است. در اینجا باید توجه شود که چون قطعه فلزی تحت فرآیند، درون قالب مقید است و تحت تنش هیدرواستاتیک فشاری بالایی قرار دارد، امکان ترک خوردن و شکست قطعه وجود ندارد که این موضوع، همان وجه تمایز روش های تغییر شکل پلاستیک شدید با روش های مرسوم شکل دهی است.

با توجه به سطح مقطع نمونه ی تحت ECAP، می توان مسیرهای (Route) مختلفی برای این فرآیند انتخاب نمود. این مسیرها می تواند شامل چرخاندن نمونه برای پاس بعدی به میزان ۱۸۰ درجه حول محور اصلی نمونه و یا ۹۰ درجه (در صورت وجود تقارن) و همچنین شامل سر و ته کردن نمونه باشد. برخی از این مسیرها تنها برای نمونه های با مقطع چند ضلعی قابل اعمال است. شکل صفحه بعد نمونه ای از این مسیرها را که به عنوان مسیرهای اصلی هستند، مشخص کرده است. هر کدام از این مسیرها، میدان های تنش های متفاوتی در نمونه ها ایجاد می کند.



مسیرهای مختلف اصلی برای روش ECAP

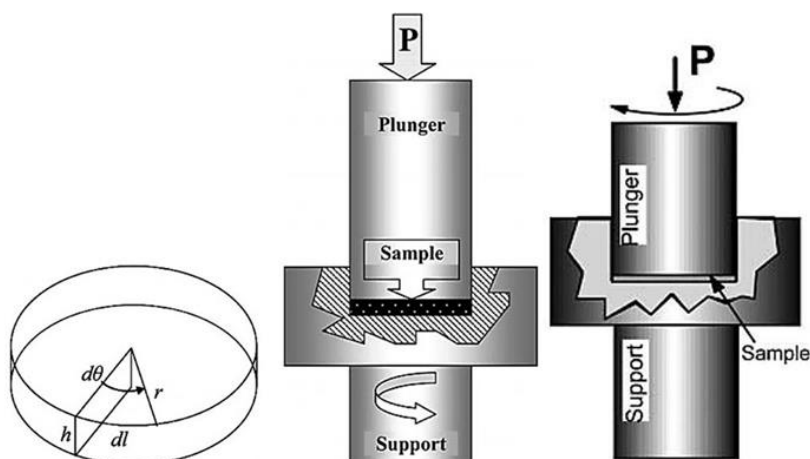
روش ECAP قابلیت اعمال بر روی ورق های ضخیم (Plate) را هم دارد که در این حالت، مسئله مسیرهای مختلف، بیشتر خود را نشان می دهد (شکل زیر)



فرآیند ECAP برای ورق های ضخیم

پیچش با فشار بالا (High Pressure Torsion [HPT])

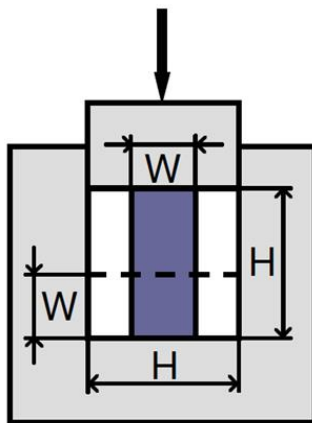
در این روش که شکل شماتیک آن در شکل بعد آمده است، یک قطعه دیسکی شکل، همزمان تحت فشار عمودی و نیروی پیچشی قرار می گیرد. به این صورت که ابتدا دیسک فلزی درون قالب قرار گرفته، سپس یک سنبه وارد قالب شده و بر روی دیسک فشار مشخصی را وارد می کند، سپس همزمان و در حالی که فشار در حال اعمال شدن به دیسک فلزی است، سنبه شروع به چرخش خواهد نمود. البته در برخی حالت ها، به پس از اعمال فشار، سنبه ثابت بوده و در عوض، قالب می چرخد.



فرآیند پیچش با فشار بالا، از سمت راست به ترتیب: با سنبه چرخان، با قالب چرخان، نمونه تحت فرآیند این فرآیند نیاز به نیروهای نسبتاً بالایی دارد. پارامترهای کنترلی اصلی در اینجا، یکی مقدار فشار اعمالی است و دیگری مقدار زاویه دوران. در اینجا باید توجه که در این فرآیند، مقدار تغییر شکلی که به ماده دیسکی شکل اعمال می شود، با حرکت از لبه ها به سمت مرکز دیسک کاهش می یابد؛ به طوری که مرکز دیسک تقریباً کرنشی را متحمل نمی شود. بنابر این باعث می شود که از نظر توزیع کرنش، به جای یکنواختی، شیب کرنشی در راستای شعاعی وجود داشته باشد.

فرآیند فورج چند جهته (Multi-directional forging =MDF)

در این فرآیند، یک قطعه مکعب مسطیل شکل از یک محور با مقطعی به عرض W و ارتفاع H ، درون قالبی به عرض H تا ارتفاع W فشرده می شود. شکل زیر، به طور شماتیک این فرآیند را نشان می دهد.



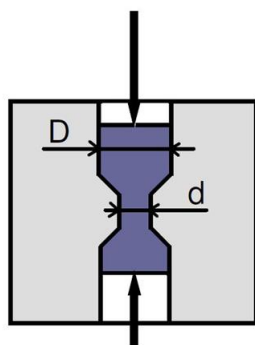
شکل شماتیک فرآیند فورج چند جهته

طی این فرآیند، قطعه پس از یک تغییر شکل پلاستیک با درصد بالا، مجدداً به شکل مکعب مستطیلی با ابعاد اولیه باز می گردد. این فرآیند نیز همانند فرآیند ECAP می تواند مسیرهای مختلفی را برای پاس های بعدی تجربه کند؛ به خصوص اگر بعد سوم قطعه نیز دارای عرض W باشد. در این فرآیند باید دقت شود که نمونه به طور کامل در وسط قالب قرار بگیرد تا میزان کرنش به طور کنترل شده اعمال شود.

فرآیند اکستروژن-فشرده تناوبی (Cyclic extrusion-compression =CEC)

تصویر شماتیک فرآیند CEC در شکل ۸ نشان داده شده است. در این فرآیند، یک میله با قطر D ، از قالبی که قطر داخلی آن در وسط مسیر به d کاهش می یابد توسط یک سنبه از بالا فشار داده شده تا این کانال کوچکتر اکستروود شود.

بلافاصله پس از خروج ماده از کانال اکستروژن، یک سنبه با فشار، نمونه را به سمت بالا فشرده می کند ولی فشار سنبه پایین به گونه ای است که مانع از اکستروژن ماده به سمت پایین نمی شود.



تصویر شماتیک فرآیند اکستروژن- فشار تناوبی

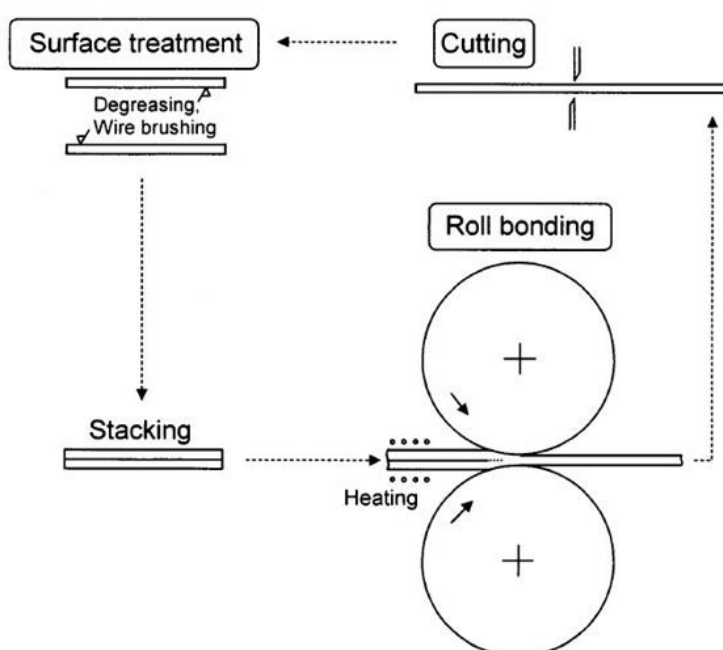
این فرآیند قابلیت انجام روی میله های با مقطع مستطیلی را نیز دارد که در این حالت و به خصوص در صورت مربع بودن مقطع، باز هم می توان همانند دو فرآیند ECPA و MDF، مسیرهای مختلفی برای پاس های بعدی فرآیند تعریف نمود.

فرآیندهای تغییر شکل شدید برای ورق ها

ورق ها به دلیل اینکه یکی از بعدهای سطح مقطع آنها خیلی کوچکتر از بعد دیگر است، امکان اعمال فشارهای بالا از سمت مقطع را ندارند و به ناچار باید اعمال تغییر شکل بالا از سمت بعد بزرگتر آنها انجام بگیرد.

فرآیند پیوند نوردی انباشتی (Accumulative roll bonding=ARB)

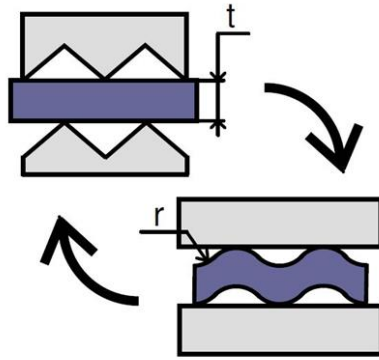
در این فرآیند، دو ورق با ضخامت t که یک سمت از هر کدام مقداری زبر شده است، از قسمت زبر شده روی همدیگر قرار گرفته و تحت عملیات نورد قرار می گیرند. فرآیند نورد باید به گونه ای باشد که ضخامت هر دو ورق را که روی همدیگر قرار دارند ($2t$)، را به ضخامت t برساند (یعنی میزان تغییر شکل برابر ۵۰٪ باشد). سپس این ورق دولایه که اکنون ضخامت t دارد، از وسط نصف شده، یک سمت از هر کدام زبر شده و روی هم قرار می گیرد. سپس مجدداً تحت فرآیند نورد به صورت ذکر شده قرار خواهند گرفت. تکرار این فرآیند باعث می شود که در هر پاس تغییر شکل نسبتاً بالای به هر لایه اعمال گردد و تغییر شکل پلاستیک شدیدی را در کل ورق سبب شود. این فرآیند به صورت شماتیک در شکل بعد آورده شده است.



تصویر شماتیک و مراحل فرآیند ARB

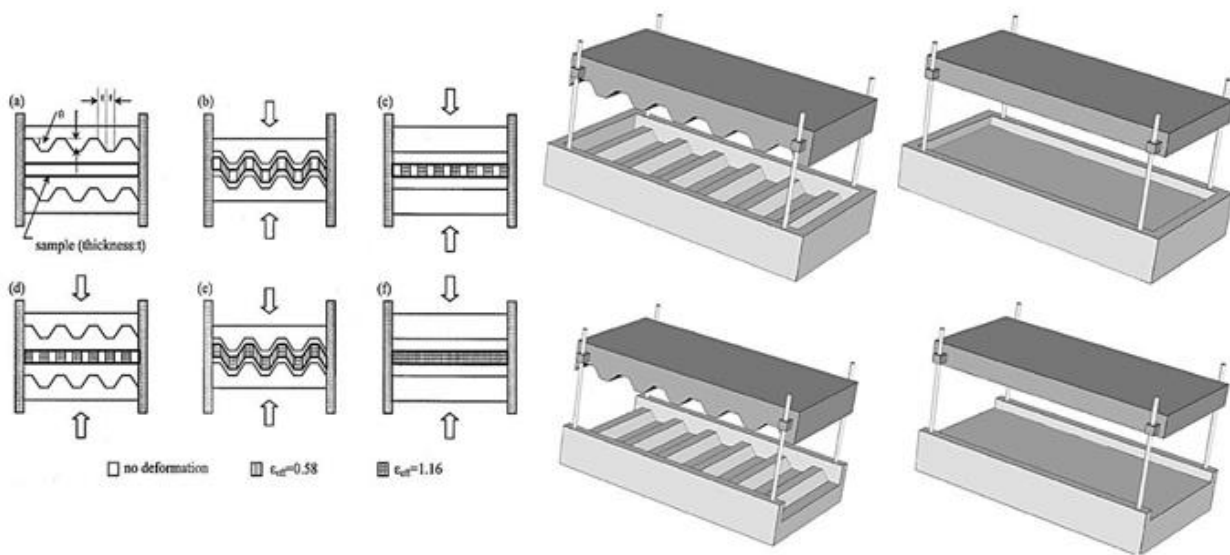
طبق این روش، اگر فرآیند تا ۱۰ پاس ادامه پیدا کند، در نهایت ورقه ورقه خواهیم داشت با ساختار لایه ای متشکل از ۱۰۲۴ لایه که هر کدام از این لایه ها دچار تغییر شکل پلاستیک شدید شده اند.

روش کنگره دار کردن و صاف کردن متوالی (Repetitive corrugation and straightening = RCS) در این روش، ورق ابتدا در یک قالب قرار گرفته تا به صورت کنگره ای شکل در بیاید. سپس این ورق کنگره ای در قالب دیگری قرار داده شده و مجدداً صاف می شود. تکرار این فرآیند سبب کرنش های پلاستیک شدید در ورق می شود. شکل ۱۰ این فرآیند را نشان می دهد.



شمای کلی از فرآیند RCS

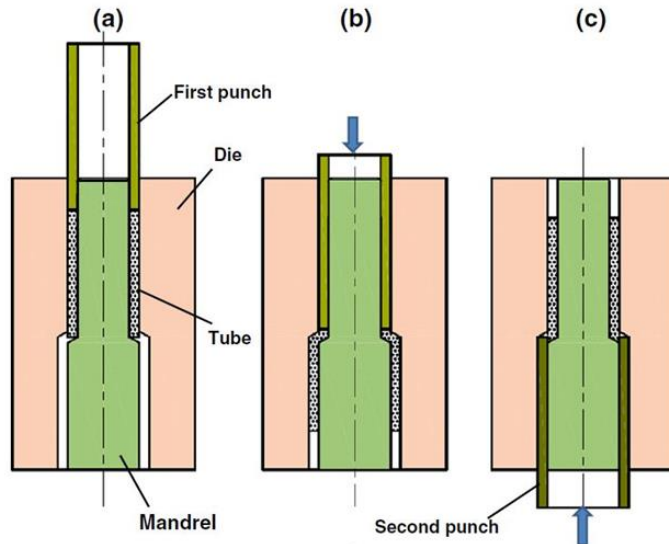
این روش، همانند برخی از روش های ذکر شده در بالا، خود دارای زیر مجموعه هایی است که به نوعی مدل های اصلاح شده این فرآیند است. به طور مثال، کنگره دار شدن ورق می تواند به جای یک مرحله، در دو مرحله انجام بگیرد، یعنی در پاس اول، نوارهایی از ورق بدون تغییر شکل باقی بماند. یکی از مشکلاتی که در روش RCS وجود دارد، مقداری افزایش در طول نمونه است که منجر به کرنش ناهمگن در ورق می شود. به همین خاطر روش پرس کاری در قالب شیاردار (CGP) که به نوعی منتج شده از روش RCS است ابداع گردید. در این روش نیز همانند روش قبل، کنگره دار شدن ورق در دو مرحله اتفاق می افتد. شکل زیر، مقایسه ای بین دو روش RCS و CGP را از نظر نوع قالب را نشان می دهد و همچنین نحوه فرآیند کنگره دار کردن در دو مرحله را نشان می دهد.



سمت راست: مقایسه تفاوت دو روش CGP (بالا) و RCS (پایین)، سمت چپ: فرآیند کنگره دار کردن دو مرحله ای

فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید برای لوله ها

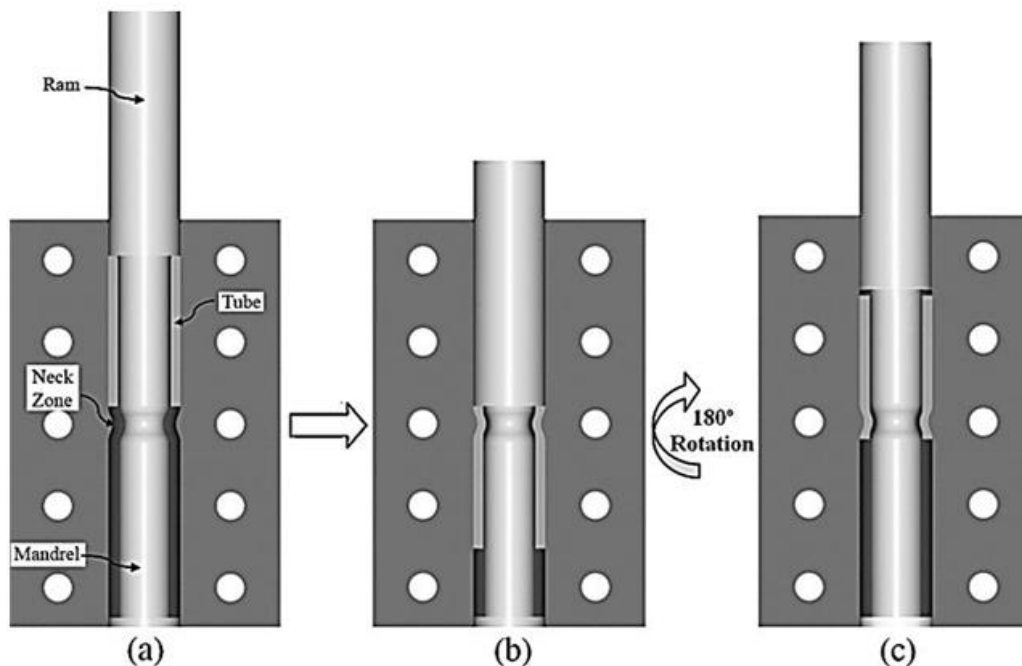
روش های تغییر شکل پلاستیک شدید برای لوله ها، از جمله روش های نسبتاً جدید است و قدمت کمتری نسبت به سایر روش های SPD دارد. از جمله برخی از این روش ها می توان به پیچش لوله با فشار بالا (High-pressure tube twisting) و یا روش پیوند چرخشی تجمعی (Accumulative spin-bonding) از اشاره نمود. ولی روش بهتری توسط فرجی و همکارانش با نام روش فشردن در کانال زاویه دار لوله ای موازی (Parallel tubular channel angular pressing = PTCAP) ارائه شده که به نوعی شبیه فرآیند ECAP است. تصویر این فرآیند در شکل زیر آورده شده است



مراحل مختلف فرآیند PTCAP برای ایجاد تغییر شکل پلاستیک شدید روی لوله ها

در این فرآیند دو مرحله ای، ابتدا لوله به درون منطقه با قطر بزرگتر اکستروژن شده که در نتیجه آن، قطر لوله بیشتر می شود، سپس مجدداً از همان مسیر اکستروژن معکوس شده تا به قطر اولیه خود باز گردد.

دو مرحله ای بودن و همچنین افزایش قطر لوله در اثر این فرآیند می تواند یکی از عیوب این فرآیند محسوب شود. شاید بهترین روشی که اخیراً برای لوله ها پیشنهاد شده است، روشی باشد که توسط زنگی آبادی و کاظمی نژاد با عنوان فشردن در کانال لوله ای (Tube Channel Pressing = TCP) ارائه شده است. شماتیک این فرآیند در شکل آورده شده است.



شمای کلی و مراحل فرآیند TCP

این فرآیند شامل یک قالب با کانال استوانه ای است که در وسط مسیر کانال، دارای یک گلوگاه با قطر کمتر از قطر اولیه می باشد. قطر داخلی لوله توسط ماندرل (Mandrel) کنترل می شود که در وسط میله ماندرل، جایی که به گلوگاه کانال می رسد، قطر آن مشابه با گلوگاه کاهش می یابد؛ به طوری که فاصله بین گلوگاه و ماندرل همواره برابر قطر اولیه لوله است. سپس با یک سنبه لوله ای شکل (هم قطر با لوله تحت فرآیند) از بالا، لوله به داخل کانال فشرده می شود.

طی این فرآیند (که به نوعی با فرآیند CEC برای مواد بالک مشابهت دارد)، لوله با رسیدن به گلوگاه، قطر آن کاهش یافته و با ادامه حرکت داخل کانال، مجدداً به قطر اولیه باز می گردد. هنگامی که سنبه به گلوگاه قالب رسید (شکل ۱۲، b)، برای انجام پاس بعدی، فرآیند را می توان از سمت دیگر تکرار نمود. با توجه به ابعاد قالب، می توان از دو لوله پشت سر هم استفاده کرد تا کل لوله SPD شده از سمت دیگر بتواند خارج شود.

جمع بندی

همانطور که مشاهده می شود، یکی از نکات قابل توجه در تمامی روش های تغییر شکل پلاستیک شدید، عدم تغییر ابعاد اولیه قطعه می باشد که این موضوع علاوه بر نانوساختار کردن و بهبود خواص ماده، از ویژگی های منحصر به فرد روش تغییر شکل پلاستیک شدید است. میله ای فلزی را تصور کنید که پس از انجام فرآیند SPD، استحکام آن به شدت افزایش یافته، نرمی آن تقریباً حفظ شده و در عین حال، تغییر ابعادی ندارد. حال از این موضوع میتوان به اهمیت بسیار بالای این روش در کاربردهای مهندسی پی برد.

گاهی اوقات جهت کنترل خواص متالورژیکی نمونه و یا سایر خواص ماده، تغییر شکل پلاستیک شدید را در حالت گرم یا داغ انجام می دهند. برخی اوقات نیز بین پاس های مختلف فرآیند و یا پس از پاس نهایی، نمونه های SPD شده را در کوره قرار داده و آنیل می کنند تا به خواص مورد نظر دست پیدا کنند. در برخی از موارد هم انجام آنیل باعث می شود که بتوان تعداد پاس های بیشتری را بدون ترک خوردن نمونه اعمال نمود. البته باید توجه شود که انجام فرآیند در دمای بالا و یا انجام آنیل های میانی و پایانی، نیاز به دقت های متالورژیکی بسیار بالایی دارد و باید طراحی بسیار دقیقی انجام بگیرد.

روش های ذکر شده در این مقاله، فرآیندهای اصلی تغییر شکل پلاستیک شدید است که بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. ولی به طور کلی روش های انجام تغییر شکل پلاستیک شدید، محدود به فرآیندهای ذکر شده نیست. روش های نسبتاً زیادی وجود دارد که به نوعی اصلاح شده روشهای قدیمی تر SPD است. روش هایی نیز در حال ابداع است که در مقالات مختلف به چاپ میرسد.

۲-۷-۳ تغییر شکل پلاستیک شدید نانو کامپوزیت های زمینه فلزی

یکی از این روش های تولید مواد نانوساختار که در رده روش های بالا به پایین قرار دارد، تغییر شکل پلاستیک شدید است که در فلزات منجر به ایجاد مواد نانوساختار با خواص فوق العاده می گردد. از سوی دیگر، دستیابی به نانو کامپوزیت ها و دارا بودن خواص منحصر به فرد این دسته از مواد، استفاده از روش تغییر شکل پلاستیک شدید را برای بهبود هرچه بیشتر خواص نانو کامپوزیت ها به خصوص نوع زمینه فلزی گسترش داده است. فعالیت های انجام گرفته بر روی تغییر شکل پلاستیک شدید نانو کامپوزیت های زمینه فلزی، علاوه بر بهبود خواص، تولید آنها یعنی فشردن و تغییر شکل همزمان پودر فلزات نیز مدنظر است. تغییر شکل پلاستیک شدید نانو کامپوزیت های زمینه فلزی، در برخی مواد باعث ریزتر شدن ساختار فلز زمینه نسبت به فلز، بدون تقویت کننده، تغییر شکل شدید یافته شده و در بسیاری موارد نیز، استحکام نانو کامپوزیت را افزایش می دهد.

نانو کامپوزیت به مواد چندفازی گفته می شود که حداقل یکی از فازهای آن در یک بعد، ابعادی کمتر از ۱۰۰ نانومتر داشته باشد. نانو کامپوزیت ها می تواند ساختارهای جامدی با ابعاد نانومتری در نظر گرفته شوند که بین فازهای مختلف تشکیل دهنده ساختار، تکرار می شوند.

نانو کامپوزیت های زمینه فلزی

کامپوزیت های زمینه فلزی یکی از مهمترین دسته های نانو کامپوزیت ها می باشد که به خاطر برخی خواص ویژه آن همواره مورد توجه قرار گرفته است. کامپوزیت های زمینه فلزی به منظور ترکیب انعطاف پذیری و چقرمگی زمینه فلزی و استحکام و سفتی زیاد تقویت کننده ها (که عمدتاً سرامیکی هستند) توسعه داده شده اند و در کاربردهای مهندسی مهم مانند صنایع خودروسازی و هوافضا استفاده می شوند. فرآیند تولید این نوع کامپوزیت، نیازمند دما و فشار بالا و نیز کنترل دقیق اتمسفر برای جلوگیری از اکسیداسیون فلز است. در نتیجه، تولید این دسته از کامپوزیت ها، نیازمند تجهیزاتی با طراحی خاص است.

واژه نانو کامپوزیت های زمینه فلزی (Metal Matrix Nanocomposite = MMNC) به طور وسیع به سیستم های کامپوزیتی گفته می شود که بر مبنای فلزات یا آلیاژ بنا نهاده شده که با تقویت کننده های نانومتری فلزی یا غیرفلزی ترکیب و مخلوط شده باشد.

اخیراً نانو کامپوزیت های زمینه فلزی به طور وسیع مورد مطالعه قرار گرفته است به خصوص اینکه روش ها و فرآیندهای تولید این نوع کامپوزیت مقداری چالش برانگیز است. یکی از بزرگترین مزیت های نانو کامپوزیت های زمینه فلزی، کارایی مکانیکی عالی، قابلیت استفاده در دماهای بالا، مقاومت سایشی خوب و نرخ خزش پایین آنهاست [۴]. کامپوزیت های زمینه فلزی تقویت شده با ذرات بخاطر ایزوتروپ بودن، سهولت تولید و گاهی هم قیمت پایین تر، نسبت به کامپوزیت های تقویت شده با الیاف پیوسته که خواص مکانیکی بهتری در راستای الیاف دارند، بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند.

تغییر شکل کامپوزیت های زمینه فلزی

وسعت پژوهش های انجام شده بر روی تغییر شکل کامپوزیت های زمینه فلزی به وسعت پژوهش های مرتبط با تغییر شکل فلزات و آلیاژها است. از فرآیندهای تغییر شکل رایج مانند نورد، اکستروژن گرفته تا بررسی ها و آزمون های تغییر شکل مختلف در شرایط دما و نرخ کرنش مختلف مانند آزمون فشار داغ و کشش داغ. در پژوهش های انجام گرفته پارامترها و عوامل مختلفی مدنظر بوده است، از جمله مقاومت به خستگی، مقاومت به سایش، ایجاد خاصیت سوپر پلاستیسیته، تغییرات خواص کششی و فشاری، خواص فیزیکی و مسائلی از این دست که به وفور آنها را می توان در منابع علمی یافت.

با توجه به نتایج جالب تغییر شکل شدید فلزات و آلیاژهای مهندسی، چندسالی است که بررسی های انجام شده در حیطه تغییر شکل کامپوزیت های زمینه فلزی، متوجه این دسته از فرآیندهای شکل دادن شده است. از سوی دیگر با گسترش کاربردها و خواص منحصر به فرد نانو کامپوزیت ها، توجه پژوهشگران به سمت ترکیب این دو ویژگی معطوف شد تا اثر تغییر شکل شدید را بر روی نانو کامپوزیت های زمینه فلزی بررسی کنند که در بخش بعدی به آن پرداخته خواهد شد.

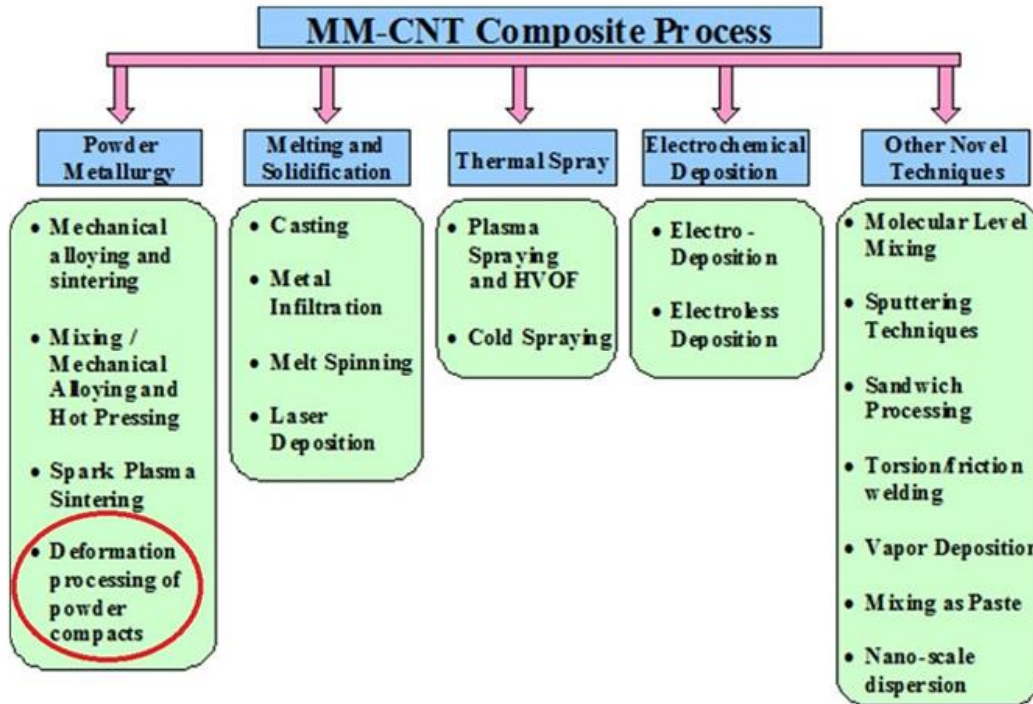
تغییر شکل شدید نانو کامپوزیت های زمینه فلزی

با بررسی پژوهش های انجام شده در زمینه تغییر شکل شدید نانو کامپوزیت های زمینه فلزی، چندین هدف اصلی از این فرآیند به چشم می خورد که به آنها پرداخته می شود.

تغییر شکل شدید به منظور تولید نانو کامپوزیت های زمینه فلزی

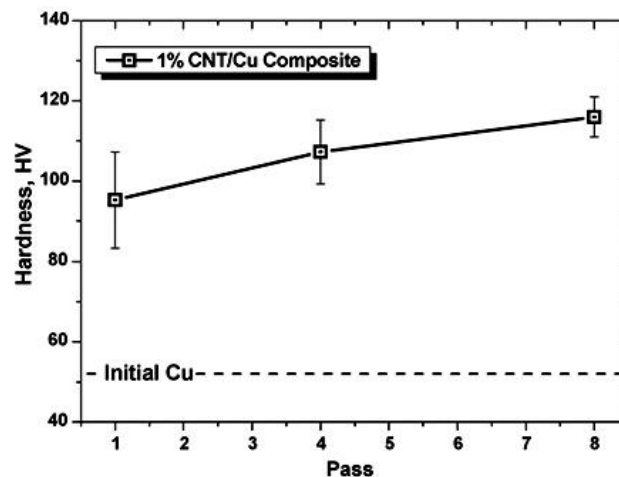
در بسیاری از پژوهش ها از تغییر شکل پلاستیک شدید به منظور روشی برای تولید نانو کامپوزیت زمینه فلزی و به طور همزمان، اعمال تغییر شکل استفاده می کنند. در این شرایط مواد اولیه به صورت پودر هستند و تغییر شکل پلاستیک شدید

نقش متراکم کردن (Consolidation) را بر عهده دارد. بدیهی است که این هدف، استفاده از روش های تغییر شکل شدیدی را که تنش فشاری حداکثر و کششی حداقل دارند مانند ECAP و HPT می طلبد. روش تغییر شکل شدید، می تواند در تولید نانو کامپوزیت های زمینه فلزی تقویت شده با نانولوله های کربنی استفاده شود. نانولوله های کربنی به عنوان تقویت کننده هایی مناسب برای فلزات سبک و استحکام بالا شناخته می شوند. روش های گوناگونی برای تولید این نوع کامپوزیت ها وجود دارد (شکل بعد) که تغییر شکل پودر یکی از این روش هاست.



روش های مختلف تولید نانو کامپوزیت های زمینه فلزی تقویت شده با نانولوله های کربنی

تغییر شکل شدید پودر به منظور تولید نانو کامپوزیت های زمینه فلزی تقویت شده بوسیله فرآیند ECAP در پژوهش های متعددی به چشم می خورد. در یکی از پژوهش ها، تولید کامپوزیت Cu/CNT بوسیله این فرآیند، محصولی با چگالی کامل (Fully Density)، ریزساختار همگن و استحکام بالا را نتیجه داد. استحکام مکانیکی بالای این نانو کامپوزیت به علت مستحکم شدن زمینه فلزی (Cu) و بهبود چسبندگی ذرات تقویت کننده در حین فرآیند بوده است. در این نانو کامپوزیت، افزایش تعداد پاس های فرآیند ECAP، استحکام نانو کامپوزیت را افزایش می دهد. شکل بعد تغییرات سختی نانو کامپوزیت Cu/1 % vol CNT را با افزایش تعداد پاس های ECAP نشان می دهد. به اختلاف فلز زمینه و نانو کامپوزیت توجه شود.

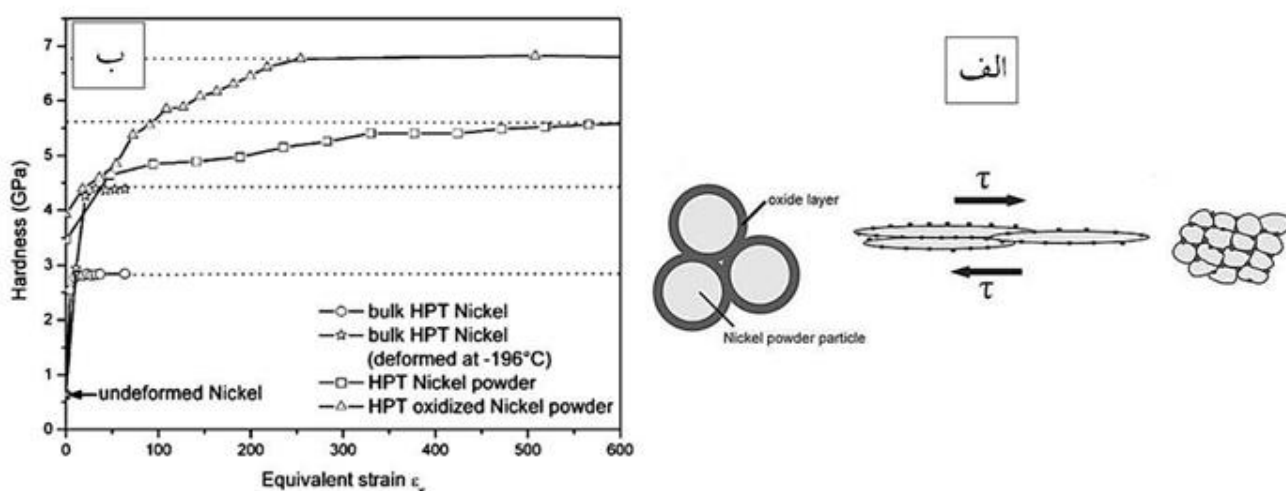


تغییرات سختی نانو کامپوزیت Cu/1 % vol CNT با افزایش تعداد پاس های فرآیند ECAP

افزایش تعداد پاس های ECAP باعث شکسته شدن آگلومره های CNT شده و توزیع بهتری را فراهم میکند و در نتیجه افزایش استحکام مکانیکی را به دنبال دارد.

همچنین اعمال تغییر شکل بر روی نانوکامپوزیت های تقویت شده با CNT باعث جهتگیری خوشه های CNT در راستای تنش برشی می شود. بنابر با توجه به جهت اعمال تنش برشی در فرآیند ECAP، انتظار جهتگیری CNT ها در راستای صفحات مشخصی وجود دارد. البته باید توجه شود که در فرآیندهای تغییر شکل شدید، به دلیل اعمال میزان تغییر شکل بالا بر روی فازهای تشکیل دهنده، احتمال آسیب به نانولوله های کربنی وجود خواهد داشت.

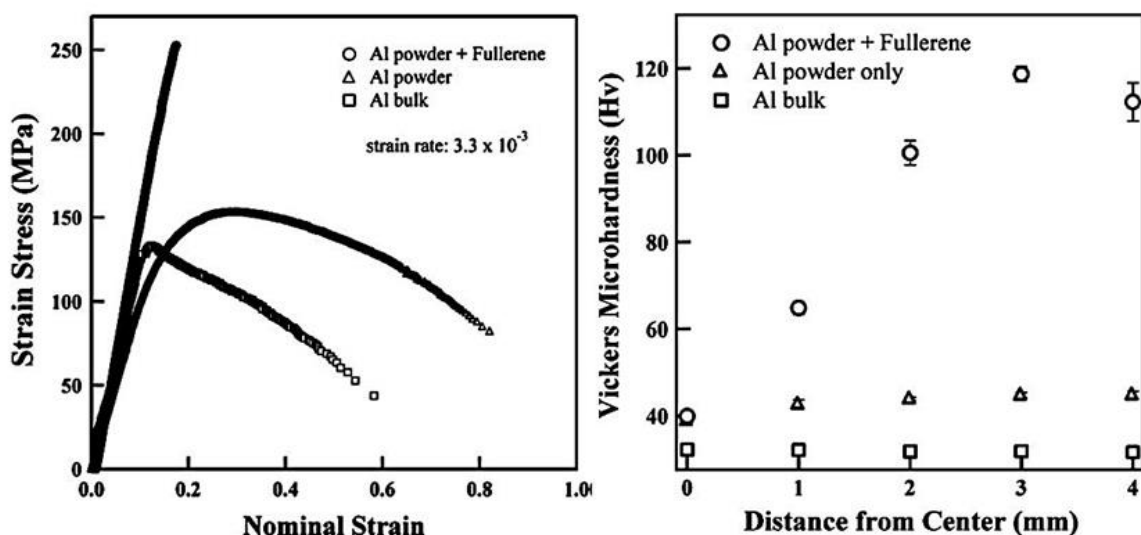
استفاده از فرآیند HPT نیز برای تولید نانوکامپوزیت های زمینه فلزی در پژوهش های متعددی به چشم می خورد. تولید نانوکامپوزیت Ni/Ni-Oxide بوسیله این فرآیند، نانوکامپوزیتی با زمینه بسیار ریزدانه به همراه ذرات اکسید نیکل در مرزدانه ها را نتیجه داد که در مقایسه با خواص فلز خالص HPT شده، دارای استحکام بالاتری است. پودر نیکل با ابعاد تقریبی ۸۰ میکرون در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱۰ دقیقه آنیل شد تا لایه اکسیدی با ضخامت مورد نظر بر روی آن ایجاد شود. پودرهای با لایه اکسیدی سپس در دمای محیط تحت فرآیند HPT قرار گرفتند. در حین این فرآیند مغز نیکلی پودر تحت تغییر شکل پلاستیک شدید قرار گرفته و بعد از کشیده شدن، ریزدانه شده و لایه های اکسیدی نیز خرد می شوند (شکل زیر، الف). افزایش میزان تغییر شکل در نهایت نیکل ریزدانه و ذرات پراکنده اکسید نیکل را به دست خواهند داد. با توجه به ریزدانه بودن نیکل، ذرات اکسیدی در مرزدانه ها قرار می گیرند که تصاویر TEM هم آن را تایید می کند. این ذرات اکسیدی نایجابی ها و مرزدانه ها قفل نموده و از سویی جلوی رشد دانه گرفته می شود و از سوی دیگر افزایش استحکام را برای زمینه به دنبال خواهد داشت (شکل زیر، ب).



(الف) تصویر شماتیک تولید نانوکامپوزیت Ni/Ni-oxide با استفاده از پودر اکسید شده نیکل تحت فرآیند HPT. (ب) تغییرات

سختی نیکل، پودر نیکل و نانوکامپوزیت Ni/Ni-oxide با تغییرات مقدار کرنش اعمالی در حین فرآیند HPT

نانوکامپوزیت زمینه فلزی Al/Fulleren برای اولین بار توسط فرآیند HPT تولید گردید که باعث حذف فرآیندهای اضافی حرارت دادن و زینترینگ برای تولید این نانوکامپوزیت شد. محصول تولید شده دارای زمینه آلومینیومی با اندازه دانه ۸۰ نانومتر است. سختی حداکثر این نانوکامپوزیت نسبت به نمونه غیر پودری HPT شده آلومینیوم بیش از ۶ برابر و نسبت به نمونه پودری آلومینیوم حدود ۳ برابر شده است. استحکام این نانوکامپوزیت نیز نسبت به موارد ذکر شده بالاتر بوده و دارای شکل پذیری قابل قبولی است. تغییرات سختی و نیز منحنی تنش کرنش این نانوکامپوزیت در شکل زیر آمده است. اگرچه مقدار کرنش تا شکست این نانوکامپوزیت نسبت به نمونه های بدون Fulleren کمتر است، ولی مقدار کرنش یکنواخت این نانوکامپوزیت تقریباً ثابت مانده است.



تغییرات سختی و همچنین منحنی تنش- کرنش نانو کامپوزیت Al/Fulleren تولید شده به روش HPT در مقایسه با نمونه های

HPT شده پودری و غیر پودری فلز زمینه

تغییر شکل شدید به منظور بهبود خواص نانو کامپوزیت های زمینه فلزی

اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید علاوه بر روشی برای تولید نانو کامپوزیت از مواد پودری شکل، می تواند به منظور تغییر در خواص نانو کامپوزیت ها و یا تولید نانو کامپوزیت از کامپوزیت نیز استفاده شود. همانطور که پیش تر به طور ضمنی نیز بیان شد، نانو کامپوزیت های تولید شده به این روش خواص متفاوتی نسبت به سایر روش ها دارند. بهبود و یا به طور کلی تغییر خواص نانو کامپوزیت های زمینه فلزی با اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید، دلایل گوناگونی دارد که می توان به صورت بسیار کلی به دو مورد عمده از آنها اشاره نمود.

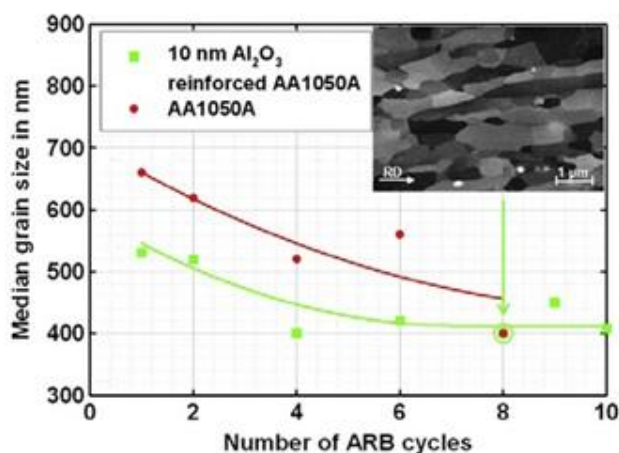
توزیع مناسب فاز تقویت کننده و بهبود خواص زمینه فلزی بوسیله ریزدانه کردن

کامپوزیت زمینه فلزی Al_2O_3 ۰.۵ wt.% Cu که به وسیله فرآیند اکستروژن تولید شده است، توسط روش HPT تحت

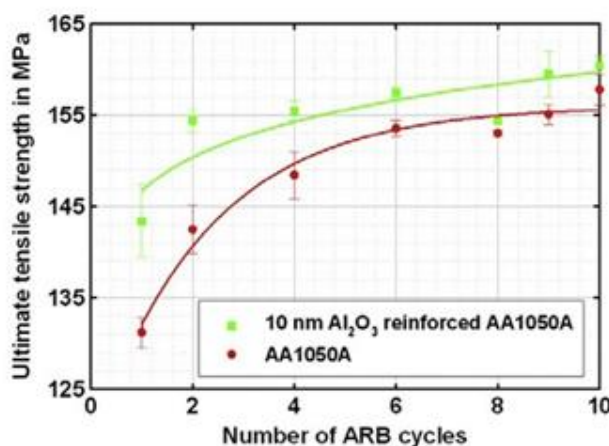
تغییر شکل شدید قرار گرفت. بررسی های انجام شده توسط TEM نشان دهنده یک ساختار با پراکندگی بالا (Highly Dispersed) و زمینه ای با اندازه دانه تقریبی ۸۰nm است. نکته جالب توجه این است که وجود ذرات Al_2O_3 به ریزدانه تر شدن زمینه مسی کمک کرده است، چرا که HPT مس بدون ذرات Al_2O_3 در همان شرایط تغییر شکل، دارای اندازه دانه ای در حدود ۱۵۰nm است. نانو کامپوزیت Al_2O_3 ۰.۵ wt.% Cu تولید شده به این روش ترکیبی از استحکام بالا (در حدود ۶۸۰MPa، میکروسختی بالا (۲۳۰۰MPa)، شکل پذیری بالا و هدایت الکتریکی بالا را از خود نشان داد که به نوبه خود تولیدی موفقیت آمیز از این نانو کامپوزیت به حساب می آید.

ریزدانه تر شدن دانه های زمینه فلزی نانو کامپوزیت حین تغییر شکل پلاستیک شدید در اثر حضور فاز تقویت کننده، علاوه

بر مرجع، در گزارش های دیگری نیز به چشم می خورد. استفاده از ذرات نانومتری (~ 10 nm) سرامیکی در فرآیند ARB در بین لایه های ایجاد شده در هر مرحله، باعث ریزدانه تر شدن فلز زمینه نسبت به حالت بدون ذرات تقویت کننده در مقدار کرنش یکسان شده است. علاوه بر این، تولید نانو کامپوزیت به این روش، توزیع بسیار همگنی را از ذرات سرامیکی در فلز زمینه فراهم می آورد. شکل زیر تغییرات اندازه دانه و خواص مکانیکی این نانو کامپوزیت را با افزایش مقدار کرنش (یا همان تعداد پاس های فرآیند) نشان می دهد. این افزایش ریزدانه شدن ذرات در نانو کامپوزیت نسبت به فلز زمینه بدون ذرات تقویت کننده، به علت ایجاد کرنش موضعی اضافی در اطراف نانو ذرات سرامیکی و ایجاد استحکام بخشی بیشتر ذکر شده است.



الف



ب

تغییرات اندازه دانه (الف) و استحکام تسلیم (ب) نانو کامپوزیت تقویت شده با ذرات سرامیکی با افزایش تعداد پاس های

نورد در فرآیند ARB

همگن کردن ساختار و توزیع فاز تقویت کننده نیز از جمله اهدافی است که در برخی از پژوهش ها به چشم می خورد. در نانو کامپوزیت زمینه مسی به همراه فیله های الیاف آهن به ضخامت ۵۰ nm، از تغییر شکل پلاستیک شدید HPT به منظور همگن سازی ترکیبی بین زمینه مسی و الیاف آهن استفاده شده است. تغییر شکل پلاستیک شدید باعث افزایش انحلال اتم های آهن در زمینه مسی شده و یک محلول جامد فوق اشباع کاملاً همگن (تا ۱۲٪ اتمی آهن) را در این نانو کامپوزیت ایجاد نموده است. این انحلال سبب ایجاد دانه های نانومتری با ابعاد ۱۰ تا ۵۰ نانومتر می شود. در پژوهش مشابهی با همین نوع نانو کامپوزیت و همین فرآیند، مناطقی از زمینه که دارای غلظت بیشتری از اتم های آهن است، اندازه دانه کوچکتری نسبت به مناطق با غلظت کمتر گزارش شده است. ۵۰ nm در مقابل ۱۵۰ nm. در این پژوهش، این روش، نوعی آلیاژسازی مکانیکی (Mechanical Alloying) نیز نام برده شده است.

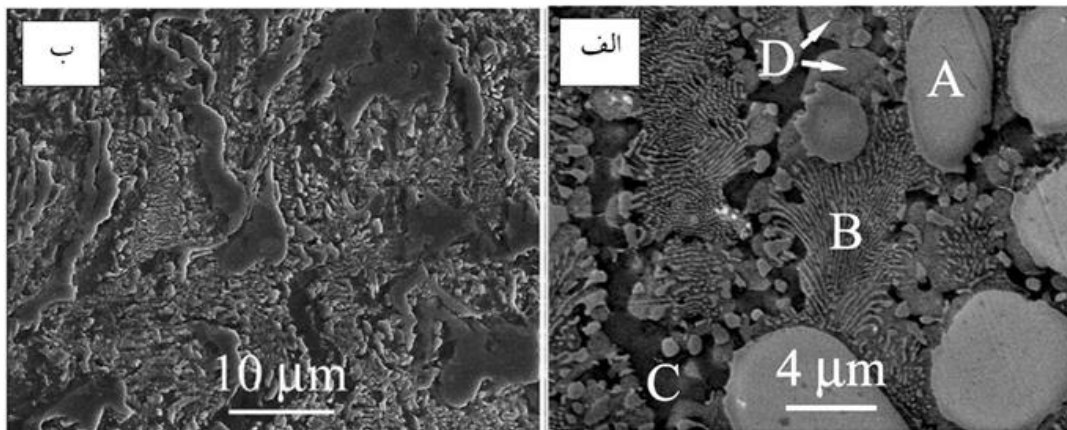
لازم به تذکر است که استفاده از روش تغییر شکل پلاستیک شدید در همگن کردن ساختار علاوه بر نانو کامپوزیت ها در کامپوزیت های زمینه فلزی نیز گزارش شده است که از آن جمله می توان به کامپوزیت با زمینه Si-Al₆ و با ۱۰ درصد حجمی فاز تقویت کننده SiC با ابعاد تقریبی ۱ میکرون اشاره نمود. انجام فرآیند تغییر شکل شدید، خوشه های SiC را که در کامپوزیت تولید شده توسط فرآیند اکستروژن وجود داشته، خرد نموده و توزیع بسیار همگنی از آنها را رقم زده است. البته در پژوهش ذکر شده توضیحی در مورد خواص مکانیکی داده نشده است. در این کامپوزیت، بعد از اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید، اندازه دانه های فلز زمینه و نیز ابعاد ذرات تقویت کننده هیچ کدام در مقیاس نانومتری ظاهر نشده اند.

دگرگونی فازی در فلز زمینه و ایجاد فازهای نانومتری

روش تغییر شکل شدید، به عنوان عاملی برای ایجاد فازهای نانومتری درجا (In-situ) در کامپوزیت های زمینه فلزی نیز مورد استفاده قرار گرفته است. اگر چه به طور کلی برای رسیدن به هدف ذکر شده، استفاده از این روش کمتر به چشم می خورد، ولی عمده گزارش های رسیده به جای استفاده از فاز تقویت کننده جداگانه و غیر مرتبط با ترکیب فلز زمینه، بیشتر معطوف به سیستم های آلیاژی است.

از آن جمله می توان به نانو کامپوزیت زمینه تیتانیومی Ti_۶Cu_{۱۴}Ni_{۱۲}Sn_۴Nb_۱ اشاره کرد که فازهای یوتکتیکی و همچنین دندریت های ایجاد شده در حین انجماد آلیاژ را به وسیله تغییر شکل شدید پلاستیک شدید به روش HPT، به ابعاد نانومتری و همچنین توزیع مناسبی رسانیده و خواص مکانیکی مطلوبی ایجاد شده است. پس از تغییر شکل پلاستیک شدید،

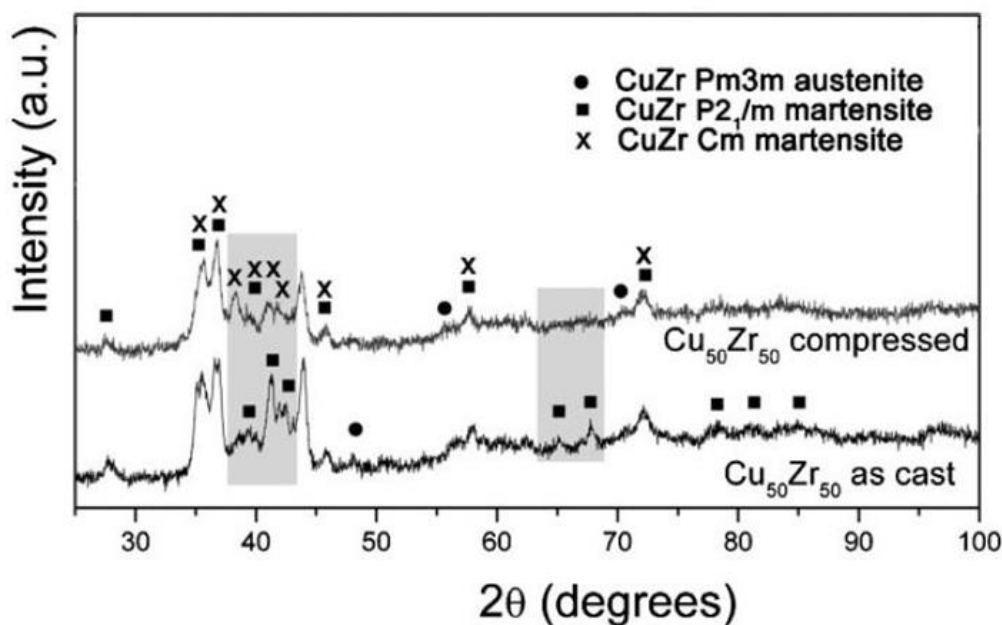
دندریت ها کشیده و دچار تغییر شکل شده و فازهای یوتکتیکی نیز تغییر شکل می یابند که در شکل ۶ نشان داده شده است. در حین HPT، به علت ظریف شدن ساختاری (Structural Refinement) تمامی فازهای تشکیل دهنده، دندریت ها و فازهای یوتکتیکی به طور مکانیکی سخت شده و استحکام کل نانوکامپوزیت را بالا می برد. اندازه گیری استحکام فازها به وسیله روش نوین نانوسختی سنجی (Nanoindentation) انجام گرفته است. پس تفاوت اساسی این نانوکامپوزیت نسبت به انواع ذکر شده در بخش های قبل، افزایش استحکام خود فازهای تقویت کننده و نانومتری علاوه بر زمینه است که افزایش استحکام کل نانوکامپوزیت را به همراه دارد.



تصاویر SEM از نانوکامپوزیت ($\text{Ti}_6\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{11}\text{Sn}_4\text{Nb}_1$) قبل از HPT، موضع A: دندریت ها و B: فازهای

یوتکتیکی، (ب) بعد از HPT هر دو تصویر مربوط به لبه نمونه قرصی شکل تغییر شکل شدید یافته است

تغییر شکل (شدید و یا غیر شدید) همچنین می تواند باعث ایجاد دگرگونی فازی شود که البته گزارش های موجود در مورد استفاده از روش تغییر شکل در ایجاد دگرگونی فازی نانوکامپوزیت های زمینه فلزی بسیار محدود است. در نانوکامپوزیت مارتنزیتی $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ ، تغییر شکل فشاری باعث تغییر در نوع فازهای موجود می شود که ریزساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت را نیز تحت تاثیر قرار می دهد. شکل بعد این الگوی پراش اشعه ایکس را قبل و بعد از تغییر شکل نشان می دهد. در این تصویر مشخص است که انجام تغییر شکل بر روی شدت پیک فازهای موجود اثر گذار بوده و تعدادی را نیز حذف نموده است.



الگوی پراش اشعه ایکس نانو کامپوزیت مارتنزیتی $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$ قبل و بعد از تغییر شکل

استحکام و شکل پذیری ایجاد شده در این نانو کامپوزیت در حین تغییر شکل به علت تعداد زیاد مرزهای دوقلو (Twin Boundaries) و دگرگونی فازی القا شده توسط تغییر شکل (Deformation-Induced Phase Transformation) در درون فاز مارتنزیتی گزارش شده است. حال اینکه اثر تغییر شکل پلاستیک شدید بر روی دگرگونی این نانو کامپوزیت چگونه است، از موارد جالبی است که می تواند در ادامه این پژوهش انجام شود.

جمع بندی

انجام تغییر شکل بر روی نانو کامپوزیت های زمینه فلزی، خواص آنها را تحت تاثیر قرار می دهد، حال در صورتی که تغییر شکل شدید روی آنها انجام گیرد، این تاثیر می تواند متفاوت باشد. استفاده از روش های تغییر شکل شدید بر روی نانو کامپوزیت های زمینه فلزی، می تواند اهداف مختلفی داشته باشد که عمده ترین آنها، تولید بوسیله پودر است که همزمان اثر تغییر شکل و نیز فشرده سازی اعمال می شود. این فرآیندها همچنین به بهبود توزیع ذرات تقویت کننده، ریزدانه کردن زمینه نانو کامپوزیت و نیز ایجاد دگرگونی فازی در سیستم های آلیاژی کمک می کند. به هر حال وسعت پژوهش های انجام شده در این حوزه در مقایسه با سایر موضوعات در زمینه نانو کامپوزیت بسیار کم است، و تحقیقات بسیار زیادی برای فهم بهتر خواص نانو کامپوزیت های زمینه فلزی و پلیمری تغییر شکل شدید یافته مورد نیاز است.

۳-۷-۳ تغییر شکل پلاستیک شدید نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری

بهبود خواص نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری که درصد بالایی از نانو کامپوزیت ها را شامل می شود، همواره یکی از اهداف اصلی پژوهشگران این حوزه می باشد. مشاهده خواص منحصر به فرد فلزات پس از تغییر شکل پلاستیک شدید، ایده استفاده از این روش را برای بهبود هرچه بیشتر خواص نانو کامپوزیت ها به خصوص نوع زمینه فلزی گسترش داده است. فعالیت های انجام گرفته بر روی تغییر شکل پلاستیک شدید نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری نیز نشان از تغییراتی در ماده از جمله انیزوتروپی و جهت گیری مولکولی، بهبود توزیع فاز تقویت کننده و نیز تغییر در میزان بلورینگی زمینه پلیمری دارد. تغییر شکل شدید هم به منظور بهبود خواص فیزیکی مانند چگالی و نفوذپذیری استفاده می شود و هم بهبود خواص مکانیکی همانند مدول الاستیک و تنش تسلیم را سبب میشود.

مقدمه

تعریف نانو کامپوزیت

نانو کامپوزیت به مواد چندفازی گفته می شود که حداقل یکی از فازهای آن در یک بعد، ابعادی کمتر از ۱۰۰ نانومتر داشته باشد. نانو کامپوزیت ها می تواند ساختارهای جامد با ابعاد نانومتری در نظر گرفته شوند که بین فازهای مختلف تشکیل دهنده ساختار، تکرار می شوند.

نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری

نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری، یک سیستم دوفازی شامل زمینه پلیمری و فازهای تقویت کننده که عمدتاً سرامیکی (مانند نانو کامپوزیت های تقویت شده با صفحات نانومتری خاک رس)، کربنی (مانند نانو کامپوزیت های تقویت شده با نانولوله های کربنی) و بعضاً پلیمری (مانند نانو کامپوزیت های تقویت شده با نانوذرات لاستیک) است. این نوع نانو کامپوزیت ها، به دلیل سهولت تولید بیشتر نسبت به نانو کامپوزیت های زمینه فلزی و همچنین کاربردهای خاص، مورد توجه بیشتری نسبت به سایر نانو کامپوزیت ها قرار گرفته است.

تغییر شکل کامپوزیت ها و نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری

در این بخش، ابتدا به طور کلی اشاره ای به تغییر شکل کامپوزیت ها و نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری خواهد شد، سپس تغییر شکل شدید در پلیمرها بررسی شده و سپس تغییر شکل شدید در نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری مورد مطالعه قرار می گیرد.

تغییر شکل کامپوزیت های زمینه پلیمری

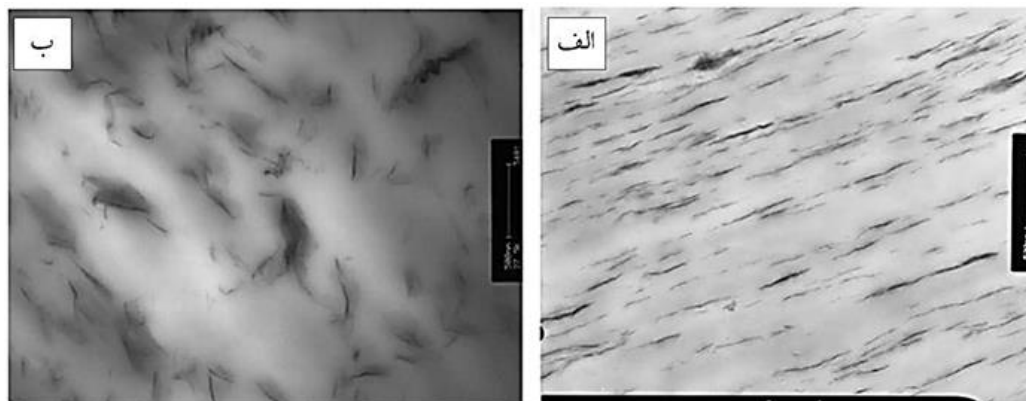
به طور کلی، شاید این طور به ذهن بیاید که تغییر شکل، بیشتر مخصوص فلزات است، در حالی که تغییر شکل در پلیمرها و به دنبال آن کامپوزیت های زمینه پلیمری نیز به چشم می خورد. همانند تغییر شکل در کامپوزیت های زمینه فلزی که بیشترین توجه و دقت های مهندسی به تغییر شکل در زمینه فلزی آن است، در کامپوزیت های زمینه پلیمری نیز توجه بیشتر به تغییرات زمینه پلیمری، می تواند به سادگی تغییر شکل در کامپوزیت های پلیمری را توجیه و تفسیر کند. لذا بررسی تاثیر تغییر شکل در پلیمرها نیز یکی از مباحث علمی جالب توجه است.

به طور مثال، در فرآیند نورد پلیمر پلی پروپیلن، برخی از تغییرات در پلیمر از جمله تغییر در ریزساختار، جهت گیری های مولکولی و میزان بلورینگی (crystallinity) مشاهده شده است. همچنین، تغییر شکل باعث شده است که انیزوتروپی (Anisotropy) قوی تری نسبت به حالت قبل از تغییر شکل، در ماده پلیمری ایجاد شود. بررسی فعالیت های انجام گرفته نشان می دهد که تغییراتی مشابه موارد ذکر شده در ماده پلیمری، در کامپوزیت های زمینه پلیمری نیز اتفاق می افتد و این تغییرات، جزء اهداف اصلی تغییر شکل می باشد.

تغییر شکل به خصوص تغییر شکل شدید بر روی کامپوزیتهای زمینه پلیمری با اهداف مختلفی از جمله ایجاد انیزوتروپی (ناهمسانگردی) و جهتگیری مولکولی (Molecular Orientation) از بهبود توزیع فاز تقویت کننده و نیز تغییر در میزان بلورینگی زمینه پلیمری انجام گرفته است که منجر به بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی کامپوزیت زمینه پلیمری می شود.

تغییر شکل نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری

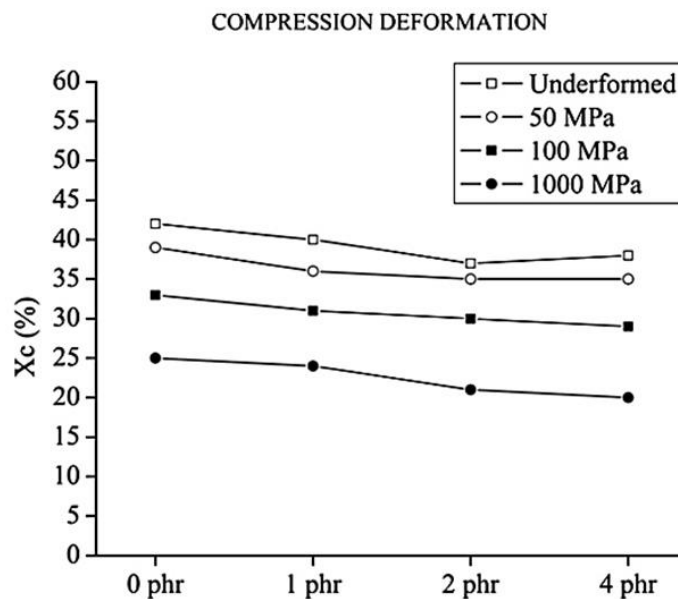
انجام تغییر شکل دوماحوری (Biaxial Deformation) بر روی نانو کامپوزیت پلی پروپیلن تقویت شده با خاک رس نانومتری (Nanocaly) تاثیر به سزائی بر تنش تسلیم، ازدیاد طول شکست و همچنین بر روی تورق (Exfoliation) و جهتگیری صفحات خاک رس داشته است. شکل زیر جهتگیری صفحات خاک رس را قبل و بعد از این تغییر شکل نشان می دهد. پژوهشگران، علت افزایش تنش تسلیم را حاصل تورق قلیایه های خاک رس و در نتیجه افزایش درجه تورق در اثر تغییر شکل دوماحوری دانسته اند. لازم به ذکر است که نرخ کرنش نیز در این فرآیند تأثیر گذار است. نمونه کشیده شده در نرخ کرنش بالاتر دارای مدول و تنش تسلیم بیشتری بوده است.



تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو کامپوزیت (الف) PP/Nanocaly قبل از تغییر شکل، (ب) بعد از تغییر

شکل در نرخ کرنش $3,5 \times 10^{-1}$

تغییر شکل همچنین بر روی میزان بلورینگی زمینه پلیمری نانوکامپوزیت تأثیرگذار است. شکل زیر این تاثیر را برای نانوکامپوزیت i-PP/EPDM/organoclay که تحت فشار تک محوری قرار گرفته است بر حسب تغییر غلظت خاک رس نشان می دهد.



تغییرات درصد بلورینگی (X_c) بر حسب غلظت Nanocaly در فشارهای مختلف تک محوری همانطور که مشاهده می شود، افزایش فشار تغییر شکل باعث کاهش درصد بلورینگی در زمینه پلیمری نانوکامپوزیت می شود.

از دیگر مواردی که می توان از تغییر شکل نانوکامپوزیت ها بهره جست، در مبحث سنسورها می باشد که سال ها است بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تغییر شکل نانوکامپوزیت های زمینه پلیمری رسانای جریان الکتریکی، می تواند باعث تغییر در جریان الکتریکی عبوری از این نانوکامپوزیت شود. این ویژگی، استفاده از این نوع نانوکامپوزیت ها را به عنوان سنسور تغییر شکل ممکن کرده است.

تغییر شکل شدید در پلیمرها

آنچه بیشتر در مورد تغییر شکل پلاستیک شدید در مقالات و فعالیت های پژوهشی مختلف بیان می شود، این فرآیند را بیشتر متخصص مواد فلزی می دانند. ولی اخیراً و با توجه به نتایج جالب به دست آمده از تغییر شکل شدید بر روی فلزات، مواد پلیمری تحت تغییر شکل شدید نیز مورد توجه و بررسی های پژوهشی قرار گرفته است.

موفقیت های به دست آمده از فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید از جمله ECAP در بهبود خواص فلزات، منجر به بررسی امکان پذیر بودن این فرآیندها در بهبود خواص پلیمرها گردید. فرآیندهایی مانند ECAP، یک تغییر شکل برشی یکنواخت را در حالت جامد بر روی ماده تحت فرآیند اعمال می کند و از آنجایی که ماده پلیمری در حالت جامد تحت چنین تغییر شکلی قرار می گیرد، میزان قابل توجهی جهت گیری مولکولی در اثر این درجه بالا از تغییر شکل پلاستیک به وسیله برش ساده ایجاد می شود که بسیار بیشتر از میزان قابل اعمال توسط اکستروژن مذاب است.

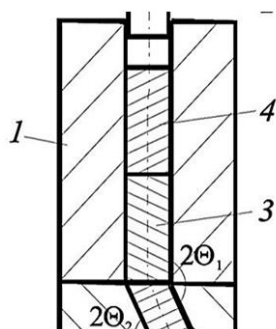
جدول زیر، تغییرات خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر Nylon-6 را بعد از تغییر شکل شدید توسط فرآیند ECAP نشان

می دهد.

جدول تاثیر تغییر شکل شدید بر خواص مکانیکی و فیزیکی پلیمر ۶-Nylon از مرجع

شرایط ماده	مقدار کرنش اعمالی	چگالی (g/cm^3)	مدول الاستیک (MPa)	تنش تسلیم (MPa)	استحکام نهایی (MPa)	کرنش تسلیم (%)	کرنش نهایی (%)
ماده اولیه	۰	۱/۱۳۵	۹۰۰	۶۷	۶۹	۱۴/۶	۱۴۸
بعد از تغییر شکل شدید	۱/۲	۱/۱۴۱	۱۱۹۰	۱۲۹	۱۳۳	۹/۹	۱۲۸

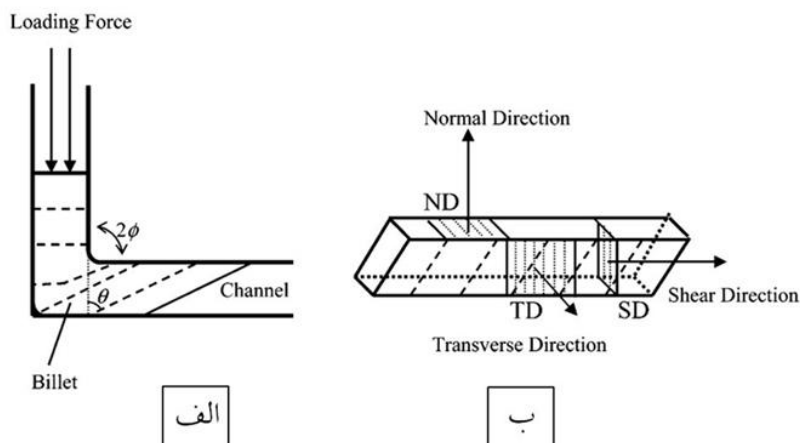
همانطور که مشاهده میشود، تغییرات قابل توجهی در مدول الاستیک و تنش تسلیم و استحکام نهایی پلیمر در اثر تغییر شکل شدید ایجاد شده است. افزایش چگالی نیز به علت فشار هیدرواستاتیک اعمالی در حین فرآیند است. باید توجه داشت که تغییر شکل پلاستیک شدید در پلیمرها در مقایسه با فلزات، نیاز به اعمال تنش بالایی ندارد، به همین خاطر روش های جدیدتری نیز برای اعمال بیشتر تغییر شکل پلاستیک در یک پاس مورد بررسی قرار گرفته است، به خصوص اگر این روش ها، قابلیت پیوسته بودن فرآیند را فراهم کند که به روش صنعتی نزدیک تر است. به طور مثال می توان به روش (ECMAE=Equal-channel multiple-angle extrusion) اشاره نمود که تصویر شماتیک آن در شکل بعد آمده است. این روش، مدول الاستیک و استحکام بالاتری نسبت به روش ECAP دارد، درحالیکه همان داکتیلیتی را حفظ کرده است.



شمای کلی فرآیند ECMAE از مرجع

تغییر شکل شدید نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری

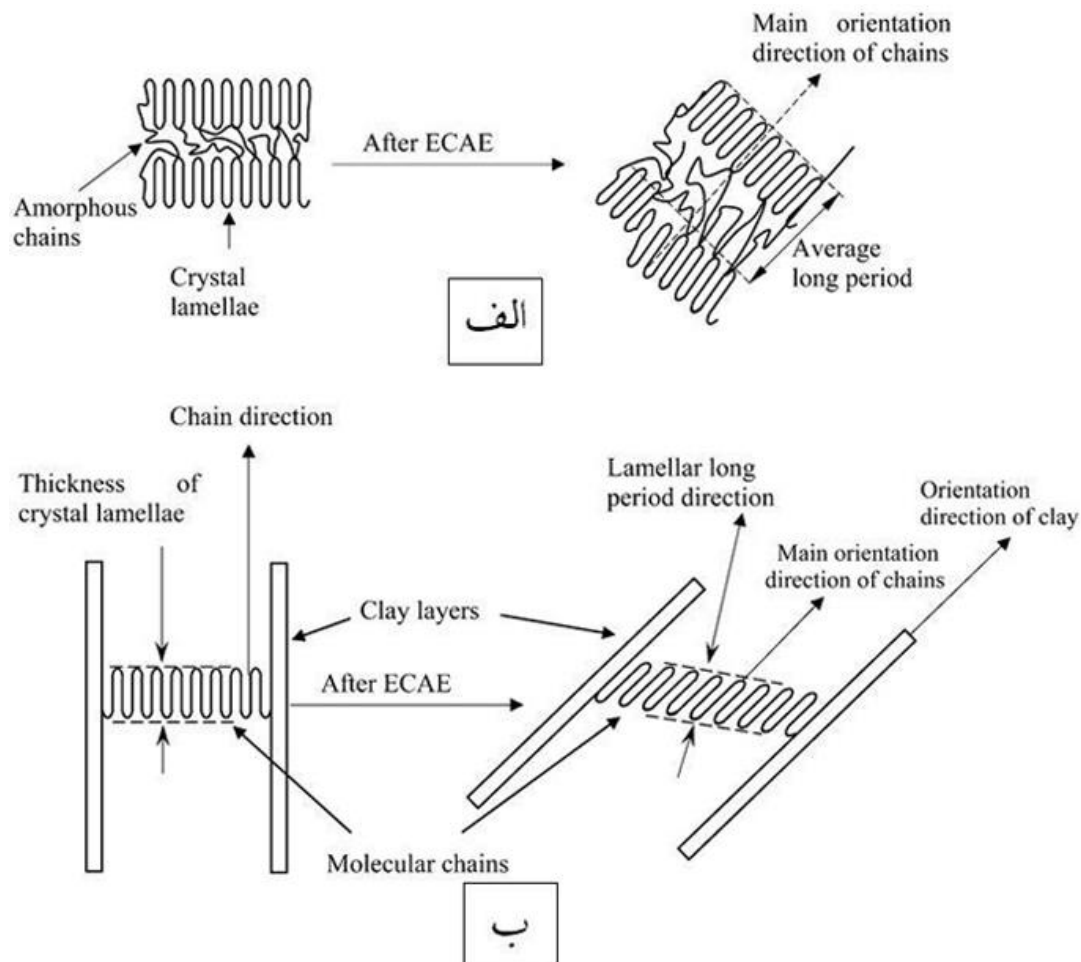
پس از موفقیت های به دست آمده و نتایج جالب توجه تغییر شکل شدید پلیمرها، تحقیقات مختلف بر روی بررسی تغییر شکل شدید کامپوزیت های زمینه پلیمری به خصوص نانو کامپوزیت ها انجام گرفت. در پژوهشی که توسط یک تیم تحقیقاتی انجام شد، پلیمر ۶-Nylon و نانو کامپوزیت با زمینه همین پلیمر و تقویت شده با Nanocaly توسط فرآیند ECAP تحت تغییر شکل قرار گرفت. شکل زیر شمایی از این فرآیند و جهت گیری های صفحات را در اثر اعمال آن نشان می دهد.



(الف) شکل شماتیک فرآیند ECAP و نحوه تغییرات صفحات ماده نسبت به جهت اعمال نیرو. (ب) مشخص کردن

جهات روی ماده ECAP شده برای بررسی های بعدی

برای داشتن بیشترین مقدار تنش برشی دائمی برای قالب ECAP با زاویه ۹۰ درجه، فرآیند در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت. وجود صفحات Nanoclay در زمینه پلیمری Nylon-۶ و تغییرات جهتگیری آنها حین فرآیند ECAP باعث دستیابی به تنش برشی بیشتری در نانو کامپوزیت نسبت به ماده پلیمری بدون فیلر گردید. مکانیزم لغزش لایه های خاک رس نشان داد که نیروی برشی در حین فرآیند ECAP باعث لغزش و چرخش لایه های خاک رس در مناطق کریستالی می شود؛ این مسئله سبب ایجاد لغزش پیوسته و صاف شدن زنجیره های پلیمری می شود (شکل زیر) که نسبت به حالت بدون خاک رس، جهت گیری بیشتری دارد.



تصویر شماتیک مکانیزم لغزش و جهتگیری صفحات خاک رس در حین فرآیند ECAP (الف) پلیمر ۶-Nylon، (ب)

نانو کامپوزیت Nylon-۶/Nanoclay از مرجع

نکته قابل توجه دیگر این است که ECAP این قابلیت را دارد که در قسمت خروجی دستگاه های اکستروژن رایج نصب شود و به عنوان یک فرآیند پیوسته به کار گرفته شود.

جمع بندی

تغییر شکل شدید پلاستیک، به خاطر ماهیت فشاری بالا و نیز ایجاد برش های شدید در ساختار ماده، باعث تغییرات عمده ای در ریزساختار مواد و به دنبال آن خواص فیزیکی و مکانیکی مواد می کند. پلیمرها پلیمری هنگامی که تحت تغییر شکل شدید قرار می گیرند، در میزان بلورینگی و چگالی فاز پلیمری، دچار تغییرات عمده می شوند. در کامپوزیت ها و به خصوص نانو کامپوزیت ها نیز علاوه بر تغییرات ذکر شده در زمینه پلیمری، در جهتگیری و توزیع فاز زمینه نیز تغییرات قابل توجهی ایجاد می شود که منجر به تغییر و غالباً بهبود خواص مکانیکی نیز می شود. افزایش مدول الاستیک، استحکام تسلیم و استحکام نهایی از جمله مواردی است که در نانو کامپوزیت زمینه پلیمری تغییر شکل شدید یافته مشاهده شده است.

۳-۸ روش های حرارتی

۳-۸-۱ تفجوشی؛ تولید قطعه نانو ساختار از ماده اولیه پودری

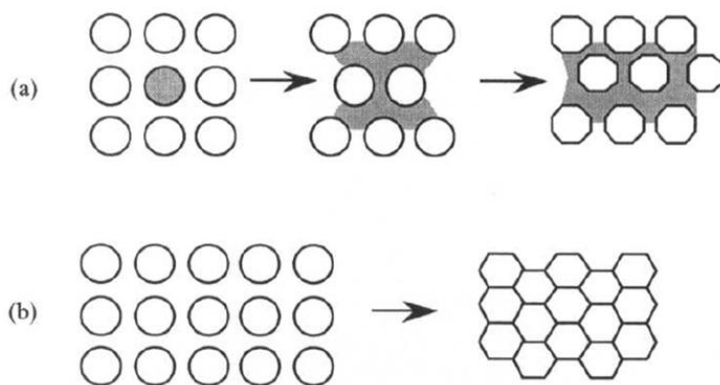
در این مقاله به بررسی روش حرارتی تفجوشی به عنوان روشی جهت تولید مواد نانو ساختار، از ماده اولیه پودری پرداخته خواهد شد. تفجوشی یا سینتر یکی از مهمترین روش های شکل دهی مواد فلزی و سرامیکی می باشد. در این روش ابتدا ماده اولیه، که به صورت پودر است، را پرس کرده و در کوره می گذارند و در نتیجه قطعه حجیم با استحکام مناسب از ذرات پودر بدست می آید. در مبحث حاضر به بررسی انواع تفجوشی، فاکتورهای موثر بر فرآیند تفجوشی، نیروی محرکه تفجوشی و فرآیندهای چگالش در دمای بالا و با اعمال فشار پرداخته خواهد شد.

مقدمه

تفجوشی یا سینتر یکی از روش های شکل دهی مواد فلزی و سرامیکی است. در این روش ابتدا ماده اولیه، که به صورت پودر است، را پرس کرده و در کوره می گذارند. در دماهای بالای کوره، نفوذ اتمی شدید شده و اتمهای ذرات مجاور در یکدیگر نفوذ کرده و ذرات را به هم می چسبانند. در نتیجه قطعه حجیم با استحکام مناسب از ذرات پودر بدست می آید.

جهت ایجاد پیوند بین ذرات پودری و تهیه یک نمونه یکپارچه و رساندن دانسیته آنها به بالاترین میزان خود و بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی، انجام عملیات تفجوشی در دما و زمان بهینه از اهمیت فوق العاده ای برخوردار است. نیروی محرکه برای تفجوشی و نفوذ جهت پر کردن خلل و فرج موجود در ساختار، کاهش انرژی سطحی است.

ایجاد پیوند بین ذرات پودری، تغییر ابعاد قطعه در اثر انقباض های ناشی از کاهش اندازه و تعداد حفرات، آزاد شدن تنشهای داخلی، تغییر فاز (مانند تفجوشی حالت مایع) و همچنین انجام واکنشهای شیمیایی وقایعی است که در حین تفجوشی رخ خواهد داد. بطور کلی تفجوشی را می توان به دو صورت انجام داد:



a) -تفجوشی حالت مایع b) تفجوشی حالت جامد

فاکتورهای مؤثر در تفجوشی فاز جامد

عوامل مؤثر بر تفجوشی در فاز جامد عبارتند از:

دما: عامل اصلی انجام فرآیند تفجوشی دماست، بالا رفتن دما موجب تسریع فرآیندهای نفوذی می گردد. اما از طرف دیگر هزینه تولید را نیز بالاتر خواهد برد. میزان فشردگی نمونه خام و همچنین مقدار و نحوه توزیع حفرات، در انتخاب بهترین دمای تفجوشی تأثیر بسزایی دارد.

زمان: زمان تفجوشی در ساختار نهایی تأثیر شدیدی دارد. کوتاه کردن زمان تفجوشی در یک حد بهینه علاوه بر پایین آوردن هزینه های تولید، همانطور که در قسمت قبل نیز توضیح داده شد، از رشد دانه جلوگیری می کند و مانع از جدا شدن حفرات از مرزدانه ها می شود.

دانسیتته خام: هرچه دانسیته خام قطعات اولیه بالاتر باشد، تفجوشی نیز در دما و زمان کمتری منجر به ایجاد قطعاتی با بهترین دانسیته نهایی می گردد. بطور کلی روش تولید در رسیدن به یک دانسیته خام بالا بسیار مؤثر است.

همگنی ساختار خام اولیه: هرچه حفرات موجود در سیستم و همچنین افزودنیهایی که به عنوان کمک سینتر به سیستم افزوده می شوند بصورت یکنواخت تر در ساختار پراکنده شوند، نتایج بهتری حاصل خواهد شد. حضور آگلومره ها می تواند یکنواختی سیستم را به شدت تحت تأثیر قرار داده و موجب بجا ماندن حفرات درشت در ساختار گردد.

اتمفسر تفجوشی: اتمفسر تفجوشی را از دو جنبه فشار و ترکیب می توان مورد بررسی قرار داد. انتخاب مناسب اتمفسر کوره علاوه بر اینکه از انجام واکنشهای شیمیایی نامطلوب جلوگیری می کند و در بعضی موارد موجب خروج بعضی ناخالصیها از سیستم می شود، می تواند از لحاظ فشاری نیز فرآیند تبخیر و چگالش را درحین تفجوشی تحت تأثیر مثبت قرار داده و موجب بهبود خواص قطعه نهایی گردد. اما اتمفسرهای شامل گازهای غیر قابل حل نظیر نیتروژن (یا هوا)، آرگون و یا هلیوم می تواند با ایجاد فشار داخلی در حفرات و بالا بردن فشار درونی، از نیروی محرکه انقباض آن کاسته موجب عدم توانایی در رسیدن به دانسیته های بالا شود.

ناخالصی: درصد مناسب ناخالصی جهت جلوگیری از رشد دانه و همچنین جدایش حفرات از مرز دانه ها می تواند سودمند باشد. بسیاری از ناخالصی ها از درشت شدن حفرات نیز در مرحله آخر جلوگیری می نمایند.

نحوه انجام تفجوشی: از نظر اعمال یا عدم اعمال نیرو به یک قطعه جهت تولید قطعاتی با دانسیته بالا می توان روش های تفجوشی را به دو نوع تقسیم نمود:

تفجوشی بدون فشار: در این روش که بسیار ارزاقیمت نیز می باشد، هیچگونه فشار مکانیکی در حین تفجوشی به نمونه اعمال نمی شود. در این حالت نیروی محرکه جهت حفرات تنها همان کاهش انرژی سطحی است. تفجوشی تحت فشار: در این حالت در حین تفجوشی به نمونه فشاری اعمال می شود، تا فشار اعمالی نیز بعنوان نیرو محرکه، فرآیند چگالش را بهبود بخشد.

امروزه روشهای غیر مرسوم نظیر تفجوشی بکمک امواج مایکروویو و تفجوشی به کمک جرقه پلاسمایی نیز وارد عرصه تفجوشی شده اند.

نیروی محرکه تفجوشی

همانند بسیاری از فرآیندهای برگشت ناپذیر، تفجوشی نیز با کاهش انرژی آزاد سیستم همراه است. منابعی که باعث کاهش انرژی آزاد می شود را غالباً نیروی محرکه فرآیند تفجوشی می نامند. سه نوع متفاوت از نیروهای محرکه موجودند که عبارتند از تقعر سطحی، فشار اعمالی و واکنش شیمیایی

تقعر سطحی

در غیاب نیروهای محرکه دیگر تقعر سطحی ذرات به عنوان نیروی محرکه تفجوشی شناخته می شود. برای درک بهتر مطلب یک مول از ماده که شامل ذرات کروی به شعاع a می باشد را در نظر می گیریم. تعداد ذرات عبارتند از:

$$N = \frac{3M}{4\pi a^3 \rho} = \frac{3V_m}{4\pi a^3}$$

در اینجا ρ دانسیته ذرات، M وزن مولکولی و V_m حجم مولی می باشد. مساحت سطحی سیستمی از ذرات عبارتند از:

$$S_A = 4\pi a^2 N = \frac{3V_m}{a}$$

اگر γ_{sv} انرژی مخصوص سطحی ذرات بر واحد سطح باشد، بنابراین انرژی آزاد سطحی ذرات عبارتند از:

$$E_s = \frac{3\gamma_{sv} V_m}{a}$$

در حقیقت E_s نشان دهنده میزان کاهش انرژی آزاد سطحی سیستم، هنگامی که یک جسم با دانسیته تئوری از یک مول از ذرات تشکیل می شود و نیروی محرکه ای برای تف جوشی خواهد بود. البته این محاسبات با عدم در نظر گرفتن انرژی مربوط به مرزدانه انجام شده است و در مواد چندبلور مرزدانه نیز باید در نظر گرفته شود.

فشار اعمالی: در غیاب واکنش های شیمیایی، فشار خارجی اعمالی عموماً بزرگترین سهم را در نیروی محرکه تف جوشی، هنگامی که فشار به قسمت اعظمی از نمونه هنگامی که در دمای لازم برای تف جوشی است اعمال می شود، فراهم می کند. تقعر سطحی را نیز در این مورد می توان به عنوان نیروی محرکه حساب کرد ولی در بسیاری موارد مقدار آن بسیار کم است. برای یک مول از ذرات کار انجام شده روی سیستم با رابطه زیر تقریب زده می شود.

$$W = p_a V_m$$

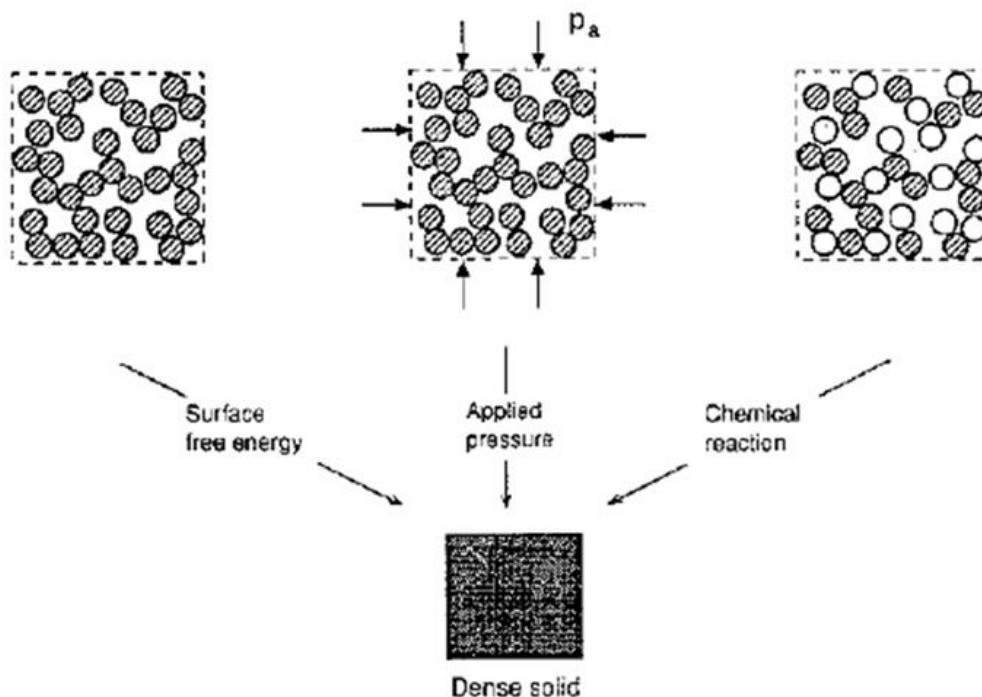
در این رابطه p_a فشار اعمالی و V_m حجم مولی می باشد. W نیز به عنوان نیروی محرکه برای چگالش به دلیل اعمال نیروی خارجی مطرح می باشد.

واکنش شیمیایی: واکنش شیمیایی نیز می تواند به عنوان نیروی محرکه فرآیند تف جوشی به حساب آید اگر بتواند به چگالش پودر کمک کند. تغییرات انرژی آزاد هنگام انجام واکنش شیمیایی عبارتند از:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

در واکنش بالا R ثابت گازها ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) و T دمای مطلق و K_{eq} ثابت تعادلی واکنش می باشد. این کاهش در انرژی آزاد به مراتب بزرگتر از حالت اعمال فشار می باشد. در عمل واکنش شیمیایی به ندرت در فرآیند چگالش پودر سرامیک های مدرن مورد استفاده قرار می گیرد و این به دلیل عدم کنترل ساختاری سرامیک ها، هنگامی که واکنش شیمیایی همراه تف جوشی اتفاق می افتد، می باشد.

در شکل بعد شماتیکی از نیروهای محرکه فرآیند تف جوشی نشان داده شده است.



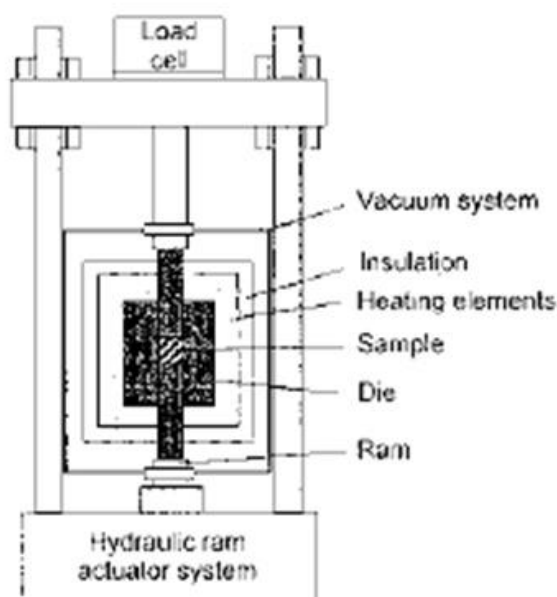
شماتیکی از نیروهای محرکه فرآیند تف جوشی

چگالش در دمای بالا و با اعمال فشار

اگر چه در متراکم سازی پودرهای سرامیکی به روش های مختلف و سپس تف جوشی آنها بدون اعمال فشار حین حرارت دهی از جمله متداولترین روشهای شکل دهی و چگالش سرامیک ها محسوب می شوند، اما در مواردی به منظور بهبود خصوصیات مکانیکی قطعات تولید شده و یا دستیابی به ریز ساختارهای خاص، مثلاً ساختارهای نانومتری، لازم است از اعمال فشار حین فرآیند تف جوشی به منظور تسهیل نمودن مکانیزم های چگالش و کاهش دما و یا زمان این فرآیند استفاده نمود. اعمال فشار حین عملیات حرارت دهی و تف جوشی قطعات متراکم شده از ذرات پودر به منظور تسهیل و کمک به مکانیزمهای چگالش و در نتیجه کاهش دمای تف جوشی و یا زمان آن برای رسیدن به ساختارهایی کاملاً چگال با اندازه دانه های کوچک صورت می پذیرد. فرآیندهایی که در آنها تف جوشی قطعات در حضور فشار خارجی صورت می گیرد، عمدتاً به سه دسته مستقل تقسیم می شوند که عبارتند از فشردن گرم (Hot Pressing) یا (HP)؛ فشردن هم جانبه در دمای بالا (Hot Isostatic Pressing) یا (HIP)؛ و فشردن خارج از قالب و در دمای بالا (Sinter Forging) یا (SF). در ادامه هر یک از روشهای مذکور مورد بررسی و ارزیابی قرار خواهند گرفت.

فشردن گرم HP یا Hot Pressing

در فرآیند فشردن گرم HP، فشار بصورت تک محوری بر مجموعه ذرات پودری که قبلاً به روشی شکل دهی شده اند یا در حال شکل دهی هستند، در درون قالب و حین عملیات حرارت دهی و تف جوشی اعمال می گردد. با انجام این عملیات دمای تف جوشی قطعات سرامیکی حداقل ۲۰۰-۱۰۰ درجه سانتی گراد کاهش یافته و دسترسی به دانسیته هایی کاملاً نزدیک به دانسیته تنوری در زمان کوتاه میسر می گردد. بدین ترتیب قطعاتی تولید می گردند که به مراتب دارای خصوصیات مکانیکی و فیزیکی (گذردهی نور و هدایت الکتریکی) برتری بوده و بخصوص برای قطعات سرامیکی درصد اطمینان به عملکرد قطعه و تواناییهای آن (که در مورد سرامیکها بسیار حائز اهمیت می باشد) شدیداً افزایش می یابد. در هر حال این فرآیند نیز مانند اکثر فرآیندهای صنعتی دارای معایبی نیز می باشد که از آن جمله می توان به هزینه بالای آن و محدودیت در اشکال قابل کاربرد در این فرآیند اشاره نمود. دستگاهی که با استفاده از آن عملیات فشردن در دمای بالا انجام می پذیرد، بطور کلی شامل یک پرس اصلی و کوره ای می باشد که بازوهای پرس و قالب را احاطه کرده و بطور کامل عایق بندی و از محیط اطراف ایزوله شده است. شکل زیر شماتیکی از دستگاه پرس گرم را نشان می دهد.



فشردن هم جانبه در دمای بالا یا Hot Isostatic Pressing یا HIP

در فرآیند فشردن هم جانبه در دمای بالا، نمونه خام که از قبل تحت عملیات فشرده سازی سرد، و یا حتی تحت عملیات تفجوشی اولیه بدون حضور فشار، قرار گرفته است را محکم درون یک ظرف شیشه‌ای یا فلزی و در حضور خلا قرار داده و سپس این ظرف را وارد محفظه فشار همه جانبه کرده تا تحت فشار برابر از هر سوی قرار گیرد. در حین اعمال فشار، نمونه نیز باید در دمای مناسب قرار گرفته تا همزمان با اعمال فشار نمونه تحت فرآیند تفجوشی نیز قرار گیرد.

فشردن خارج از قالب و در دمای بالا یا Sinter Forging یا SF

سینتر فورج یا فورج گرم مانند فرآیند فشردن گرم است با این تفاوت که نمونه خام درون هیچ قالبی قرار ندارد. مطابق انتظار باید نمونه قبلاً تحت عملیات فشرده سازی سرد قرار گرفته باشد و یا حتی تحت تفجوشی اولیه قرار گرفته باشد و دارای استحکام خام مناسبی باشد تا در حین انجام فرایند، شکل خود را حفظ کند. در این روش کرنش های بزرگتری نسبت به پروسه فشردن گرم به نمونه وارد می شود و بنابراین جهت ایجاد ساختارهای جهت دار روش بسیار مناسبی می باشد.

تفجوشی یا سینتر یکی از مهمترین روش های شکل دهی مواد فلزی و سرامیکی می باشد و در این روش ابتدا ماده اولیه، که به صورت پودر است، را پرس کرده و در کوره می گذارند و در نتیجه قطعه حجیم با استحکام مناسب از ذرات پودر بدست می آید. بطور کلی تفجوشی را می توان به دو دسته تفجوشی در حالت جامد و تفجوشی در حضور فاز مایع تقسیم بندی کرد. مهمترین پارامترهای موثر بر روی تفجوشی شامل دما، زمان، اتمسفر، حضور فشار و ... می باشند. نیروی محرکه تفجوشی شامل تقعر سطحی، فشار اعمالی و واکنش شیمیایی می باشند. به منظور بهبود خصوصیات مکانیکی قطعات تولید شده و یا دستیابی به ریز ساختارهای خاص، مثلاً ساختارهای نانومتری، لازم است از اعمال فشار حین فرآیند تفجوشی به منظور تسهیل نمودن مکانیزم های چگالش و کاهش دما و یا زمان این فرآیند استفاده نمود. این فرآیندها شامل از فشردن گرم؛ فشردن هم جانبه در دمای بالا؛ و فشردن خارج از قالب و در دمای بالا است.

۲-۸-۳ مکانیزم ها و مراحل تفجوشی

همانطور که در مقاله گذشته اشاره شد، تفجوشی به عنوان یک روش حرارتی فرایندی جهت تولید مواد نانوساختار، از ماده اولیه پودری می باشد. در این روش ابتدا ماده اولیه، که به صورت پودر است، را پرس کرده و در کوره می گذارند و در نتیجه قطعه حجیم با استحکام مناسب از ذرات پودر بدست می آید. در حین تولید قطعه چگال با قرار دادن نمونه خام در دمای بالا مکانیزم ها و مراحل مختلفی رخ می دهد که در مبحث حاضر به بررسی آن ها خواهیم پرداخت.

مقدمه

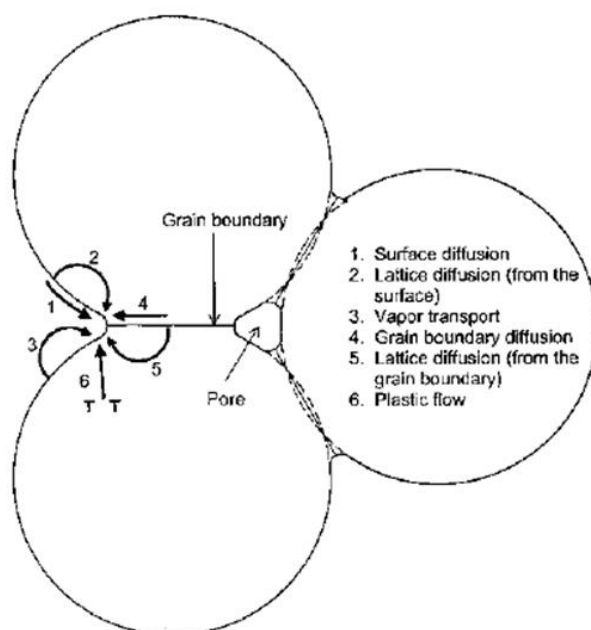
همانطور که اشاره شد تفجوشی یا سینتر یکی از مهمترین روش های شکل دهی مواد فلزی و سرامیکی است که در آن ماده اولیه پودری، را پرس کرده و در کوره می گذارند. در دماهای بالای کوره، نفوذ اتمی تشدید شده و اتمهای ذرات مجاور در یکدیگر نفوذ کرده و ذرات را به هم می چسبانند. در نتیجه قطعه حجیم با استحکام مناسب از ذرات پودر بدست می آید. همچنین نیروی محرکه برای تفجوشی و نفوذ جهت پر کردن خلل و فرج موجود در ساختار، کاهش انرژی سطحی بیان گردید.

جهت تبدیل نمونه پودری به یک قطعه با استحکام مناسب و خواص مورد نظر، مکانیزم هایی در دمای بالای کوره اتفاق می افتد و این باعث بروز مراحل در حین پروسه تفجوشی می شود که در این مقاله به آن ها خواهیم پرداخت.

مکانیزم های تفجوشی

فرایند تفجوشی مواد پلی کریستال توسط انتقال ماده از طریق مسیرهای مختلف انجام می شود که مکانیزم های تفجوشی را شامل می شود. مسیر انتقال ماده از نواحی با پتانسیل شیمیایی بالاتر به نواحی با پتانسیل شیمیایی خواهد بود. به طور کلی حداقل

شش مکانیزم در تف جوشی مواد پلی کریستال وجود دارد که در شکل بعد آورده شده است. این مکانیزمها شامل نفوذ سطحی (Surface Diffusion)، نفوذ شبکه‌ای (Lattice Diffusion) از مرز دانه و از سطح، انتقال گاز (Vapor Transport)، نفوذ مرزدانه ای (Grain Boundary Diffusion) و تغییر شکل پلاستیک (Plastic Flow) می‌باشند. مکانیزم های تف جوشی باعث تشکیل اتصالات شیمیایی بین ذرات پودری شده و بنابراین استحکام نمونه خام، پودرهایی که تحت فشرده سازی سرد قرار گرفته است، در حین پروسه تف جوشی افزایش می‌یابد. با این وجود تنها تعدادی از این مکانیزمها باعث انقباض یا چگالش ترکیب پودری می‌گردد. بنابراین می‌توان مکانیزم‌های تف جوشی را به دو دسته مکانیزم‌های چگالشی و مکانیزم‌های غیر چگالشی تقسیم بندی کرد. بر این اساس مکانیزم‌هایی مانند نفوذ سطحی، نفوذ شبکه‌ای از سطح و انتقال گاز که باعث اتصالات شیمیایی شده ولی نقشی در چگالش پودر ایفا نمی‌کنند در دسته مکانیزم‌های غیر چگالشی؛ و مکانیزم‌هایی مانند نفوذ مرزدانه ای، نفوذ شبکه ای از مرزدانه و تغییر شکل پلاستیک که هم باعث اتصالات شیمیایی شده و هم چگالش پودرها را باعث می‌شوند، در دسته مکانیزم‌های چگالشی قرار می‌گیرند.



مکانیزم های فرآیند تف جوشی مواد پلی کریستال

مراحل تف جوشی

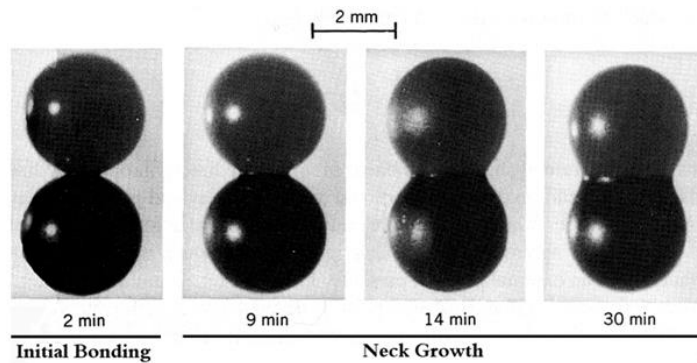
جهت تهیه یک قطعه چگال در حین فرآیند تف جوشی در دمای بالا مراحل رخ می‌دهد. مراحل تفجوشی را می‌توان بصورت خلاصه چنین بیان نمود:

ایجاد پیوند اولیه بین ذرات پودر (Initial Bonding among Particles)

بیشترین تغییر در میزان استحکام، نه بیشترین استحکام، در این مرحله رخ می‌دهد، ولی انقباضی در ساختار اتفاق نمی‌افتد. قطعاتی که نیاز باشد دارای خلل و فرج بالا باشند فرآیند تف جوشی آن‌ها در همین مرحله متوقف می‌شود. پیوند بین ذرات در این حالت در نقاطی که در تماس کامل با یکدیگر می‌باشند اتفاق می‌افتد.

رشد گلوگاه (Neck Growth)

در این مرحله شعاع انحنای گلوگاه، اتصال شیمیایی بین ذرات که به صورت گلوگاه است، تشکیل شده بین ذرات شروع به افزایش می‌کند. شکل بعد مراحل ۱ و ۲ تفجوشی را بصورت شماتیک نشان می‌دهد. در این شکل در مرحله ابتدا پیوند بین دو ذره ابتدا ایجاد می‌گردد، و در مرحله دوم این اتصال رشد می‌کند.



شبه سازی مرحله اول و دوم تفجوشی به کمک دو گلوله شیشه ای در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد مکانیزمهای مختلفی در مورد انتقال ماده در این مرحله مورد توجه قرار گرفته است. این مکانیزم ها به صورت خلاصه در جدول آورده شده است .

جدول مکانیزم های حاکم بر تفجوشی در مرحله رشد گلوله

Mechanism Number	Transport Path	Source of Matter	Sink of Matter
1	Surface diffusion	Surface	Neck
2	Lattice diffusion	Surface	Neck
3	Vapor transport	Surface	Neck
4	Boundary diffusion	Grain boundary	Neck
5	Lattice diffusion	Grain boundary	Neck
6	Lattice diffusion	Dislocations	Neck

بسته شدن شبکه حفره ها (Pore Channel Closure)

بطور کلی حفرات درون ساختار را می توان به دو دسته تقسیم نمود:

حفرات مرتبط: (Interconnected Pores) در این حالت هنوز ارتباط بین حفرات باقیمانده در سیستم از بین نرفته است و این حفرات کماکان در ارتباط هستند .

حفرات منفرد: (Isolated Pores) در این حالت حفرات بصورت نقاط مجزا در ساختار وجود دارد و ارتباط آن ها از بین رفته است .

در این مرحله در اثر انجام مکانیزم های نفوذی حفرات از حالت مرتبط به منفرد تبدیل می شوند.

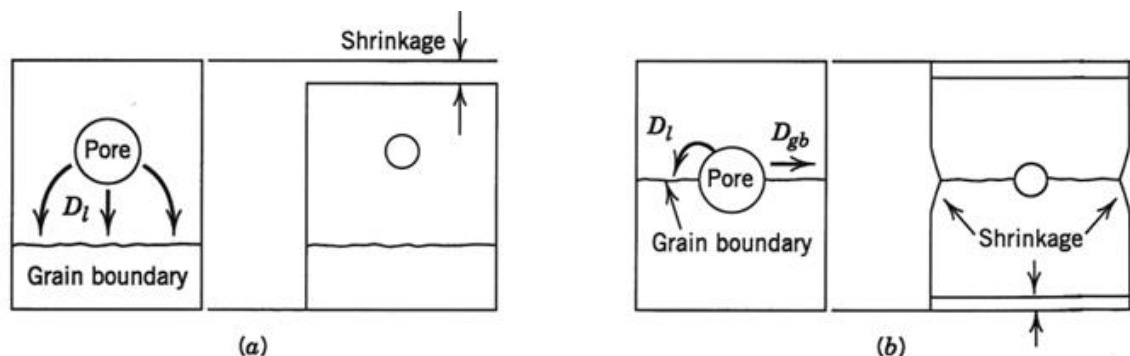
مدور شدن حفرات (Pore Rounding)

همانطور که مشخص است حفرات با شکل های مختلف دارای انرژی های متفاوتی هستند که این موضوع به دلیل سطح ویژه متفاوت آن ها می باشد. در این میان حفرات کروی به دلیل سطح حداقلی خود دارای کمترین انرژی می باشند. در این مرحله در اثر کاهش انرژی سطحی، شکل حفرات از حالت غیر منظم به حالت گرد تبدیل می شود.

چگالش یا انقباض حفره ای (Densification or Pore Shrinkage)

در این مرحله حفرات شروع به از بین رفتن می کنند. مسئله ای که در اینجا بسیار حایز اهمیت است، محل قرار گرفتن حفره جهت انجام فرآیند انقباض است. از سوی دیگر مرزدانه بعنوان یک مسیر مناسب جهت انجام فرآیند نفوذ مطرح می باشد و از بین رفتن حفرات در اثر فرآیند نفوذ وقتی بخوبی انجام می گیرد، که حفرات در مرزدانه حضور داشته باشند. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، وقتی حفره ای در مرزدانه قرار دارد، انتقال ماده جهت انقباض آن نه تنها از طریق مرزدانه بلکه از درون دانه نیز انجام می پذیرد. از طرف دیگر انقباض و انتقال ماده یک فرآیند هم جانبه خواهد بود. این در حالیست که در

صورت حضور حفره در درون دانه، انقباض آن از هم طرف یکسان نخواهد بود. جدا شدن حفرات از مرزدانه در اثر تحرک بالای آن نه تنها موجب باقیماندن حفرات در ساختار می شود، بلکه موجب عدم رسیدن به دانسیته های بالا در پایان تفجوشی خواهد شد.



تأثیر جدا شدن یک حفره از مرزدانه و تفاوت مسیر نفوذی در انقباض آن (شکل a: حفره جدا از مرزدانه و نفوذ از درون دانه، شکل b: حفره متصل به مرزدانه و نفوذ از درون دانه و خود مرزدانه)

همانطور که می دانیم یکی از پدیده های مرسوم که هنگام بالا رفتن دما برای تمام مواد پلی کریستال رخ می دهد پدیده رشد دانه است. بزرگ شدن دانه ها خواص مکانیکی مواد را تضعیف می نماید. بنابراین در تمام فرآیندهای تولید جلوگیری از رشد دانه از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. بنابراین هر عاملی که بتواند تحرک مرز دانه یا Mobility آنرا کمتر نماید، می تواند با جلوگیری از رشد دانه در بهبود خواص مکانیکی سودمند باشد. وجود حفرات و همچنین ناخالصی ها با نیروی بازدارنده ای که به مرز وارد می نمایند تحرک آنرا تا حد زیادی کاهش می دهند.

اگر میزان تحرک مرزدانه را با M_b نمایش دهیم و نیروی محرکه حرکت آنرا برابر F در نظر بگیریم آنگاه سرعت حرکت مرزدانه از رابطه زیر تبعیت می نماید.

$$V_b = M_b F$$

هنگامیکه تعداد N عدد حفره در واحد سطح مرزدانه به آن متصل باشند و نیرویی که به مرزدانه وارد می کنند برابر F_p باشد، آنگاه می توان در مورد سرعت حرکت مرزدانه چنین بیان نمود:

$$V_b = M_b (F - NF_p)$$

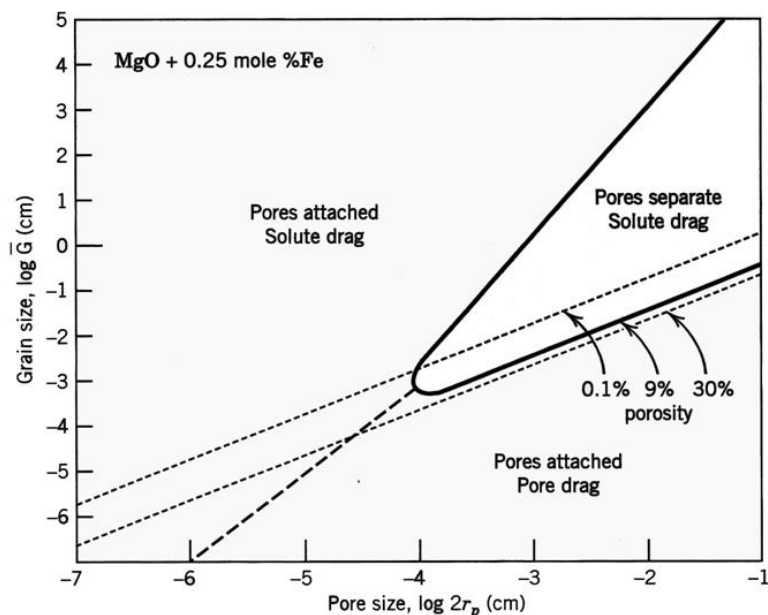
از آنجا که اتصال حفره و مرزدانه به معنی برابر بودن سرعت حرکت ایندو است، بنابراین داریم:

$$V_b = V_p = M_p F_p$$

بر این اساس میزان تحرک مرزدانه بر اساس رابطه زیر کاهش می یابد:

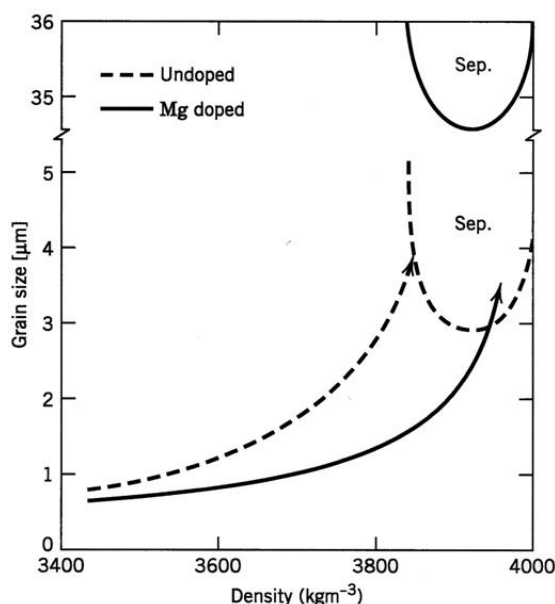
$$M_{NET} = \frac{V_b}{F} = \frac{M_b M_p}{NM_b + M_p}$$

در مورد این رابطه می توان چنین اظهار نمود که اگر $NM_b \gg M_p$ باشد، آنگاه میزان تحرک مرزدانه از رابطه $M_{NET} = M_p/N$ تبعیت می نماید، که تابع تعداد حفرات متصل به مرز است. در حالت دیگر اگر $NM_b \ll M_p$ نیروی اعمالی از سوی حفرات بر مرزدانه قابل صرف نظر بوده و $M_{NET} = M_b$ خواهد بود. در این حالت حفرات، دیگر نقشی در تحرک مرزدانه ندارند. عامل تعیین کننده در این حالت نیروی بازدارنده ای است که از سوی اتمهای حل شده و ناخالصی ها به مرزدانه وارد می شود. حالت دیگری نیز وجود دارد که تحرک مرزدانه از حفره آنقدر بیشتر است، که مرزدانه براحتی از حفره جدا می شود و حفره بدرون دانه می رود. بر اساس مطالب گفته شده نقشه مربوط به اتصال یا عدم اتصال حفره به مرزدانه در شکل زیر آمده است.



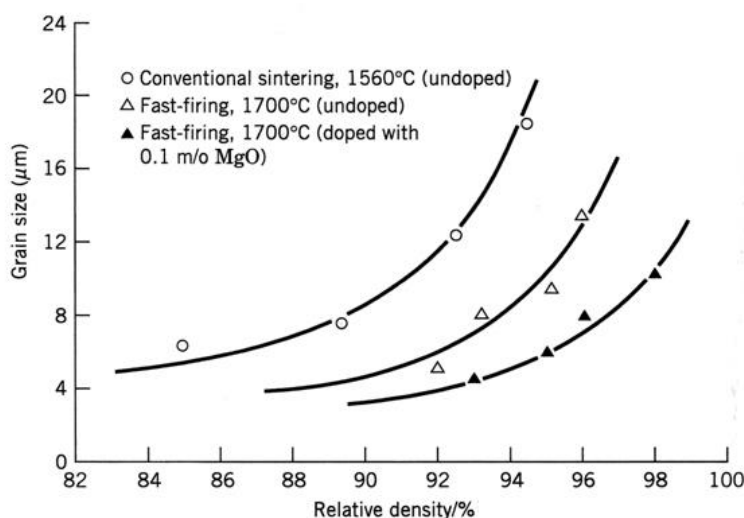
نقشه حفره-مرزدانه جهت پیش بینی جدایش یا عدم جدایش حفره از مرزدانه

این نقشه شدیداً تابعی از میزان حفرات و همچنین درصد ناخالصی موجود در سیستم می باشد. بر طبق این نقشه، اساس جدایش حفرات از مرزدانه، اندازه دانه و اندازه حفره می باشد. هنگامی که اندازه حفرات به نسبت اندازه دانه بزرگ باشد، حفرات بصورت متصل به مرز باقی می ماند و می توان اظهار نمود که عامل مؤثر در کند شدن حرکت مرزدانه همان حفرات می باشد. (Pores attached, Pore drag) اما اگر حفرات به نسبت دانه کوچک باشند، آنگاه وجود یا عدم وجود این حفرات تأثیری در تحرک مرزدانه ندارد و تنها ناخالصیهای موجود در سیستم حرکت مرز دانه را کند می کنند. در این حالت نیز حفرات بصورت متصل باقی خواهند ماند. (Pores attached, Solute drag) درحالت سوم اگر اندازه حفرات و دانه ها به یک نسبت بزرگ باشند، جدایش بین حفره و مرزدانه رخ خواهد داد، که مطلوب نیست. (Pores Separate, Solute drag) اندازه حفرات و اندازه دانه نباید به این منطقه بحرانی برسد، در غیر اینصورت چگالش در حین تفجوشی بخوبی انجام نمی گیرد. با افزایش دانسیته ماده در حین تفجوشی و افزایش اندازه دانه ها در سیستم امکان تحرک آنها افزایش یافته و امکان جدایش حفرات از دانه ها بیشتر می شود. نقشه شکل صفحه بعد رسیدن به مرز جدایش بین حفرات و مرزدانه را نشان می دهد. مسیر نشان داده شده در شکل مسیر افزایش اندازه دانه ها برحسب دانسیته می باشد.



جدا شدن حفرات از مرزدانه با زیاد شدن دانسیته و افزایش اندازه دانه ها در سیستم آلومینا با مقادیر اندکی منیزیم (مسیر نشان داده شده مسیر انجام فرآیند تفجوشی است) خطوط نقطه چین مربوط به عدم حضور ناخالصی در سیستم است. برای جلوگیری از عدم جدایش حفرات از مرزدانه دو راه وجود دارد:

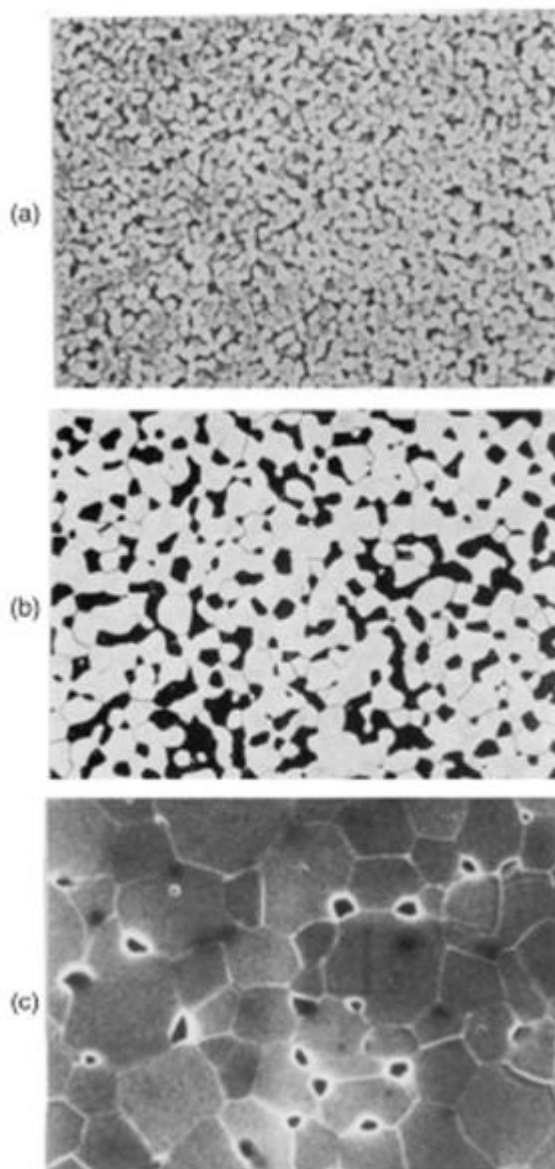
- ۱- در بسیاری از موارد برای کم کردن سرعت حرکت مرزدانه و جلوگیری از رشد دانه، ناخالصیهایی در حد ppm به سیستم افزوده می شود تا با کم کردن تحرک مرزدانه از جدایش حفرات از مرزدانه جلوگیری کنند. بعنوان مثال در مورد سیستم آلفا- آلومینا اضافه کردن مقادیر جزئی MgO ، SiO_2 ، Y_2O_3 و یا ZrO_2 می تواند علاوه بر ریز کردن دانه بندی نهایی در رسیدن به دانسیته های بالا نیز مؤثر باشد.
- ۲- با افزایش سرعت گرم کردن، پیش از افزایش نرخ رشد دانه، چگالش را در قطعات ایجاد نماییم. شکل بعد این تأثیر را بخوبی نشان می دهد.



تأثیر افزایش سرعت گرم کردن در حین تفجوشی و رسیدن به دانسیته های بالا با دانه بندی ریز در سیستم آلومینا

بزرگ شدن حفرات (Pore Coarsening)

در این مرحله حفرات بزرگ به قیمت از بین رفتن حفرات کوچکتر بزرگتر شده و تعداد زیاد حفرات ریز و پراکنده به تعداد کم حفرات درشت بدل می شوند. این موضوع به دلیل تمایل ماده به کم کردن انرژی خود از طریق کاهش سطح حفرات باقی مانده می باشد. شکل زیر تصویر میکروسکوپی یک نمونه در مراحل اولیه، مراحل میانی و مراحل پایانی تفجوشی نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با پیشرفت فرایند تفجوشی، میزان تخلخل در ساختار کاهش یافته و اتصال شیمیایی بین ذرات ایجاد می گردد.



تصویر میکروسکوپی یک نمونه در (a) :مراحل اولیه، (b)مراحل میانی و (c) مراحل پایانی تف جوشی مکانیزم‌ها شامل نفوذ سطحی (Surface Diffusion)، نفوذ شبکه‌ای (Lattice Diffusion) از مرز دانه و از سطح، انتقال گاز (Vapor Transport)، نفوذ مرزدانه‌ای (Grain Boundary Diffusion) و تغییر شکل پلاستیک (Plastic Flow) می‌باشند که برخی از آنها مکانیزم‌های چگالشی و برخی دیگر مکانیزم‌های غیر چگالشی می‌باشند. مراحل تف جوشی شامل ایجاد پیوند اولیه بین ذرات پودر، رشد گلوگاه، بسته شدن شبکه حفره‌ها، مدور شدن حفرات، چگالش یا انقباض حفره‌ای و بزرگ شدن حفرات می‌باشد.

۳-۹ لایه نشانی تبخیری

۳-۹-۱ لایه نشانی تبخیری با باریکه الکترونی

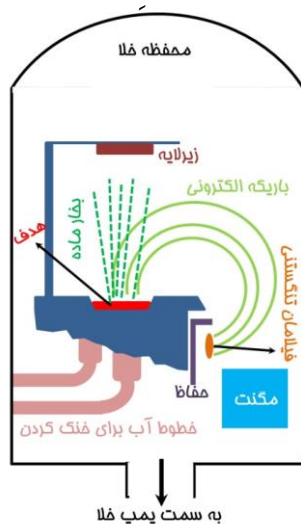
پوشش دهی یکی از مهمترین بخش‌های مهندسی سطح است که امروزه با پیشرفت صنعت لایه‌های نازک و پوشش دهی، این فناوری وارد بخش‌های گوناگون صنعت شده است که می‌توان به کاربرد آن در ادوات اپتیکی، میکروالکترونیک، معماری و ساختمان اشاره کرد. روش‌های مختلفی برای ساخت لایه‌های نازک به کار گرفته می‌شود. یکی از این روشها، لایه نشانی فیزیکی بخار (Physical Vapor Deposition - PVD) است که در خلا انجام می‌شود. یکی از روشهای لایه نشانی فیزیکی بخار، تبخیر به کمک باریکه الکترونی (Electron Beam Evaporation) است.

سه مرحله اصلی در هر فرایند لایه نشانی فیزیکی تحت شرایط خلا شامل (الف) تبخیر ماده منبع؛ (ب) انتقال بخار از منبع به زیرلایه که می خواهیم آن را با ماده منبع پوشش دهیم و (ج) تشکیل لایه نازک روی زیر لایه با انباشت بخار منبع مورد نظر است که با کنترل مقدار ماده انباشت شده می توان ضخامت لایه را تنظیم کرد. در روش لایه نشانی تبخیر با استفاده از باریکه الکترونی، انرژی مورد نیاز برای تبخیر ماده منبع از انتقال انرژی الکترون ها به هدف یا ماده منبع تامین می شود.

مقدمه

یکی از روش های لایه نشانی، تبخیر باریکه الکترونی (Electron Beam Evaporation) است که جز روش های لایه نشانی فیزیکی بخار (Physical Vapor Deposition PVD) محسوب می شود. از آن جایی که در فرایند لایه نشانی مبتنی بر تبخیر حرارتی گرمای بسیار بالایی برای انجام تبخیر نیاز است در صورت حضور گاز اکسیژن، چنانچه فلز تبخیر شده واکنش پذیر باشد اکسید فلزی تشکیل شود. از طرفی حضور مولکول های هوا در مسیری که ماده تبخیر شده از منبع به سمت زیرلایه حرکت می کند، نرخ لایه نشانی را کاهش می دهد و مانع از تشکیل لایه با چگالی بالا می شود. بنابراین بایستی لایه نشانی در محیط خلا که تعداد مولکول ها کاهش یافته اند و تعداد برخوردها کمتر است انجام شود. بنابراین؛ این روش معمولاً در شرایط خلا بسیار بالا 10^{-9} تا 10^{-12} تور قابل انجام است. معمولاً ابتدا از یک پمپ مکانیکی برای پیش پمپ و از پمپ توربو برای رسیدن به این مقادیر خلا استفاده میشود.

در فرایند تبخیر حرارتی با استفاده از باریکه الکترونی، باریکه ای از الکترون های پرانرژی از فیلامان (رشته داغ) به سمت ماده منبع گسیل می شود و به این ترتیب انرژی مورد نیاز برای تبخیر ماده منبع تامین می گردد. این سیستم شامل یک آند و یک کاتد است آند به طور مثبت بایاس شده است و کاتد به زمین متصل است و یا نسبت به آند دارای بایاس منفی است. الکترون های گسیل شده از فیلامان (معمولاً فیلامان از جنس تنگستن است) با اعمال ولتاژ بایاس 10 تا 40 کیلوولت DC به سمت ماده منبع هدایت می شوند. شکل صفحه بعد طرح واره ای از دستگاه لایه نشانی باریکه الکترونی را نشان می دهد.

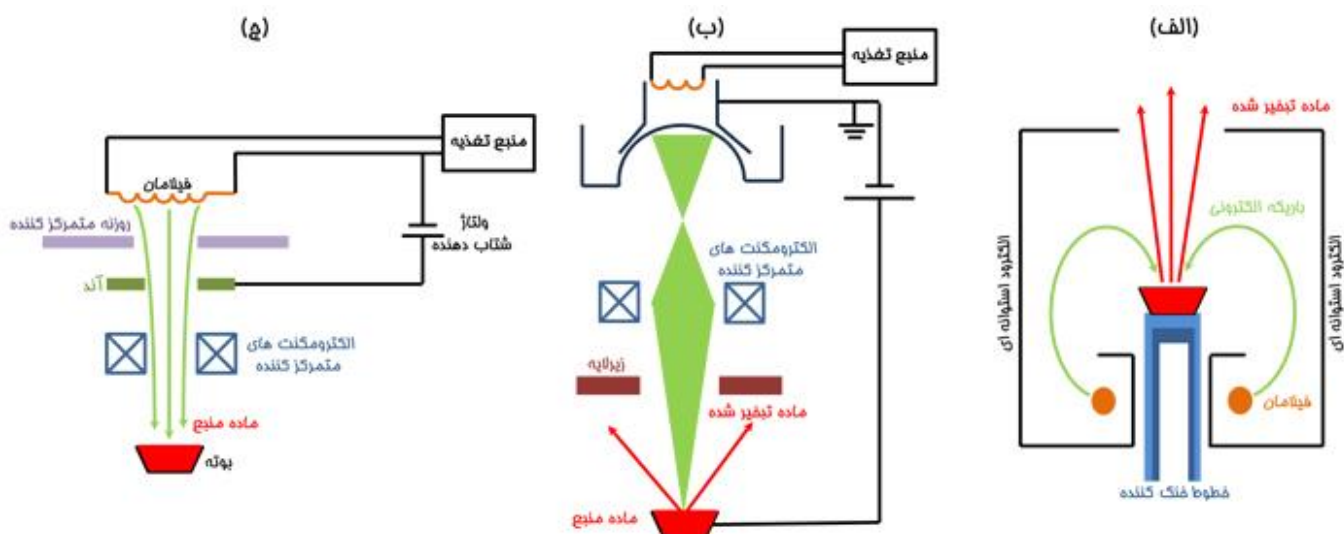


طرح واره ای از دستگاه لایه نشانی تبخیری به کمک باریکه الکترونی. الکترون ها بعد از گسیل از فیلامان تنگستنی به صورت باریکه ای از الکترون ها به کمک میدان مغناطیسی به سمت هدف یا منبع ماده، هدایت میشوند تا انرژی مورد نیاز برای انتقال ماده منبع به فاز بخار تامین شود و در نهایت به دلیل اختلاف فشار، حرکت ماده تبخیر شده به سمت زیرلایه انجام می شود و پوششی از ماده مورد نظر روی زیرلایه تشکیل میشود.

پیکربندی های مختلف برای هدایت و متمرکز کردن باریکه الکترونی: ماده تبخیر شده معمولاً در یک خط راست که در راستای منبع تا زیرلایه است حرکت می کند. برای ایجاد لایه و پوشش هایی با ضخامت یکنواخت زیرلایه ها بر روی چرخاننده

ای قرار داده می شوند. در داخل محفظه محافظ هایی قرار دارد که مانع از پخش ماده تبخیر شده در کل محفظه و آلوده کردن سایر بخش های دستگاه (به جز زیرلایه ها) می شوند.

همان طور که گفته شد یکی از روش هایی که برای گرم کردن ماده منبع مورد استفاده قرار می گیرد تا به فاز بخار تبدیل شود، گرمادهی با برخورد باریکه الکترونی به ماده منبع است. برای تولید باریکه الکترونی نیز از فیلامان استفاده می شود. از آن جایی که الکترون هایی که از محور اصلی خارج شده اند می توانند منجر به گرم شدن داخل محفظه شوند تعبیه یک روزنه برای متمرکز کردن حرارت می تواند مفید باشد. از این رو پیکربندی های مختلفی برای تبخیر کننده های باریکه الکترونی طراحی شده است. در شکل صفحه بعد الف، یک میدان الکتروستاتیک منفی به الکتروود استوانه ای متمرکز کننده اعمال می شود. این میدان، الکترون هایی که از کاتد گرم شده گسیل می شوند را در یک مسیر بیضی به حرکت وا می دارد. خنک کردن بوته به استفاده از جریان آبی که در درون لوله های هم مرکز که به انتهای منبع متصل هستند، انجام می شود. ویژگی این پیکربندی در این است که ماده تبخیر شده می تواند بدون هیچ برخورد با روزنه متمرکز کننده و یا برخورد با فیلامان به سمت زیرلایه که در بالای منبع قرار داده شده است، هدایت شود. بنابراین از آن جایی که امکان تشکیل لایه ای از ماده منبع روی فیلامان و آلوده شدن آن وجود دارد، با این پیکربندی فیلامان از تشکیل پوششی از جنس ماده تبخیر شده، محفوظ می ماند. در بعضی از تبخیر کننده های الکترونی از سیم پیچ های الکترومغناطیسی برای هدایت و متمرکز کردن باریکه الکترونی استفاده می شود که در این نوع پیکربندی کنترل و هدایت باریکه الکترونی بیشتر و بهتر انجام می شود (شکل صفحه بعد ب). در نتیجه یکنواختی پوشش نیز افزایش می یابد و الکترون هایی که از فیلامان گسیل می شوند به پشت کاتد برخورد می کنند و این سبب می شود که کاتد گرم شود و در نتیجه از آن الکترون گسیل می شود. معمولاً کاتدها به شکل نیم دایره اند که این طراحی سبب می شود که یکنواختی در سه بعد فضایی بهبود یابد. اما روش دیگر برای تبدیل انرژی جنبشی به الکترونها گسیل شده از فیلامان؛ استفاده از یک آند است که در واقع همان تفنگ الکترونی است. سیم پیچ های الکترومغناطیسی نیز برای خم و متمرکز کردن باریکه الکترونی به کار می روند. این کار با تغییر جریان در سیم پیچ های الکترومغناطیسی انجام می شود که منجر به حرکت الکترون ها با الگوی لیسازو (منحنی های سینوسی دوبعدی) می شود. شکل زیر ج، طرح واره این روش را نشان می دهد که با استفاده از چنین چیدمانی می توان مواد نارسانا مانند کلسیم فلوئورید (ماده مناسب برای پوشش دهی لنز دوربین برای افزایش عملکرد نوری دوربین ها) را نیز به روش تبخیر با باریکه الکترونی لایه نشانی کرد. در ضمن، در این پیکربندی ها دریچه ای (shutter) وجود دارد که بعد از اینکه دما به مقدار مورد نظر رسید و ماده منبع تبخیر شد با کنار کشیدن دریچه، لایه نشانی روی زیرلایه انجام می شود.



پیکربندی های مختلف برای انتقال باریکه الکترونی به سمت ماده منبع. (الف) تبخیر کننده باریکه الکترونی با الکتروود استوانه ای متمرکز کننده که هدایت و متمرکز کردن باریکه الکترونی با استفاده از میدان الکتروستاتیکی حاصل از اعمال ولتاژ به الکتروود استوانه ای انجام می شود، (ب) تبخیر کننده باریکه الکترونی با شتاب دهنده الکترومغناطیسی به منظور هدایت و متمرکز کردن باریکه الکترونی بر روی منبع، (ج) تبخیر با استفاده از باریکه الکترونی خود شتاب دهنده.

فرایند تبخیر باریکه الکترونی

در اثر حرارتی که به ماده منبع منتقل می شود بخار بسیاری از ماده آزاد شود که به دلیل اختلاف فشار به سمت زیر لایه حرکت می کند. با رسیدن اتم ها و مولکول های موجود در فاز بخار به زیر لایه چگالش صورت می گیرد و با جذب گرما به وسیله زیر لایه، ماده منبع از حالت بخار به جامد، تغییر فاز می دهد. گرمای تولید شده می تواند به قدری زیاد باشد که منجر به ذوب شدن زیر لایه شود که با تنظیم فاصله میان منبع و زیر لایه می توان مانع از این اتفاق شد.

در این روش نیز مانند سایر روش های تبخیر حرارتی انتخاب بوته های سرامیکی از اهمیت بالایی برخوردار است تا ماده منبع با بوته واکنش ندهد. بوته معمولاً از جنس مس یا گرافیت است که هدایت حرارتی مناسبی دارند و به وسیله آب خنک می شود. ماده منبع، به دلیل رسیدن تعداد بسیاری از الکترون ها به آن، باردار شده و مانع رسیدن سایر الکترون ها به ماده منبع می شود. بنابراین، بایستی بوته به زمین متصل باشد تا الکترون های اضافی از بوته به زمین منتقل شوند. همچنین، باریکه الکترونی سطح ماده منبع را جاروب می کند تا به دلیل انرژی بالای الکترون ها، فقط یک نقطه از ماده منبع سوراخ نشود. از آنجایی که برای لایه نشانی، از تبخیر ماده به وسیله باریکه الکترونی استفاده می شود، این روش یک فرآیند گرمایی به شمار می آید و معمولاً مناسب لایه نشانی اکسیدهای فلزی است که نقطه ذوب بالایی دارند. با این روش می توان فلزاتی مانند آلومینیوم، پالادیوم، تیتانیم، طلا، ژرمانیوم، نیکل، کرم و پلاتین را نیز لایه نشانی کرد که برای لایه نشانی هر یک از این مواد بایستی از بوته مناسب استفاده شود. بعضی از ترکیبات کاربرد مانند تیتانیم کاربرد و زیر کونیوم کاربرد را بدون این که در فاز بخار تجزیه شوند، می توان با روش تبخیر باریکه الکترونی لایه نشانی کرد. بعضی از مواد مانند آلومینا (Al_2O_3) تحت تاثیر باریکه الکترونی به آلومینیوم، Al_2O_3 و AlO تجزیه می شود و استوکیومتری ماده موجود در منبع و لایه متفاوت می شود. یکی از روش ها برای تولید اکسیدهای فلزی با استفاده از تبخیر باریکه الکترونی تبخیر واکنشی است. در این روش، فلز در داخل بوته تبخیر می شود و اکسیژن به داخل محفظه وارد می شود و بخار فلز در مجاورت زیر لایه با اکسیژن واکنش می دهد و اکسید فلزی روی سطح تشکیل می شود. این کار برای لایه های کاربرد فلزی با استفاده از استیلن قابل انجام است. همچنین برای تشکیل لایه های کاربرد فلزی می توان از دو بوته مجزا که یکی حاوی فلز و دیگری حاوی کربن است، استفاده کرد. در آن با رسیدن بخار این دو منبع به زیر لایه به طور شیمیایی و تحت شرایط ترمودینامیک مناسب با یکدیگر ترکیب می شوند و کاربرد فلزی تشکیل می شود.

همان طور که گفته شد در روش تبخیر حرارتی با استفاده از باریکه الکترونی، ابتدا باریکه الکترونی به وسیله فیلامان تولید و بر اساس پدیده ترمیونیک (پدیده گسیل الکترون از فلز ملتهب را پدیده ترمیونیک می گویند) گسیل می شود. سایر روش هایی که برای تولید الکترون در روش تبخیر حرارتی با استفاده از باریکه الکترونی، به کار گرفته می شوند، گسیل الکترون میدانی (Field Electron Emission) و قوس آندی (Anodic Arc) است. بعد از آن باریکه الکترونی شتاب داده و با استفاده از لنزهای استوانه ای متمرکز می شود. همچنین پرتاب و هدایت باریکه الکترونی به سمت منبع با استفاده از تفنگ الکترونی که مجموعه ای از لنزهای مغناطیسی است، نیز ممکن است. خم کردن باریکه الکترونی نیز با استفاده از میدان مغناطیسی انجام می شود.

فرایند هسته زایی و رشد لایه

تشکیل لایه روی زیرلایه شامل فرایند هسته زایی و فرایند رشد است. در فرایند هسته سازی، اتم ها یا مولکول هایی که به سطح زیرلایه رسیده اند، انرژی گرمایی خود را با انتقال به سطح از دست می دهند و سپس با توجه به مقدار انرژی گرمایی که اتم ها دارند روی سطح زیرلایه حرکت می کنند تا انرژی گرمایی به طور کامل از بین برود. با از دست دادن تمامی انرژی، این اتم ها یا مولکول های به زیرلایه می چسبند و هسته ها روی زیرلایه شکل می گیرند. با ادامه فرایند هسته زایی، هسته ها به یکدیگر متصل می شوند و لایه هایی تشکیل می شود که سطح زیرلایه را می پوشاند. با کنترل پارامترهایی مانند انرژی جنبشی اتم های فرودی، دمای زیرلایه، نرخ لایه نشانی، چگونگی پخش گاز حین انتقال ماده تبخیر شده از منبع به زیرلایه، می توان چسبندگی، بازتاب نوری، مقاومت الکتریکی، ویژگی های مغناطیسی، چگالی و قدرت مکانیکی لایه ها را معین کرد.

مزایا و معایب

با استفاد از این روش می توان لایه ها را با نرخ های متفاوت پوشش دهی از ۱ نانومتر در هر دقیقه تا چندین میکرومتر در هر دقیقه انجام داد. کنترل ساختار و مورفولوژی (ریخت) پوشش ها در مقایسه با سایر روش های لایه نشانی بیشتر است. این روش لایه نشانی در صنایع مختلف صنعتی مانند پوشش های نوری و الکترونیکی و پوشش های حرارتی و مکانیکی در هوا و فضا کاربرد گسترده دارد.

از آنجایی که این روش لایه نشانی در فشارهای تقریباً کمتر از 10^{-4} تور انجام می شود لایه نشانی بخش های داخلی زیرلایه هایی که هندسه پیچیده ای دارند دشوار است. یکی دیگر از معایب این روش لایه نشانی این است که با توجه به این که فیلامان ها عمر مشخصی دارند به مرور زمان با تخریب فیلامان، نرخ تبخیر، یکنواخت نخواهد بود و بایستی فیلامان تعویض شود.

۲-۹-۳ لایه نشانی تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی

امروزه فناوری لایه نازک پیشرفت های چشمگیری داشته است و در بخش های مختلف صنعت استفاده می شود. می توان با استفاده از شیشه های با پوشش هایی که انتقال حرارت را در ساختمان ها کاهش می دهند، در مصرف انرژی و هزینه ها صرفه جویی کرد. همچنین می توان به روکش های لایه نازک با ویژگی های نوری مانند آنچه در لنزهای دوربین و عینک ها استفاده می شود، اشاره کرد. روش های مختلفی برای ساخت لایه های نازک به کار گرفته می شود که تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی (Evaporative Deposition) یکی از آن هاست و این روش جزء روش های لایه نشانی فیزیکی بخار (Physical Vapor Deposition - PVD) محسوب می شود. لایه نشانی فیزیکی بخار نیز جزء روش های لایه نشانی در خلا به شمار می آید.

سه مرحله اصلی در هر فرایند لایه نشانی فیزیکی تحت شرایط خلا وجود دارد: (الف) تبخیر ماده منبع؛ (ب) انتقال بخار از منبع به ماده ای (زیرلایه) که می خواهیم لایه نشانی روی آن انجام شود و (ج) تشکیل لایه نازک روی زیرلایه با انباشت بخار منبع مورد نظر. با کنترل مقدار ماده انباشت شده می توان ضخامت لایه را تنظیم کرد.

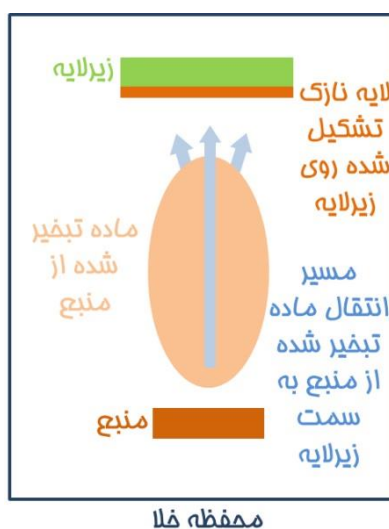
مقدمه

برای ایجاد پوشش هایی با کیفیت بالا از روش های لایه نشانی در خلا می توان استفاده کرد. از جمله این روش ها؛ روش های لایه نشانی فیزیکی بخار (Physical Vapor Deposition = PVD) است که تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی (Evaporative Deposition) یکی از انواع روش های PVD محسوب می شود.

لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی فرآیندی است که در محیط خلا و به کمک اعمال جریان الکتریکی برای تبخیر ماده منبع صورت می گیرد و هدایت و انتقال ماده تبخیر شده به سمت زیرلایه بر اساس اختلاف فشار میان محلی که ماده منبع و زیرلایه

قرار دارد، اتفاق می افتد. این روش لایه نشانی یکی از رایج ترین انواع لایه نشانی ها در ساخت لایه های نازک به شمار می رود. پارامترهایی که در این نوع لایه نشانی بایستی کنترل شوند، فشار محفظه و دمای بوته ای است که ماده منبع در آن قرار می گیرد. در این روش، ماده منبع که به عنوان پوشش استفاده می شود (مانند یک قطعه فلز) در یک ظرف (بوته) که با نام قایقک یا فیلامان نیز شناخته می شود و از جنس فلزات مقاوم است، قرار می گیرد. با عبور جریان برق از قایقک یا بوته و داغ شدن ماده مورد نظر به عنوان ماده منبع و تبخیر آن در محیط خلاء، به دلیل اختلاف فشاری که بین محل بوته و محل زیرلایه وجود دارد، یک لایه بسیار نازک بر روی زیرلایه قرار می گیرد. این روش پیشتر در اوایل قرن بیستم به منظور ساخت آینه های فلزی از آلومینیوم یا نقره یا قطعات ماشین آلات مورد استفاده قرار می گرفت.

همان طور که در شکل بعد نمایش داده شده است سه مرحله اصلی در هر فرایند لایه نشانی فیزیکی تحت شرایط خلا شامل (الف) تبخیر ماده منبع، (ب) انتقال بخار از منبع به زیرلایه و (ج) تشکیل لایه نازک روی زیرلایه است.



طرح واره سه مرحله اصلی در هر فرایند لایه نشانی فیزیکی بخار (PVD) تبخیر از منبع؛ انتقال ماده تبخیر شده از بوته به سمت به زیرلایه به دلیل اختلاف فشار ایجاد شده؛ و انباشت ماده تبخیر شده روی زیرلایه و تشکیل لایه نازک.

فرایندهای لایه نشانی باید تحت شرایط خلا انجام شوند زیرا برای تبخیر حرارتی دمای بسیار بالایی نیاز است و هر فلز واکنش پذیری، در دمای بالا در مجاورت اکسیژن، اکسید می شود. از طرف دیگر حضور و برخورد مولکول های سایر گازها در مسیر انتقال ماده تبخیر شده از منبع به زیرلایه موجب می شود که نرخ لایه نشانی کاهش یابد و مانع از تشکیل لایه های با چگالی بیشتر شود. درحالیکه در شرایط خلا تعداد مولکول ها کاهش می یابند و میزان برخورد مولکول های ماده منبع با مولکول های موجود در محفظه، کاهش می یابد.

طرز کار لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی

در این روش لایه نشانی، ماده منبع حرارت داده می شود تا ماده به صورت بخار از سطح ماده منبع آزاد شود و به دلیل اختلاف فشار محیط اطراف زیرلایه با محیط اطراف منبع، ماده تبخیر شده به سمت زیرلایه حرکت می کند. هنگامی که اتم ها، مولکول ها و خوشه هایی از مولکول ها که در فاز بخار هستند به زیرلایه می رسند، چگالیده می شوند و از حالت بخار به حالت جامد تغییر فاز می دهند. گرمای چگالش به وسیله زیرلایه جذب می شود. از دیدگاه میکروسکوپی گرمایی که از این فرایند به دست می آید می تواند بسیار زیاد باشد، به طوری که اگر زیرلایه پلاستیکی باشد یا دمای ذوب آن پایین باشد، هنگام پوشش دهی و در حین لایه نشانی می تواند ذوب شود. با انجام آزمایش های مختلف و تنظیم فاصله مناسب بین منبع و زیرلایه می توان

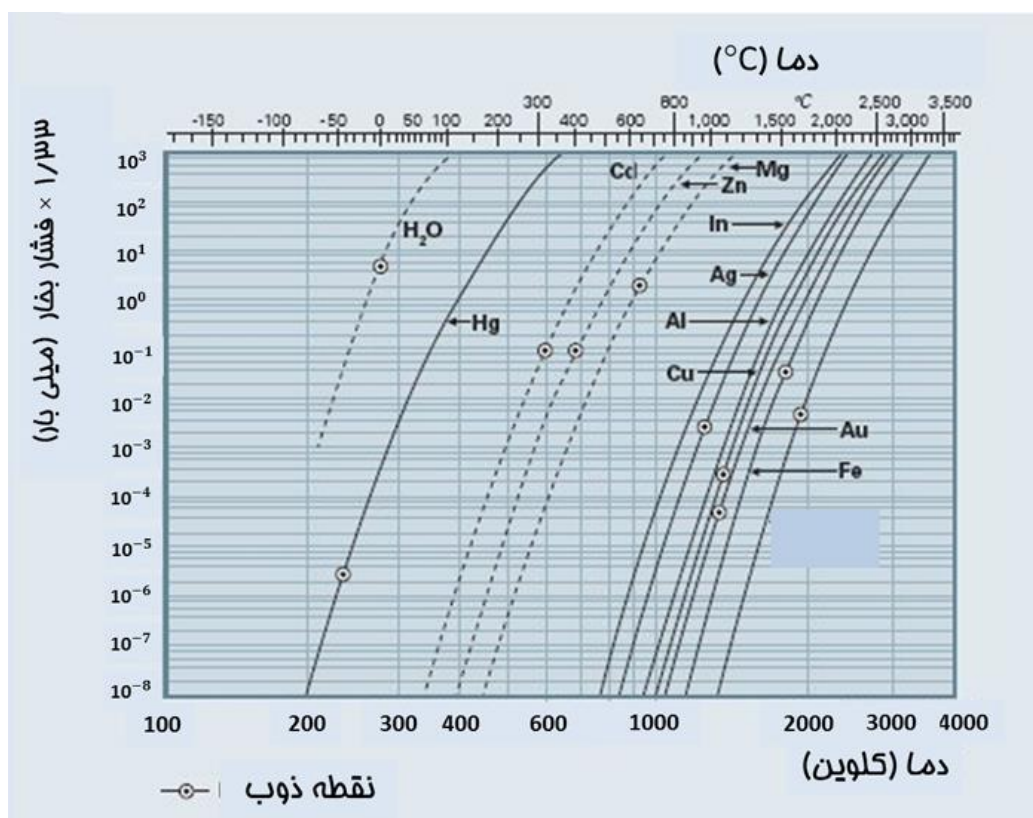
گرمای ایجاد شده را کنترل کرد تا مانع از ذوب شدن زیرلایه شد. در تبخیر حرارتی به روش مقاومت الکتریکی در واقع به ماده منبع، گرما داده می شود. این روش ساده ترین روش در میان روش های تبخیر حرارتی است که در محفظه خلا انجام می شود. با اعمال و گذر جریان الکتریکی از قایقک که در واقع یک نوع مقاومت الکتریکی است، دمای آن افزایش می یابد و در نتیجه ماده منبع که در داخل آن قرار دارد و می تواند یک عنصر فلزی یا آلیاژ مخلوط یا ترکیبی باشد، را تبخیر کند.

در این روش ولتاژ پایین و جریان بالا (به عنوان مثال ۱۰ تا ۴۰ ولت به صورت DC و جریان الکتریکی برابر با ۱ تا ۱۰ آمپر) به محفظه خلا اعمال می شود. توان الکتریکی از فیلامان یا قایقک عبور داده می شود که در تماس با ماده منبع است. فیلامان یا قایقک معمولاً از ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد گرم می شود. برای تبخیر حرارتی موثر بایستی فشار بخار ماده منبع در دمایی که به فیلامان یا قایقک اعمال می شود، مقدار قابل قبولی باشد. دمای لازم برای تبخیر چند فلز در جدول، آورده شده است.

دمای مورد نیاز برای تبخیر چندین فلز

ماده منبع	دمای تبخیر (°C)
مس	۱۵۱۶
نیکل	۱۸۴۸
آلومینیوم	۱۳۹۰
روی	۳۲۵
کروم	۱۶۱۲

تبخیر مواد حتی در دمای اتاق نیز اتفاق می افتد که اعمال گرمای بیشتر منجر به تسریع فرایند تبخیر می شود. در یک دمای خاص، فشار بخاری که از یک ماده ساطع می شود فشار بخار تعادلی نام دارد. شکل زیر نمودار فشار بخار تعادلی بر حسب دما را برای بعضی از مواد نشان می دهد.



فشار بخار تعادلی تعدادی از فلزات در دماهای مختلف.

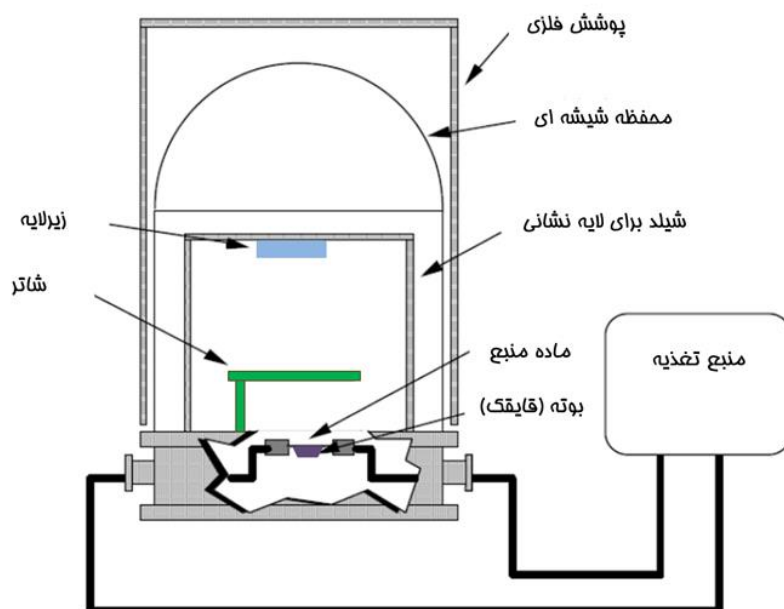
همان طور که گفته شد ارتباط میان فشار بخار تعادلی مواد و دما از آنچه در Error! Unknown switch argument نشان داده شده است، پیروی می کند. با توجه به شکل ۲، بعد از جیوه، کادمیوم در همه دماها، فشار بخار تعادلی بالاتری را نسبت به بقیه مواد دارد و کم ترین فشار بخار تعادلی متعلق به آهن است. مقدار عددی فشار بخار برای هر فلز در یک دمای مشخص را می توان از روی چنین منحنی هایی (منحنی فشار بخار مواد) به دست آورد. برای مثال کادمیوم در دمای ۵۰۰ کلوین فشار بخار تعادلی تقریباً برابر با 10^{-3} میلی بار دارد اما آهن حتی اگر تا دمای ۱۰۰۰ کلوین حرارت ببیند، چنین فشار بخاری را نخواهد داشت. با استفاده از منحنی فشار بخار مواد و بر اساس فشاری که در محفظه لایه نشانی ایجاد شده است، می توان مقدار دمای مورد نیاز ماده منبع را برای تبخیر شدن به دست آورد.

تخمین دمای فیلامان دارای اهمیت است که به طور ساده برای سیمی که طول آن L و سطح مقطع آن A است رابطه میان دمای فیلامان (T) و توان الکتریکی اعمال شده (P) از رابطه زیر پیروی می کند:

$$P = i^2 \rho(0) \left[\frac{T}{T(0)} \right]^n \frac{L}{A_c}$$

i جریان الکتریکی اعمال شده، $\rho(0)$ (مقاومت الکتریکی در دمای مرجع، $T(0) = 293$ و n کمیت ثابتی است که معمولاً مقدار آن نزدیک به عدد ۱ است L طول فیلامان و A_c مساحت سطح مقطع فیلامان سیمی شکل است.

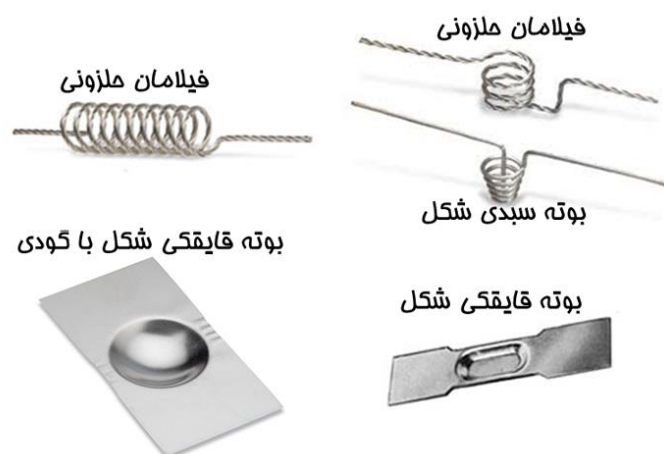
شکل زیر طرح واره محفظه ای را که برای ایجاد لایه های نازک به روش تبخیر حرارتی با استفاده از مقاومت الکتریکی استفاده می شود، نشان می دهد. تبخیر حرارتی معمولاً در شرایط خلا بالا (فشار بین 10^{-10} تا 10^{-9} میلی بار) و حتی خلا بسیار بالا (فشار بین 10^{-10} تا 10^{-12} میلی بار) انجام می شود. محفظه هایی که برای این منظور به کار گرفته می شوند بل جار (Bell Jar) نام دارند که امکان طراحی های گوناگونی را فراهم می آورند و با آنها می توان فرایند تبخیر را با صرف هزینه کم مشاهده کرد.



طرح واره لایه محفظه خلا برای ساخت لایه نازک به روش تبخیر حرارتی

فیلامان ها یا قایقک هایی که برای قرار دادن ماده منبع استفاده می شوند معمولاً از جنس تنگستن، مولیبدن، تانتالیوم، برونیترید و سرامیک و یا آلیاژهایی از این نوع مواد است. فیلامان ها بایستی نقطه ذوب بالا داشته باشد و قابلیت حل شدن آن در ماده منبع پایین باشد تا با ماده منبع آلیاژ تشکیل ندهند. همچنین در برابر شوک های حرارتی مقاوم باشد و ماده منبع بتواند آن را

مرطوب کند. (wet) بعلاوه این فیلامان ها بایستی در برابر گازهای موجود در محیط غیرفعال باشند. فیلامان ها در شکل های مختلفی مانند ورق و سیم های پیچیده شده که در شکل زیر مشاهده می شوند، ساخته می شوند.



فیلامان ها و بوته های گوناگونی که در لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی به کار گرفته می شوند.

ویژگی های لایه نازک تشکیل شده به روش تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی

ماده تبخیر شده در هنگام رسیدن به زیرلایه روی زیر لایه انباشته می شود. مراحل تشکیل لایه روی زیرلایه شامل هسته زایی و رشد است که ویژگی های فیزیکی لایه نشاندۀ شده بر اساس پارامترهای مختلفی که در هسته زایی و رشد موثرند، توضیح داده می شود. در مرحله هسته زایی اتم ها و مولکول هایی که به سطح زیرلایه می رسند انرژی گرمایی خود را که ناشی از حرکت جنبشی آن است روی سطح مصرف می کنند و در واقع آن را به سطح منتقل می کنند. هنگامی که این انرژی به طور کامل از بین رفت مولکول ها به زیرلایه می چسبند و هسته تشکیل می شود. با ادامه یافتن تشکیل این هسته ها، لایه هایی به صورت ورقه های پیوسته شکل می گیرد و سرانجام زیرلایه را می پوشانند و به این ترتیب در حین رشد لایه ریزساختار، لایه نشاندۀ شده گسترش می یابد. این ریزساختار از نظر اندازه ذره ها، جهتگیری آنها، تخلخل، ناخالصی های موجود و گازهای به دام افتاده مورد توجه اند. برهمکنش های شیمیایی میان اتم ها و سطح، قدرت پیوند میان لایه و زیرلایه را معین می کند. برای مثال طلا یک پیوند شیمیایی با دی اکسید سیلیکون (به عنوان زیرلایه) تشکیل نمی دهد، زیرا چسبندگی لایه های طلا روی شیشه بسیار ضعیف است. برای بهبود بخشیدن چسبندگی طلا به شیشه (دی اکسید سیلیکون) می توان یک لایه نازک پیوند دهنده ۵۰۰ آنگسترومی مثلا از جنس کروم یا نایوبیوم روی شیشه نشاند و سپس لایه نشانی طلا را انجام داد. کروم و نایوبیوم با دی اکسید سیلیکون پیوندهای شیمیایی و با طلا پیوند فلزی برقرار می کنند. اصولا فرایندهای لایه نشانی تحت خلا در میان فرایندهای دیگری مانند لایه نشانی الکتروشیمیایی و پاشش شعله-ای که برای ایجاد لایه های نازک استفاده می شود، حائز اهمیت اند. زیرا از لایه نشانی تحت خلا، خلوص شیمیایی بالا، چسبندگی خوب میان لایه نازک و زیرلایه، کنترل تنش مکانیکی لایه، ساخت لایه های بسیار نازک و چند لایه هایی از مواد مختلف و همچنین کمترین میزان به دام افتادگی گاز حاصل می شود.

انرژی جنبشی اتم های فرودی، دمای زیرلایه، نرخ لایه نشانی، انرژی که در هنگام رشد لایه به آن اعمال می شود و حضور و اثر شارش گازها در هنگام انتقال ماده تبخیر شده از منبع به زیرلایه، پارامترهایی هستند که بر ویژگی های فیزیکی و شیمیایی لایه نازک مورد نظر موثرند و با تغییر و کنترل آنها می توان لایه نازکی را که قدرت مکانیکی، چسبندگی، بازتاب نوری، مقاومت الکتریکی، ویژگی های مغناطیسی و چگالی متفاوتی داشته باشد را ساخت.

از روش تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی برای ساخت لایه های نازک رسانای الکتریسیته، رساناهای شفاف (لایه بسیار نازکی که نور می تواند از آن بگذرد)، لایه های نازک عایق الکتریکی، لایه های نوری، لایه های نازک کنترل کننده

حرارت، در صنعت بسته بندی، دکوراسیون و پوشش های تزئینی، لایه های نازک سخت و مقاوم، ادوات ضبط مغناطیسی و پوشش های ضد خوردگی استفاده می شود.

با استفاده از تبخیر حرارتی می توان پوشش های ظریف با ضخامت یکنواخت و سختی مناسب را روی گستره ای از زیرلایه ها با جنس های متفاوت از فولاد تا انواع پلاستیک ایجاد کرد.

مزایا و معایب

پوشش هایی که با روش تبخیر حرارتی ساخته می شوند را در گستره ای از دماهای مختلف از دمای اتاق تا دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد می توان روی قطعات گوناگون قرار داد. با این روش پوششی بسیار یکنواخت می توان ایجاد کرد که چسبندگی پوشش یا لایه نازک به زیرلایه را در مقایسه با برخی از روش های پوشش دهی، تا بیش از شش برابر افزایش می دهد. در مقایسه با افزایش طول عمر و کیفیت بالای پوشش، هزینه آن منطقی و حتی پایین ارزیابی می شود. رنگ زیبای حاصل از اکثر پوشش ها امکان استفاده از آنها را در قطعات لوکس و دکوری نیز فراهم نموده است.