

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

موضوع:

آشنایی با مفاهیم پایه علوم و فناوری نانو

گردآورنده:

زینب علیمرادی

پاییز ۱۳۹۷

آشنایی با علم نانو

احتمالاً تا به امروز نام نانو یا فناوری نانو را شنیده‌اید و همچنین با برخی از کاربردهای آن در صنایع مختلف آشنا شده‌اید. در نتیجه حتماً این سؤالات برای شما پیش آمده است که نانو چیست؟ آیا علم نانو، علم جدیدی است؟ فناوری نانو به چه فناوری‌ای گفته می‌شود؟ به چه دردمان می‌خورد؟

در قدم اول اجازه دهید شما را با تعریف علم نانو آشنا کنیم. تا به امروز تعریف‌های مختلفی از علم نانو (nanoscience) ارائه شده است. یکی از بهترین تعریف‌های علم نانو که به صورت بسیار مختصر شما را با جهان نانو آشنا می‌کند بدین گونه است: علم نانو مطالعه پدیده‌ها و دست‌کاری مواد در مقیاس‌هایی در ابعاد اتمی، مولکولی و ماکرو مولکولی است که منجر به تغییر شدید خواص مواد (نسبت به مواد در ابعاد بزرگ) می‌شود.

همان‌گونه که متوجه شده‌اید، علم نانو به پدیده‌هایی اشاره می‌کند که در مقیاس‌های مشخص و احتمالاً بسیار کوچک رخ می‌دهد. مواد توده‌ای (تکه‌ای بزرگ از مواد؛ همانند آنچه که اطراف ماست) خواص فیزیکی مشخص و پیوسته‌ای دارند؛ به عبارت دیگر خواص فیزیکی آن‌ها جدای از ابعادشان برای ما شناخته شده بوده و تغییر نمی‌کند. حال اگر یک ماده را کوچک کنیم، خواص آن ماده در ابعاد کوچک‌تر و میکرومتری (به عنوان مثال به اندازه یک ذره شن) نیز تقریباً مشابه همان تکه توده‌ای اولیه است ولی هنگامی که آن ماده به ابعاد بسیار کوچک‌تر و به اندازه ابعاد نانومتری برسد، خواص ماده به‌گونه‌ای تغییر می‌کند که دیگر قوانین فیزیک معمول و کلاسیک توانایی توضیح دادن آن را ندارد. آن ماده (به عنوان مثال طلا) در ابعاد نانومتری ممکن است خواص (به عنوان مثال خواص الکتریکی، نوری یا مکانیکی) بسیار متفاوتی نسبت به اندازه توده‌ای خود داشته باشد.

حال با درک اولیه از تعریف علم نانو می‌توانیم فناوری نانو (nanotechnology) را نیز این گونه تعریف

نماییم:

فناوری نانو طراحی، مطالعه، تولید و کاربرد ساختارها، ابزارها و سیستم‌ها از طریق کنترل شکل و اندازه

آن‌ها در مقیاس نانومتری است.

سؤالی که مطمئناً برایتان پیش آمده است این است که کلماتی همچون میکرومتری، نانومتری یا ابعاد نانو دقیقاً به چه معنا است و به چه ابعادی اشاره می‌کند. پس بهتر است نگاهی دقیق‌تر به کمیت‌های اندازه‌گیری بیاندازیم.

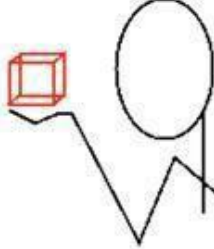
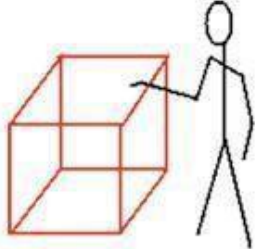
به یک نانومتر چقدر کوچک است؟

هیچ‌کس نمی‌داند که اولین انسان‌ها چه زمانی فهمیدند که نیازمند اندازه‌گیری بعضی چیزها هستند، اما گویا از اولین کمیت‌هایی که توانستند اندازه بگیرند، فاصله یا طول بوده است. انسان‌ها در ابتدا با استفاده از اعضای بدن خود این کمیت را اندازه‌گیری می‌کردند. طول ساعد، طول پا و طول دست‌های باز شده از هم اولین مبنای اندازه‌گیری بودند. اندک اندک با پیشرفت زندگی انسان و افزایش شناخت او از طبیعت و محیط اطرافش، واحدهای اندازه‌گیری نیز دقیق‌تر شدند. امروز دستگاه‌های اندازه‌گیری معینی تعریف شده‌اند و همه از واحدهای مشخصی استفاده می‌کنند.

متر، یکی از شناخته‌شده‌ترین واحدهای اندازه‌گیری طول است. این اندازه به حدی شناخته شده است که به راحتی می‌توان با طول یک گام بلند آن را نشان داد. بیشتر آنچه که انسان‌ها به طور روزمره با آن مواجه هستند، اندازه‌ای بین صد متر تا یک صدم متر (سانتیمتر) دارند. در حقیقت زندگی معمول انسان‌ها در اندازه‌ای به بزرگی متر (مقیاس ماکرو) می‌گذرد؛ اما این محدوده، بخش بسیار بسیار کوچکی از اندازه‌های موجود در طبیعت پیرامون زندگی انسان است. او بر روی کره زمین زندگی می‌کند که قطری معادل $12760/000$ متر ($76/12$ میلیون متر) دارد و موجودات کوچکی (مانند باکتری) به اندازه یک میلیونیم متر می‌توانند به آسانی سلامت و حتی حیات و بقای او را تحت تأثیر قرار دهند. به نظر می‌رسد تصور کردن این اندازه‌ها کار مشکلی است.

ریاضیدانان سعی نموده‌اند که این مشکل را حل کنند. آن‌ها با استفاده از نمادگذاری و ارائه یک روش مقایسه‌ای، تصور اندازه‌های بسیار کوچک و بسیار بزرگ را آسان‌تر نموده‌اند. روش پیشنهادی آن‌ها را می‌توان با یک آزمایش ساده ارزیابی کرد. اگر پشت یک میز و روبروی نمایشگر یک رایانه نشسته‌اید، احتمالاً می‌زی که رایانه

شما بر روی آن قرار دارد طولی حدود یک متر دارد. اگر طول این میز را ۱۰ بار کوچک کنید، برابر قطر یک سی دی (لوح فشرده) می شود. اگر قطر لوح فشرده را ۱۰ بار کوچک کنید، برابر قطر یک تپله می شود و اگر تپله را ۱۰ بار کوچک کنید، به اندازه یک دانه نمک در می آید (شکل ۱) حالا اگر دانه نمک را سه مرتبه و هر مرتبه ۱۰ بار بزرگ کنید، می توانید از آن به عنوان میز استفاده نمایید. ریاضیدانان برای نمایش این نسبت میان دانه نمک و میز از نماد 10^{-3} (سه مرتبه و هر مرتبه ۱۰ بار کوچک سازی) استفاده کرده اند. البته آن ها از این روش برای توصیف اندازه های بزرگ نیز بهره برده اند. به طور مثال می توان منظومه شمسی با اندازه 10^{13} متر (۱۳ مرتبه و هر مرتبه ۱۰ بار بزرگ نمایی) و کهکشان راه شیری با اندازه 10^{21} متر (۲۱ مرتبه و هر مرتبه ۱۰ بار بزرگ نمایی) را نیز با این روش توصیف کرد.

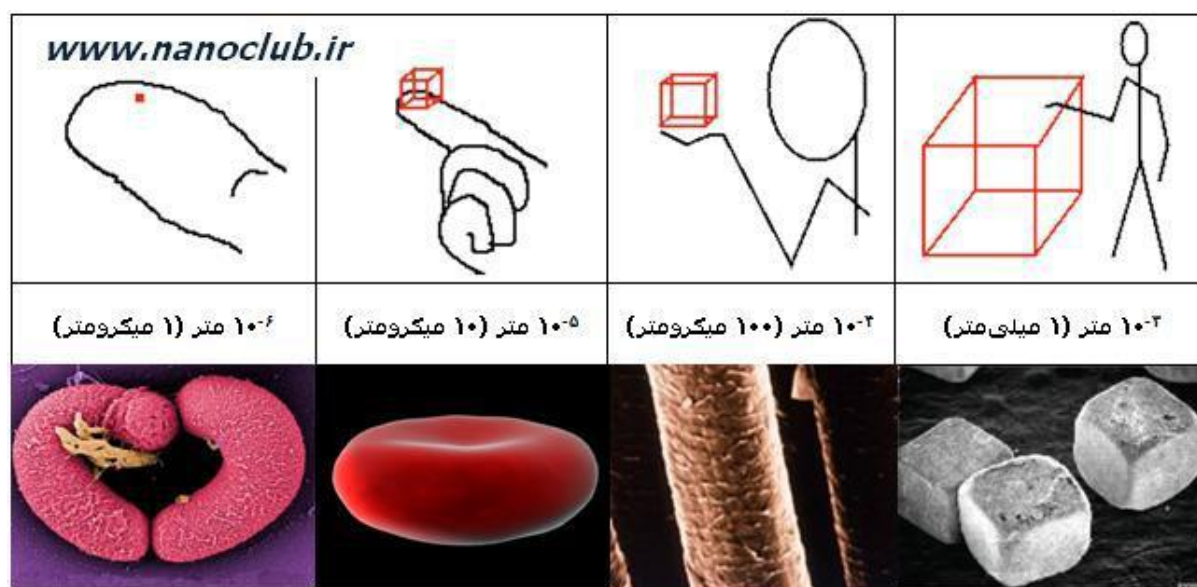
			
۱۰^{-۲} متر (۱ میلی متر)	۱۰^{-۲} متر (۱ سانتی متر)	۱۰^{-۱} متر (۱ دسی متر)	۱ متر
			

شکل ۱: نمایش کوچک سازی، از راست به چپ در هر مرحله، جسم ۱۰ بار کوچک شده است. لازم به ذکر است دانشمندان برای بعضی اندازه ها نام مشخصی تعیین کرده اند. به طور مثال اندازه هایی را که ۱۰۰۰ برابر بزرگ تر از متر هستند، کیلومتر نامیده اند و اندازه هایی را که هزار برابر کوچک تر از متر هستند، میلی متر می خوانند. جدول زیر برخی از این نام ها را مشخص کرده است.

جدول ۱: معرفی واحدها و اندازه ها

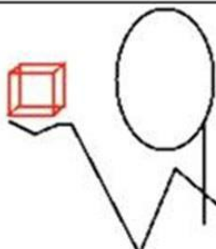
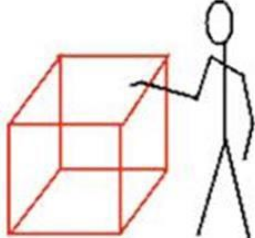
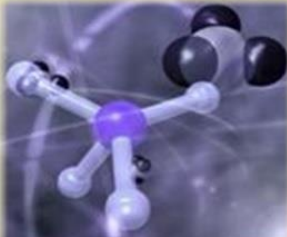
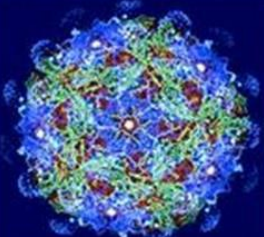
واحد	اندازه عددی	اندازه نمادی	مقدار
گیگامتر	۱۰۰۰۰۰۰۰۰	10^9	یک میلیارد متر
مگامتر	۱۰۰۰۰۰۰	10^6	یک میلیون متر
کیلومتر	۱۰۰۰	10^3	هزار متر
هکتومتر	۱۰۰	10^2	صد متر
دکامتر	۱۰	10^1	ده متر
دسی متر	$1/10$	10^{-1}	یک دهم متر
سانتی متر	$0.1/10$	10^{-2}	یک صدم متر
میلی متر	$0.01/10$	10^{-3}	یک هزارم متر
میکرومتر	$0.000001/10$	10^{-6}	یک میلیونم متر
نانومتر	$0.000000001/10$	10^{-9}	یک میلیاردم متر

در میان اندازه‌های کوچک، نانومتر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که بعدها بیشتر در مورد علت آن صحبت خواهد شد؛ اما پیش از آن لازم است که درک صحیحی از این اندازه داشته باشید. برای این منظور می‌توان آزمایش بالا را ادامه داد. تا آنجا پیش رفتید که دانه‌های نمک را به اندازه یک میز بزرگ کردید. با این بزرگنمایی (۱۰۰۰ برابر)، تار موی شما قطری معادل یک طناب بسیار کلفت خواهد داشت، می‌توانید از گلوله‌های قرمز برای تیل‌بازی استفاده کنید و باکتری‌ها نیز همچون دانه‌های نمک قابل رؤیت می‌شوند (شکل ۲)



شکل ۲: نمایش در بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر.

اما هنوز هم یک نانومتر نشان داده نشده است. این بار باکتری‌های کوچک نمکین را دوباره ۱۰۰۰ برابر بزرگ‌تر در نظر بگیرید. باکتری‌ها دیگر آنقدر بزرگ شده‌اند که می‌توانید به عنوان یک مبل راحت به آن‌ها تکیه دهید. در این دنیای جدید می‌توانید با ویروس‌ها تنیس بازی کنید، پروتئین‌ها را به دور انگشتان پیچید و اتم‌ها و مولکول‌های کوچک را لمس کنید (شکل ۳). به مقیاس نانو خوش آمدید.

			
www.nanoclub.ir 10^{-9} (۱ نانومتر)	10^{-8} (۱۰ نانومتر)	10^{-7} (۱۰۰ نانومتر)	10^{-6} (۱ میکرومتر)
			

شکل ۳: نمایش در بزرگنمایی ۱/۰۰۰/۰۰۰ برابر.

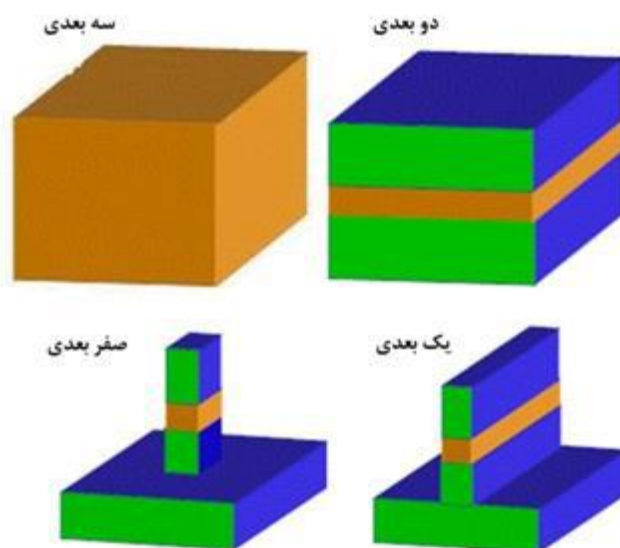
پیشوند نانو از واژه یونانی نانوس به معنای کوتاه قد یا کوتوله استخراج شده است. نانو هم اکنون واژه‌ای شناخته شده برای بیشتر علوم پیشرفته است و بسیاری از نانو واژه‌ها (واژه‌های مربوط به نانو) اخیراً در فرهنگ لغات وارد شده‌اند. واژه‌هایی مانند نانومتر، نانومقیاس، نانو فناوری، نانو ساختار، نانولوله، نانوسیم و نانو روبات از این قبیل هستند.

آشنایی با نانو ساختارها

همان طور که میدانید هر ماده‌ای از سه بعد تشکیل شده است. اگر حداقل یکی از ابعاد در مقیاس نانو باشد

(بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) به این ماده، یک ماده نانو ساختار گفته می‌شود. به بعدی که در مقیاس نانو نباشد، اصطلاحاً

بعد آزاد گفته می‌شود، زیرا هر مقداری می‌تواند داشته باشد. در شکل ۴ انواع نانو ساختارها نشان داده شده است.



شکل ۴. انواع نانو ساختارها بر حسب تعداد ابعاد آزاد.

نانو ساختارها بر اساس تعداد ابعاد آزاد به سه دسته تقسیم می‌شوند:

نانومواد صفر بعدی (۰D)

موادی که در هر سه بعد دارای اندازه‌ی نانومتری می‌باشند و هیچ بعد آزادی ندارند. به این دسته نانوذرات

گفته می‌شود. عوامل تأثیرگذار بر خواص نانوذرات، جنس و اندازه نانوذرات می‌باشند. نانوذرات کاربردهای

مختلفی در صنایع مختلف مانند اتومبیل (ضدخش کردن بدنه، ضدبخار کردن شیشه‌ها، لاستیک‌های مقاوم و ..)،

پزشکی (دارورسانی، ساخت داروهای جدید، تشخیص علائم بیماری‌ها و ..)، تصفیه آب و فاضلاب، الکترونیک،

نظامی و ... دارند. نانوذرات می‌توانند بسته به کاربردها در اشکال مختلف مانند کروی، بیضوی، مکعبی، منشوری،

ستونی و ... ساخته شوند. نانوذرات ممکن است از یک جزء تشکیل شده باشند یا اینکه ترکیبی از چند جزء (ماده)

باشند. همچنین آن‌ها می‌توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند ماده مختلف باشند.

نانومواد تک بعدی (1D)

نانومواد تک بعدی دارای دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد می‌باشند. نانوسیم‌ها، نانو میله‌ها، نانولوله‌ها، نانوالیاف همگی جزء مواد نانوساختار تک بعدی می‌باشند. عوامل تأثیرگذار روی خواص نانوساختارهای تک بعدی، جنس و نسبت طول به قطر (L/d) آن می‌باشند. مهم‌ترین ویژگی نانوساختارهای تک بعدی فلزی هدایت الکتریکی آن‌ها در راستای محور سیم می‌باشد. نانوسیم‌ها برحسب روش ساخت می‌توانند بلوری و یا بی‌شکل باشند. نانوسیم‌ها کاربردهای زیادی در بخش‌های مختلف مانند ساخت رایانه‌های بسیار کوچک با سرعت بسیار بالا، ساخت لیزرهای بسیار کوچک، ساخت دیودهای نورافشان (LED)، تشخیص بیماری‌ها، حسگر، حافظه‌های مغناطیسی و ... دارند. نانوسیم‌ها نیز می‌توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند نوع ماده مختلف باشند.

نانومواد دوبعدی (2D)

این مواد دارای دو بعد آزاد و یک بعد در مقیاس نانو می‌باشند. مواد با یک بعد در مقیاس نانو عمدتاً شامل لایه‌های نازک (Thin Films) یا پوشش‌های سطحی می‌باشند. عوامل تأثیرگذار در خواص نانو پوشش‌ها، جنس و ضخامت آن‌ها می‌باشد. به عنوان مثال سلفون‌های نگهدارنده مواد غذایی نوعی پوشش هستند. حال اگر ضخامت آن‌ها در ابعاد نانو باشد، به آن‌ها نانوپوشش گفته می‌شود. نانو پوشش‌ها لایه‌هایی به ضخامت ۱ تا ۱۰۰ نانومتر بوده که به صورت پوشش روی مواد دیگر قرار می‌گیرند و باعث تغییر خواص و ویژگی‌های آن‌ها می‌شوند. ضخامت نانومتری آن‌ها باعث می‌شود که با چشم دیده نشوند و به ظاهر جسم آسیبی نرسانند. برای مثال لایه‌های نازکی که روی لباس‌ها قرار می‌گیرند و باعث ضد آب شدن آن‌ها می‌شوند. لایه‌های نازک در طول دهه‌های اخیر در زمینه‌های مختلفی از قبیل الکترونیک، شیمی، فیزیک، صنایع ساختمان، اتومبیل و ... مورد استفاده قرار گرفته‌اند. لایه‌های نازک به روش‌های مختلفی بر روی سطح قرار می‌گرفته و می‌توان ضخامت و خواص آن‌ها را کنترل کرد. لایه‌های نازک نیز می‌توانند به صورت خالص و یا ترکیبی از چند ماده مختلف باشند.

نانومواد سه بعدی (3D)

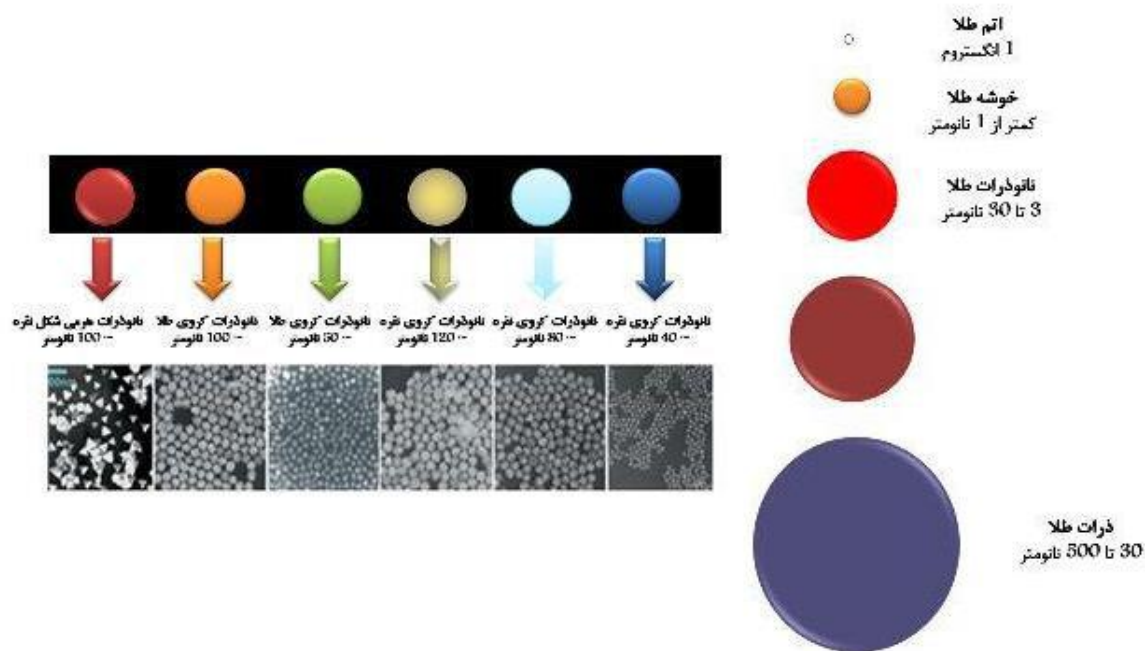
یعنی هر سه بعد آنها در مقیاس آزاد است. همان طور که مشاهده می کنید این تعریف با تعریف مواد نانوساختار در تناقض است زیرا هیچ یک از سه بعد آن در مقیاس نانو نیست. این دسته شامل نانوکامپوزیت ها و مواد حجیم نانوساختار می باشد.

تغییر خواص مواد در مقیاس نانو

خواص مواد را می توان به دو بخش خواص فیزیکی و خواص شیمیایی تقسیم بندی کرد. رنگ، شفافیت، خواص الکتریکی، خواص مغناطیسی، سختی، حلالیت، نقطه ذوب و ... ویژگی هایی هستند که با نام خواص فیزیکی شناخته می شوند. سرعت واکنش، واکنش پذیری و ... نیز از جمله خواص شیمیایی هستند. تجربه چند هزار ساله زندگی انسان به او نشان داده که در شرایط عادی، ویژگی های یک ماده خاص تا حد قابل قبولی ثابت است و به این دلیل است که می توان مواد را از روی خواصشان شناسایی کرد. حال می خواهیم به صورت خلاصه به برخی از تغییر خواص مواد در مقیاس نانومتری نگاهی بیاندازیم.

تغییر رنگ

حتماً بارها خرده های یک شیشه شکسته شده را دیده اید. ذرات حاصل از شکستن یک شیشه هر چه قدر هم که کوچک باشند، باز به بی رنگی و شفافیت شیشه اولیه هستند؛ اما این قاعده در مقیاس نانو صادق نیست؛ یعنی موادی وجود دارند که رنگ ذرات چند نانومتری آنها، با رنگ ذرات بزرگترشان متفاوت است. طلا و نقره شناخته شده ترین نمونه های این مواد هستند. شکل ۱ نمودار تغییرات رنگ ذرات طلا را بر حسب اندازه آنها نشان می دهد. این پدیده در دنیای ماکرومقیاس ما یک اتفاق غیر معمول است اما از آن غیرعادی تر این است که نانوذرات نقره با تغییر شکل هندسی هم تغییر رنگ می دهند (شکل ۵) رنگ ذرات نقره و طلا را در شکل های هندسی مختلف نشان می دهد.



شکل ۵. تغییر رنگ طلا و نقره بر اساس تغییر اندازه و شکل ذرات.

تغییر شفافیت

شفافیت، یک خاصیت فیزیکی است و نشان دهنده میزان توانایی یک ماده در عبود دادن نور مرئی از خود است. یک پرتو نور در برخورد با سطح ماده می‌تواند از آن عبور کند، جذب آن گردد یا بازتاب شود. اگر ماده‌ای پرتوهای نور را جذب کند و یا آن‌ها را بازتاباند، نور را مسدود کرده است. مواد مختلف بسته به عملکردشان در برابر تابش نور، می‌تواند کاربردهای فراوانی داشته باشد. به عنوان مثال اکسید روی و اکسید تیتانیوم نور ماورای بنفش را کاملاً جذب می‌کنند و نور مرئی را بازتاب می‌کنند. این مواد که به رنگ سفید دیده می‌شوند، گزینه‌های بسیار مناسبی برای کرم‌های ضد آفتاب هستند. البته افراد بسیاری رنگ سفیدی را که این کرم‌ها بر روی پوست ایجاد می‌کنند، دوست ندارند. خوشبختانه این مشکل را می‌توان با کوچک کردن اندازه ذرات این مواد حل کرد (شکل ۶ را ببینید).

نانوذرات اکسید روی و اکسید تیتانیوم، با وجود اینکه نور ماورای بنفش را کاملاً جذب می‌کنند، اما برخلاف ذرات بزرگ تر کاملاً شفاف هستند. این امر ناشی از آن است که اندازه نانوذرات اکسید روی و اکسید تیتانیوم کوچک‌تر از طول موج نور مرئی (۴۰۰-۷۰۰ نانومتر) است و از این رو لایه تشکیل شده از نانوذرات توانایی عبور نور مرئی را دارند.



شکل ۶: تغییر رنگ ذرات اکسید تیتانیوم بر حسب اندازه.

تغییر خواص مغناطیسی

کمی براده آهن را در یک لیوان آب حل کنید و آن را خوب هم بزنید. قبل از اینکه براده‌ها ته نشین شوند، یک آهن ربا را به لیوان نزدیک کنید. چه اتفاقی می‌افتد؟ آیا مخلوط آب و براده نسبت به میدان مغناطیسی آهنربا عکس‌العملی نشان می‌دهد؟ اگر این آزمایش را خیلی خوب انجام داده باشید، بهترین نتیجه حاصل جذب ذرات براده توسط آهن ربا است؛ اما اگر همین آزمایش را توسط ذرات نانومتری آهن (یا کبالت) تکرار کنید، نتیجه متفاوت خواهد بود.

سیال مغناطیسی مایعی است متشکل از نانوذرات فرومغناطیس (مانند آهن و کبالت) که در آب یا یک حلال آلی معلق شده‌اند. این مایع در حضور یک آهن ربا (یک میدان مغناطیسی) خاصیت مغناطیسی بسیار قوی از خود نشان می‌دهد، به نحوی که با حرکت آهن ربا در اطراف این مایع می‌توان آن را به شکل‌های سه بعدی زیبایی در آورد. البته این سیال تا زمانی از خود چنین خاصیتی نشان می‌دهد که ذرات نانومتری آن (تحت نیروهای بین مولکولی) به یکدیگر نچسبند.

خواص شیمیایی یک ماده، خواصی هستند که به طور مستقل نمی‌توان آن‌ها را اندازه‌گیری کرد. به این معنا که مقدار یک کمیت شیمیایی در طی واکنش و برهم کنش یک ماده با مواد دیگر مشخص می‌شود. واکنش پذیری یا تمایل یک ماده برای واکنش با سایر مواد، از جمله مهم‌ترین خواص شیمیایی است. حتماً صحنه شعله ور شدن سدیم، لیتیم یا پتاسیم را در تماس با آب دیده‌اید. همه اینها عناصری هستند که به شدت واکنش پذیرند. تا آنجا که نمی‌توان آن‌ها را مانند سایر عناصر در تماس با هوا نگه داشت؛ اما در مقابل با انداختن یک انگشت طلا در یک لیوان آب اتفاقی نمی‌افتد و یا پنجره‌های آلومینیومی بدون هرگونه مشکلی در مجاورت هوا استفاده می‌شوند (البته این به مدد لایه مقاوم اکسیدی است که بر روی سطح آلومینیوم تشکیل می‌شود)؛ اما همین مواد در مقیاس نانومتر رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهند. واکنش پذیری مواد در مقیاس نانومتر افزایش چشمگیری پیدا می‌کند. در این مقیاس ذرات طلا نه تنها واکنش پذیری بالایی دارند، بلکه برای افزایش سرعت واکنش مواد دیگر (به عنوان کاتالیزگر) نیز استفاده می‌شوند. نانوذرات آلومینیوم در هوا آتش می‌گیرند و می‌توان از آن‌ها به عنوان سوخت موشک استفاده کرد. افزایش واکنش پذیری مواد در این مقیاس، امکان ساخت کاتالیزگرهای بسیار قوی تری را فراهم کرده است. تا آنجا که پیش بینی می‌شود بتوان با استفاده از نانوکاتالیزگرها واکنش‌های بازگشت ناپذیر بسیاری را (مانند تشکیل گازهای سمی NO و CO) در دما و فشار محیط برگشت پذیر کرد.

آنچه گفته شد تنها مثال‌های محدودی از تغییر ویژگی‌های یک ماده در مقیاس نانو است. نقطه ذوب، خواص حرارتی، خواص الکتریکی، خواص مکانیکی و دهها خاصیت فیزیکی و شیمیایی شناخته شده دیگر نیز در این مقیاس تغییر می‌کنند. گویا دیگر نمی‌توان بدون در نظر گرفتن اندازه ذرات یک ماده، آن را از روی خواصش شناسایی کرد. برخی برای حل این مشکل پیشنهاد داده‌اند که یک بعد دیگر به جدول تناوبی مندلیف اضافه شود. بدین معنی که برای مشخص کردن خواص یک عنصر، علاوه بر اینکه باید نام آن عنصر و جایگاه آن را در جدول مندلیف مشخص کرد، لازم است که معلوم شود خواص عنصر در چه ابعادی مورد نظر است.

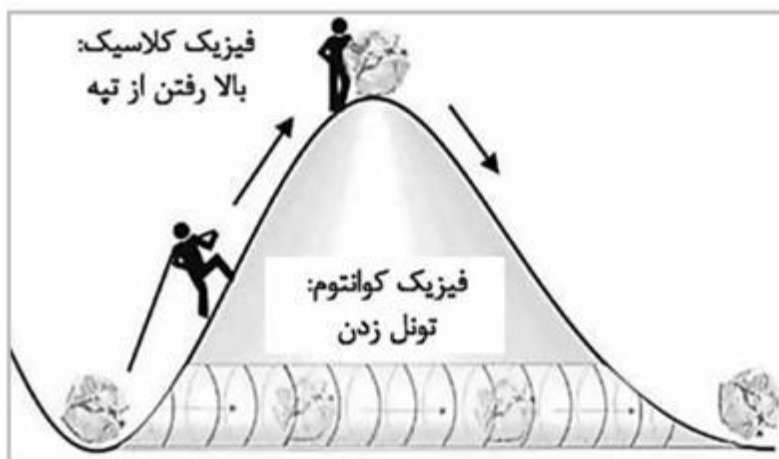
پدیده‌های کوانتومی در علوم و فناوری نانو

نانومواد از لحاظ ابعاد و اندازه به اتمهای منفرد و مولکولها نزدیک تر هستند تا به اجسام توده‌ای. در نتیجه برای توضیح رفتار آنها نیاز است تا نه از فیزیک کلاسیک بلکه از مکانیک کوانتومی استفاده کنیم. شاید این عبارت برای برخی از شما ناآشنا باشد. به بیان کلی مکانیک کوانتومی مدلی علمی است که برای توصیف سرعت و انرژی اتم‌ها و الکترون‌ها توسعه یافته است. از آنجا که مکانیک کوانتومی مبحث گسترده‌ای است و برای درک بهتر آن نیاز به آشنایی بیشتر دانش آموزان با مفاهیم فیزیکی است، در این بخش نمی‌خواهیم به شرح مکانیک کوانتوم و بیان جزئیات آن بپردازیم و تنها به بیان مهم‌ترین اثرات کوانتومی و خواص فیزیکی مرتبط با جهان نانو اکتفا می‌کنیم. این اثرات به صورت بسیار خلاصه به شرح زیر معرفی شده‌اند.

الف) به دلیل اندازه بسیار کوچک نانومواد، جرم آنها بسیار کم بوده و در نتیجه اثر نیروی گرانشی قابل صرف نظر کردن است. لذا در تعیین رفتار اتم‌ها و مولکول‌ها، اثر نیروهای الکترومغناطیسی غالب است. یکی از مباحث جالب توجه در مکانیک کوانتومی پدیده دوگانگی موج و ذره است. برای اجسام با جرم بسیار کم همانند الکترون‌ها، بیشتر رفتار موجی مطرح است. در نتیجه الکترون‌ها رفتار موجی از خود نشان داده و موقعیتشان از طریق یک تابع موج (احتمال) نشان داده می‌شود.

ب) یکی از نتایج مکانیک کوانتومی، پدیده تونل زنی است. در پدیده‌های فیزیک کلاسیک، یک جسم تنها زمانی می‌تواند از یک سد (سد پتانسیل) عبور کند که انرژی کافی برای پریدن از آن سد را داشته باشد؛ بنابراین اگر جسمی انرژی کمتری از میزان کافی برای پریدن از روی مانع را داشته باشد، احتمال حضور آن جسم در آن سوی مانع صفر است؛ اما در فیزیک کوانتومی یک ذره با انرژی کمتر از انرژی مورد نیاز برای پریدن از یک مانع، احتمال کمی دارد که آن سوی مانع دیده شود. به صورت تمثیلی می‌توان اینگونه تصور کرد که ذره از طریق یک تونل مجازی از مانع عبور می‌کند (شکل ۷ را مشاهده کنید). باید به این نکته توجه کرد که شرط لازم برای وقوع پدیده تونل زنی آن است که ضخامت مانع باید نزدیک به طول موج ذره باشد. در نتیجه این پدیده تنها در ابعاد نانومتری

روی می‌دهد. در واقع پدیده تونل زنی نفوذ یک الکترون به یک منطقه انرژی است که از لحاظ کلاسیک ممنوع است. پدیده تونل زنی پایه یکی از مهم‌ترین ابزارهای تصویربرداری از سطح مواد نانوساختار به نام میکروسکوپ تونلی روبشی یا STM است. از این دستگاه به منظور تولید ابزارهای نانومتری نیز استفاده می‌شود.



شکل ۷: نمای شماتیک از پدیده تونل زنی

ج) محدودیت کوانتومی: در یک نانوماده همچون نانوساختارهای فلزی، آزادی حرکت الکترونها در فضا برخلاف مواد معمول توده‌ای محدود شده است.

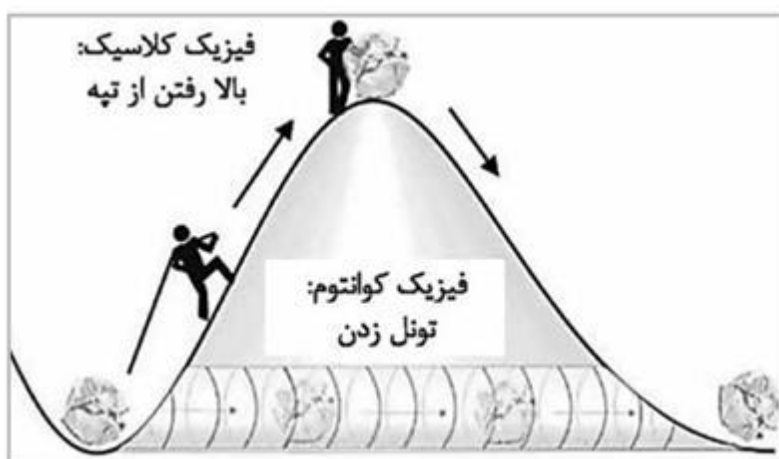
د) حرکت تصادفی مولکولی: مولکول‌ها به واسطه ی انرژی سینتیکی خود حرکت می‌کنند. این پدیده را حرکت تصادفی مولکولی می‌نامند. در مقیاس ماکروسکوپی این حرکت در مقایسه با اندازه مواد بسیار کوچک است و در نتیجه بر چگونگی حرکت مواد اثری ندارد. با این حال در مقیاس نانومتری این حرکت در مقیاسی نزدیک به اندازه ذرات است و در نتیجه اثر مهمی در رفتار نانوذرات دارد.

ه) کوانتیده شدن انرژی: الکترونها تنها می‌توانند در ترازهای انرژی مشخص و جداگانه حرکت کنند. نقاط کوانتومی نانومواد هستند که این پدیده را به خوبی نشان می‌دهند. برای درک بهتر این پدیده که از جالب توجه ترین پدیده‌های ناشی از کوچک‌تر شدن مواد تا ابعاد نانومتری است، به مبحث زیر توجه کنید.

* گسسته شدن ترازهای انرژی در مقیاس نانو

کوانتوم در لغت به معنی گسسته است. در فیزیک کمیت به دو دسته پیوسته و گسسته (کوانتومی) تقسیم می‌شوند. کمیات پیوسته هر مقدار عددی را می‌توانند داشته باشند، مانند قد و وزن افراد اما کمیت‌های گسسته تنها مقادیر خاصی می‌توانند داشته باشند، مانند تعداد افراد یک کلاس از کمیت‌های فیزیکی پیوسته می‌توان به سرعت، نیرو، اصطکاک و ... و از کمیت‌های فیزیکی گسسته می‌توان به بار الکتریکی که مضرب صحیحی از بار الکتریکی یک الکترون است، اشاره کرد.

هر ماده‌ای که اطراف ما وجود دارد یک ساختار انرژی منحصر به فرد برای الکترون‌ها دارد و ساختار انرژی مواد مختلف با یکدیگر متفاوت است. از کتاب شیمی دبیرستان خود با ساختار اتم‌ها و کوانتیده شدن انرژی الکترون‌ها آشنا شده‌اید. در یک اتم، الکترون‌ها تنها می‌توانند اوربیتال‌های اتمی معینی را همراه با ترازهای انرژی گسسته اشغال کنند. اگر چندین اتم در کنار هم قرار گیرند تا یک مولکول تشکیل شود، به دلیل تأثیر هسته‌های هر اتم بر الکترون‌های تمامی اتم‌ها و اصل طرد پائولی، اوربیتال‌های اتمی شان شکافته می‌شود. هنگامی که تعداد بسیار زیادی از اتم‌ها جهت تشکیل بلور کنار هم قرار می‌گیرند، تعداد اوربیتال‌ها فوق العاده زیاد شده و در نتیجه ترازهای انرژی شان به همدیگر نزدیک می‌شود. به طوری که ترازهای انرژی به صورت پیوسته به نظر می‌رسد. در این حالت به جای تراز انرژی، باندها یا نوارهای انرژی الکترونی مجاز به وجود می‌آید. بین این باندها گاف‌های ممنوعه قرار داشته که الکترون‌های مشابه با ترازهای گسسته در اتم نمی‌توانند در این گاف قرار گیرد. در مواد ماکروسکوپی و معمولی متشکل از نوارهای انرژی است (شکل ۸). در اتم‌های مختلف فاصله بین ترازها با یکدیگر متفاوت است و در موارد معمولی پهنای باندهای انرژی و پهنای منطقه ممنوعه (گاف انرژی) با یکدیگر متفاوت است.



شکل ۸: ساختار انرژی اتم‌ها (سمت چپ) و مواد نیمه رسانا (سمت راست)

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

در فیزیکی که در ابعاد معمولی وجود دارد و به عنوان فیزیک کلاسیک معروف است، فرض بر این است که انرژی و اکثر کمیتها، مقادیری پیوسته بوده و هر مقداری می‌توانند داشته باشند. برای مثال انرژی جنبشی یک انسان در حال حرکت می‌تواند ۱، ۵/۱، ۷/۲ و یا هر مقدار دیگری بر حسب واحد انرژی باشد. حال فرض کنید می‌خواهیم یک ماده معمولی با ابعاد مشخص را ریز کرده و به ابعاد نانو برسانیم. هنگامی که یک ماده ریز می‌شود، در واقع اتمهای آن کاهش می‌یابد. اتمی که از ماده جدا می‌شود، تراز انرژی مربوط به آن نیز از ساختار نواری جدا می‌گردد. زیر یک اندازه مشخص (که این مقدار خیلی کمتر از ۱۰۰ نانومتر است) تعداد اتم‌ها و ترازهای انرژی به قدری کم می‌شود که دوباره نوارهای انرژی به تراز انرژی تبدیل می‌شوند، یعنی ترازها از یکدیگر جدا شده و نوارها حذف می‌شوند. پس با ریز شدن و رسیدن به ابعاد نانو علاوه بر افزایش بسیار زیاد سطح نسبت به حجم، نوارهای انرژی الکترونی نیز دچار گسستگی می‌شوند. حال دیگر کمیتی مانند انرژی یک الکترون هر مقداری نمی‌تواند داشته باشد و باید انرژی آن به اندازه ترازهای انرژی باشد. از این رو به فیزیکی که در این ابعاد

نانو) و ابعاد زیر آن یعنی ابعاد مولکولی و اتمی صادق است، فیزیک کوانتوم یا فیزیک گسستگی می گویند. در شکل ۹ نحوه تبدیل نوار به تراز نشان داده شده است. به دلیل گسسته بودن ترازهای انرژی نانوذرات و شباهت این ساختار آن‌ها به اتم‌ها، به نانوذرات «اتمهای مصنوعی» یا «ابر اتم» نیز گفته میشود و مواد نیمه رسانا (سمت راست)



شکل ۹: الف) ساختار انرژی یک ماده معمولی به شکل نوری شکل، ب) ساختار انرژی نانوذرات بزرگ

(شامل ۱۰۰ اتم)، ج) ساختار انرژی نانوذرات کوچک (شامل ۳ اتم)

برخی از تغییر خواص در ابعاد نانو مانند افزایش جذب امواج الکترومغناطیس و یا تغییر رنگ مواد نیمه رسانا با گسسته شدن ترازهای انرژی توجیه می‌شود. به این مجموعه پدیده‌های فیزیکی در مواد نانومقیاس، اثرات کوانتومی می گویند که یکی از دلایل اصلی تغییر خواص مواد در این مقیاس است.

چگونه نانوساختارها را تولید کنیم؟

حالا که به اهمیت مواد در مقیاس نانو پی برده اید، احتمالاً این سوال برایتان پیش آمده است که با کدامین ابزار می‌توان مواد را در این مقیاس کوچک تولید کرد؟ تا به امروز روشهای گوناگونی برای ساخت نانومواد وجود دارد که بعضی شیمیایی و بعضی فیزیکی هستند. این روش‌ها را می‌توان در دو گروه کلی روش‌های بالا به پائین و از پائین به بالا تقسیم بندی کرد. منظور از بالا و پائین در اینجا، مقیاس است، بالا به معنی مقیاس‌های بزرگ تر از نانو می‌باشد، بنابراین روش‌های از بالا به پائین شامل روش‌هایی است که در آن‌ها، نانوساختارها مستقیماً از مواد معمولی و درشت مقیاس تهیه می‌شوند؛ به عبارت دیگر با استفاده از این روش‌ها مواد را خرد و

آنها را به ابعاد نانو تبدیل می‌کنند. روش های از پایین به بالا به معنی شروع کردن از مقیاس های زیر نانو و رسیدن به ابعاد نانو است.

* ساختن از بالا به پایین و از پایین به بالا:

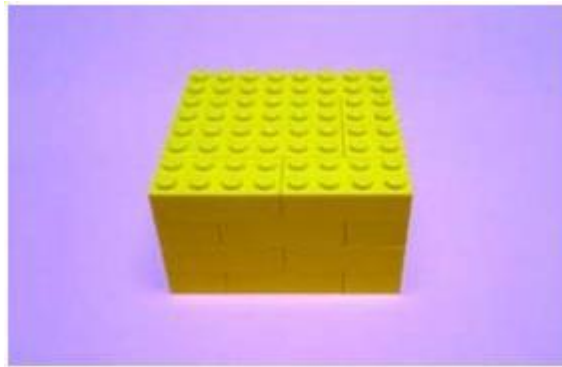
از اهداف مهم فناوری نانو - و شاید مهمترین آنها به وجود آوردن ساختارهایی از مواد است که در آنها آرایش مولکولها از پیش طراحی شده باشد. روشهای مرسوم تولید، مثل روش ذوب فلزات و سرد کردن آنها در قالب، چنین امکانی را فراهم نمیکنند. پس چگونه میتوان چنین ساختارهایی را به وجود آورد؟ در این بخش به این سوال پاسخ داده می‌شود. فرض کنید تعدادی آجر خانه سازی دارید و میخواهید با آن چیزی - بهتر است بگوییم «ساختاری» - مانند شکل ۱۰ بسازید.



شکل ۱۰: ساختاری از آجرهای خانه سازی

چگونه این کار را انجام میدهید؟ احتمالاً روش شما هم با ما یکی است: چهار آجر دو در دو را کنار هم میگذارید و بعد چهار آجر دو در دوی دیگر را به صورت عمودی به آنها متصل میکنید تا ساختار مورد نظر شکل بگیرد.

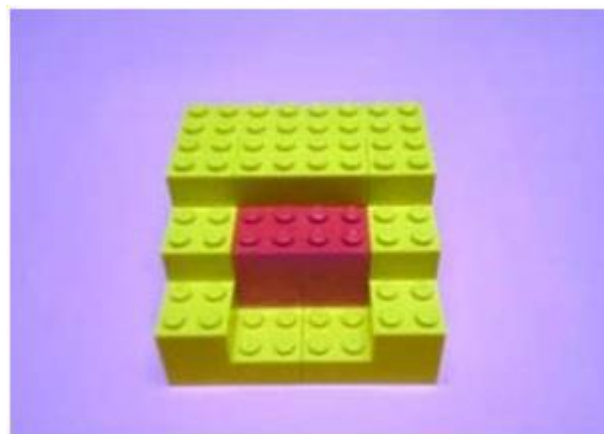
بسیار خوب، حالا فرض کنید که وقتی آجرهای خانه سازی را از فروشگاه میخرید، آنها به شکل یک مکعب بزرگ پیش ساخته مثل شکل ۱۱ باشند.



شکل ۱۱: مکعب پیش ساخته از آجرهای خانه سازی

حالا اگر بخواهید به شکل ۱۰ برسید چه می کنید؟ آجرهای اضافی مکعب بزرگ را حذف کنید تا شکل ۱۱

کم کم خودش را نشان بدهد (مثل شکل ۱۲)



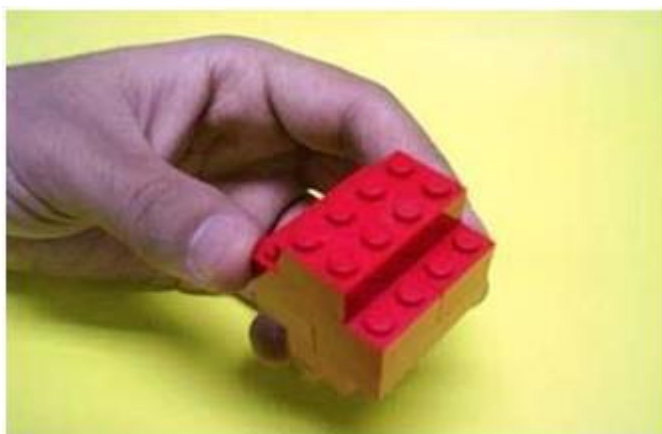
شکل ۱۲: ساختار به دست آمده با حذف تعدادی از آجرها.

در روش اول با استفاده از قطعات کوچک یک قطعه بزرگتر ساخته شد. به این روش، «ساختن از پایین به

بالا» گفته می شود. در روش دوم قطعات زائد یک قطعه بزرگ حذف شد تا ساختار مورد نظر حاصل شود. این

روش، «ساختن از بالا به پایین» گفته می شود. حالا فرض کنید یک ساختار جدید برای ساختن پیشنهاد شود، (مثل

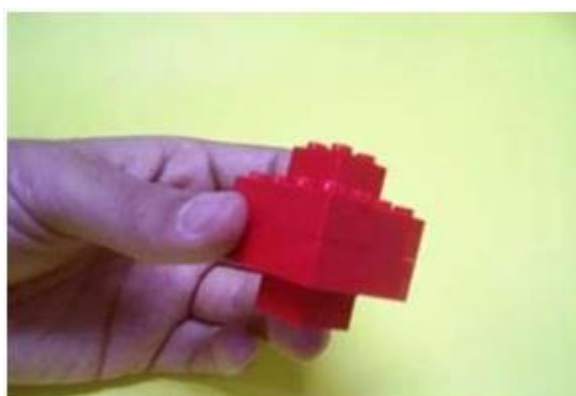
شکل ۱۳).



شکل ۱۳: ساختاری جدید.

سؤال: از کدام روش برای ساختن این ساختار باید استفاده شود؟ نظر شما چیست؟

این بخش برای ساده کردن همین پیچیدگی نوشته شده است. یکی از عوامل تعیینکنندهی جواب، این است که ماده اولیه بخش به چه شکل است؟ اگر ماده در دسترس تعدادی قطعهی کوچک و ریز باشد، از روش پایین به بالا استفاده می‌شود؛ اگر ماده اولیه یک قطعه ی بزرگ باشد، از روش بالا به پایین استفاده می‌شود. در عین حال، ممکن است هر دو روش نیز به کار رود؛ مثلاً اگر ماده اولیه برای ساختن شکل ۱۴ به صورت مکعب بزرگی با آجرهای دو در چهار، یعنی همان شکل ۲ باشد، نمی‌توان با حذف بعضی آجرها مستقیماً به ساختار نهایی رسید. در این حالت، میتوان آجرهای بالا و پایین ساختار شکل ۱۳ را برداشت (ساختن از بالا به پایین) و بعد دو آجر با ابعاد 2×2 به جای آن‌ها متصل کرد. (ساختن از پایین به بالا)



شکل ۱۴: ساختار جدید.

در صنعت از هر دو روش با هم استفاده می‌شود. به مثالهای زیر توجه کنید:

• یک نجار میخواهد مجسم های چوبی بسازد. او یک قطعه ی بزرگ چوب را برمیدارد و با رنده و سوهان آن را میتراشد و پرداخت میکند تا مجسمه ساخته شود. این کدام روش است؟

• نجار میخواهد یک صندلی بسازد. او پایه های میز و قطعات مربوط به تکیه گاه صندلی را جداگانه میسازد و بعد آنها را به هم متصل میکند. این کدام روش است؟

حالا به فناوری نانو فکر کنید: به نظر شما کدام روش ساختن در این فناوری کاربرد دارد؟

تا چند سال پیش، راه دست کاری و جابه جا کردن تک مولکول ها و ساختارهای نانویی یک طرفه بود؛ یعنی برای ساختن چیزها در مقیاس کوچک، می بایست یک قطعه ی بزرگ تر را با تراشیدن و خرد کردن یا حل کردن بخش های اضافی با اسید و... آنقدر کوچک می کردیم تا به قطعه ی نهایی برسیم؛ به عبارت دیگر، روش تولید ساختارهای کوچک، از نوع بالا به پایین بود.

در چند سال اخیر روش هایی ابداع شده اند که اجازه میدهند مولکولها یا ذرات نانویی را جابهجا و آنها را به هم متصل کنیم. مثل جابه جا کردن ذرات نانویی با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) یا روش های ساختن نانولوله های کربنی. این روش ها در مجموع روش ساختن از پایین به بالا هستند.

روش های گفته شده در بالا، برای ساختن محصولاتی که بسیار کوچک اند مناسب هستند؛ اما اگر بخواهیم یک دیوار چند سانتیمتری یکدست را به این روش بسازیم، چند ده سال طول میکشد تا مولکولها را تکتک کنار هم بچینیم و دیوار مورد نظر را بسازیم. در عین حال، اگر بخواهیم دیوار را با استفاده از مواد موجود، مانند فلزات و سنگ های ساختمانی، بسازیم، دیوار یکدست و منظم نخواهد بود. پس چه کار کنیم؟

پیدا کردن روشهای تولید مناسب در فناوری نانو موضوعی است که در چند سال اخیر به شدت مورد توجه محققان و دانشمندان بوده است. در واقع، در فناوری نانو هم از روش ساختن از بالا به پایین استفاده می شود و هم از روش ساختن از پایین به بالا.

سونوشیمی

یکی از روشهای تولید نانوذرات با رویکرد بالا به پایین، روش سونوشیمی است که در یک محیط مایع رخ میدهد. در این روش جهت شروع واکنش تولید نانوذرات و یا سرعت بخشیدن به انجام آن از امواج ماورای صوت با شدت بالا استفاده می شود. نحوه عملکرد به این شکل است که طی اعمال امواج ماورای صوت به درون مایع اولیه، ارتعاشاتی به وقوع می پیوندد که به واسطه آن حباب هایی درون مایع ایجاد می گردد. حبابهای ایجاد شده، رشد کرده و به یک اندازه بحرانی می رسند؛ درون حباب هایی با اندازه بحرانی مناطقی به صورت موضعی - با فشار و دمای بالا (حدود ۵۰۰۰ کلوین) ایجاد می شود که پایداری آنها در محدوده نانو ثانیه است. واکنش مورد نیاز جهت تولید نانوذرات معمولاً در فصل مشترک این حباب ها و سیال خارجی به وقوع می پیوندد. این شرایط دمایی و فشاری بالا درون حباب هایی با اندازه بحرانی سبب می شود که در صورت از هم پاشیده شدن حباب ها، مولکول های آب به راحتی تبخیر و یا پیرولیز شده و رادیکال های H و OH ایجاد شود. رادیکال های ایجاد شده دلیل اصلی واکنش هایی است که منجر به تولید نانوذرات می گردند. به این صورت که با ترکیب رادیکال های ذکر شده با ذرات محلول در سیال و یک سری واکنش های متوالی شیمیایی نهایتاً نانوذرات مورد نظر رسوب خواهند کرد.

* بیشتر بدانید: پیرولیز یک فرآیند رسوب نشانی حرارتی برای مواد آلی در عدم حضور اکسیژن و تحت دمای بالا است.

به فرآیند ایجاد حباب هایی با اندازه بحرانی دارای نواحی داخلی پرفشار و دما بالای موضعی درونی و فروپاشی ناگهانی این حبابها، حفره دار شدن سیال می گویند. چرا که در اثر فروپاشی، نواحی حفره ماندی در لحظه ی فروپاشی، درون سیال ایجاد می گردد. عوامل موثر بر فرآیند سونو شیمی عبارتند از:

همان طور که پیش تر گفته شد؛ تولید نانوذرات از طریق فرآیند سونوشیمی شدت متاثر از نحوه ایجاد و فروپاشی حباب ها است، بنابراین نوع سیال یا مایع اولیه بسیار بر نحوه شکل گیری حبابها و حفره دار شدن سیال تاثیرگذار خواهد بود. غلظت و نوع پیوندهای درونی سیال اولیه از عوامل مهم و موثر بر میزان دما و فشار موضعی درون حباب ها است. به طور مثال گزارش شده است که اندازه نانوذرات MgO تولیدی درون تولوئن از نانوذرات تولیدی درون حلالی چون بنزن، تحت شرایط محیطی یکسان، کوچک تر است.

ب) نیروی جاذبه زمین

طبق تحقیقات و بررسی های صورت گرفته، نشان داده شده است که طی فرآیندهای مختلف تولید نانوذرات، تحت حالت بی وزنی، یا کاهش جاذبه، نانوذراتی با ابعاد کوچک تر بدست می آیند. در مورد فرآیند سونوشیمی، دلیل این مساله چنین ذکر شده است که در پی کاهش اثر جاذبه، حبابها با شدت بیشتری فرو پاشیده و در نتیجه رادیکال های H و OH بیشتری آزاد می شوند که واکنش های شیمیایی تولید نانوذرات را تسهیل می کنند. به عبارتی با افزایش میزان رادیکال ها، سرعت احیای ترکیبات موجود در سیال افزایش می یابد.

ج) توان امواج ماورای صوت

هرچه امواج با شدت و توان بیشتری با محلول برخورد کنند، سبب ایجاد جوش و خروش بیشتری درون سیال شده و در نتیجه حباب های بیشتری ایجاد می گردد. تولید حباب های بیشتر به معنی فروپاشی بیشتر، حفره دار شدن بیشتر سیال و نهایتا اختلاف فشار و دمای ایجاد شده بیشتر در نواحی فصل مشترک حفره و سیال است. این مساله به طور مستقیم بر ابعاد نانوذرات تولیدی اثر می گذارد؛ به عبارت دیگر با افزایش توان امواج ماورای صوت، نانوذراتی با ابعاد کوچک تر تولید می گردند.

د) زمان اعمال امواج ماورای صوت

زمان اعمال امواج ماورای صوت به دو صورت بر سیر فرآیند تأثیرگذار است. اول آنکه با افزایش زمان اعمال امواج، تعداد حفرات بیشتری درون سیال ایجاد شده، تعداد رادیکال های آزاد افزایش یافته و نهایتاً نانوذرات کوچکتری ایجاد می گردند. دوم آنکه از طرفی با افزایش زمان اعمال امواج ماورای صوت، میزان ناخالصی ها نیز افزایش می یابد که وجود ناخالصیها و میزان آنها، خود بر روند فرآیند تأثیرگذار است.

ه) افزودنیها و عوامل موثر سطحی

یکی از مواردی که روش سونوشیمی را تهدید می کند؛ مساله آگلومره شدن و یا بهم چسبیدن ذرات تولیدی است. برای جلوگیری از این مساله به محلول موادی جهت افزایش کشش سطحی اضافه می گردد. این مواد فعال با تغییر زاویه تماس ذرات تولید شده با یکدیگر از چسبیدن آنها به یکدیگر جلوگیری به عمل می آورند.

مزایای روش سونوشیمی

• نانوذرات تولیدی به این روش این امکان را دارند که بر سطح زیرلایه های سرامیکی و پلیمری رسوب کنند.

• این روش جهت تولید نانوذرات در مقیاس زیاد و با سرعت بالا مناسب است.

• انواع گوناگونی از نانوذرات را می توان به این روش تولید کرد.

• عوامل موثر بر این فرآیند به راحتی قابل کنترل هستند، بنابراین روش سونوشیمی، روشی قابل کنترل و هدایت است.

• در این روش برای انجام واکنش های شیمیایی نیاز به دمای زیادی نیست چنانچه این دست از واکنش ها حتی قابلیت به وقوع پیوستن در دمای محیط را نیز با بهره بردن از انرژی امواج موری صورت دارند.

معایب روش سونوشیمی

• اکثر مواد مورد استفاده در این روش سمی هستند.

- امکان آگلومره شدن و یا به عبارت دیگر توده‌ای شدن نانوذرات تولیدی به این روش بسیار زیاد است.
- فرآیند تولید نانوذرات به روش سونوشیمی بایستی در یک محیط محافظ و تحت کنترل صورت بگیرد.
- معایب این روش بیشتر در شرایط استفاده از مواد آلی فلزی خود را به نمایش می‌گذارد و بروز می‌کند. دمای بالا است.

روش لیتوگرافی

روش لیتوگرافی، شیوه‌ای بسیار متداول که بر اساس رویکرد بالا به پایین است. از لیتوگرافی بیشتر برای تولید مدارات نیمه هادی و ایجاد طرح مدار بر روی مواد نیمه هادی استفاده می‌شود.

کوچک شدن اجزا در سیستم‌ها و مدارهای میکروالکترونیک باعث رشد چشمگیر این صنعت در سال‌های اخیر شده است. سرعت رشد این صنعت به حدی است که مور در دهه ۸۰ میلادی پیش بینی کرد که با کوچک‌تر شدن اجزا، تعداد ترانزیستورهای موجود در واحد سطح هر تراشه نیمه هادی، در هر ۱۸ ماه دو برابر می‌شود؟

کوچک شدن ابعاد این اجزا می‌تواند باعث کاهش مصرف مواد اولیه و انرژی، کاهش قیمت تمام شده این قطعات و افزایش سرعت و بازدهی آن‌ها گردد؛ بنابراین ساخت و توسعه ابزار الکترونیک با ابعاد کوچک‌تر و سرعت و بازدهی بیشتر روز به روز اهمیت بیشتری پیدا کرده است.

روش لیتوگرافی یکی از روش‌های متداول برای ساخت مدارهای الکترونیکی است. با کمک این روش می‌توان ساختارهایی با دقت و ابعاد ۱۰ نانومتری ساخت. پیدا کردن تکنیک‌هایی که با کمک آن‌ها بتوان از این روش برای تولید صنعتی این قطعات استفاده کرد، موضوع مطالعه بسیاری از محققین است. به طور کلی می‌توان گفت که در تمامی تکنیک‌های لیتوگرافی، ابتدا طرحی از یک الگو بر روی یک ماده تشکیل می‌شود و سپس آن طرح به ماده دیگری جهت تولید محصول مورد نظر منتقل می‌گردد.

روش‌های لیتوگرافی را می‌توان بر اساس روش الگو گذاشتن، روش انتقال تصویر و ابزار مورد استفاده به دو دسته کلی تقسیم کرد: روش‌های حکاکی ردیفی و روش‌های تکرار موازی.

الف) روش های حکاکی ردیفی

در این روش ها حکاکی به صورت مستقیم انجام می گیرد. هرچند سرعت تولید در این روش ها زیاد نیست اما به کمک آن ها می توان به صورت دقیق و با رزولوشن بالا به طرح های مورد نظر دست پیدا کرد. در این تکنیکها یک پروب بر روی سطح زیرلایه حرکت کرده و در اثر یکی از مکانیسم های زیر طرح ایجاد می شود.

-لیتوگرافی مکانیکی: در این حالت حرکت پروب با ایجاد تغییر شکل مکانیکی در سطح زیر لایه طرح را ایجاد مینماید.

-لیتوگرافی الکترومکانیکی: در این حالت با عامل دار کردن سر پروب، زیرلایه در مسیر روبش پروب اکسید شده و طرح ایجاد می گردد.

-لیتوگرافی : Dip - Pen در این روش با کمک پروب ذرات روی سطح زیرلایه جابه جا شده و یا بر روی آن نشاندگی می شوند.

ساختارهای تولیدی به این روش ابعادی بین ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر دارند. برای تولید نانوساختارها به این روش می توان از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) میکروسکوپ الکترونی روبشی (STM) و میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک (SNOM) استفاده کرد. از این روش ها می توان همچنین برای مشخصه یابی سطوح نیز استفاده کرد.

ب) روشهای تکرار موازی

در این روش ها انتقال طرح با استفاده از ماسک نوری و با روش های متداول تابش و برخی روش های توسعه یافته صورت می گیرد. روش های تکرار موازی بر خلاف روش های حکاکی ردیفی، سرعت بالایی در تولید دارند؛ اما در ایجاد طرح های دلخواه محدودیت های زیادی دارند؛ بنابراین معمولا طرح های ایجاد شده با روش های ردیفی را تکرار می کنند. از جمله این روش ها می توان به لیتوگرافی نوری، چاپ تماسی و لیتوگرافی مهر نانو اشاره کرد.

به طور کلی می‌توان گفت که در تمامی تکنیکهای لیتوگرافی، ابتدا طرحی از یک الگو بر روی یک ماده تشکیل می‌شود و سپس آن طرح به ماده دیگری جهت تولید محصول مورد نظر منتقل می‌گردد.

روش مکانیکی

خرد کردن و آسیا کردن مواد به وسیله گلوله طی چند دهه اخیر در صنعت رواج بسیاری پیدا کرده و آنچنان بهبود و پیشرفت داشته که به یکی از روشهای تولید ذرات پیشرفته با خواصی ویژه تبدیل شده است. اولین بار بنجامین در سال ۱۹۶۶ روش آلیاژ سازی مکانیکی را ابداع کرد. این روش شامل شکستن ذرات و جوش خوردن مجدد آنها درون یک محفظه بسته است که از تعدادی گلوله فلزی و یا گاهی سرامیکی تشکیل شده است. این روش برای تولید نانو پودرها، نانوکامپوزیت ها، نانوذرات اکسیدی، آلیاژهای تقویت شده با نانوذرات، فازهای شیشه ای، ترکیبات اینترمتالیک (بین فلزی) و محلول های جامد فوق اشباع به کار گرفته می‌شود. این روش، از جمله روش های تولید نانومواد با رویکرد بالا به پایین است.

روش کار به این شرح است که پودر مواد مورد نظر با نسبت مشخص درون محفظه ضد سایش ریخته می‌شود؛ پودرها درون محفظه با یکدیگر مخلوط شده و توسط حرکت مدام گلوله های مقاوم به سایش داخل محفظه دچار سایش و شکستن می‌شوند. ذرات تولید شده در اثر شکست، در اثر وجود اصطکاک و انرژی بالای درون محیط نیز به طور پیوسته با یکدیگر جوش می‌خورند. اعمال انرژی و ضربه مداوم توسط گلوله ها سبب خرد شدن و شکستن تدریجی ذرات تا اندازه‌های نانومتری می‌شود.

عوامل موثر بر فرآیند به قرار زیر است:

الف) نوع مواد اولیه

هرچه پودر یا ماده اولیه تردتر باشد، راحت تر خرد و آسیاب می‌شود، بنابراین تحت شرایط یکسان در صورت استفاده از ماده اولیه ترد، ذرات ریزتری بدست می‌آید. در صورت استفاده از مواد نرم احتمال آن می‌رود که در مراحل اولیه سایش ذرات تولید شده دچار تغییر شکل شده، به یکدیگر بچسبند و توده‌ای گردند.

ب) افزودن مواد رقیق کننده

این دسته از مواد جهت جلوگیری از بهم چسبیدن ذرات و توده‌ای شدن آن‌ها استفاده می‌شوند و کنترل کننده سطوح به حساب می‌آیند. یکی دیگر از کاربردهای این دسته از مواد افزودنی کاهش دمای فرآیند است، چراکه حین انجام فرآیند به علت اصطکاک ایجاد شده دما به شدت افزایش می‌باید وجود رقیق کننده ها سبب کاهش اصطکاک تا سطح مطلوب و کاهش نسبی دما می گردد.

ج) زمان آسیاب

واضح به نظر می‌رسد که با افزایش زمان آسیاب به علت اعمال انرژی بیشتر به مواد درون محفظه، ذرات حاصل، اندازه کوچک‌تری خواهند داشت. البته افزایش زمان برای هر نوع خاص از ماده، یک حد بحرانی دارد که آسیا کردن بیش از آن زمان تاثیری بر ساختار و ابعاد پودر حاصله ندارد.

د) سرعت چرخش آسیاب

با افزایش سرعت چرخش آسیاب، انتظار می‌رود به دلیل افزایش انرژی اعمالی به مواد درون محفظه، ابعاد ذرات تولیدی کاهش یابند. مشاهدات نشان داده اند که در صورت افزایش سرعت چرخش آسیاب و همچنین افزایش زمان آسیاب به طور همزمان، نانوذرات بدون نیاز به مراحل تکمیلی بعدی، مانند عملیات حرارتی و پخت و ... تولید می‌گردند.

ه) اندازه گلوله ها

با کاستن ابعاد گلوله ها و ثابت نگه داشتن نسبت وزنی گلوله ها با پودر داخل محفظه می‌توان سبب اعمال بیشتر انرژی شده و به ذراتی با ابعاد کوچک‌تر دست پیدا کرد.

و) شرایط عملیات حرارتی

چنانچه گفته شد در برخی موارد نیاز است برای رسیدن به مواد مورد نظر و یا حتی ساختارهای مطلوب، ذرات حاصل شده از مرحله آسیاب کردن را در معرض حرارت در شرایط خاص تحت دما و زمان مشخص قرار

داد. به این فرآیند عملیات حرارتی تکمیلی می گویند. نکته حائز اهمیت در مورد عملیات حرارتی این است که ذرات در معرض حرارت رشد می کنند و اندازه ذرات بزرگ می شود، بنابراین بهتر است زمان عملیات حرارتی به شدت کنترل شده و بهینه باشد تا ضمن ایجاد ساختار مورد نظر ابعاد ذرات نیز در محدوده مطلوبی قرار بگیرند.

مزایا و معایب روش مکانیکی تولید نانوذرات

مزایا

- امکان تولید حجم زیادی از مواد و نرخ تولید بالا
- سادگی فرآیند
- امکان تولید نانوذرات مختلف فلزی و غیرفلزی
- پایین بودن دمای فرآیند
- سهولت کنترل فرآیند و خواص پودرهای تولیدی
- یکنواختی محصول نهایی مستقل از نوع و اندازه مواد اولیه
- تولید نانوذرات مجزا از هم بدون توده ای شدن

معایب

- نیاز به عملیات ثانویه جهت حذف بستر جامد در برگیرنده نانوذرات
- توزیع گسترده اندازه ذرات در صورت عدم کنترل شرایط تولید
- طولانی بودن زمان فرآیند
- امکان ورود ناخالصی از طریق سایش محفظه یا گلوله ها
- نیاز به انجام عملیات حرارتی برای تولید برخی نانوذرات فاز کریستالی

روش سل-ژل

سل-ژل را میتوان متداول ترین روش تولید نانوذرات در فاز مایع با رویکرد پایین به بالا است دانست؛ چرا

که برای تولید نانوذرات با این روش نیاز به تجهیزات ویژه ای نیست و محصولات آن متنوع هستند.

بطور کلی سل عبارت است از مخلوطی کلئیدی که ذرات جامد آن بصورت معلق در مایع قرار دارند.

کلئید نیز مخلوطی است که ماده توزیع شده در آن بسیار کوچک (۱-۱۰۰ نانومتر) است. بین ذرات موجود در

کلئید نیروی ضعیف و کوتاه بردی وجود دارد که باعث حرکت براونی و تصادفی ذرات در محلول می شود.

ژل، ساختار پیوسته ای از مولکول های بزرگ آلی-فلزی است که حالت الاستیک دارد. ژل یک حالت بین

مایع و جامد است که شکل خود را حفظ می کند.

به طور کلی، روش سل-ژل از دو مرحله هیدرولیز و متراکم سازی تشکیل شده است. مواد اولیه ای که در

این فرآیند استفاده می شوند، معمولاً آلکوکسیدهای فلزات مورد نظر هستند. برای نمونه برای تولید آلومینا از

الکوکسیدهای آلومینیوم به عنوان ماده اولیه استفاده می شود. آلکوکسیدهای فلزی به راحتی با آب واکنش می دهند.

از آنجا که یون هیدروکسیل به اتم فلز متصل می شود، واکنش مورد نظر هیدرولیز نامیده می شود.

ممکن است واکنش هیدرولیز به طور کامل انجام نشود، به طوریکه فلز به صورت جزئی هیدرولیز شود. در

این شرایط، دو مولکول هیدرولیز شده به صورت جزئی با هم ترکیب شده و آب و الکل تولید می شوند. پس از

انجام مرحله هیدرولیز، در مرحله متراکم سازی این مولکول های شکل گرفته آلی فلزی به مرور زمان بزرگ

می شوند تا اینکه به حد ماکروسکوپی می رسند. این مولکولها آنقدر بزرگ هستند که به صورت اسکلت جامد در

داخل مایع در می آیند. این ساختار پیوسته که حالت الاستیک دارد، به ژل مرسوم است. به طور کلی، ایجاد ژل با

شکل گیری توده های جرمی فراکتال (اشکال خود متشابه مانند گل کلم و امثال آن) آغاز می شود. برای درک این

مطلب یک درخت را در نظر بگیرید که شاخه های فرعی آن از روی شاخه های اصلی رشد می کنند؛ رشد آنها تا

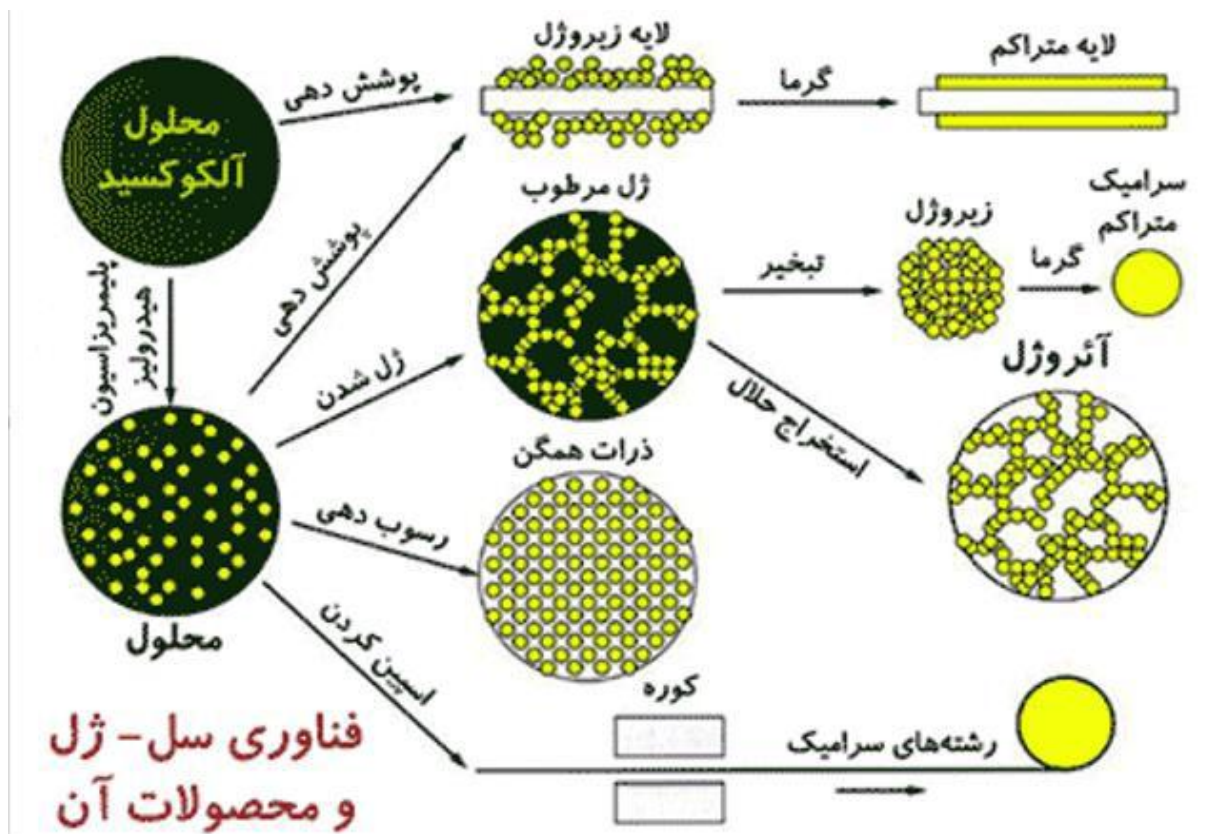
جایی که این توده ها به هم برخورد کنند، ادامه می یابد. پس از این مرحله، توده ها به یکدیگر متصل می شوند و

ژل ایجاد می‌شود. البته در این مرحله، تشکیل پیوندها در ژل متوقف نمی‌شود. اجزای شبکه ژل می‌توانند نزدیک به هم حرکت کنند تا میزان تراکم افزایش یابد. از طرف دیگر هنوز مقداری سل داخل شبکه ژل وجود دارد که با پیوستن به این شبکه باعث بزرگ تر شدن آن می‌شوند.

برخی از ژل‌ها میزان انقباض بیش از حدی را از خود نشان می‌دهند که به آن سینرزیس می‌گویند. انقباض شبکه ناشی از تشکیل پیوندها و یا جاذبه بین ذرات است که باعث خروج مایع از درون حفره‌ها می‌شود. انقباض ژل در هنگام فراوری و یا به هنگام تبخیر مایع در حین خشک کردن، باعث تغییر شکل شبکه می‌شود. لازم به ذکر است خشک کردن به وسیله تبخیر تحت شرایط عادی منجر به افزایش موئینگی و انقباض شبکه می‌شود. ژل خشک شده با کاهش حجمی معادل ۵-۱۰ برابر حجم اولیه، زیروژل نام دارد. حال اگر ژل خیس داخل اتوکلاو قرار داده شود و تحت شرایط خاصی خشک شود، ممکن است میزان انقباض به دلیل حذف موئینگی اندک باشد؛ که به این نوع از خشک کردن، خشک کردن بحرانی و محصول آن را نیز آئروژل می‌نامند که شامل هوا با درصد حجمی حدود یک درصد نسبت به جامد است.

کاربردهای آئروژل و زیروژل شامل ساخت سرامیک، زیرلایه‌های کاتالیستی و فیلترها، تولید نانوذرات اکسیدهای فلزی و ... است.

اغلب ژل‌ها غیر کریستالی و آمورف (بی شکل) هستند، لذا برای ساخت سرامیک‌های بدون حفره، باید ژل را تا دمای بالا حرارت داد تا تف جوشی صورت گیرد.



شکل ۱۵: فناوری سل-ژل و محصولات آن

واکنش های شیمیایی نقش اصلی را در کنترل فرآیند سل ایفا می کنند. فعالیت شیمیایی آلکوکسیدهای فلزی در فرآیندهای هیدرولیز و تراکم آنها به الکترون گاتیوی اتمهای فلز، قابلیت آن در افزایش عدد کئوردیناسیون و ساختار مولکولی آلکوکسیدهای فلزی (مونومر و الیگومر) بستگی دارد. میزان آب اضافه شده و چگونه اضافه کردن آن، درجه هیدرولیز و نوع الیگومر تشکیل شده را مشخص می کند. عوامل دیگری مانند قطبیت، محلول، دمای تکلیس و نوع عامل کی لیت کننده نیز بر این فرآیند موثرند. در زیر مهم ترین این عوامل مورد بررسی قرار می گیرند.

الف) دمای تکلیس

کلسیناسیون یا تکلیس اصطلاحی در علم مواد و شیمی است که به حرارت دادن مواد برای پیرولیز، حذف رطوبت، تشکیل ترکیبات واسط، انجام واکنش در حالت جامد و نفوذ گفته می شود. در شیمی به فرآیند تشکیل اکسید یک فلز یا ترکیبات دیگر در اثر حرارت دادن فلز در مجاورت هوا تکلیس گفته می شود.

بطور کلی با افزایش دمای تکلیس مشخصات نانوذرات تولیدی تحت تأثیر قرار می‌گیرند. این تأثیر معمولاً به صورت افزایش اندازه ذرات، افزایش میزان کریستالی شدن و در مواردی تغییر مورفولوژی است. علاوه بر اثر دمای تکلیس بر اندازه ذرات، کریستالی شدن فازهای آمورف تولید شده نیز در روش سل-ژل حائز اهمیت است. در صورتیکه فازهای آمورف بوجود می‌آیند، با عملیات تکلیس در دمای مناسب می‌توان ساختار تعادلی کریستالی را به وجود آورد. نکته دیگری که باید به آن توجه شود، امکان استحاله فازی نانوذرات سرامیکی تولیدی در هنگام کلسینه کردن است. معمولاً با افزایش دمای کلسینه، شرایط لازم برای تشکیل فازهای تعادلی فراهم می‌شود؛ به عبارت دیگر، نانوذرات تولیدی که ممکن است ساختار غیر متعادل داشته باشند به حالت تعادل می‌رسند.

ب) نوع عامل کی لیت کننده

کیلیت در شیمی به لیگاند دو یا چند دندانه‌ای گفته می‌شود، یعنی لیگاندی که بیش از یک قسمت از آن با فلز تشکیل کمپلکس دهد. عامل کی لیت کننده و غلظت نسبی آن، نقش مهمی بر فرآیند ژل سازی دارد، زیرا بر سرعت واکنش هیدرولیز موثر است. تحت این شرایط، اندازه و مورفولوژی نانوذرات تولیدی و همچنین درجه کریستالی بودن آن، به نوع و غلظت کیلیت کننده بستگی مستقیم دارد.

ج) عامل جوانه زدن و pH محلول

عامل دیگری که بر مشخصات نانوذرات تولید شده با فرآیند سل-ژل تأثیرگذار است، pH محلول و اندازه و میزان جوانه های کریستالی است که به محلول اضافه می‌شوند. بدیهی است که اگر جوانه های اولیه در سیستم وجود داشته باشد، انرژی لازم برای جوانه زنی نانوذرات کاهش می‌یابد و با افزایش سرعت جوانه زنی، اندازه ذرات کوچک‌تر می‌شوند. در برخی از مواقع، افزایش درجه کریستالی نانوذرات تولیدی در اثر افزودن جوانه زها گزارش شده است. برای نمونه در تولید نانوذرات $MgAlO_r$ مشاهده می‌شود که با افزودن ۳٪ جوانه زها، ذرات کریستالی بوجود می‌آیند.

pH محلول نیز اثر قابل توجهی بر فرآیند سل-ژل دارد. برای مثال در فراوری نانوذرات TiO_2 از الکوکسی

تیتانیوم جهت کنترل pH از اسید کلریدریک استفاده شده است. استفاده از pH اسیدی موجب ریز شدن اندازه ذرات تا اندازه ۱۲ نانومتر شده است.

مزایای روش سل-ژل

از جمله مزایای روش سل-ژل عبارتند از:

- سنتز در دمای کم
- خلوص بالا
- همگنی مناسب
- کنترل دقیق اندازه و توزیع ذرات
- امکان ساخت مواد کریستالی و غیر کریستالی جدید
- استوکیومتری دقیق در تولید ماده نهایی
- امکان ساخت تمامی سرامیک های اکسیدی
- انعطاف پذیری تولید و کنترل محصول

معایب روش سل-ژل

معایب این روش نیز به شرح زیر است:

- قیمت بالای مواد اولیه مصرفی از قبیل آلکوکسیدهای فلزی
- زمان بر بودن مراحل واکنش
- چروک خوردگی یا شکستگی در سطح لایه های ایجاد شده و تکه تکه شدن نمونه در صورت ایجاد شوک های حرارتی و یا تبخیر ناگهانی

۱. <http://edu.nano.ir/paper/۵۳۹>
۲. <http://edu.nano.ir/paper/۵۵۴>
۳. <http://edu.nano.ir/paper/۵۳۵>
۴. http://nanoclub.nano.ir/index.php?ctrl=static_page&lang=v&id=۲۴۱۱§ion_id=۲۱۲
۵. http://nanoclub.nano.ir/index.php?ctrl=static_page&lang=v&id=۲۴۶۹§ion_id=۲۱۲
۶. http://nanoclub.nano.ir/index.php?ctrl=static_page&lang=v&id=۲۴۶۳§ion_id=۲۱۲
۷. http://nanoclub.nano.ir/index.php?ctrl=static_page&lang=v&id=۲۴۴۹§ion_id=۲۱۲