

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

جلسه دوازدهم

مبانی نانوساختار

مقدمه

پیشوند نانو در اصل یک کلمه یونانی است. معادل لاتین این کلمه، Dwarf است که به معنی کوتوله و قد کوتاه می باشد. این پیشوند در علم مقیاس‌ها به معنی یک میلیارد است. بنابراین یک نانومتر، یک میلیارد متر می باشد.

نانوفناوری، فناوری جدیدی است که تمام دنیا را فرا گرفته است و به تعبیر دقیق‌تر "نانوفناوری بخشی از آینده نیست بلکه همه آینده است".

یک تار موی انسان به طور متوسط قطری حدود ۵۰۰۰۰ نانومتر دارد.

یک سلول باکتری، قطری معادل چند صد نانومتر دارد.
حدود ۱۰ اتم هیدروژن در یک خط، یک نانومتر را می‌سازند.
یک مولکول آب دارای قطری در حد ۱ نانومتر است.
مولکول DNA در حدود ۲/۵ نانومتر پهنا دارد.
پروتئین‌ها بین ۱ تا ۲۰ نانومتر می‌باشند.

رفتار مواد در ابعاد نانومتر (10^{-9}m) در مقایسه با رفتار ساختارهای حجیم بسیار تفاوت دارد.

رنگدانه‌های تزئینی جام مشهور لیکر گوس در روم باستان (قرن چهارم بعد از میلاد) نمونه‌ای از استفاده از فناوری نانو در دوران باستان است. این جام هنوز در موزه بریتانیا قرار دارد و بسته به جهت نور تابیده به آن رنگ‌های متفاوتی دارد. نور انعکاس یافته از آن سبز است ولی اگر نوری از درون آن بتابد به رنگ قرمز دیده می‌شود.

بررسی این شیشه حکایت از وجود مقادیر بسیار اندکی از
اجزای فلزی ریز ۷۰۰ نانومتری دارد که حاوی نقره و
طلا با نسبت مولی تقریباً ۱۴ به ۱ است. حضور این نانو
بلورها باعث رنگ ویژه جام لیکرگوس است.



تصویری از
جام لیکرگوس

اهمیت فناوری نانو

فناوری نانو، توانمندی تولید مواد، ابزار و سیستم‌های جدید در سطح مولکولی و اتمی (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) است و به دنبال این است که با استفاده از خواص جدیدی که در مقیاس نانو ظاهر می‌شود، محصولات جدیدی بسازد. در مقیاس نانو، با تعداد انگشت‌شماری از اتم‌ها سر و کار داریم.

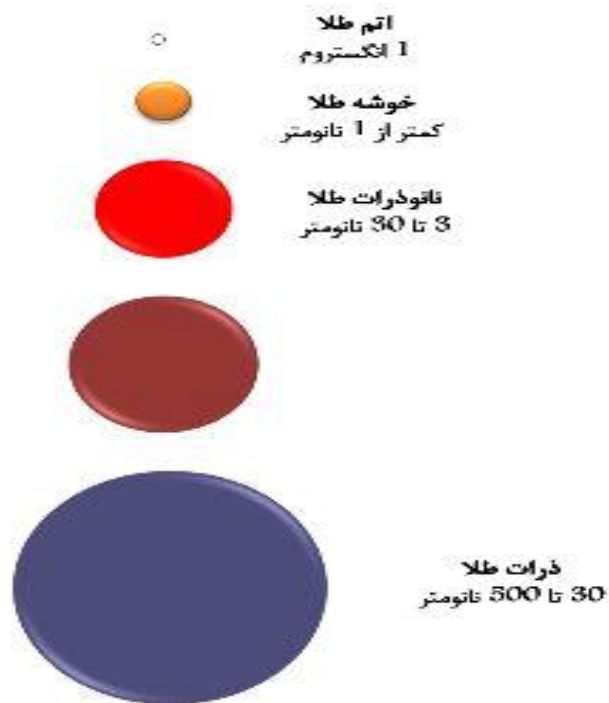
اگر بتوانیم نحوه چیدمان و آرایش اتم‌ها را در این مقیاس کنترل کنیم که به شکلی منظم کنار یکدیگر قرار بگیرند، می‌توانیم موادی با قابلیت‌های جدید بسازیم.

یافته‌های دانشمندان نشان می‌دهد که خواص مواد در مقیاس نانو بسیار متفاوت از مقیاس ماکرو است. یعنی اگر ذرات یک ماده خاص را در حد چند نانومتر (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) کوچک کنیم، این ذرات ویژگی‌های متفاوتی نسبت به حالت توده از خود نشان می‌دهند. این در حالی است که کوچک کردن ذرات یک تغییر فیزیکی است و انتظار نداریم که با این تغییر فیزیکی، ویژگی‌های اصلی ماده تغییر کند. این امر سبب گردیده مقیاس نانو بیش از سایر مقیاس‌ها مورد توجه قرار گیرد.

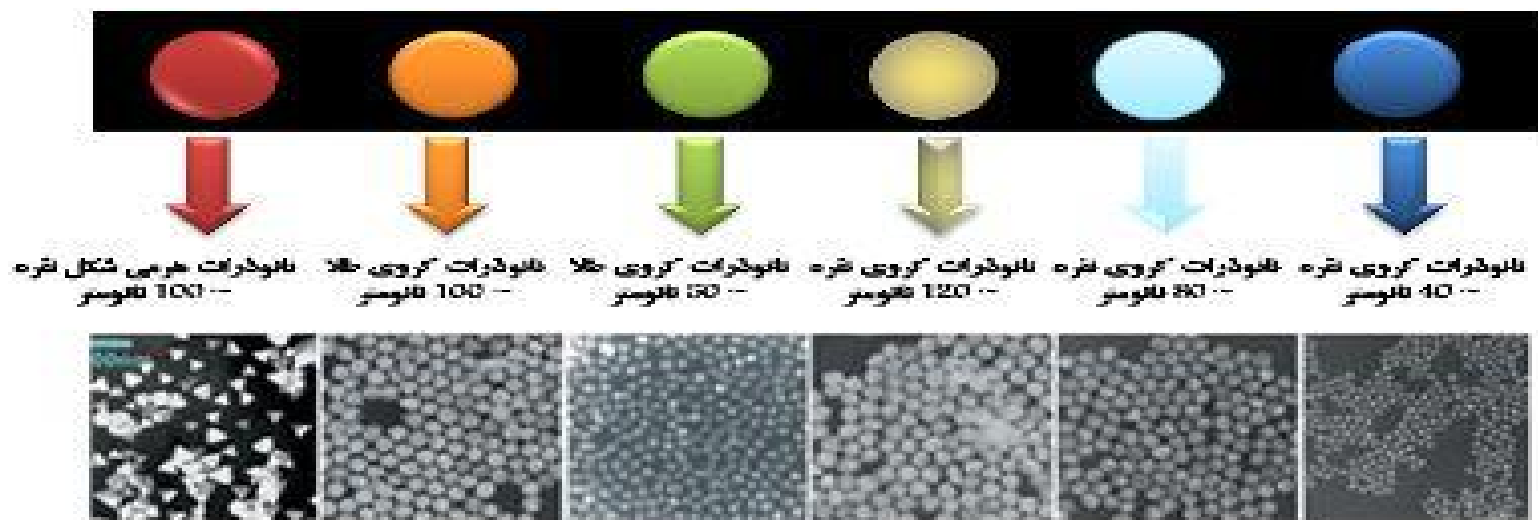
در این جا به یکی از جالب ترین آن ها اشاره می‌کنیم.

تغییر رنگ

موادی وجود دارند که رنگ ذرات چند نانومتری آنها، با رنگ ذرات بزرگترشان متفاوت است. طلا و نقره شناخته شده‌ترین نمونه‌های این مواد هستند. شکل (الف) نمودار تغییرات رنگ ذرات طلا را بر حسب اندازه آنها نشان می‌دهد. این پدیده در دنیای ماکرومقیاس یک اتفاق غیر معمول است اما از آن غیرعادی‌تر این است که نانو ذرات نقره با تغییر شکل هندسی هم تغییر رنگ می‌دهند. شکل (ب) رنگ ذرات نقره و طلا را در شکل‌های هندسی مختلف نشان می‌دهد.



شکل الف: رنگ ذرات طلا بر حسب اندازه



شکل ب: رنگ نانوذرات نقره و طلا در هندسه‌های مختلف

طبقه‌بندی نانومواد

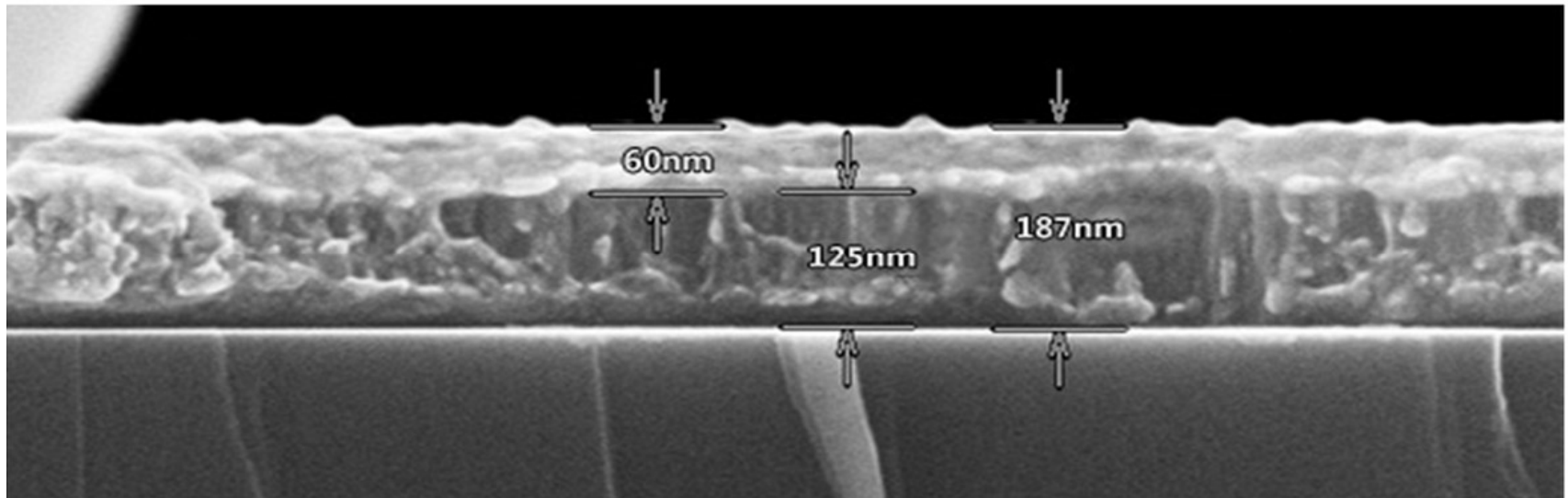
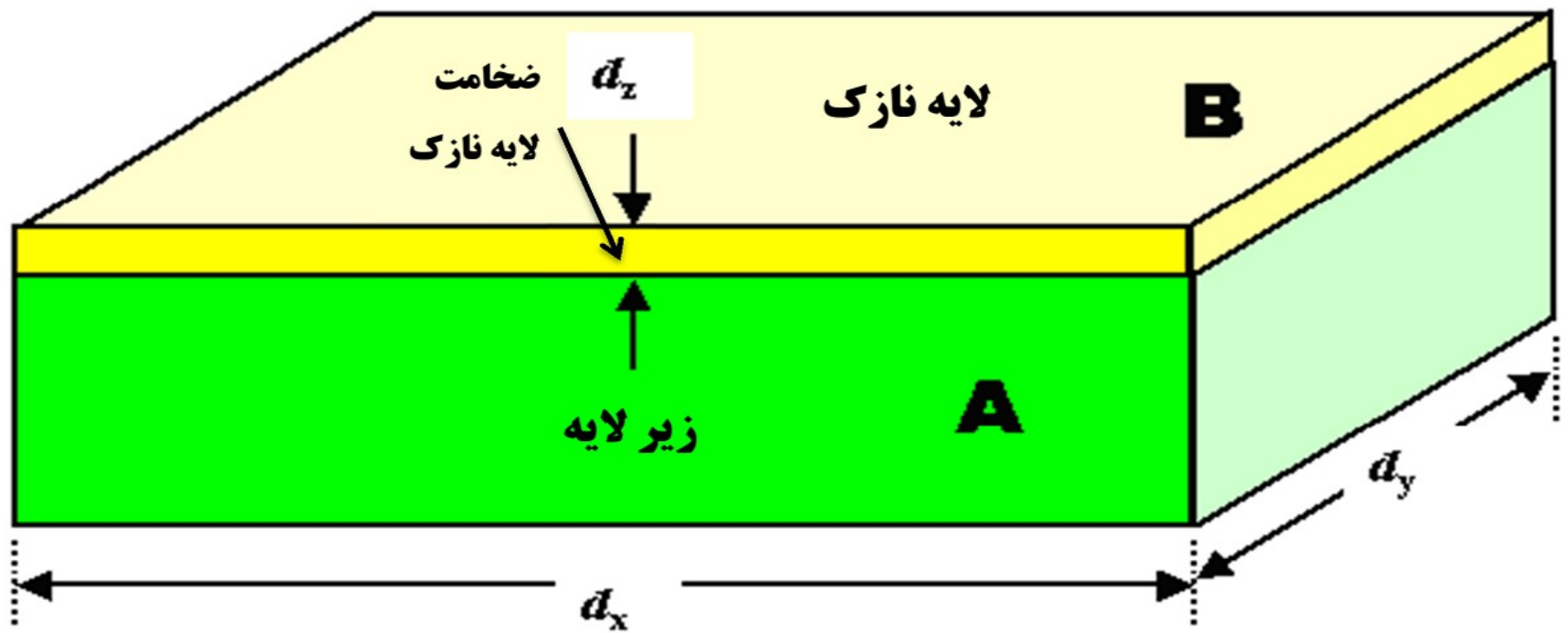
1- نانومواد تک بعدی

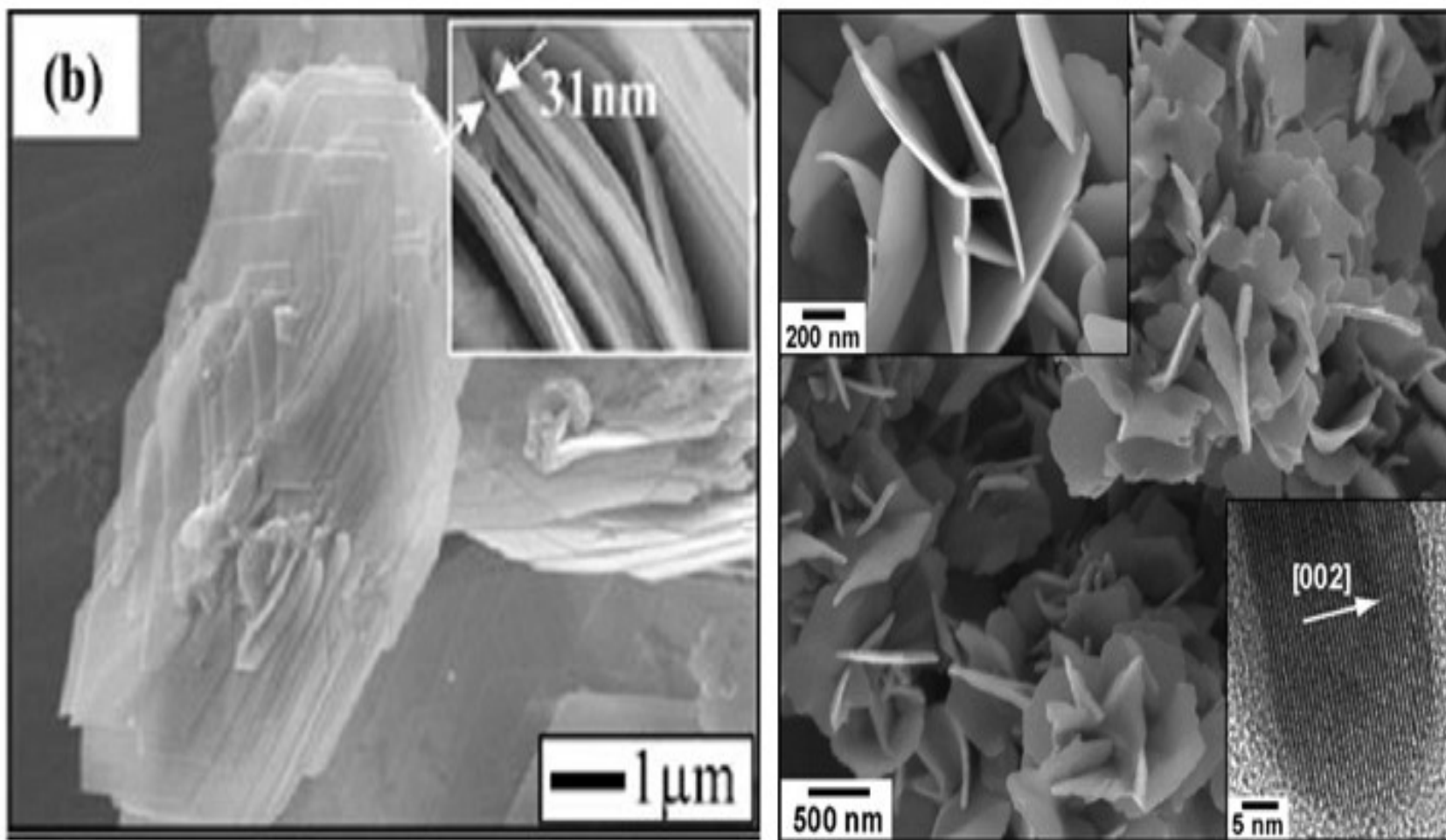
2- نانومواد دوبعدی

3- نانومواد سه بعدی

1- نانومواد تک بعدی

این گروه شامل موادی هستند که یک بعد آن ها بین 1 تا 100 نانومتر است. نمونه ای از این مواد، نانولایه ها می باشد که ضخامت آن ها در مقیاس نانومتر است .



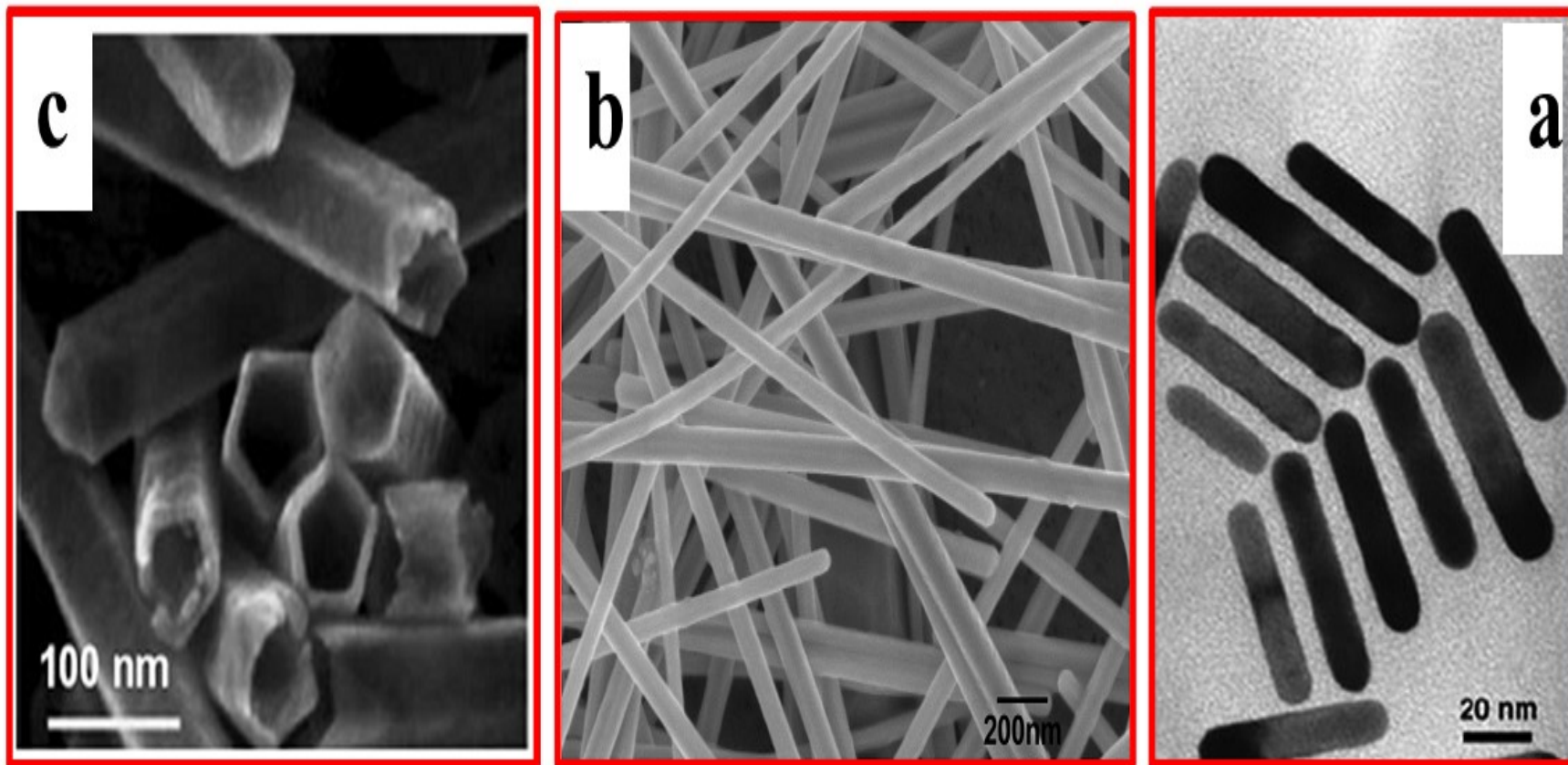


نمایش تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوصفحات

2- نانومواد دوبعدی

موادی که دو بعد آن ها بین 1 تا 100 نانومتر است. نانومواد دوبعدی نامیده می شوند. نانولوله های کربنی از جمله نانومواد دو بعدی هستند که سطح مقطع آن ها در ابعاد نانومتری است.

اگر نسبت ابعادی کوچک باشد به آن نانومیله (Nanorod) گویند و اگر این نسبت ابعادی بزرگ باشد به آن نانوسیم (Nanowire) گویند و در آخر اگر ساختار توخالی باشد به آن نانولوله (Nanotube) گویند.

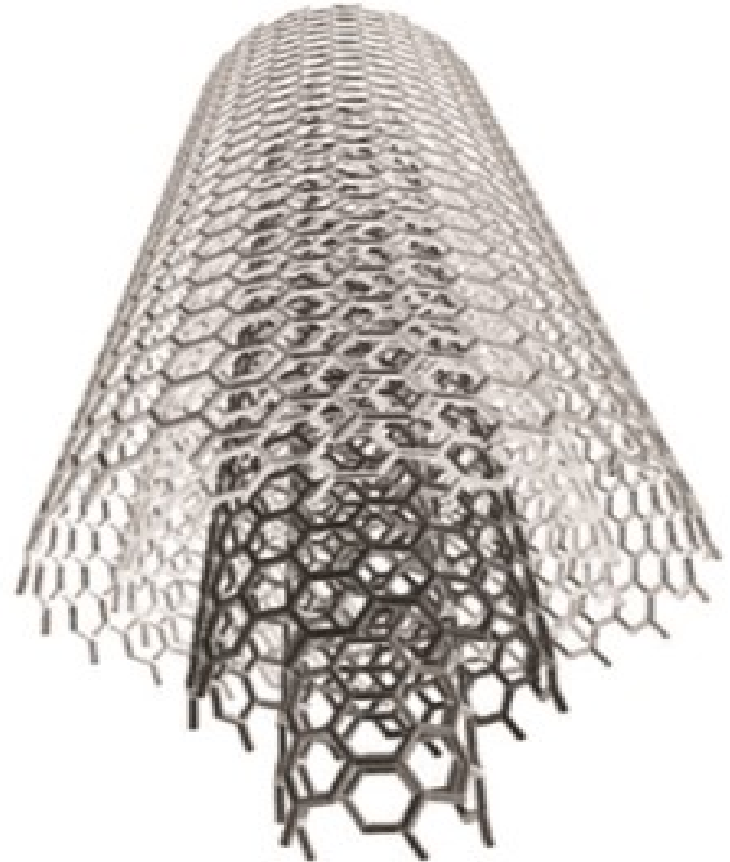


نمایش مهم ترین اشکال یک بعدی (a) نانومیل، (b) نانوسیم،
(c) نانولوله

SWCNT



MWCNT



نمایش نانولوله کربنی، سمت چپ تک دیواره و سمت راست چند دیواره

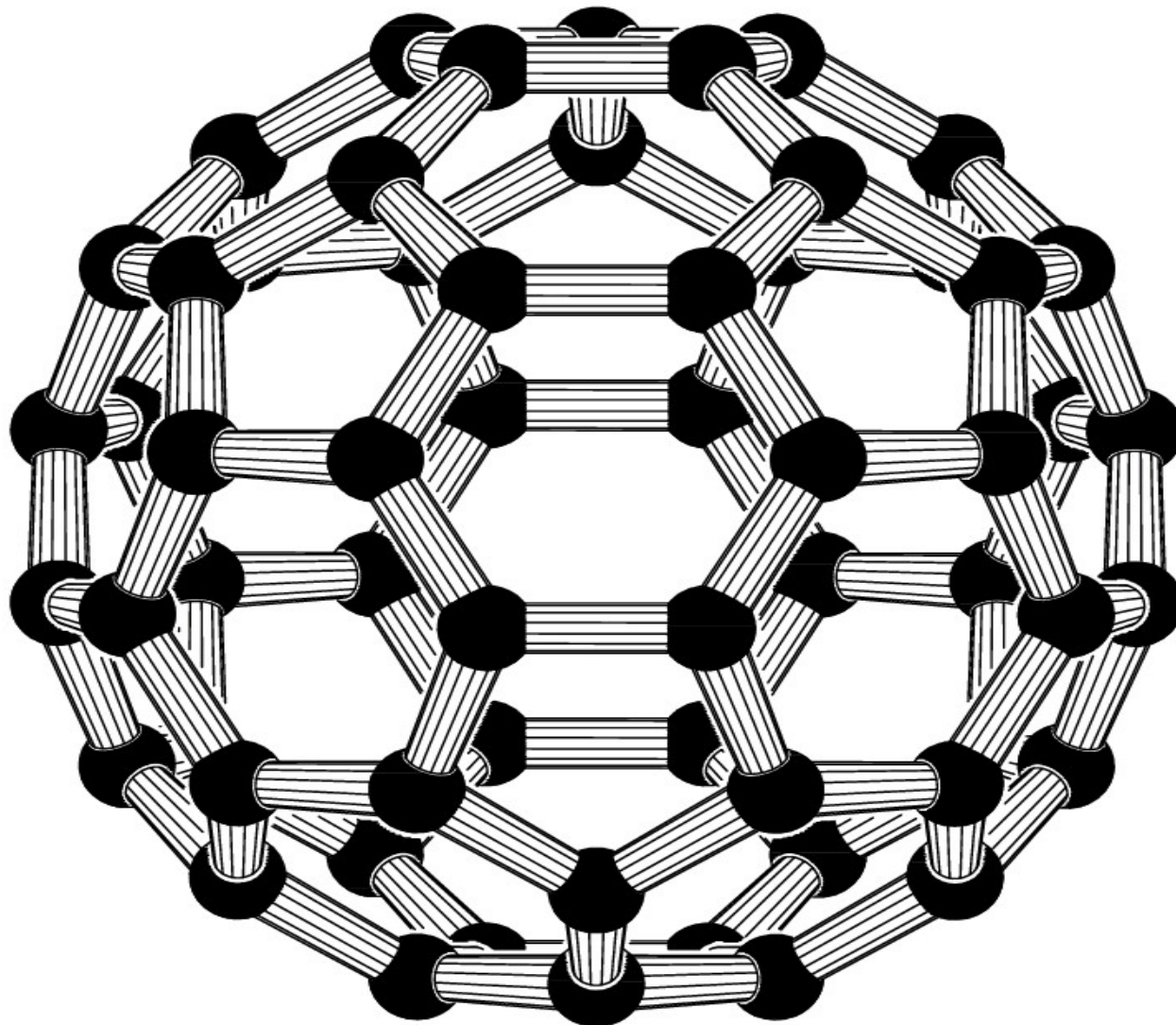
3- نانومواد سه بعدی

این مواد در سه بعد، ابعادی بین 1 تا 100 نانومتر دارند. نانو ذرات از جمله این مواد هستند.

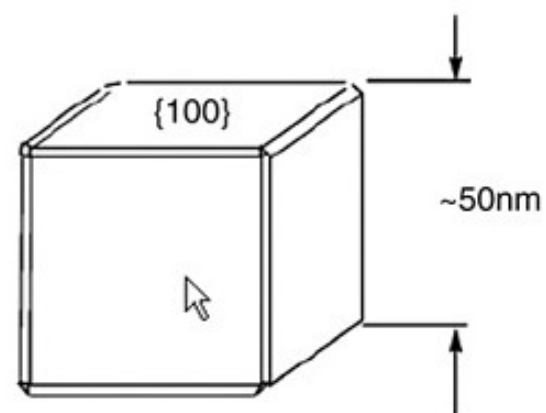
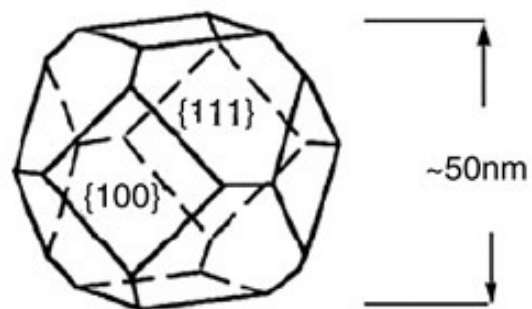
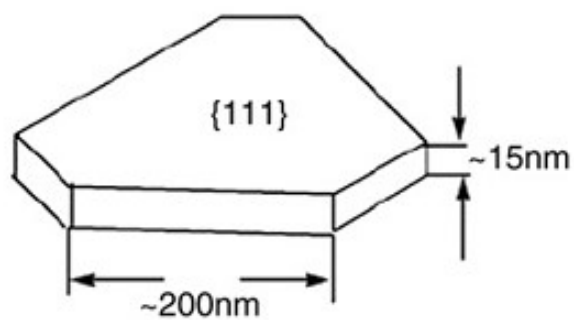
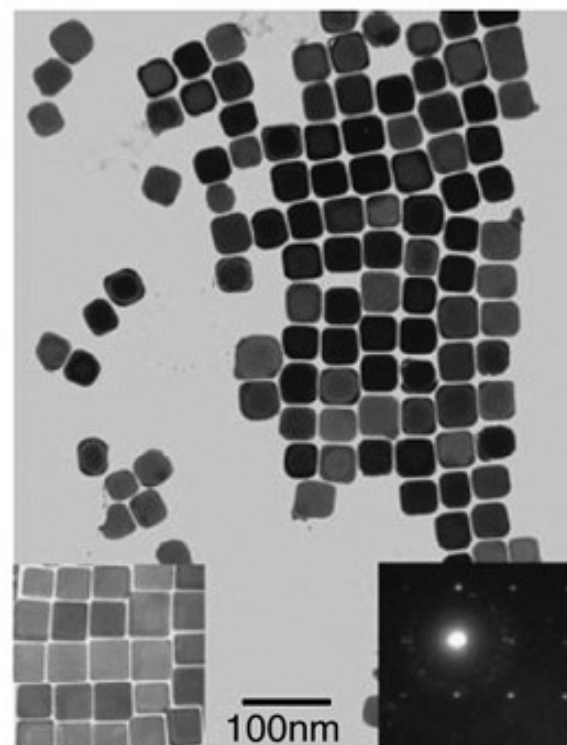
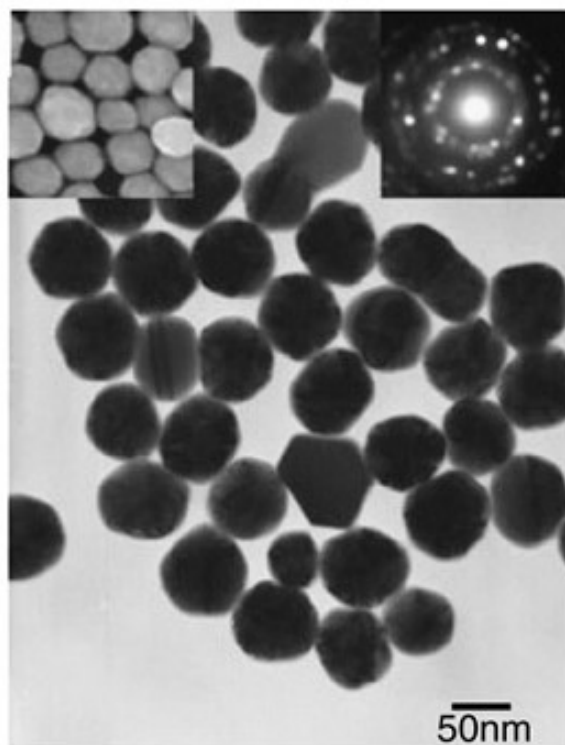
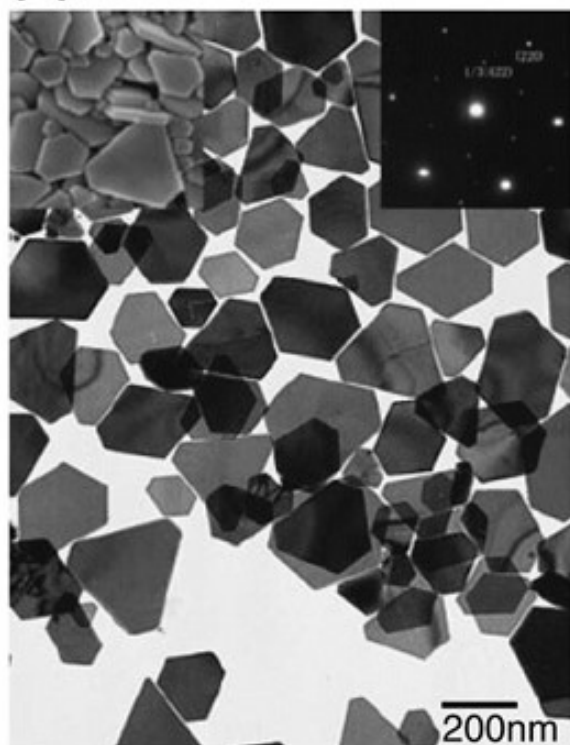
گاهی به این دسته، نانومواد صفر بعدی هم می گویند.

معروف ترین نانومواد سه بعدی فولرین است. شکل زیر ساختار فولرین را نمایش می دهد. این نانوساختار دارای 20 شش ضلعی و 12 پنج ضلعی است.

این ساختار توخالی است ولی از بیرون حفره و منفذی ندارد و یک ساختار پیوسته است و در زیر میکروسکوپ الکترونی به شکل ذره دیده می شود و فقط در نمایش طرحواره اتم ها به شکل نقطه رسم شده اند .



ساختار اتمی فولرین یک نانوساختار صفر بعدی ساخته شده از اتم های کربن



روش‌های تولید نانوذرات

1- روش بالا به پایین

2- روش پایین به بالا

روش تولید پایین به بالا را فقط می‌توان برای ساخت مواد در مقیاس نانومتری استفاده کرد اما روش تولید بالا به پایین هم برای تولید مواد نانو و هم میکرو و ... کاربرد دارند.

1- روش بالا به پایین

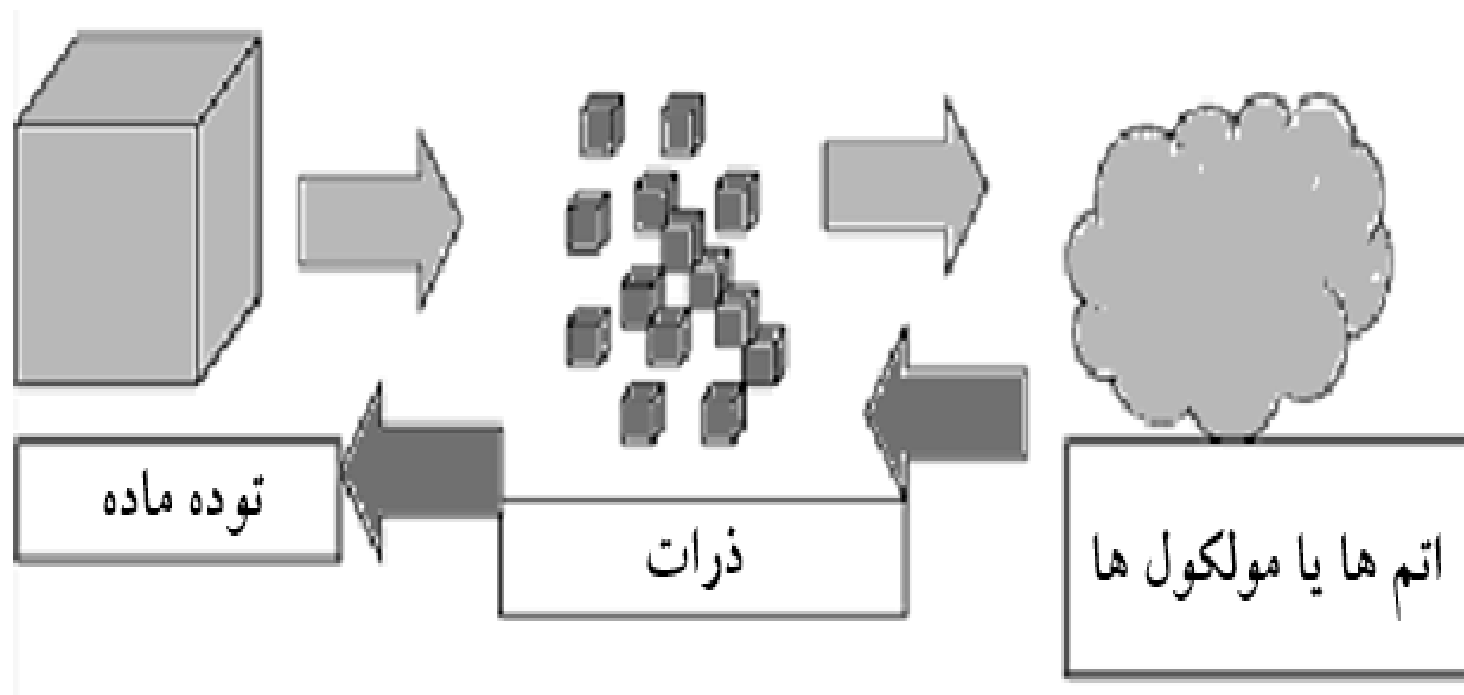
این روش عبارتست از روش خرد کردن یک تکه از ماده به وسیله بریدن و کوچک کردن آن به ابعاد مورد نظر.

در واقع این امکان وجود دارد که مواد را آن قدر تجزیه نمود تا به حد نانومتری برسند یعنی در حد 10^{-9} متر.

امروزه این عمل توسط شکست فیزیکی و شیمیایی انجام پذیر می‌باشد.

2- روش پایین به بالا

در طی این روش ساخت، اتم‌ها و مولکول‌ها بطور خیلی دقیق کنار هم قرار داده می‌شوند تا به یک ساختار نانویی تبدیل شوند.



طرح‌واره‌ای از روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا

این دو با یکدیگر بسیار متفاوت می باشند. در روش بالا به پایین حجم بسیار زیادی از مواد زاید حاصل از تراش دور ریخته می شود ولی روش پایین به بالا ضایعات کمتری دارد و زمان و انرژی لازم در آن نیز کمتر است. علاوه بر این استحکام ماده تولیدی نیز به علت ایجاد پیوندهای قویتر بین ذرات تشکیل دهنده بالا می رود.

روش‌های بسیار گوناگونی برای تولید نانو ذرات وجود دارد.

این روش‌ها در اصل به سه گروه عمده زیر تقسیم می‌شوند:

1- فراوری نانو ذرات از فاز گاز

2- فراوری نانو ذرات از فاز مایع

3- فرایندهای حالت جامد

فراوري نانوذرات از فاز گاز

معروفترین این روش‌ها عبارتند از:

چگالش گاز خنثی، انفجار الکتریکی سیم، پراکنش اتمی،
کنده‌کاری توسط لیزر، سنتز شیمیایی بخار، سنتز شیمیایی
بخار تولید شده توسط فعالسازی حرارتی، سنتز شیمیایی بخار
توسط پلاسما و پلاسما - ماکروویو، چگالش شیمیایی بخار در
شعله سوزان و آئروسول.

فراوري نانوذرات از فاز مايع

روش‌هاي سنتز شيميايي در فاز مايع عبارتند از:

روش سل - ژل، روش‌هاي سولوترمال، سونوشيمي،

رسوبدهي الكتروشيميايي، ميكروناوآمولوسيون، احيايي

نمك‌هاي فلزي، سنتز احتراقي در دماي پايين و...

سل - ژل را مي‌توان متداول‌ترين روش توليد نانوذرات در فاز

مايع دانست.

فراوري نانوذرات از فاز حالت جامد

از روش‌هاي معمول فرآيندهاي جامد، مي‌توان آسيابکاري و آلياژسازي مکانیکی را نام برد. خواص نانو ذرات به‌دست آمده از اين روش، به نوع آسياب، زمان خردايش و محيط خردايش بستگي دارد. قابليت‌هاي اين روش عبارتند از: توزيع يکنواخت ذرات سرامیکی در زمينه فلزي، توانايي توليد آلياژهاي با ترکيبات متفاوت از آلياژهاي حاصل از ريخته‌گري و توليد آلياژ از فلزاتي که تفاوت نقطه ذوب فراوان دارند.

روش‌های شناسایی و آنالیز نانوذرات

مقدمه: مشخصه‌یابی مواد نانو در واقع، تعیین مشخصات متنوعِ نانوساختارها اعم از اندازه ذرات (بین 1 تا 100 نانومتر)، شکل ذرات (کروی، سوزنی، لوله‌ای، بی‌شکل و ...)، خواص نوری، خواص مکانیکی، خواص سطحی (زبری، یکنواختی و ...)، خواص مغناطیسی و ... می‌باشد. برای تعیین هر یک از خصوصیات ذکر شده از ابزار و تکنیک‌هایی استفاده می‌شود که اطلاعات دقیق و مفیدی را از ابعاد نانو به ما بدهد.

از آنجا که خواص منحصر به فرد نانومواد به شدت وابسته به اندازه ذره، ساختار سطحی و برهمکنش‌های بین ذرات تشکیل دهنده‌ی آن هاست، بنابراین، مشخصه‌یابی نانومواد در توسعه و کاربردی کردن نانومواد بسیار

روش‌های شناسایی و آنالیز نانوذرات

1- روش‌های پرتو ایکس

2- میکروسکوپ الکترونی

3- میکروسکوپ پروبی روبشی

4- روش‌های اندازه‌گیری خواص مغناطیسی

روش‌های پرتو ایکس

الف- پراش پرتو ایکس (X-Ray Diffraction (XRD)

ب- طیف سنجی فتوالکترونی پرتو ایکس

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

روش اول از طریق پردازش و آنالیز پرتو ایکس بازگشتی

از سطح نمونه، به بررسی اندازه‌ی دانه‌ها در نانوذرات

می‌پردازد، و روش دوم برای مطالعه‌ی ترکیب شیمیایی سطح

نمونه استفاده می‌شود.

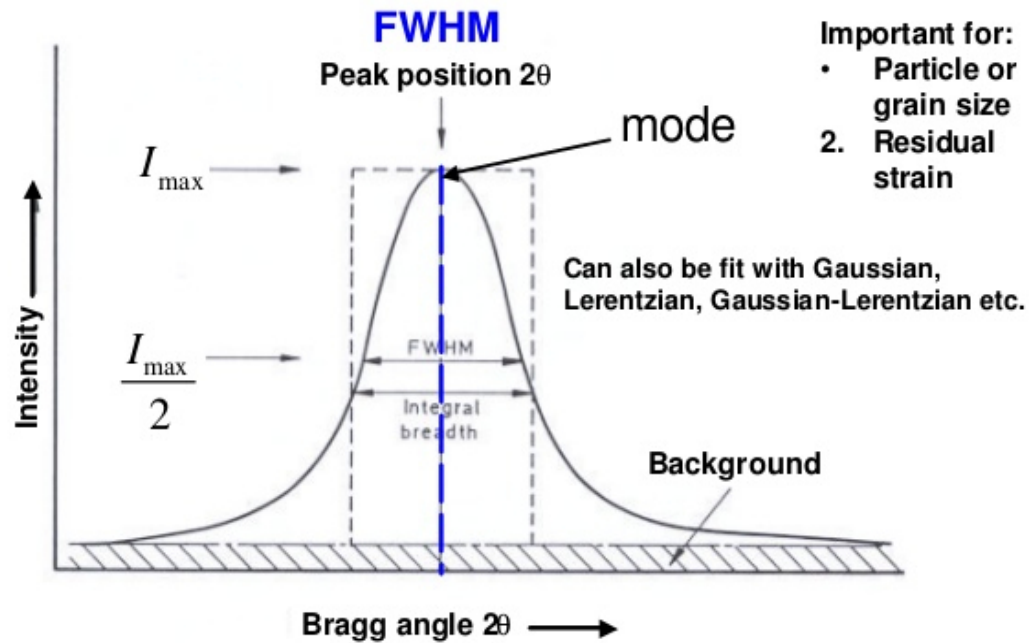
می‌توان از این تکنیک برای تعیین اندازه دانه‌های مواد
نانوساختار استفاده کرد. پهنای قله‌ها در طیف XRD با اندازه
بلورها ارتباط دارد. این ارتباط توسط معادله شرر به

صورت زیر بیان می‌شود:

$$D = K\lambda / \beta$$

که D اندازه دانه‌های بلوری، β پهنای قله ماکزیمم در نصف
ارتفاع (FWHM) و K مشخصه پرتو است.

Peak Width-Full Width at Half Maximum



میکروسکوپ الکترونی

میکروسکوپ‌های الکترونی شامل دو نوع زیر است :

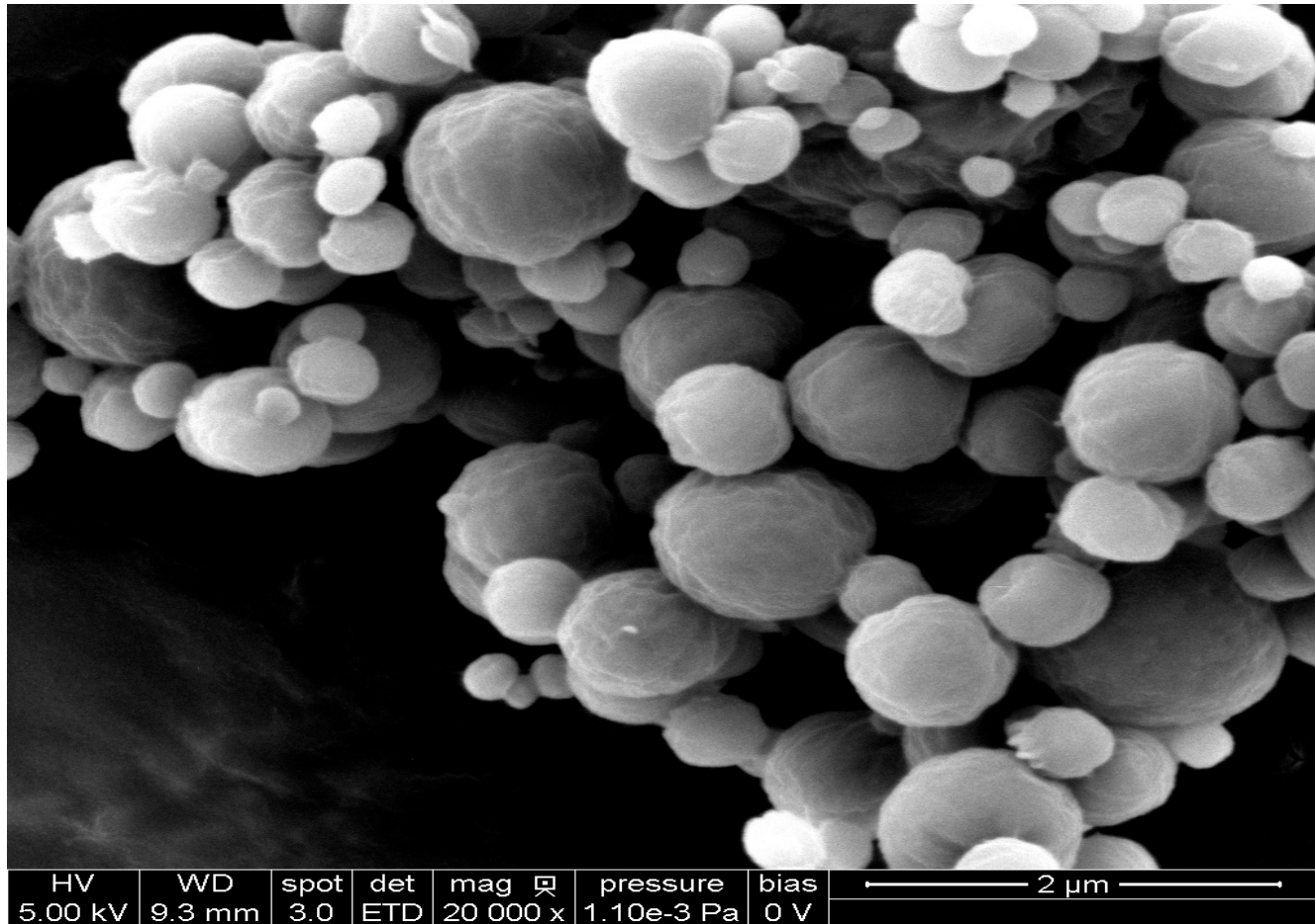
الف- میکروسکوپ الکترونی عبوری

Transmission Electron Microscopy (TEM)

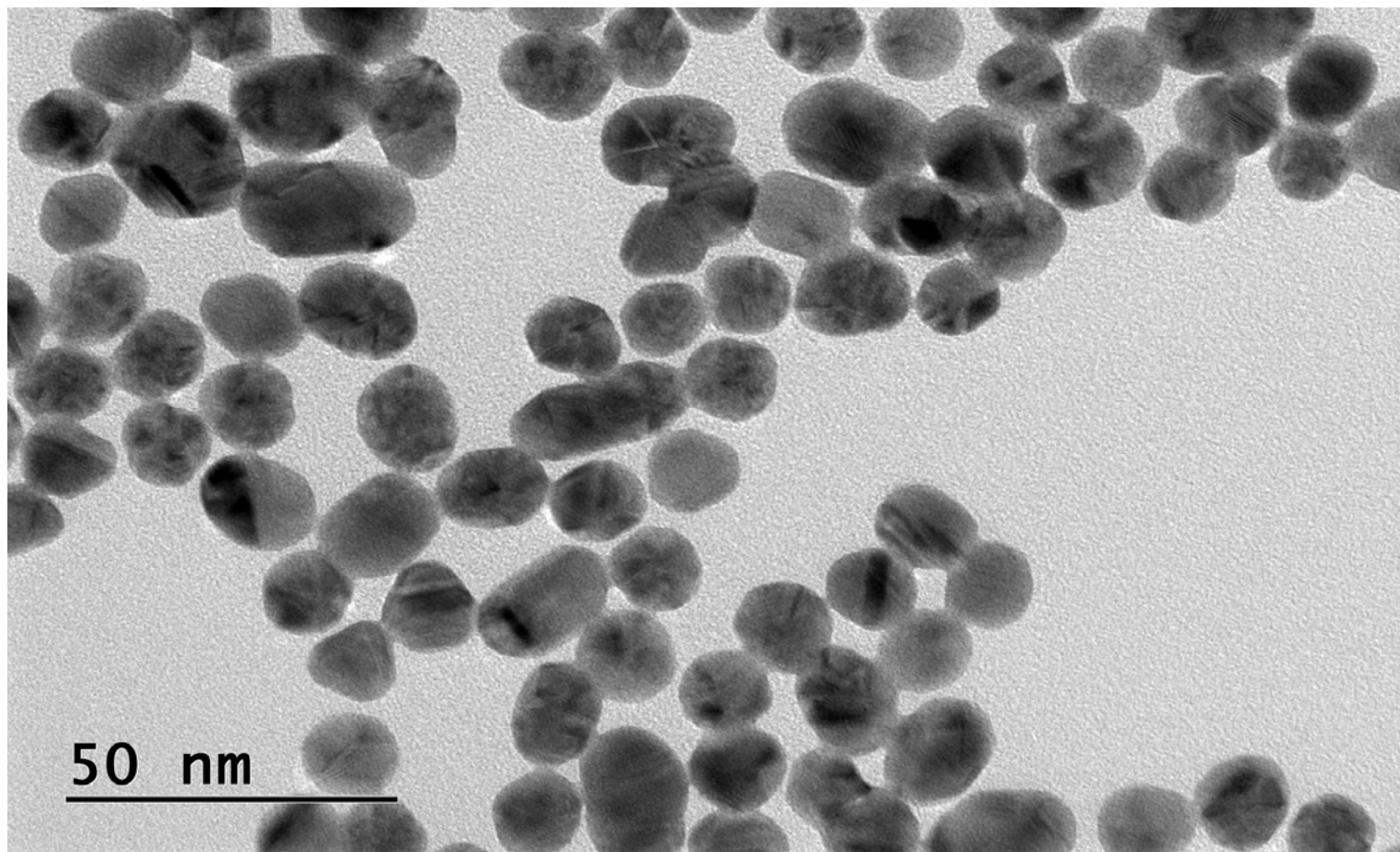
ب- میکروسکوپ الکترونی روبشی

Scanning Electron Microscopy (SEM)

میکروسکوپ‌های الکترونی از بهترین ابزار برای بررسی اندازه و شکل نانومواد می‌باشند. این نوع از میکروسکوپ‌ها نیز همانند میکروسکوپ‌های نوری، تصویری از سطح ماده را به ما می‌دهند. با این تفاوت که، دقت میکروسکوپ‌های الکترونی بسیار بیشتر از میکروسکوپ‌های نوری می‌باشد و همچنین، در میکروسکوپ‌های الکترونی به جای نور از الکترون‌هایی استفاده می‌کنند که انرژی زیادی در حد چند هزار الکترون ولت دارند. این انرژی هزاران بار بیشتر از انرژی یک فوتون (2 تا 3 الکترون ولت) می‌باشد.



تصویر SEM نانوذرات پلیمر



تصویر TEM نانوذرات طلا

میکروسکوپ پروبی روبشی

این نوع میکروسکوپ نیز خود شامل دو نوع می باشد :

الف- میکروسکوپ تونلی روبشی

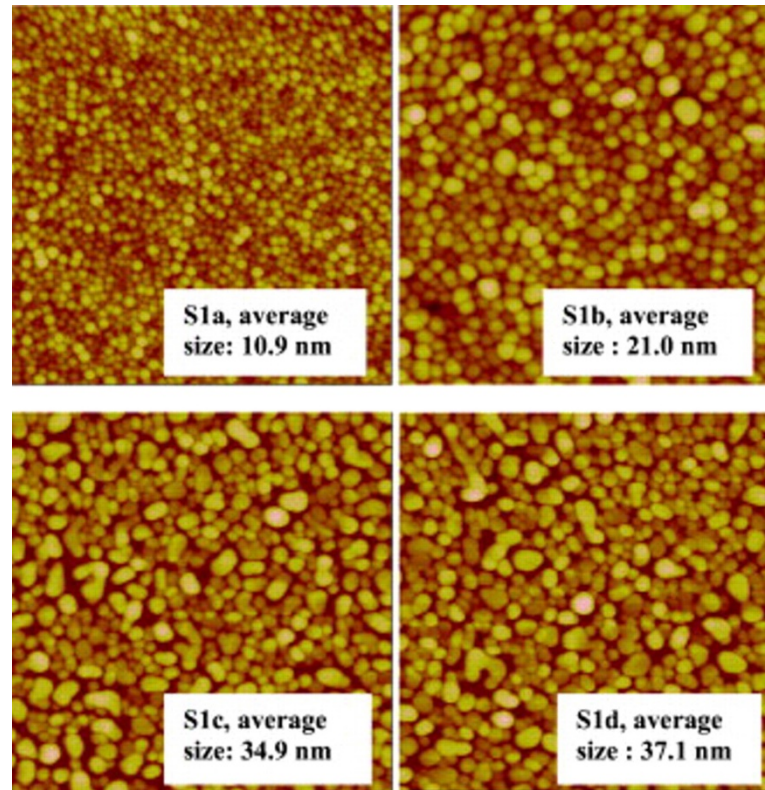
Scanning Tunneling Microscopy (STM)

ب- میکروسکوپ نیروی اتمی

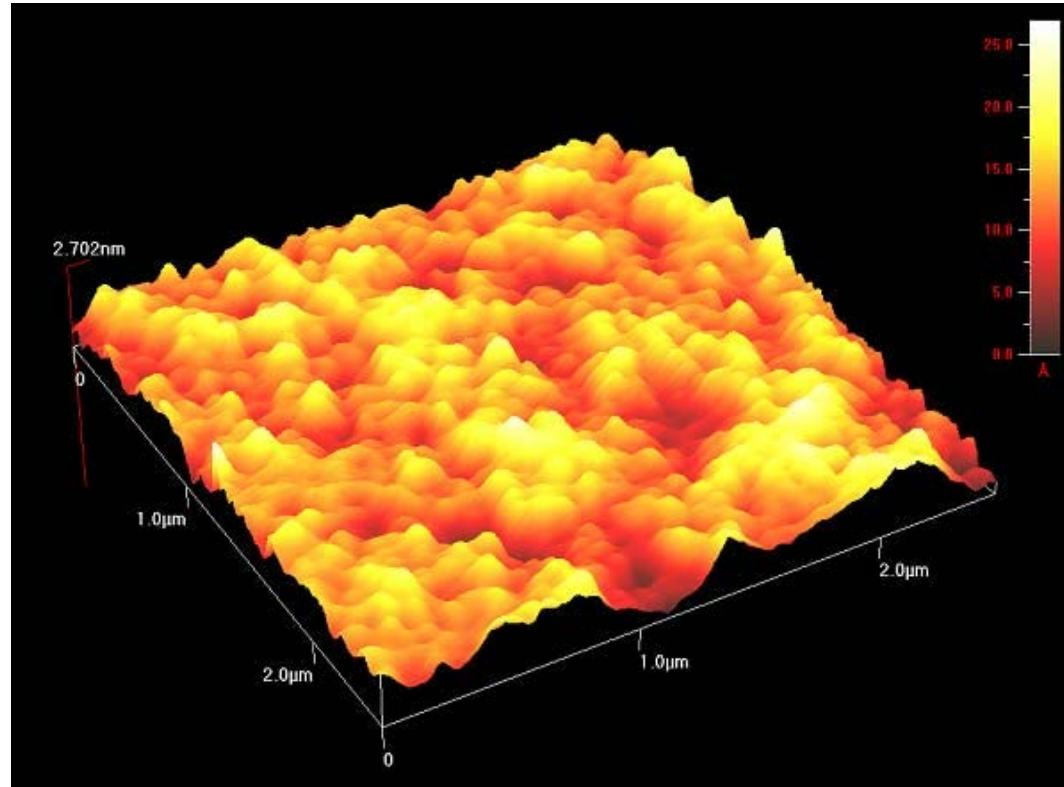
Atomic Force Microscopy (AFM)

این نوع میکروسکوپ برای به دست آوردن تصاویر سه بعدی از نانومواد بسیار مناسب می‌باشند. این روش علاوه بر پستی و بلندی سطح، می‌تواند امکان تعیین ساختار سطحی، ساختار الکترونیکی، ساختار مغناطیسی و یا هر خاصیت موضعی دیگر را فراهم آورد.

نوع الف این میکروسکوپ‌ها بیشتر برای آنالیز شیمیایی سطوح رسانا در شرایط خلأ استفاده می‌شود. اما نوع ب بستگی به رسانا بودن سطح نمونه ندارد و یکی از کاربردهای بسیار مهم آن اندازه‌گیری خواص مکانیکی نانولوله های کربنی است.



تصوير STM



تصویر AFM

روش‌های اندازه‌گیری خواص مغناطیسی

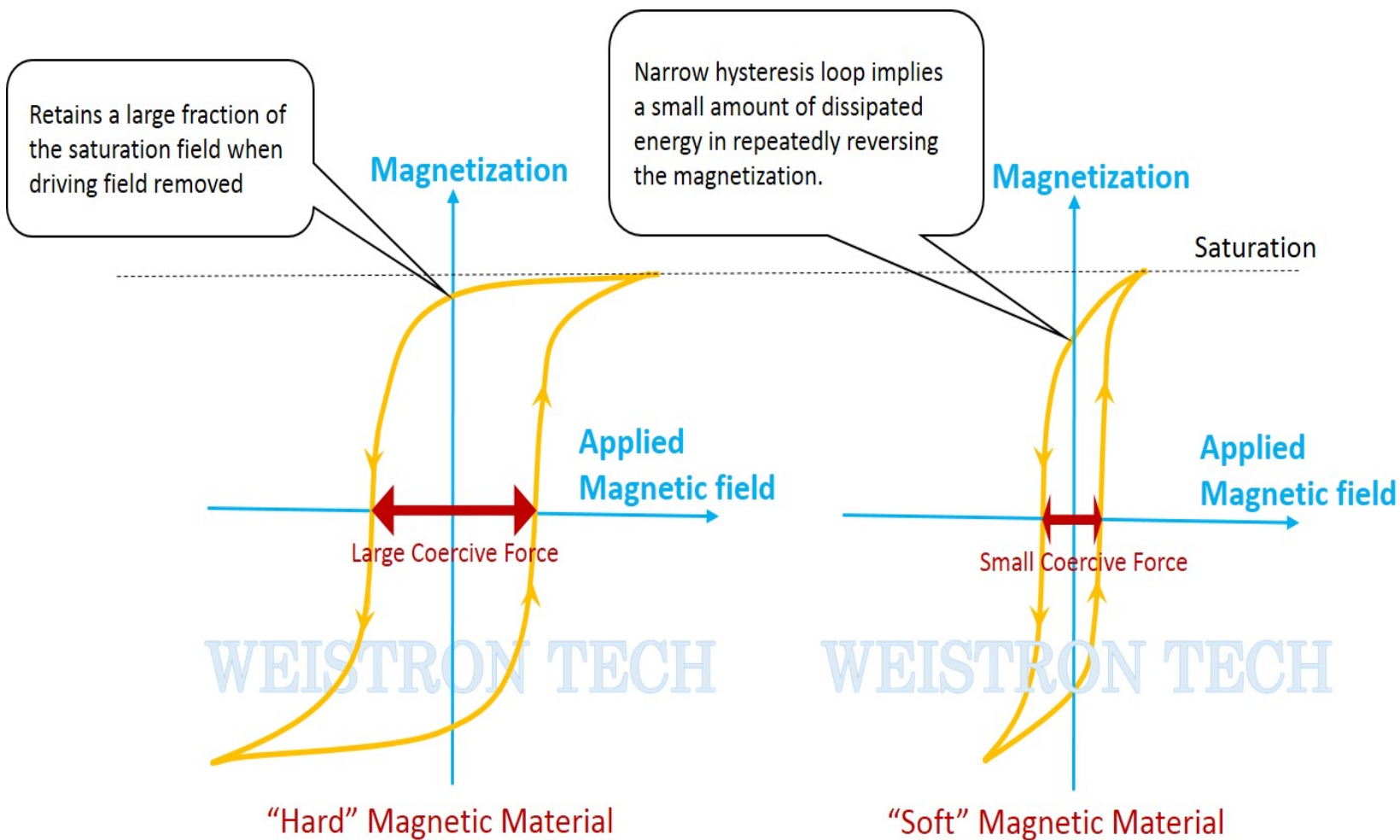
هدف از مغناطیس‌سنجی، اندازه‌گیری میزان مغناطش نانومواد است. دو روشی که به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از :

الف- مغناطیس‌سنج با نمونه ارتعاشی

Vibration Sample Magnetometer (VSM)

ب- منحنی‌های مغناطش بر حسب دما

در روش اول نمونه پس از مراحل آماده‌سازی در یک میدان مغناطیسی خارجی قرار گرفته و منحنی مغناطش آن بر حسب میدان اعمالی (منحنی پسماند) رسم می‌شود. با بررسی و تفسیر منحنی پسماند می‌توان میزان مغناطش و بسیاری از مفاهیم دیگر مغناطیسی در نانومواد را به دست آورد.



منحنی های پسماند

