



دانشگاه بیرجند  
دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

**عنوان:**

سنتر نانو ذرات فلزی و تعیین ثابت پایداری کمپلکس های آنها با اسید آمینه های هیستیدین و گلوتامین  
در درجه حرارت های متفاوت و ارزشیابی پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی

**استاد راهنما**

دکتر ابراهیم قیامتی یزدی

**استاد مشاور**

دکتر عبدالرضا رضایی فرد

**نگارش**

مریم لشکری

مهر ۱۳۹۰

## چکیده

برهمکنش اسیدهای آمینه با یون‌های فلزی نظر بیوشیمیست‌ها را به خود جلب کرده‌است چون که رفتار این نوع واکنش‌ها و کمپلکس‌های تشکیل شده کمک به درک مکانیسم واکنش‌های آنزیمی جهت انتقال یون‌ها در بدن می‌نماید. خصوصاً محاسبه ثابت پایداری نشانه چگونگی انجام این واکنش‌ها می‌باشد.

در این تحقیق ثابت تشکیل کمپلکس‌های اسیدهای آمینه، هیستیدین و گلوتامین با یون‌های فلزی  $V(IV)$ ،  $Mn(II)$ ،  $Ni(II)$  و  $Zn(II)$ ، در محیط مایی در دماهای ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سانتیگراد با استفاده از تیتراسیون پتانسیومتری و کاربرد روش ژروم و نرم افزار تغییر یافته BEST محاسبه شدند. نتایج نشان داد که:

$$K_f Ni(II)-His < K_f Zn(II)-His < K_f V(IV)-His < K_f Mn(II)-His$$

$$K_f Mn(II)-Gln < K_f V(IV)-Gln < K_f Zn(II)-Gln < K_f Ni(II)-Gln$$

ثابت تشکیل کمپلکس با نانو ذرات بیشتر از فلز بالک است، علاوه بر این هرچه از دمای ۲۵ به سمت دمای ۴۰ درجه پیش می‌رویم ثابت تشکیل کمپلکس‌ها کاهش می‌یابد زیرا واکنش تشکیل کمپلکس این اسیدهای آمینه با یون‌های فلزی فوق‌گرم‌ازا هستند.

همچنین پارامترهای ترمودینامیکی  $\Delta H$ ،  $\Delta S$  و  $\Delta G$  برای کمپلکس‌های ذکر شده محاسبه شده‌اند. مقادیر منفی بدست آمده برای انرژی آزاد تمام کمپلکس‌های مورد بررسی نشان دهنده‌ی خود به خودی بودن واکنش‌های تشکیل کمپلکس است و مقادیر انرژی آزاد برای کمپلکس‌های گلوتامین بیشتر از هیستیدین می‌باشد.

فصل اول: نانو ذرات اکسید فلزی

۲	۱-۱ نانو ذرات .....
۳	۲-۱ روش‌های سنتز و آماده سازی نانو ذرات .....
۳	۱-۲-۱ فرایندهای بالا به پایین .....
۳	۱-۱-۲-۱ روش مکانیکی .....
۴	۲-۱-۲-۱ روش گرمایی .....
۴	۳-۱-۲-۱ روش انرژی بالا .....
۴	۴-۱-۲-۱ روش تهیه شیمیایی .....
۴	۵-۱-۲-۱ روش لیتوگرافی .....
۵	۲-۲-۱ فرایندهای پایین به بالا .....
۵	۱-۲-۲-۱ روش‌های فاز گاز .....
۵	۱-۱-۲-۲-۱ رسوبدهی شیمیایی بخار .....
۶	۲-۱-۲-۲-۱ نشست ورقه‌ی تجزیه ناپذیر (ALD) .....
۶	۳-۱-۲-۲-۱ القای یون .....
۶	۴-۱-۲-۲-۱ فرایند سوختن .....
۷	۲-۲-۲-۱ روش فاز محلول .....

- ۱-۲-۲-۲-۱ روش خود جذبی مولکولی ..... ۷
- ۱-۲-۲-۲-۲ روش هیدروترمال ..... ۷
- ۱-۲-۲-۲-۳ روش سل-ژل ..... ۸
- ۱-۲-۲-۲-۴ روش میکروامولسیون ..... ۹
- ۱-۲-۳ روش رسوب گذاری ..... ۱۰
- ۱-۳-۲ فرایند استوالد ..... ۱۱
- ۱-۳-۱ تهیه نانوفلزات از محلول های آبی ..... ۱۱
- ۱-۳-۱ رسوب گیری اکسیدها از محلول های آبی ..... ۱۱
- ۱-۴-۱ اکسیدهای فلزی ..... ۱۲
- ۱-۴-۱ نانوساختار اکسید نیکل (NiO) ..... ۱۲
- ۱-۴-۲ نانوساختار اکسید وانادیوم ( $V_2O_5$ ) ..... ۱۳
- ۱-۵ کاربردهای صنعتی و تکنولوژیکی و بیولوژیکی اکسیدهای فلزی نانوساختار ..... ۱۴

## فصل دوم: اسیدهای آمینه و ثابت تشکیل کمپلکسها

- ۱-۲ پروتئینها ..... ۱۷
- ۲-۲ اسید آمینهها ..... ۱۷
- ۱-۲-۲ طبقه بندی اسید آمینهها ..... ۱۹
- ۳-۲ تیتراسیون یک اسید مونو آمین مونو کربوکسیلیک: تعیین pH ایزوالکتریک ..... ۲۳
- ۱-۳-۲ رابطه ی کلی بین خصوصیات الکتریکی اسیدهای آمینه و پروتئینها با pH ..... ۲۶

.....۲۶	..... ۴-۲ هیستیدین
.....۲۷	..... ۵-۲ گلوتامین
.....۲۷	..... ۶-۲ کمپلکس
.....۲۸	..... ۱-۶-۲ طبقه بندی انواع کمپلکس ها
.....۲۸	..... ۷-۲ یون های فلزی در سیستم های بیولوژیکی
.....۲۹	..... ۸-۲ ثابت پایداری
.....۲۹	..... ۱-۸-۲ تاریخچه تعیین ثابت تشکیل کمپلکس
.....۳۰	..... ۹-۲ فاکتورهای موثر بر پایداری کمپلکس ها
.....۳۰	..... ۱-۹-۲ اندازه ی اتم مرکزی
.....۳۱	..... ۲-۹-۲ بارالکتریکی، عدد اکسایش اتم مرکزی
.....۳۱	..... ۳-۹-۲ الکترونگاتیویته
.....۳۱	..... ۴-۹-۲ پتانسیل یونیزاسیون
.....۳۲	..... ۵-۹-۲ اثر پیکربندی الکترونی یون فلز یا پایداری با میدان لیگاند
.....۳۲	..... ۶-۹-۲ خاصیت نوکلئوفیلی لیگاند
.....۳۲	..... ۷-۹-۲ اثر حلال
.....۳۳	..... ۸-۹-۲ اثر کیلیت
.....۳۴	..... ۱۰-۲ روش های تجربی در اندازه گیری ثابت تشکیل
.....۳۵	..... ۱۱-۲ پتانسیومتری
.....۳۶	..... ۱-۱۱-۲ الکتروود مرجع
.....۳۶	..... ۲-۱۱-۲ سیستم های سه الکترودی

- ۳۷..... اندازه گیری پتانسیل با الکتروود شیشه
- ۳۸..... انواع خطاها در الکتروود شیشه‌ای
- ۳۸..... ترمودینامیک تشکیل کمپلکس
- ۳۹..... اثر قدرت یونی
- ۴۰..... اثر دما

### فصل سوم: بخش تجربی

..... ۴۲	۱-۳ مقدمه
..... ۴۲	۱-۱-۳ وسایل مورد نیاز
..... ۴۲	۲-۱-۳ مواد مورد استفاده
..... ۴۳	۳-۱-۳ سنتز نانوذرات اکسید نیکل
..... ۴۵	۴-۱-۳ سنتز نانو ذرات اکسید وانادیوم
..... ۴۷	۵-۱-۳ استاندارد کردن اسید و باز
..... ۴۷	۶-۱-۳ تنظیم دستگاه pH متر
..... ۵۰	۷-۱-۳ روش محاسبه‌ی ثابت‌های تشکیل اسیدهای آمینه
..... ۵۲	۸-۱-۳ محاسبه توسط روش الگوریتم گرافیکی GRCBeta
..... ۵۳	۹-۱-۳ مبنای محاسبات ثابت پایداری کمپلکس فلزات با اسید آمینه‌های هیستیدین و گلوتامین
..... ۵۵	۲-۳ بهینه سازی و بدست آوردن بهترین نسبت
..... ۵۶	۱-۲-۳ روش تهیه محلول
..... ۵۷	۳-۳ ثابت‌های ترمودینامیکی
..... ۵۸	۴-۳ جدول ها و نمودارها

## فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۱-۴ اشکال اسیدهای آمینه در محیط آبی و بحث و نتیجه گیری ..... ۶۸

۲-۴ محاسبات ترمودینامیکی ..... ۷۹

۳-۴ بررسی سینتیکی (Kinetics study) ..... ۸۴

۴-۴ تفسیر طیفها ..... ۸۵

۵-۴ پیشنهادات برای گسترش این کار تحقیقاتی در آینده ..... ۸۶

پیوست ..... ۸۸

منابع ..... ۱۰۳

## فهرست جداول

صفحه

عنوان

جدول (۱-۳): داده های حاصل از تصحیح pH در محیط اسیدی ..... ۴۸

جدول (۲-۳): داده های حاصل از تصحیح pH در محیط بازی ..... ۴۹

جدول (۳-۳): نتایج به آمده از تیتراسیون محلول Zn(II) و گلوتامین در محلول آبی سدیم هیدروکسید استاندارد ۰/۱ مولار ..... ۵۹

جدول (۴-۳): نتایج به آمده از تیتراسیون محلول Mn(II) و گلوتامین در محلول آبی سدیم هیدروکسید استاندارد ۰/۱ مولار ..... ۶۱

جدول (۵-۳): نتایج به آمده از تیتراسیون محلول Ni(II) و گلوتامین در محلول آبی سدیم هیدروکسید استاندارد ۰/۱ مولار ..... ۶۳

جدول (۳-۶): نتایج به آمده از تیتراسیون محلول (IV) و گلوتامین در محلول آبی سدیم هیدروکسید استاندارد ۰/۱ مولار..... ۶۵

جدول (۴-۱): مقادیر ثابت تشکیل کمپلکس‌های یون‌های فلزی مورد نظر با اسید آمینه گلوتامین در

محیط آبی در درجه حرارت‌های متفاوت..... ۶۹

جدول (۴-۲): مقادیر ثابت تشکیل کمپلکس‌های یون‌های فلزی مورد نظر با اسید آمینه هیستیدین در

محیط آبی در درجه حرارت‌های متفاوت..... ۶۹

جدول (۴-۳): ثابت تشکیل کمپلکس‌های نانو ذرات اکسید نیکل و وانادیوم با اسیدهای آمینه هیستیدین

و گلوتامین در محیط آبی و در درجه حرارت‌های متفاوت ..... ۷۰

جدول (۴-۴): مقادیر آنترپی و آنتالپی و انرژی کمپلکس‌های یون‌های فلزی مورد نظر با اسید آمینه

هیستیدین ..... ۷۷

جدول (۴-۵): مقادیر آنترپی و آنتالپی کمپلکس‌های یون‌های فلزی مورد نظر با اسید آمینه

گلوتامین..... ۷۸

جدول (۴-۶): آنترپی و آنتالپی کمپلکس‌های نانو ذرات با اسید آمینه گلوتامین و هیستیدین..... ۷۹

جدول (۴-۷): مقادیر  $\Delta G$  برای کمپلکس‌های یون‌های فلزی مربوطه با اسید آمینه گلوتامین در حلال آب

در درجه حرارت‌های متفاوت ..... ۸۰

جدول (۴-۸): مقادیر  $\Delta G$  برای کمپلکس‌های یون‌های فلزی مربوطه با اسید آمینه گلوتامین در حلال آب

در درجه حرارت‌های متفاوت ..... ۸۱

جدول (۴-۹): مقادیر  $\Delta G$  برای کمپلکس‌های نانوذرات مربوطه با اسید آمینه گلوتامین و هیستیدین در

حلال آب در درجه حرارت‌های متفاوت..... ۸۲



## فهرست نمودارها

صفحه

عنوان

.....۵:	نمودار (۱-۳): تصحیح اسیدی
.....۵:	نمودار (۲-۳): تصحیح بازی pH متر
.....۶۰	نمودار (۴-۳): منحنی مشتق اول تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس روی-گلوتامین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
.....۶۰	نمودار (۵-۳): منحنی مشتق دوم تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس روی-گلوتامین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
.....۶۰	نمودار (۶-۳): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس روی-گلوتامین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
.....۶۲	نمودار (۷-۳): منحنی مشتق اول تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس منگنز(II)-گلوتامین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
.....۶۲	نمودار (۸-۳): منحنی مشتق دوم تیتراسیون کمپلکس منگنز(II)-گلوتامین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
.....۶۲	نمودار (۹-۳): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس منگنز-گلوتامین با سدیم هیدروکسید
.....۶۴	نمودار (۱۰-۳): منحنی مشتق اول تیتراسیون کمپلکس نیکل(II) -گلوتامین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
.....۶۴	نمودار (۱۱-۳): منحنی مشتق دوم تیتراسیون کمپلکس نیکل(II) -گلوتامین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
.....۶۴	نمودار (۱۲-۳): منحنی تیتراسیون کمپلکس منگنز(II) -گلوتامین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده

نمودار (۳-۱۳): منحنی مشتق اول تیتراسیون کمپلکس وانادیوم (IV)-گلوتامین با سدیم هیدروکسید	۶۶
استاندارد شده	.....
نمودار (۳-۱۴): منحنی مشتق دوم تیتراسیون کمپلکس وانادیوم (IV)-گلوتامین با سدیم هیدروکسید	۶۶
استاندارد شده	.....
نمودار (۳-۱۵): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس وانادیوم (IV)-گلوتامین با سدیم هیدروکسید	۶۶
استاندارد شده	.....
نمودار (۴-۱): ثابت تشکیل کمپلکس Zn(II)-Gln در دماهای متفاوت	۷۵
نمودار (۴-۲): ثابت تشکیل کمپلکس Ni(II)-Gln در دماهای متفاوت	۷۶
نمودار (۴-۳): ثابت تشکیل کمپلکس Ni(II)-His در دماهای متفاوت	۷۶
نمودار (۴-۴): ثابت تشکیل کمپلکس Mn(II)-His در دماهای متفاوت	۷۸
نمودار (۴-۵): تغییرات انرژی آزاد گیبس بر حسب عدد اتمی یونهای فلزی مربوطه با اسید آمینه	۸۳
هیستیدین	.....
نمودار (۴-۶): تغییرات انرژی آزاد گیبس بر حسب عدد اتمی یونهای فلزی مربوطه با اسید آمینه	۸۳
گلوتامین	.....

### فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل (۲-۱): ساختار عمومی اسید آمینه	۱۸
شکل (۲-۲): طبقه بندی ۲۰ اسید آمینه بر اساس گروه جانبی R	۲۳
شکل (۲-۳): اشکال اسید آمینه هیستیدین در محیط اسیدی و بازی	۲۴
شکل (۲-۴): منحنی تیتراسیون اسید آمینه هیستیدین	۲۵

- شکل (۲-۵): منحنی پاسخ برای فلزات ضروری و سمی در بدن..... ۲۹
- شکل (۳-۱): الگوی XRD نانوذرات اکسید نیکل..... ۴۳
- شکل (۳-۲) TEM از نانو ذرات NiO..... ۴۴
- شکل (۳-۳): الگوی XRD نانوذرات اکسید وانادیوم..... ۴۵
- شکل (۳-۴) TEM از نانو ذرات  $V_2O_5$ ..... ۴۶
- شکل (۳-۵) : ساختار کلی تشکیل کمپلکس اسید آمینه با فلز..... ۵۴
- شکل (۴-۱) صورت بندی اسیدهای آمینه در محیط آبی..... ۶۸
- شکل (۴-۲) اسیدهای آمینه گلوتامین و هیستیدین..... ۷۰
- شکل (۴-۳) TEM از کمپلکس نانو ذرات NiO با اسید آمینه گلوتامین..... ۷۳
- شکل (۴-۴): طیف UV-Vis کمپلکس نیکل با اسید آمینه هیستیدین، هیستیدین (a)، نیکل (b)، کمپلکس (c)..... ۷۴
- شکل (۴-۵): طیف UV-Vis کمپلکس وانادیوم با اسید آمینه هیستیدین، هیستیدین (a)، وانادیوم استیل استونات (b)، کمپلکس (c)..... ۷۴

# فصل اول

نانو ذرات اکسید فلزی

## ۱-۱ نانوذرات

علم نانو دلالت بر مقیاس اندازه‌گیری در سطح نانومتر دارد. یک نانومتر معادل یک میلیونم متر است. تحقیق و توسعه در سطوح اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی در ابعاد تقریبی ۱-۱۰۰ نانومتر یک درک اصولی از پدیده‌ها و مواد را در مقیاس نانو فراهم کرده است. واکنش نانو ذرات با بیو مولکول‌ها زمینه گسترش تحقیقات در علوم کاربردی و پایه است [۱-۲]. در نتیجه مواد نانو با ذرات کوچکتر در مقایسه با مواد نانو با ذرات بزرگتر دارای سطح بیشتری در واحد جرم هستند. با توجه به ازدیاد سطح در این مواد، تماس ماده با سایر عناصر بیشتر شده و موجب افزایش واکنش با آنها می‌شود. این عمل منجر به تغییرات عمده در شرایط مکانیکی و الکترونیکی این مواد خواهد شد. برای مثال سطوح بین ذرات کریستالها در بیشتر فلزات باعث تحمل فشارهای مکانیکی بر آن می‌شود. در واقع کوچک کردن ذرات در مواد ابزار قدرتمندی برای تولید میکروساختارهای با خواص مکانیکی عالی شناخته شده است. نکته مهم این است که مکانیزم تغییر شکل و خواص مکانیکی مواد نانوساختار فقط به متوسط اندازه ذرات بستگی ندارد، بلکه شدیداً به توزیع اندازه در ذرات و ساختار مرز ذرات وابسته است [۳]. از زمان یونان باستان دانشمندان بر این باور بودند که مواد را می‌توان به اجزای کوچک تقسیم کرد تا آنجا که ذراتی به دست آیند که خرد نشدنی هستند. این ذرات بنیان مواد را تشکیل می‌دهند. شاید بتوان دموکریتوس<sup>۱</sup>، فیلسوف یونانی را پدر فناوری و علم نانو دانست، چرا که در حدود ۴۰۰ سال پیش از میلاد مسیح نخستین کسی بود که واژه‌ی اتم را که در زبان یونانی به معنای تجزیه ناپذیر است برای توصیف ذره‌های سازنده‌ی مواد به کار برد.

## ۱-۲ روش‌های سنتز و آماده سازی نانوذرات

---

<sup>1</sup> Demukrytus

روش‌های سنتز نانومواد به دو گروه عمده تقسیم می‌شوند، روش (بالا به پایین) <sup>۱</sup>، به این ترتیب که بامواد توده شروع می‌شوند(بالا)، سپس به نانو ذرات کاهش می‌یابند(پایین). روش بالا به پایین بیشتر به روش‌های فیزیکی مربوط می‌باشد و شیوه مناسبی برای تهیه نانوذرات یک شکل نمی‌باشد [۴]. از طرف دیگر روش (پایین به بالا)، <sup>۲</sup> با اتم‌ها یا مولکول‌ها شروع می‌شوند(پایین) و تحت شرایط شیمیایی یا فیزیکی واکنش می‌دهند تا نانو مواد تشکیل شود(بالا). روش پایین به بالا مربوط به روش‌های شیمیایی تهیه نانوذرات هم شکل و هم اندازه می‌باشد.

### ۱-۲-۱ فرایندهای بالا به پایین

فرایندهای بالا به پایین به چند روش تهیه می‌گردند که عبارتند از روش‌های مکانیکی، <sup>۳</sup> روش‌های گرمایی، <sup>۴</sup> روش‌های انرژی بالا، <sup>۵</sup> روش‌های تهیه شیمیایی <sup>۶</sup> و روش‌های لیتوگرافی <sup>۷</sup>، که به اختصار در مورد آنها توضیح داده می‌شود.

#### ۱-۱-۲-۱ روش مکانیکی

یکی از روش‌های بالا به پایین، روش مکانیکی عمل آسیاب گلوله‌ای <sup>۸</sup> می‌باشد که توانایی تولید نانو ساختارها را به وسیله اصطکاک مکانیکی دارد. درعمل آسیاب کردن، انرژی سینتیکی آسیاب‌گر به فلز با دانه‌های درشت، سرامیک یا نمونه‌های پلیمری به منظور کوچک شدن اندازه ذرات منتقل می‌شود [۵].

#### ۲-۱-۲-۱ روش گرمایی

---

<sup>1</sup> Top-down  
<sup>2</sup> Bottom-up  
<sup>3</sup> Mechanical methods  
<sup>4</sup> Thermal methods  
<sup>5</sup> High-energy methods  
<sup>6</sup> Chemical fabrication methods  
<sup>7</sup> Lithographic methods  
<sup>8</sup> Ball milling

در این روش از گرما به عنوان منبع خارجی استفاده می‌شود، مثلاً در بمباران اتمی<sup>۱</sup> گازی که یکی از روش های بالا به پایین گرمایی می‌باشد، از منبع گرمای رایو فرکانس برای تولید فلز گداخته شده استفاده می‌شود، سپس جریانی از گاز بی‌اثر با انرژی بالا به فلز گداخته شده به طور مستقیم برخورد می‌کند، که نتیجه این برخورد تشکیل نانوپودرها می‌باشد [۶].

#### ۱-۲-۱-۳ روش انرژی بالا

از منابع انرژی مانند لیزر، جریان خورشید، پرتوهای الکترونی و پلاسما به طور معمول در تولید نانو مواد استفاده شده است. مثلاً در استفاده از لیزر، پرتو لیزر با انرژی<sup>۲</sup> بالا به هدف گرافیتی و کاتالیست در تولید نانو تیوپ‌های کربنی برخورد می‌کند، نمونه تا دمای ۱۵۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم شده و سپس توسط آب سرد می‌شود [۷].

#### ۱-۲-۱-۴ روش تهیه شیمیایی

یکی از روش‌های تهیه شیمیایی، آند دار کردن و صیقل دادن الکترونی می‌باشد. آند دار کردن فرآیندی است که یک لایه اکسید نارسانا حفره‌دار روی یک آند فلزی رسانی (معمولاً آلومینیم) قرار می‌گیرد. تشکیل حفره‌هایی با مقیاس نانو با قطری در محدوده چند نانومتر تا چند صد نانومتر محصول اصلی آنددار کردن می‌باشد، فیلم آندی حفره‌دار یک قالب برای سنتز مواد در مقیاس نانو می‌باشد و فرآیند صیقل دادن الکترونی شامل کاهش فلز به شکل یک سطح صاف بدون تشکیل لایه‌ی اکسیدی ضخیم می‌باشد [۸].

#### ۱-۲-۱-۵ روش لیتوگرافی

لیتوگرافی یک نوع چاپ صفحه‌ای است. در روش لیتوگرافی نوری، ماده حساس به نور در معرض نور قرار می‌گیرد و با استفاده از یک ماسک، الگوی مورد نظر روی سطح ماده ایجاد می‌شود. ناحیه‌ای که به آن نور تابیده شده دارای مقاومت مثبت یا منفی می‌شود، و در مرحله آخر مقاومت کاهش پیدا می‌کند

---

<sup>1</sup> Gas atomization

<sup>2</sup> Laser ablation

و این باعث می‌شود که ماده هدف به نانوذرات تبدیل شوند. در این فرآیند سطح ماده دچار تغییر فیزیکی می‌شود. این روش در ساخت سیستم‌های میکروالکترومکانیکی کاربرد دارد [۸].

## ۲-۲-۱ فرآیندهای پایین به بالا

فرآیندهای پایین به بالا در فاز گاز<sup>۱</sup>، فاز محلول<sup>۲</sup> و سنتز قالب صورت می‌گیرد.

### ۱-۲-۲-۱ روش‌های فاز گاز

گازها یک پراکندگی زیادی از اتم‌ها و مولکول‌ها را نشان می‌دهند. بعضی نانو مواد تشکیل شده در فاز گاز شبیه کلاسترها در فاز گاز باقی می‌مانند. مواد متشکله در فاز گازی با مواد در فاز جامد یا مایع واکنش می‌دهند مواد در حالت بخار از طریق تراکم و واکنش شیمیایی به حالت جامد بر می‌گردند [۸]. از فرآیندهای پایین به بالا که در فاز گازی صورت می‌گیرد می‌توان به رسوب دهی شیمیایی بخار<sup>۳</sup>، نشست ورقه‌ای تجزیه ناپذیر<sup>۴</sup>، القای یون<sup>۵</sup> و فرآیند سوختن<sup>۶</sup> اشاره کرد که به اختصار در مورد آنها توضیح داده می‌شود.

### ۱-۱-۲-۲-۱ رسوب دهی شیمیایی بخار

رسوب دهی شیمیایی بخار یک فرآیند شیمیایی است که برای رسوب فیلم‌های نازک از مواد گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹]. CVD یکی از روش‌های اصلی برای نشست فیلم در صنعت نیمه رساناها می‌باشد، در یک فرآیند CVD یک لایه از ماده در معرض یک یا چند ماده تبخیر شده قرار می‌گیرد، و طی آن مواد اولیه با لایه‌ی مذکور واکنش داده و محصول رسوبی مورد نظر را به وجود می‌آورند. البته محصولات جانبی نیز به وجود می‌آیند که به وسیله گاز خارج می‌شوند. به عبارتی، در این روش ترکیبات جامد و یا مایع بعد از تبدیل به فاز بخار بر روی سطح سوبسترا به صورت یک فیلم نازک

---

<sup>1</sup> Gaseous-phase

<sup>2</sup> Liquid-phase

<sup>3</sup> Chemical vapor deposition(CVD)

<sup>4</sup> Atomic layer deposition

<sup>5</sup> Ion implantation

<sup>6</sup> Combustion processes



قرار می‌گیرند، نشست می‌کنند. لایه نشانی شیمیایی بخار توسط پلاسما، فرآیندی است که در لایه‌نشانی فیلم نازک از حالت گاز به حالت جامد روی سطح سوبسترا مورد استفاده قرار می‌گیرد، پلاسما توسط فرکانس رادیویی یا تخلیه جریان مستقیم بین الکترودها ایجاد شود. در روش لایه نشانی بخار مواد آلی-فلزی، گاز هیدروژن به عنوان گاز حامل به کار می‌رود و از ترکیبات آلی فلزی گروه سوم و هیبریدهای گروه پنجم برای تشکیل فیلم نازک با مقیاس نانومتر استفاده می‌شود. [۱۰].

#### ۲-۱-۲-۲-۱ نشست لایه اتمی (ALD)

در این روش ابتدا سطح سیلیکون توسط گروه‌های هیدروکسیل فعال می‌شود، سپس لایه  $Al_2O_3$  از ترکیب  $Al(CH_3)_3$  و بخار آب، بر روی سطح سوبسترا قرار می‌گیرد. این فرایند تکرار می‌شود، تا زمانی که ضخامت لایه قابل توجه باشد ۵۰۰-۱ نانومتر [۱۰].

#### ۳-۱-۲-۲-۱ القای یون

القای یون فرآیند ساده‌ای است که یون‌های یک ماده را داخل سوبسترا جامد قرار می‌دهد. از کاربردهای این فرایند می‌توان به تصحیح سطوح<sup>۱</sup>، دوپینگ نیمه رساناها<sup>۲</sup> اشاره کرد. القای یون از سه جزء اصلی: منبع یون، شتاب‌دهنده و ماده هدف تشکیل شده است. با تأثیر شتاب‌دهنده انرژی یون به ۵۰۰ کیلو الکترون ولت می‌رسد. یون‌هایی با این انرژی به سطح ماده هدف برای تشکیل نانوذرات نفوذ می‌کنند. در این فرآیند کریستال شدن ذرات نیز مشاهده می‌شود [۱۰].

#### ۴-۱-۲-۲-۱ فرایند سوختن

در این فرآیند از سوختن بعضی از ترکیبات نانوذرات تولید می‌شوند، مثلاً از سوختن گاز سیلان ( $SiH_4$ ) در فشار پایین اکسیژن، نانوذرات  $SiO_2$  تشکیل می‌شود. نانوذرات  $SiO_2$  روی صفحه آلومینیم جمع می‌شوند، اندازه نانوذرات تولید شده به این روش در محدوده ۲/۵ تا ۲۵ نانومتر می‌باشد [۱۱-۱۲].

<sup>1</sup> Surface finishing

<sup>2</sup> Semiconductor doping

## ۲-۲-۲-۱ روش فاز محلول

انتخاب حلال یکی از مهم‌ترین پارامترهای اولیه در ساخت بالا پایین فاز مایع است. محیط مایع می‌تواند آب گریز<sup>۱</sup> یا آب دوست<sup>۲</sup>، یونی<sup>۳</sup>، غیر یونی<sup>۴</sup> یا نا همگن<sup>۵</sup> باشد. از فرآیندهای پایین به بالا که در فاز محلول صورت می‌گیرند، می‌توان به روش‌های خود جذبی مولکولی<sup>۶</sup>، هیدروترمال<sup>۷</sup>، سل-ژل<sup>۸</sup> و روش میکرومولسیون اشاره کرد.

### ۱-۲-۲-۲-۱ روش خود جذبی مولکولی

این فرآیند شامل سازمان دهی مولکول‌ها در یک ساختار پایدار و متراکم است، که مولکول‌ها می‌توانند برای تشکیل تک لایه‌های خود جذب شده از طریق مایعات به سطوح انتقال یابند [۱۳].

### ۱-۲-۲-۲-۱ روش هیدروترمال

یوشیمورا<sup>۹</sup> و بیراپا<sup>۱۰</sup> در سال ۲۰۰۱ از فرآیند هیدروترمال به عنوان واکنش شیمیایی همگن یا غیرهمگن در حضور حلال در دمای بالاتر از دمای اتاق و در فشار بالاتر از یک اتمسفر در یک سیستم بسته یاد کردند. به هر حال هنوز درباره استفاده از واژه هیدروترمال نظر واحدی وجود ندارد، مثلاً شیمی‌دانان ترجیح می‌دهند که برای توصیف واکنش‌های شیمیایی در حضور حلال‌های غیرآبی یا حلال در شرایط بحرانی یا نزدیک بحرانی، از واژه سولوترمال<sup>۱۱</sup> استفاده کنند. این روش، ساخت ساده‌ترین و سخت‌ترین مواد با خواص فیزیکی و شیمیایی دلخواه را فراهم می‌سازد. و در مقایسه با سایر روش‌های مرسوم مزایایی دارد، که می‌توان به ذخیره انرژی، سادگی، قیمت ارزان، کنترل هسته‌زایی بهتر، عاری از آلودگی (چون واکنش در محیط بسته انجام می‌شود)، پخش شدگی بهتر، سرعت بالای واکنش، کنترل شکل بهتر، دمای عملیاتی کمتر در حضور حلال مناسب اشاره کرد، همچنین استفاده از آن باعث سرعت

<sup>1</sup> Hydrophilic

<sup>2</sup> Hydrophobic

<sup>3</sup> Ionic

<sup>4</sup> Anionic

<sup>5</sup> Heterogeneous

<sup>6</sup> Molecular self- assembly

<sup>7</sup> Hydrothermal

<sup>8</sup> Sol-gel

<sup>9</sup> Yoshimura

<sup>10</sup> Byrappa

<sup>11</sup> Solvothermal

گرفتن بر هم‌کنش بین پودر جامد و حلال مایع و تولید مواد همگن و فاز خالص می‌شود، سینتیک واکنش زیاد می‌شود، سیال هیدروترمال قدرت پخش و نفوذ بیشتری را ارائه می‌کند و ویسکوزیته کمتر انتقال جرم را تسهیل کرده و در عوض توان حل‌کنندگی را بیشتر می‌کند و مهم‌تر از همه اینکه، محیط شیمیایی واکنش به طور مناسب دنبال می‌شود. اگرچه این فرایند در مقایسه با فرایند آسیاب‌کاری یا نشست‌بخار به زمان بیشتری نیاز دارد، تولید ذرات بلورین را با کنترل بهتر اندازه و شکل فراهم می‌سازد. روش هیدروترمال، برای تولید پودرهای خیلی ریز با خلوص بالا، استوکیومتری کنترل شده، کیفیت بالا، توزیع اندازه ذرات باریک، مورفولوژی کنترل شده، هم‌شکل بودن، نقایص کمتر، ذرات فشرده، بلورینگی بالا، تکرارپذیری بالا، کنترل میکروساختار، واکنش‌پذیری و قابلیت تراکم بالا روش ایده‌آلی است. فناوری هیدروترمال ابزاری قدرتمند در تولید مواد محسوب می‌شود؛ زیرا از نظر محیطی، ملایم و بسیار مناسب برای تولید مواد پیشرفته است [۱۴].

#### ۱-۲-۲-۳ روش سل-ژل

فرایند سل-ژل اولین بار در اواخر قرن نوزدهم کشف شد و از اوایل دهه ۴۰ به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفتند. سل نام محلول کلوئیدی است که از ذرات جامد در ابعاد ۱۰۰ نانومتر ساخته شده است این ذرات در یک فاز مایع پراکنده شده‌اند. و ژل به معنای درشت مولکول‌های جامدی است که در یک محلول شناور شده‌اند.

فرایند سل-ژل یک روش شیمیایی محلول برای کلوئیدهای معدنی و مواد مخلوط آلی-معدنی، به ویژه اکسیدها و هیبریدهای اکسید می‌باشد. مواد آغازین برای تهیه سل معمولاً نمک‌های فلزات معدنی یا ترکیبات آلی می‌باشند. در این فرایند نوعی ماده پیش‌ساز در معرض یکسری از واکنش‌های هیدرولیز و پلیمریزاسیون قرار می‌گیرد، تا یک سوسپانسیون کلوئیدی را تشکیل دهد [۱۵].

از چنین کلوئیدهایی، پودرها، فیبرها، فیلم‌های نازک و مونولیت‌ها فراهم می‌شوند. از مزیت‌های فرآیند سل-ژل می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- فرایند دما پایین می‌باشد.

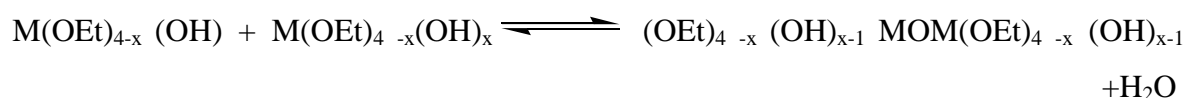
۲ - دارای سطوح مولکولی همگن می باشد.

همچنین این فرایند در ساخت کمپلکس‌های اکسید فلزی، مواد هیبریدی آلی- معدنی حساس به دما، مواد نیمه پایدار و یا ناپایدار گرمایی اهمیت فراوان دارد. این فرایند شامل هیدرولیز و تراکم ماده اولیه می باشد. ماده اولیه می تواند شامل آلکوکسیدهای فلزی یا نمک‌های آلی و معدنی باشد، برای حل شدن ماده اولیه از حلال‌های آلی یا آبی استفاده نمود، کاتالیزورها غالباً برای تسریع در واکنش‌های هیدرولیز یا و تراکم اضافه می شوند:

هیدرولیز:



تراکم:



واکنش‌های هیدرولیز و تراکم هر دو فرایندهای چند مرحله‌ای هستند، که به صورت متوالی و موازی انجام می شوند. هر واکنش متوالی ممکن است برگشت پذیر باشد. نتیجه تراکم، تشکیل کلاسترهای نانوساختار، اکسیدهای فلزی یا هیدروکسیدها، با گروه‌های آلی متصل به آنها می باشد. این گروه‌های آلی ممکن است به خاطر هیدرولیز ناکامل، یا وارد شدن لیگاندهای آلی غیر قابل هیدرولیز در طی واکنش به وجود بیایند. اندازه کلاسترهای نانو ساختار به وسیله کنترل واکنش‌های هیدرولیز و تراکم تعیین می شود [۱۶۱۷].

#### ۴-۲-۲-۲-۱ روش میکروامولسیون

میکروامولسیون‌ها فازهای متعادلی شامل مایعات غیر قابل استخراج می باشند، که به وسیله لایه‌های نازک حاصل از فعال کننده‌های سطح پایدار می شوند. این روش به دلیل مزایای فراوان آن، یکی از شناخته‌ترین روش‌ها می باشد. این مزایا شامل شیمی آسان آن و عدم نیاز به کنترل دما و فشار و همچنین دماها و فشارهای بسیار بالا، راحتی انجام آن و عدم لزوم استفاده از تجهیزات ویژه گران قیمت