

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



وزارت علوم، تحقیقات فناوری

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک



تأثیر فرآیند بازپخت روی نانولایه‌های ZnO و نمونه‌های آلاییده با یون‌های حاکی نادر

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته فیزیک گرایش حالت جامد

نگارش

افسانه حاجی نوروزی

اساتید راهنما

دکتر محمد رضا خانلری

دکتر سعید باغشاهی

بهمن ۱۳۹۰

تقدیر و تشکر

منت خدای را عزّ و جلّ که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش مزید نعمت...

با تشکر و سپاس فراوان از خانواده عزیزم، به ویژه همسر صبور و مهربانم، که همواره مشوق و پشتیبانم بوده‌اند و همیشه به وجودشان افتخار می‌کنم.

بر خود لازم می‌دانم از زحمات و راهنمایی‌های اساتید ارجمند جناب آقای دکتر محمد رضا خانلری و جناب آقای دکتر سعید باغشاهی که در تمام مراحل انجام پایان‌نامه از هیچ تلاشی فروگذار نمودند و تمام دانسته‌های خویش را مدیون ایشان هستم، سپاسگزاری کنم.

از جناب آقای دکتر شفیع خانی به عنوان داور خارج، و از جناب آقای دکتر ریحانی به عنوان داور داخل که قبول زحمت نمودند و پایان‌نامه اینجانب را مطالعه فرمودند، همچنین از آقای دکتر آراسته نماینده محترم تحصیلات تکمیلی، نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

در پایان از تمامی دوستان و همکاران بزرگووارم در گروه فیزیک، مواد، کامپیوتر و شیمی که در طول انجام این پروژه از همفکری و حمایت هایشان بهره برده‌ام، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنم.

افسانه حاجی نوروزی

بهمن ماه ۱۳۹۰

چکیده

در این تحقیق نانوپودر اکسید روی خالص و آلاییده با یون خاکی نادر سریوم و همچنین نانولایه‌های اکسید روی خالص و آلاییده با سریوم به روش سل-ژل تهیه و با تکنیک لایه نشانی چرخشی روی زیرلایه‌های شیشه‌ای نشانده شدند. تأثیر غلظت یون خاکی نادر روی خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای اکسید روی مورد بررسی قرار گرفت. ساختار بلوری نانوپودرها و نانولایه به روش پراش‌سنجی اشعه X مورد بررسی قرار گرفت، که در هر دو مورد وجود یک ساختار بلوری ورتسیت هگزاگونال مشاهده شد. صفحات ترجیحی رشد برای نمونه‌ها صفحه (۱۰۱) می‌باشد. آرایش با Ce نسبت c/a در ساختار ورتسیت ZnO کمی نسبت به نمونه خالص افزایش می‌دهد. آستانه حرارتی تبلور ZnO، طبق آنالیز DTA، حوالی 400°C می‌باشد. تصاویر FESEM مورفولوژی سطح نانولایه‌ها با دانه‌های کروی شکل و گرد در اندازه تخمینی ۱۲۳ nm تا ۲۰۰ nm را نشان می‌دهد. پراکندگی رامان نانولایه‌های خالص، بیانگر کیفیت بلوری بالا و حضور مد ارتعاشی $A_1(\text{LO})$ می‌باشد. فرکانس رامان مد $E_2(\text{high})$ در نمونه آلاییده یک جابجایی قرمز دارد، که نتیجه استرس رسوبات و بی‌نظمی شبکه، ناشی از معرفی Ce به شبکه است و مد در 670 cm^{-1} احتمالاً دلالت بر مشارکت آلاینده در شبکه ZnO دارد.

در ضمن خواص اپتیکی نانولایه‌های خالص و آلاییده نیز از طریق طیف‌سنجی فوتولومینسانس تهییجی بیانگر ایجاد جابجایی و همچنین پهن‌شدگی در نوار مربوط به لبه جذب یا گاف انرژی ماده آلاییده است. طیف عبور و جذب از نمونه خالص و نمونه‌های حاوی ناخالصی با غلظت‌های مختلف، نیز مبین افزایش گاف انرژی اکسید روی آلاییده نسبت به نمونه خالص است.

کلمات کلیدی: نانولایه و نانوپودر، اکسید روی، آلاییدگی، یون خاکی نادر، سل-ژل، لایه‌نشانی چرخشی، بازپخت، پراکندگی رامان، فوتولومینسانس.

فهرست مطالب

فصل اول: روش‌های ساخت نانولایه‌ها، معرفی اکسید روی و کاربرد آن

- ۱-۱- تعاریف نانویی ۱
- ۱-۲- آشنایی با مواد نانو ساختار ۴
- ۱-۳- طبقه‌بندی مواد نانو ساختار ۵
- ۱-۴- معرفی نانولایه‌ها ۶
- ۱-۴-۱- ویژگی‌های نانولایه‌ها ۷
- ۱-۴-۲- فرآیندهای جایگذاری و رشد نانولایه ۸
- ۱-۵- مزایای استفاده از نانولایه‌ها ۱۰
- ۱-۶- روش‌های تهیه نانولایه‌ها ۱۱
- ۱-۶-۱- روش‌های شیمیایی ۱۱
- ۱-۶-۱-۱- روش انباشت شیمیایی بخار ۱۱
- ۱-۶-۱-۲- لایه‌نشانی حمام شیمیایی ۱۳
- ۱-۶-۱-۳- روش‌های فیزیکی ۱۳
- ۱-۶-۱-۴- روش انباشت فیزیکی بخار ۱۴
- ۱-۶-۱-۵- رسوب‌گذاری توسط کندوپاش (Sputtering) ۱۵
- ۱-۶-۱-۳- اپی‌تکسی باریکه مولکولی (MBE) ۱۶
- ۱-۶-۱-۴- پوشش‌دهی به وسیله پالس لیزری ۱۶
- ۱-۶-۱-۳- سل - ژل Sol-Gel ۱۸
- ۱-۶-۱-۳-۱- انواع ژل‌ها ۱۹
- ۱-۶-۱-۳-۲- انواع فرآیند سل - ژل ۲۰
- ۱-۶-۱-۳-۳- مراحل فرآیند سل - ژل ۲۱
- ۱-۷- کاربردهای نانولایه‌ها ۲۲
- ۱-۷-۱- کاربرد در صنایع اپتیک ۲۲
- ۱-۷-۲- ایجاد پوشش‌های شبه الماسی DLC ۲۳
- ۱-۸- اکسید روی ۲۳

- ۱-۸-۱- خواص مهم اکسید روی ۲۵
- ۱-۸-۲- کاربردهای مهم اکسید روی ۲۷
- ۱-۹- یون‌های حاکی نادر ۲۹
- ۱-۱۰- اثر آلاینده بر اکسید روی ۳۰

فصل دوم: روش‌های طیف‌سنجی و آنالیز مواد

- ۱-۲- مشخصه‌یابی ۳۱
- ۲-۲- دسته‌بندی روش‌های آنالیز و شناسایی مواد ۳۱
- ۲-۲-۱- آنالیز حرارتی ۳۲
- ۲-۲-۱-۱- توزین حرارتی ۳۳
- ۲-۲-۱-۲- آنالیز حرارتی افتراقی ۳۴
- ۲-۲-۱-۳- عوامل مؤثر بر نتایج آنالیز حرارتی افتراقی ۳۶
- ۲-۲-۲- پراش اشعه ایکس ۳۶
- ۲-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی ۳۷
- ۲-۲-۴- طیف‌سنجی رامان ۳۹
- ۲-۲-۴-۱- طیف‌سنجی خطی رامان ۳۹
- ۲-۲-۴-۲- پراکندگی رامان مرتبه اول ۴۲
- ۲-۲-۴-۳- پراکندگی رامان مرتبه دوم ۴۲
- ۲-۲-۴-۴- پراکندگی رامان تشدید ۴۳
- ۲-۲-۵- طیف‌سنجی فوتولومینسانس ۴۳
- ۲-۲-۵-۱- انواع لومینسانس ۴۴
- ۲-۲-۶- طیف‌سنج جذب UV-Vis (طیف‌سنجی ماوراء بنفش و مرئی) ۴۹
- ۲-۲-۶-۱- روش بهینه‌سازی نامقید ۵۰
- ۲-۲-۷- طیف‌سنجی جذبی ۵۲

فصل سوم: مروری بر کارهای محققین قبلی

- ۳-۱- آنالیز حرارتی نانولایه‌های اکسید روی ۵۳
- ۳-۲- الگوی پراش اشعه ایکس ۵۴
- ۳-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ۵۷

- ۳-۴- طیف عبور مرئی و ماوراء بنفش نانولایه‌های اکسید روی خالص و آلاییده با سریوم..... ۶۰
- ۳-۵- طیف فوتولومینسانس نانولایه‌های اکسید روی خالص و آلاییده با حاکی نادرها..... ۶۲
- ۳-۶- طیف پراکندگی رامان نمونه‌های خالص و آلاییده اکسید روی..... ۶۸
- ۳-۷- نواقص ساختاری..... ۷۰
- ۳-۷-۱- نقایص نقطه‌ای..... ۷۰
- ۳-۷-۲- نقایص خطی..... ۷۱
- ۳-۷-۳- نقایص سطحی..... ۷۲
- ۳-۸- پخت..... ۷۴

فصل چهارم: کار تجربی

- ۴-۱- سنتز نانوپودر ZnO:Ce..... ۷۷
- ۴-۲- سنتز نانولایه ZnO:Ce..... ۷۸
- ۴-۳- نتایج آنالیز وزن سنجی حرارتی نانوپودرها..... ۷۹
- ۴-۴- فازهای تشکیل شده..... ۸۱
- ۴-۴-۱- نتایج طیف پراش اشعه X از نانوپودرها..... ۸۱
- ۴-۴-۲- نتایج طیف پراش اشعه X نانولایه‌ها..... ۸۲
- ۴-۴-۳- نتایج تصاویر FESEM از نانولایه‌ها..... ۸۴
- ۴-۴-۴- نتایج طیف‌سنجی رامان از نانولایه‌ها..... ۸۶
- ۴-۵- خواص اپتیکی..... ۹۰
- ۴-۵-۱- نتایج طیف‌سنجی Uv-Visible..... ۹۰
- ۴-۵-۲- نتایج فوتولومینسانس نانولایه‌ها..... ۹۳

فصل پنجم: نتایج و پیشنهادها

- نتایج..... ۹۶
- پیشنهادها..... ۹۸

فهرست اشکال و جداول

- شکل (۱-۱): نمودار درختی طبقه‌بندی زمینه‌های مختلف فناوری نانو..... ۳
- شکل (۱-۲): نمودار طبقه‌بندی نانو مواد ۶
- شکل (۱-۳): سه نوع مکانیسم رشد فیلم نازک ۱۰
- شکل (۱-۴): طرح شماتیکی از لایه‌نشانی به روش انباشت شیمیایی بخار..... ۱۲
- شکل (۱-۵): پوشش‌دهی به روش حمام شیمیایی..... ۱۳
- شکل (۱-۶): شماتیک فرآیند پوشش‌دهی به روش انباشت فیزیکی بخار..... ۱۵
- شکل (۱-۷): شماتیک پوشش‌دهی به وسیله پالس لیزری..... ۱۷
- شکل (۱-۸): محصولات قابل تولید با فرآیند سل-ژل..... ۱۸
- شکل (۱-۹): انواع مختلف ژل سیلیسی..... ۱۹
- شکل (۱-۱۰): مراحل فرآیند سل-ژل..... ۲۲
- شکل (۱-۱۱): ساختار هگزاگونال ورتسایت اکسید روی..... ۲۶
- شکل (۱-۱۲): سلول واحد اکسید روی..... ۲۷
- شکل (۱-۱۳): ساختارهای کریستالی (a)، نمک طعام و (b) زینک-بلند اکسید روی..... ۲۷
- شکل (۲-۱): تأثیرپذیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مواد..... ۳۱
- شکل (۲-۲): دسته‌بندی کلی روش‌های شناسایی و آنالیز مواد..... ۳۲
- شکل (۲-۳): نمایش یک منحنی توزین حرارتی..... ۳۴
- شکل (۲-۴): نمایش دستگاه آنالیز حرارتی افتراقی (DTA)..... ۳۵
- شکل (۲-۵): دستگاه آنالیز حرارتی گروه شیمی دانشگاه امام خمینی قزوین..... ۳۶
- شکل (۲-۶): دستگاه پراش اشعه ایکس..... ۳۷
- شکل (۲-۷): شماتیکی از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۳۸
- شکل (۲-۸): a: پراکندگی رایلی، b: پراکندگی استوکس رامان، c: پراکندگی پاداستوکس رامان..... ۴۰
- شکل (۲-۹): پراکندگی رامان..... ۴۲
- شکل (۲-۱۰): مجموعه‌ای از گذارهای پرتوزا..... ۴۵
- شکل (۲-۱۱): ترتیب مراحل فلورسانس..... ۴۷
- شکل (۲-۱۲): ترتیب مراحل فسفرسانس..... ۴۸

- شکل (۲-۱۳): مقایسه طیف عبور ZnO و TiO₂ ۵۰
- شکل (۳-۱): منحنی DTA از ژل خشک شده ZnO ۵۳
- شکل (۳-۲): نمودارهای TG-DTA از ژل خشک شده ZnO ۵۴
- شکل (۳-۳): الگوی پراش پرتو X از فیلم ZnO خالص ۵۴
- شکل (۳-۴): الگوهای پراش از فیلم های ZnO آلائیده با سریوم ۵۵
- شکل (۳-۵): وابستگی میان زاویه پراش و غلظت آلائیده ۵۶
- شکل (۳-۶): الگوهای XRD از پودرها با پایه ZnO با %at ۰ سریوم ۵۷
- شکل (۳-۷): تصویر SEM از لایه های ZnO رشد یافته روی زیرلایه شیشه ای ۵۸
- شکل (۳-۸): میکروسکوپ الکترونی روبشی از فیلم ها ۵۹
- شکل (۳-۹): تصاویر FESEM از فیلم های نازک ۶۰
- شکل (۳-۱۰): تصاویر FESEM از فیلم های نازک ۶۰
- شکل (۳-۱۱): طیف عبور از نانولایه خالص و آلائیده با غلظت های Ce مختلف ۶۱
- شکل (۳-۱۲): طیف گسیل فوتولومینسانسی از ZnO در دمای ۴۵۰°C ۶۲
- شکل (۳-۱۳): طیف گسیل فوتولومینسانسی از ZnO آلائیده با سریوم با غلظت های مختلف ۶۳
- شکل (۳-۱۴): PL نانو میله های ZnO نا آلائیده تهیه شده در دمای ۹۰۰°C ۶۵
- شکل (۳-۱۵): طیف PL در دمای اتاق برای نمونه های ZnO:1%Eu با عوامل معدنی مختلف ۶۶
- شکل (۳-۱۶): ناحیه بزرگنمایی شده از طیف PL گسیل نقص برای نمونه A ۶۷
- شکل (۳-۱۷): طیف رامان از فیلم های ZnO آلائیده و نا آلائیده ۶۸
- شکل (۳-۱۸): طیف رامان از نانومیله های نا آلائیده ZnO تهیه شده در دمای ۹۰۰°C ۶۹
- شکل (۳-۱۹): نقایص نقطه ای ۷۱
- شکل (۳-۲۰): یک نابجایی لبه ای ۷۱
- شکل (۳-۲۱): طرز تشکیل نابجایی پیچشی ۷۲
- شکل (۳-۲۲): اتم های نزدیک مرزهای سه دانته آرایش تعادلی ندارند ۷۳
- شکل (۳-۲۳): ملاحظه می شود که بلور در اثر دوقلوئی تغییر شکل داده است ۷۴
- شکل (۳-۲۴): طرحواره ای از مراحل اصلی فرآیند پخت ۷۵
- شکل (۴-۱): نمایی از دستگاه اسپین کوتینگ گروه فیزیک، دانشگاه بین المللی امام خمینی قزوین ۷۹
- شکل (۴-۲): منحنی های TG از ژل های خشک شده ZnO، ZnO:Ce ۳at.% و ZnO:Ce 5at.% ۸۰

- شکل (۳-۴): منحنی‌های DTA از ژل‌های خشک‌شده ZnO، ZnO:Ce3at.% و ZnO:Ce5at.% ۸۰
- شکل (۴-۴): الگوی پراش XRD از نانوذرات ZnO و ZnO:Ce بازپخت در دمای ۵۵۰°C ۸۱
- شکل (۴-۵)(a): الگوی پراش پرتو x از نانولایه ZnO تازه تولید شده ۸۲
- شکل (۴-۵)(b): الگوی پراش از نانولایه ZnO بازپخت شده در دمای ۵۵۰°C ۸۳
- شکل (۴-۶): الگوی پراش XRD از نانولایه‌های آلاییده با غلظت‌های مختلف Ce ۸۴
- شکل (۴-۷): مورفولوژی سطح نانولایه‌های آلاییده با سریوم ۸۵
- شکل (۴-۸): نانولایه با غلظت سریوم ۳at.% بازپخت شده در دمای ۴۵۰°C ۸۶
- شکل (۴-۹): طیف رامان نانولایه ZnO خالص بازپخت در دمای ۴۵۰°C ۸۸
- شکل (۴-۱۰): طیف رامان نانولایه ZnO خالص بازپخت در دمای ۵۵۰°C ۸۸
- شکل (۴-۱۱): طیف رامان نانولایه ZnO:Ce5at.% بازپخت در دمای ۴۵۰°C ۸۹
- شکل (۴-۱۲): طیف رامان نانولایه ZnO:Ce5at.% بازپخت در دمای ۵۵۰°C ۸۹
- شکل (۴-۱۳): نمودار طیف عبور از نانولایه‌ها ۹۱
- شکل (۴-۱۴): نمودار طیف جذبی نانولایه‌ها ۹۲
- شکل (۴-۱۵): گاف انرژی نانولایه‌ها اکسید روی با غلظت‌های مختلف سریوم ۹۳
- شکل (۴-۱۶): طیف فوتولومینسانس از نانولایه ZnO در دمای اتاق ۹۴
- شکل (۴-۱۷): طیف فوتولومینسانس از نانولایه ZnO:Ce با غلظت 5at% ۹۵
- جدول (۱-۱): مقایسه خواص کلیدی اکسید روی با نیتريد گالیم ۲۵
- جدول (۱-۲): برخی از خواص عناصر خاکی کمیاب سه ظرفیتی ۳۰
- جدول (۴-۱): مشخصات مواد اولیه مصرفی ۷۷
- جدول (۴-۲): محاسبه گاف انرژی نمونه‌ها با کمک ضخامت و لبه جذب ۹۲

مقدمه

مواد نانوساختار و پوشش‌ها، دارای قابلیت‌های بالایی برای پیشرفت‌های اساسی در صنعت و مهندسی می‌باشند و این توانایی به دلیل بهبود در خواص فیزیکی و مکانیکی مواد ریزساختار است. خواص فیزیکی این نانوساختارها ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ مرتبه بهتر از خواص مواد مهندسی حاضر، می‌تواند باشد. فیزیک لایه نازک یکی از شاخه‌های فیزیک حالت جامد است، که امروزه به دلیل ساختار ویژه (هندسه دوبعدی و فیزیک سطح) در تکنولوژی سیستم‌های پیچیده اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. اخیراً لایه‌های نازک اکسید روی به علت داشتن خصوصیات برجسته مورد مطالعات گسترده‌ای قرار گرفته‌اند.

اکسید روی یک نیمه‌رسانای نوع n و ارزان قیمت است، که با یک گاف انرژی مستقیم و پهن در حدود $3/3 \text{ eV}$ و کریستال‌های سوزنی شکل با ساختار ورتسیت هگزاگونال که پارامترهای شبکه آن $a=0/32498 \text{ nm}$ و $c=0/52066 \text{ nm}$ است، بلوری می‌شود و دارای انرژی پیوند اکسیتونی بزرگ در حدود 60 meV در دمای اتاق است. همچنین اکسید روی به عنوان یکی از مهم‌ترین مواد نیمه-رسانا شفاف خواص شیمیایی، زیستی، اپتیکی و الکتریکی بسیار جالبی داشته و کاربردهای گسترده‌ای در وسایل الکترونیکی و اپتوالکترونیکی دارد. از طرف دیگر یون‌های خاکی نادر به عنوان مراکز لومینسانسی خوب، به علت گذار از پوسته میانی $4f$ شان، باعث ایجاد خطوط گسیل قوی و باریک می‌شوند، و البته خواص لومینسانسی این عناصر بستگی به تقارن اطراف آن‌ها دارد. ZnO میزبان خوبی برای یون‌های خاکی نادر به منظور نشر نور مرئی و مادون قرمز است. روش‌های شیمیایی مانند سل-ژل، که پایه آن را محلول تشکیل می‌دهد، تولید در مقیاس بزرگ با کنترل خواص ماده را میسر می‌سازد. همچنین لایه‌نشانی چرخشی^۱ امکان بیشتری برای ایجاد یک ناحیه لایه‌نشانی کوچک یا بزرگ را با هزینه پائین برای کاربردهای تکنولوژی فراهم می‌نماید.

در فصل اول این پژوهش، تعاریفی از فناوری نانو، نانولایه‌ها و روش‌های تهیه نانوساختارها به ویژه روش سل-ژل و تکنیک‌های لایه‌نشانی مرتبط با این روش مورد بررسی قرار گرفته است، و در آخر نیز معرفی اکسید روی خالص و آلاییده با یون‌های خاکی نادر و برخی از خواص اپتیکی، ساختاری و الکتریکی و همچنین کاربردهای آن ارائه شده است.

در فصل دوم به بیان روش‌های آنالیز و طیف‌سنجی نانولایه‌ها پرداخته شده است.

¹ Spin Coating

فصل سوم مروری بر پژوهش‌هایی که تا کنون در زمینه نانوساختارهای اکسید روی انجام گرفته و کمی هم به مورد نقایص بلوری و تأثیر فرآیند بازپخت روی آن‌ها می‌پردازد .

در فصل چهارم به بررسی کار تجربی تهیه نانولایه‌های اکسید روی خالص و آلانئید با یون خاکی نادر سریوم به روش سل-ژل و به کمک تکنیک چرخشی پرداخته شده و سپس تأثیر عوامل مختلف از قبیل غلظت آلانئید و دمای بازپخت روی برخی از خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. خصوصیات ساختاری نانولایه‌ها با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس، پراکندگی رامان و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور مطالعه و بررسی وجود نقایص ساختاری در نانولایه‌های تهیه شده، فوتولومینسانس آن‌ها اندازه‌گیری شد. همچنین از طریق داده‌های حاصل از طیف عبور در گستره طول موج مرئی و با استفاده از روش بهینه‌سازی نامقید¹ ضخامت فیلم‌ها تعیین شد و گاف انرژی با استفاده از رابطه بیر-لامبرت تخمین زده شد. به‌علاوه، در این فصل به بررسی خواص نانوپودر اکسید روی خالص و آلانئید با سریوم تهیه شده به روش سل-ژل نیز پرداخته شده است، و نتایج مربوط به آنالیز وزن‌سنجی حرارتی نانوپودرها و الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها گردآوری شده است.

در فصل پنجم نیز نتایج حاصل از تحقیق و پیشنهاداتی برای فعالیت‌های آینده بیان شده است.

¹ PUMA: Point wise Unconstrained Minimization Algorithm

فصل اول

روش‌های ساخت نانولایه‌ها، معرفی

اکسید روی و کاربرد آن

در این فصل ابتدا تعاریف اولیه‌ای از واژه نانو فناوری و نانوساختارها به ویژه نانولایه‌ها خواهیم داشت و در ادامه روش‌های مختلف لایه‌نشانی به همراه مزایا و معایب آن‌ها مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در پایان نیز توضیح مختصری درباره اکسید روی و آلایندگی خاکی نادر و کاربردهای آن ذکر خواهد شد.

۱-۱- تعاریف نانویی

نانوفناوری دانش و فنی است که اخیراً توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌است. این فناوری که یک رویکرد جدید در تمامی رشته‌های علمی و فنی است، توانایی تولید مواد، ابزار و سیستم‌های نوین را با دست‌کاری در سطوح اتمی و مولکولی دارد. امروزه حوزه کاربردی این فناوری به تمامی علوم کشیده شده و محبوبیت بین رشته‌ای یافته است. گستره کاربرد این فناوری در علوم پزشکی، فناوری زیستی، مواد، فیزیک، مکانیک، برق، الکترونیک و شیمی به حدی است که می‌توان از آن به عنوان یکی از انقلاب‌های بزرگ علمی دنیا نام برد. از آن‌جا که خواص مواد در مقیاس نانومتری به نحو مطلوبی تغییر می‌کند، نانوفناوری پنجره‌ای جدید به دنیای مواد باز نموده‌است که محصول آن امکان ساخت مواد و تجهیزاتی با کارایی بیشتر است [۱]. پیشوند نانو به معنی یک میلیاردیم است. یک نانومتر (که با ۱ nm آن را نشان می‌دهند) برابر است با یک میلیاردم متر. برای درک بهتر مقیاس نانو باید توجه کنیم که ضخامت یک موی انسان برابر است با پنجاه هزار نانومتر، پهنای اندام یک باکتری از چند صد نانو متر تجاوز نمی‌کند و کوچک‌ترین شکل‌هایی که بر روی ریز تراشه‌ها حک می‌کنند حدود ۱۳۰ نانومتر عرض دارند. کوچک‌ترین شیء قابل رؤیت با چشم غیرمسلح انسان ده هزار نانو پهنا دارد. اگر ده اتم هیدروژن را در یک خط به دنبال یکدیگر بگذاریم طول چنین خطی یک نانومتر خواهد بود [۲].

نانومواد: مطالعه پدیده‌ها و دستکاری مواد در مقیاس اتمی و مولکولی که در این مقیاس کوچک خصوصیات مواد با ویژگی‌هایشان در مقیاس بزرگ متفاوت است [۱]. به بیان بسیار ساده عبارت است از مطالعه اصول بنیادی ملکول‌ها و ساختارهایی که دست کم دارای یک بعد به اندازه تقریبی یک تا صد نانومترند [۲].

نانو فناوری: فناوری است که بر پایه دستکاری تک‌تک اتم‌ها و مولکول‌ها استوار است، بدین منظور که بتوان ساختاری پیچیده را با خصوصیات اتمی تولید کرد. در ضمن طراحی، شناسایی، تولید و کاربرد ساختارها، طرح‌ها و سامانه‌ها با استفاده از کنترل شکل و اندازه مواد در مقیاس نانو را نیز در بر می‌گیرد [۱]. این تعریف زیاد واقع‌بینانه نمی‌نماید. برای روشن‌تر شدن موضوع باید بدانیم که مقیاس نانو فقط کوچک نیست بلکه کوچک از نوع خاص است. علاوه بر این، مقیاس نانو منحصر به فرد است، زیرا در آن محدوده، خواص معمول ماده، چون رسانایی الکتریکی، سختی و یا نقطه ذوب با خواص عجیب و غریب اتم و مولکول مثل آثار کوانتومی و موجی ذرات به هم می‌-

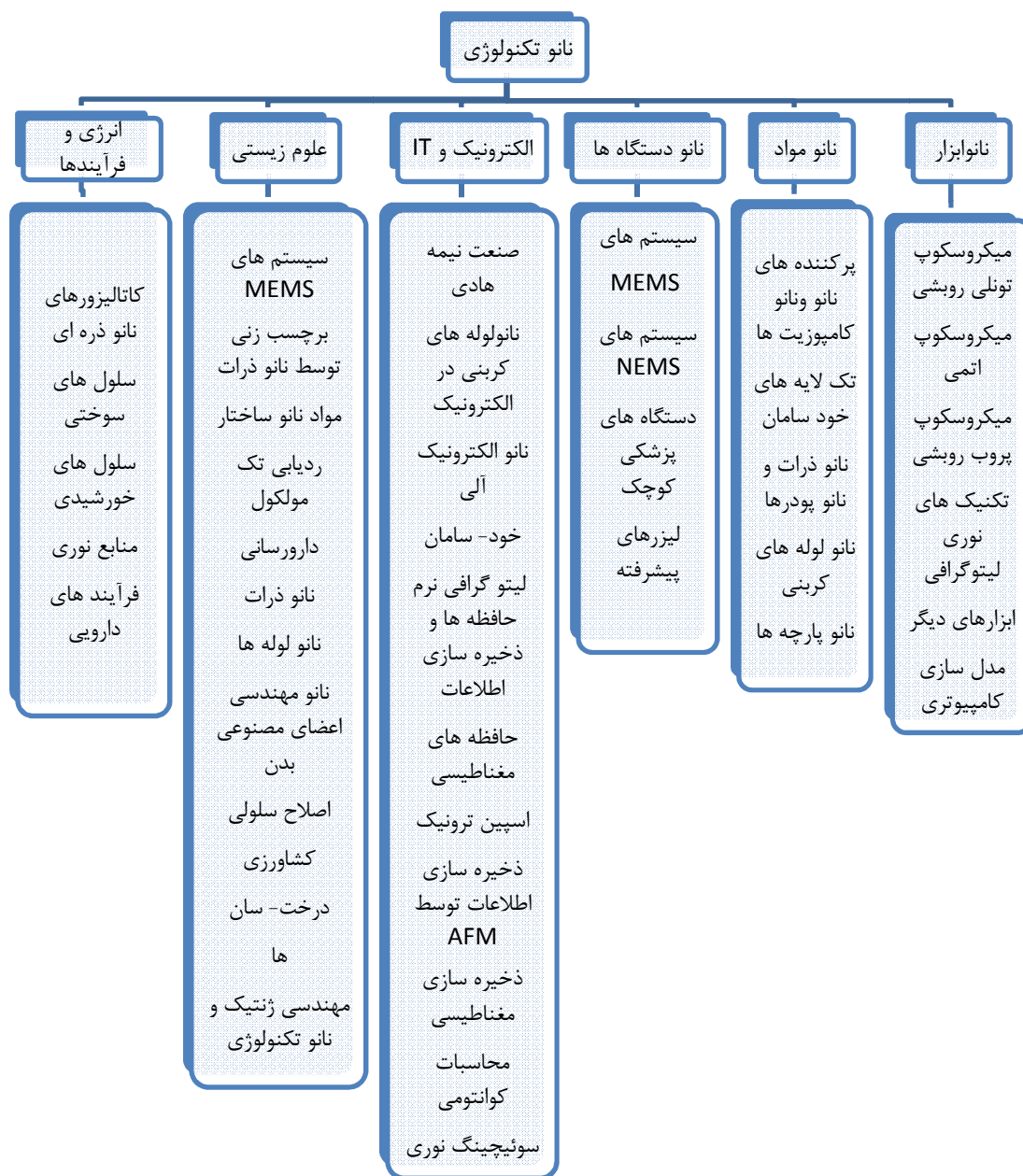
رسند. در مقیاس نانو بیشترین خواص ماده و ماشین ها بستگی به ابعادشان دارد و این همان چیزی است که در مقیاس های دیگر مشاهده نمی شود. مثلاً یک مدار و یا نانوسیم ضرورتاً از قانون اهم، یعنی معادله مهمی که اساس الکترونیک امروزی به شمار می آید، پیروی نمی کند. قانون اهم بین جریان، ولتاژ و مقاومت رابطه برقرار می کند. جریان الکترون ها درون یک سیم را مانند جریان آب درون یک رودخانه می نگرد. حال اگر قطر سیم در حد قطر یک اتم باشد جریان الکترون ها نمی-توانند از سیم مثل سیال بگذرد بلکه یکی پس از دیگری عبور می کند و به این ترتیب، قانون اهم دیگر صادق نیست [۲].

ریچارد فاینمن^۱ که به خاطر کمک های شایانش به الکترو دینامیک کوانتومی (موضوعی بسیار دور از فناوری نانو) جایزه نوبل را دریافت کرده بود، در کنفرانس فیزیک سال ۱۹۶۰ تحت عنوان "فضای زیادی در پایین وجود دارد"^۲ به بحث در مورد قابلیت ها و امکان تولید مواد نانو مقیاس پرداخت [۱]. اما عبارت فناوری نانو اولین بار توسط کی اریک در کسلر در سال ۱۹۸۶ در کتابی از وی با عنوان موتورهای آفرینش بسط داده شد.

مواد برای رسیدن به خواص و عملکرد جدید، بهتر است نانوساختار شوند. مبنای اصلی این موضوع این است که هر خاصیتی از ماده یک طول بحرانی یا مشخصه دارد که وابسته به آن می-باشد. برای مثال، مقاومت یک ماده که از برخورد الکترون ها با اتم های مرتعش و ناخالصی ها ناشی می شود به وسیله ویژگی ای به نام طول پراکنش مشخص می شود. این طول، فاصله میانگینی است که یک الکترون قبل از انحراف می پیماید. وقتی که یک یا چند عدد از این طول مشخصه ها در محدوده ابعادی یک جسم جامد قرار گیرند، بنیادهای علوم فیزیک و شیمی متحول می شوند. بسیاری از این طول های مشخصه در محدوده نانومتر قرار دارند. یکی از مهم ترین نمونه های مرتبط با موضوع وقتی اتفاق می افتد که اندازه یک ماده نیمه رسانا در محدوده طول موج الکترون ها یا حفره هایی قرار می گیرد که حامل جریان هستند. این موضوع پایه و اساس نقاط کوانتومی است. به هر حال ساختار الکترونی به شدت تحت تأثیر ابعاد در مقیاس نانومتری قرار دارد.

^۱Richard feynman

^۲"There is plenty of room in the bottom"



شکل (۱-۱): نمودار درختی طبقه بندی زمینه های مختلف فناوری نانو [۱].

با ورود به مقیاس نانو شاهد ظهور دو پدیده هستیم، که بر روی خواص نانو ساختارها اثر گذارند:

- افزایش نسبت سطح به حجم.
- وارد شدن اثرات مکانیک کوانتومی.

افزایش نسبت سطح به حجم، که به تدریج با کاهش اندازه رخ می دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم های واقع در سطح، بر رفتار اتم های درونی می شود. افزایش سطح، واکنش پذیری نانوساختارها را به شدت افزایش می دهد. تعداد مولکول ها یا اتم های موجود در سطح نانوساختارها در مقایسه با تعداد اتم ها یا مولکول های موجود در نمونه توده بسیار بیشتر است، به گونه ای که این ذرات به شدت تمایل به اگلومره یا کلوخه ای شدن دارند [۲].

با وارد شدن به ابعاد نانومتری بررسی اثرات موجی شکل الکترون ها و اندرکنش های اتمی ضروری می گردد، که ورود به مکانیک کوانتومی را ایجاب می کند. با رسیدن به ابعاد نانو در نیمه-رساناها، ترازهای انرژی الکترونی از حالت پیوسته تبدیل به حالت گسسته می شوند، نانوساختارها، در ناحیه گذار بین حالت توده و مولکولی بوده و خواص منحصر به فردی ناشی از محدودیت های کوانتومی به نمایش می گذارند.

۱-۲- آشنایی با مواد نانوساختار

خواص مواد نظیر استحکام و قابلیت هدایت الکتریکی توسط ساختار اتمی و مولکولی آنها تعیین می شود [۱].

منظور از یک ماده نانوساختار، جامدی است که کریستال های تشکیل دهنده آن در مقیاس نانومتر قرار داشته باشد. به عبارت دیگر، این مواد از کریستال ها یا دانه های نانومتری تشکیل شده-اند که از لحاظ ساختار اتمی، جهات کریستالوگرافی و یا ترکیب شیمیایی ممکن است با یکدیگر متفاوت باشند. در صورتی که ماده مورد نظر در سه بعد در مقیاس نانو قرار داشته باشد معمولاً از لفظ "نانوذره" استفاده می شود. این ذرات به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، فعالیت سطحی زیادی دارند و در پزشکی و داروسازی، دارورسانی، محافظت کننده ها، روانسازها، لوازم آرایشی و بهداشتی و کاتالیزورها مصرف می شوند. نانومیلها و نانولوله ها مواد جامدی هستند که در دو بعد در مقیاس نانومتری می باشند. استفاده از پوشش های نانومتری نیز مزایای فراوانی دارد، این مواد که فقط در یک بعد در مقیاس نانومتر هستند. خواص مواد نانو ساختار به چهار مشخصه ساختاری زیر بستگی دارد:

- اندازه و توزیع دانه ها که کوچک تر از ۱۰۰ نانومتر است.
 - ترکیب شیمیایی فازهای تشکیل دهنده.
 - وجود فصل مشترک بسیار زیاد در بین دانه ها، فازها و سطوح آزاد.
 - برهم کنش متقابل میان حوزه های مغناطیسی.
 - نیمه هادی های نانوساختار هم اکنون به صورت وسیعی در کاربردهای اپتوالکترونیکی مانند نقاط کوانتومی و فتودیودها استفاده می شوند.
- سه خاصیت اساسی مواد که با تغییر اندازه ذرات تغییر می کنند عبارتند از:

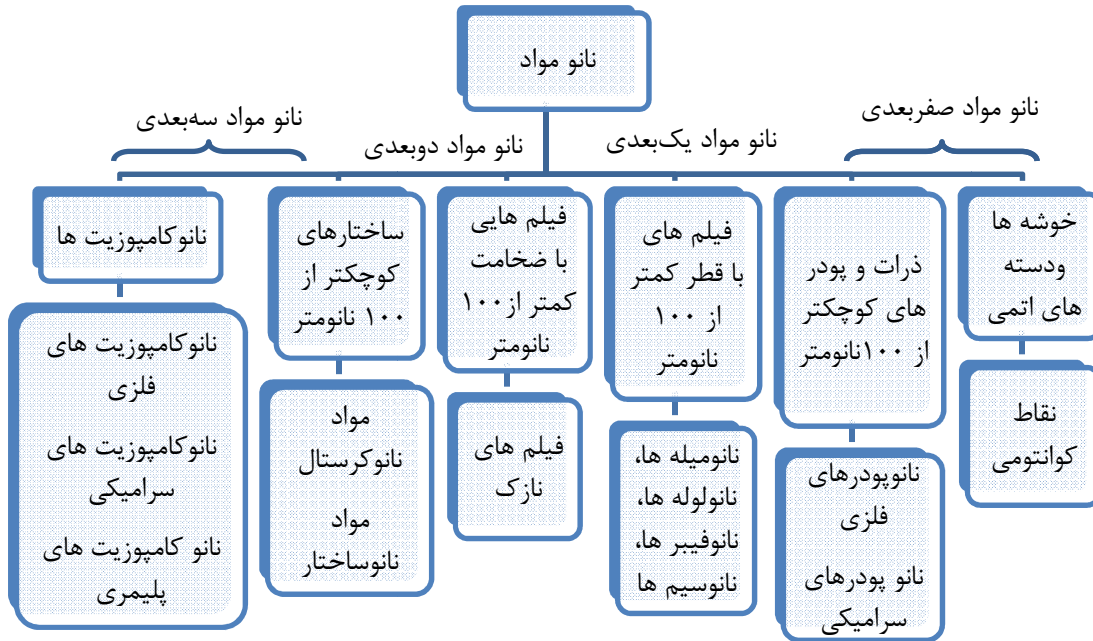
- تغییر رفتار کوانتوم مکانیکی که نتیجه آن تغییر رنگ، شفافیت، سختی، مغناطش و رسانایی الکتریکی است.
- افزایش سطح که منجر به تغییر نقطه ذوب و جوش، فعالیت شیمیایی و اثرات کاتالیستی می شود.
- تغییر در ساختار مولکولی مواد که باعث افزایش توانایی سازگاری مواد، افزایش توانایی ترمیم و توانایی خودآرایی این مواد شده و کاربردهای زیستی جدیدی را باعث می شود.

۱-۳- طبقه بندی مواد نانو ساختار

موادی با ساختار بسیار ریز که در آن ها اندازه فازها یا دانه ها در حد نانومتر است، تحت نام مواد نانو ساختار شناخته می شوند. در حال حاضر، در یک تعریف کلی به هر ماده ای که دارای دانه ها (با مرزهای بزرگ یا کوچک)، لایه ها و یا رشته هایی در مقیاس نانومتر باشد، نانو ساختار می گویند. به دلیل اندازه بسیار کوچک اجزاء تشکیل دهنده ساختار (ذره، دانه و یا فاز) و نسبت سطح به حجم زیاد، این مواد توجه و علاقه زیادی را به خود جلب نموده اند، زیرا خواص منحصر به فرد مکانیکی، نوری، الکترونیکی، و مغناطیسی از خود نشان می دهند.

در یک طبقه بندی کلی می توان مواد نانو ساختار را به شش گروه زیر دسته بندی کرد:

- خوشه ها یا دسته های اتمی نظیر نقاط کوانتومی.
- ذرات و پودرهای با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر شامل نانو پودرهای فلزی و سرامیکی.
- فیبرهایی با قطر کوچک تر از ۱۰۰ نانومتر نظیر نانومیله ها، نانولوله ها، نانوفیبرها، و سیم های کوانتومی.
- لایه هایی با ضخامت کمتر از ۱۰۰ نانومتر.
- دانه های کوچک تر از ۱۰۰ نانومتر همچون مواد نانوکریستالی و مواد نانو ساختار.
- نانوکامپوزیت ها که شامل نانو کامپوزیت های زمینه فلزی، سرامیکی، و پلیمری هستند و مجموعه ای از موارد بالا را در بر می گیرند.



شکل (۱-۲): نمودار طبقه بندی نانومواد که گستردگی حیطه های آن ها را نشان می دهد [۳].

۱-۴ - معرفی نانولایه ها

یکی از شاخه های مهم و مستقل که در سال های اخیر توسعه یافته، فیزیک لایه های نازک است. این شاخه از فیزیک با سیستم هایی سروکار دارد که فقط یک ویژگی مشترک دارند، یعنی آن هایی که یکی از ابعادشان بسیار کوچک است، در حالی که ممکن است سایر خواص چنین سیستم هایی و همچنین روش های بررسی آن ها متفاوت باشند. معمولاً ما در جستجوی مشخصه های فیزیکی اجسام سه بعدی هستیم و خواص مشخصه این اجسام را هم غالباً برای واحد حجم در نظر می گیریم، یعنی فرض می کنیم که این مشخصه ها به حجم جسم بستگی ندارند. این فرض مادام که ابعاد جسم معمولی یعنی کم و بیش در حد ماکروسکوپی باشد پذیرفتنی است، اما به محض این که با کوچک شدن یکی از ابعاد افزایش قابل ملاحظه ای در نسبت سطح به حجم پدید بیاید دیگر معتبر نیست [۳].

نیروهایی که روی ذرات واقع در سطح وارد می آیند، با نیروهایی که روی جسم کپه ای عمل می کنند، متفاوت اند و این اختلاف عمدتاً به خاطر عدم تقارن نیروهاست. بنابراین حالت های انرژی در سطح جسم ممکن است اساساً از حالت های انرژی داخلی متفاوت باشند. اما ویژگی های دیگر، مثلاً فاصله بین اتمی یا ساختار بلوری سطح، هم از این عدم تقارن تأثیر می پذیرد [۳].

اگر لایه بسیار نازکی از یک ماده را در نظر بگیریم، با وضعی مواجه هستیم که در آن دو سطح آن قدر به هم نزدیک اند که می توانند تأثیر بسزایی روی خواص فیزیکی داخلی و فرآیندهای جسم بگذارند، و بنابراین کاملاً از یک ماده کپه‌ای متفاوت اند. این کاهش فاصله بین سطوح، و برهمکنش متقابل آن‌ها، می تواند به پدیده‌های کاملاً جدیدی بینجامد. علاوه بر این، کاهش یک بعد ماده تا مرتبه چند لایه اتمی سیستم حد فاصلی بین ماکروسیستم‌ها و سیستم‌های مولکولی پدید می آورد و به این ترتیب روشی برای بررسی ماهیت میکروفیزیکی فرآیندهای گوناگون در دسترس قرار می دهد. یک دلیل دیگر هم برای رشد سریع فناوری لایه‌های نازک این است که یک بعد لایه ناچیز است، و تولید لایه‌های نازک با نقش‌های پیچیده و جزئیات (خط‌ها) در ابعاد میکرومتری یا حتی زیر میکرومتر (کمتر از میکرومتر) نسبتاً آسان است. این وضعیت، لایه‌های نازک را بخصوص برای کاربرد در میکروالکترونیک و اپتیک یکپارچه مناسب می سازد [۳].

لایه‌های نازک دارای خواصی ویژه هستند که با خواص مواد مربوطه آن‌ها در حالت حجمی به میزان قابل ملاحظه‌ای متفاوت است. این تفاوت به واسطه ابعاد فیزیکی، شکل هندسی و ریزساختار آن‌ها به وجود می آید. همچنین این ویژگی‌های مشخصه لایه‌های نازک را می توان به میزان بسیار زیادی تغییر داده و به منظور حصول مشخصه‌های فیزیکی مورد نیاز و مطلوب تعدیل کرد. این ویژگی‌ها پایه و اساس توسعه کاربردهای لایه‌های نازک در دستگاه‌های مختلف را تشکیل می دهند. از یک طرف کاربردها در ابعاد زیرمیکرونی هستند؛ برای مثال در مدارهای میکروالکترونیک با تجمع بسیار بالا، دستگاه‌های تداخل کوانتومی پیوند جوزفسون، حباب‌های مغناطیسی و اپتیک تجمعی. از طرف دیگر لایه‌های نازک با سطح بزرگ به عنوان پوشش‌های گزیننده طول موج برای تبدیل حرارتی انرژی خورشیدی، سلول‌های خورشیدی برای تبدیل فوتوولتایی، لایه‌های محافظ، لایه‌های غیرفعال‌سازی، و در کاربردهای متعدد دیگری به کار برده می شوند. در حقیقت، بسیار مشکل خواهد بود که در بسیاری از دستگاه‌های اپتیکی و الکترونیکی مدرن، لایه‌های نازک به کار نرفته باشند. با در نظر گرفتن مزایای متعدد لایه‌های نازک، می توان به راحتی پیش‌بینی کرد که در آینده‌ای نه چندان دور، در اکثر موارد، عصر قطعات ساخته شده از مواد حجمی به سر رسیده و بیشتر دستگاه‌ها منحصراً با استفاده از لایه‌های نازک ساخته شوند.

۱-۴-۱- ویژگی‌های نانولایه‌ها

موقعی گفته می شود که یک ماده جامد در شکل «لایه نازک» است، که به صورت لایه‌ای با ضخامت کم، در روی یک نگه‌دارنده جامد (زیرلایه)، از ابتدا به وسیله چگالش ذرات انفرادی (اتمی، مولکولی یا یونی) تشکیل شده باشد. این عمل ممکن است مستقیماً به وسیله یک فرآیند فیزیکی (تبخیر- چگالش) و یا از طریق یک واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی صورت پذیرد. بایستی تأکید شود که فقط ضخامت کوچک این لایه‌ها نیست که خواص ویژه و برجسته لایه‌های