





دانشگاه کردستان
دانشکده علوم پایه
گروه فیزیک

عنوان:

**ساخت نانوسیم‌های فلزی، بررسی خواص
و کاربرد آن‌ها در ساخت حسگرها و زیست حسگرها**

پژوهشگر:

سمیه قادری

اساتید راهنما:

دکتر سعید سلطانیان

دکتر عبدالله سلیمی

استاد مشاور:

دکتر رحمان حلاج

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته فیزیک گرایش حالت جامد

تیر ماه ۱۳۹۱

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع

این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه کردستان است.

*** تعهد نامه ***

اینجانب سمیه قادری دانشجوی کارشناسی ارشد رشته فیزیک گرایش حالت جامد دانشگاه کردستان، دانشکده علوم گروه فیزیک تعهد می‌نمایم که محتوای این پایان‌نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی برداری نشده و به پایان رسانیدن آن نتیجه تلاش و مطالعات مستمر اینجانب و راهنمایی و مشاوره اساتید بوده است.

با تقدیم احترام

سمیه قادری

۱۳۹۱/۴/۲۱

به نام عشق و محبت

به نام صبر و گذشت

تقدیم به

مهربانترین و عزیزترین پدر و مادر کیتی

و خواهران و برادران عزیزم

و ونای عزیزمان

پروردگارم را سپاس می گویم که فرصت برخورداری از نعمت تحصیل را به من عطا فرمود

خدایم را شکر کنم که این مجال را در اختیار من قرار داد تا از کسانی که چشمه عشق و محبتشان همیشه جوشان و مرا از وجود خویش سیراب نموده اند و مانند کوه استوار بارجا بهوره تکیه گاه من بوده اند: پدر و مادر دوست داشتیم و خواهران و برادران عزیزم شکر کنم.

بر خود لازم می دانم که از استادی راهنمای خویش جناب دکتر سعید سلطانیان و جناب دکتر عبدالمنه سلیمی که مراد انجام این پایان نامه راهنمایی کردند و تجربیات و علم خویش را در اختیار من نهادند کمال شکر و قدردانی را به جای آورم.

از این فرصت استفاده می کنم و از زحمات استاد عالی قدر و فریخته جناب آقای دکتر رحمان حلاج که در طی تمامی مراحل انجام و تکمیل این پایان نامه با تسکین و دلسواری مرا راهنمایی نموده و بهنگام مواجهه با ناکامی ها و کاستی ها بهواره مشوق و الهام بخش من در طی دوران تحصیلات تکمیلی بوده اند کمال شکر و قدردانی را دارم.

صمیمانه ترین شکر و قدردانی خود را تقدیم سرکار خانم دکتر زهره عالمی پور به پاس بهرامی و راهنمایی بی دریغشان می نمایم.

بر خودم لازم می دانم که از زحمات جناب مهندس عرفان قادری که در انجام این پایان نامه مرایاری نمودند و همچنین جناب دکتر جلال خالیدی و سرکار خانم لیدا خالیدی که در این مدت بسیار به من لطف و محبت داشته اند بسیار شکر و قدردانی می کنم.

از دوستان بسیار خوبم که اوقات بسیار به یادماندنی را با آن ها سپری کردم خانم ها آرزو صیادی، هموش رزمجو، مریم امیری، سمیه عنایتی، ایدیه مهدوی، بیان عزیز، نسیم رسنگار، افسانه مرندی، مریم پروینی، سمیه خضریان، فاطمه افراسیابی، پاریس شاه ملکی، سمیه کاظمی، سمیه فلاحی، بیکرد کاوسی، فرحناز جهانی، فریده غزنی، فرشته فعله گری، هماقوه، لیلا جوازی، مریم زربازو، ناهید نوری، بهاره بابامیری، رونک صلواتی، سحر عزیز، غزاله علیپور، سمیه حیدری، زبیده سواری و آقایان علی آفتابی، عرفان منافخری، جمال انضلی، ایمان حسن زاده، برزان محمدی، آسونوایی و فریدون جعفری که مرا بهرامی کرده اند سپاسگزاری می کنم.

چکیده

در این پروژه تهیه نانو سیم‌های مس به روش انباشت الکتروشیمیایی درون قالب پلی‌کربنات با حفراتی به قطر ۸۰-۱۲۰ نانومتر و با استفاده از محلول سولفات مس انجام شده است. ابتدا یک سمت قالب‌ها را با پوششی از نقره پوشانده و درون محلول ۰/۲ مولار از سولفات مس با $\text{pH} = 4$ قرار داده شد. انباشت الکتروشیمیایی تحت پتانسیل 400 mV نسبت به الکتروود مرجع انجام شد. در فصول اول و دوم به بررسی خواص نانو ساختارها و روش‌های مختلف تهیه نانو ساختارها پرداخته شده است. بررسی تغییرات جریان کاتدی در طول فرآیند انباشت به وضوح چهار مرحله را نشان می‌دهد. مرحله هسته‌زایی و رشد بر روی بستر نقره، مرحله انباشته شدن حفرات قالب، سر زدن مس از درون حفرات و در نهایت تشکیل فیلم بر روی قالب. نانوسیم‌های تهیه شده به وسیله تکنیک‌های مانند میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و آنالیز عنصری با اشعه ایکس (EDX) مورد ارزیابی قرار گرفت. از تکنیک‌های الکتروشیمیایی برای بررسی و تعیین نوع مکانیسم هسته‌زایی و رشد نانوسیم‌های مس استفاده شد. بررسی توسط ولتامتری چرخه‌ای نشان داد که فرآیند انباشت تحت شرایط نفوذ کنترل می‌شود. از نمودار تغییرات جریان در طول زمان برای ارزیابی نوع مکانیسم هسته‌زایی استفاده شد. بررسی کروم‌آمپروگرام‌ها در طی فرآیند انباشت و رسم نمودارهای بدون بعد و در نهایت مقایسه نتایج تجربی با نمودارهای تئوری نشان داد که مکانیسم هسته‌زایی از نوع آنی است و مکانیسم رشد از نوع سه بعدی است. در بخش پایانی به کاربرد های مختلف نانوسیم‌ها در طراحی و پرداخته شده است و کارایی نانوسیم‌های تهیه شده در ساخت حسگرها و زیست حسگرها مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده نشان دهنده کارایی خوب نانوسیم‌های مس در اندازه گیری گلوکز براساس اکسیداسیون الکتروشیمیایی و در محیط قلیایی است. همچنین از الکترودهای ساخته شده بر مبنای نانوسیم-های مس در ساخت حسگری برای اندازه گیری هیدروژن پراکسید با موفقیت استفاده شده است. برای ارتقاء پارامترهای آنالیزی حسگرهای طراحی شده از روش آمپرومتری معمولی و نیز روش تزریق جریان رونده استفاده شده است.

کلمات کلیدی: نانوسیم، پلی‌کربنات، مس، هسته‌زایی، گلوکز، هیدروژن پراکسید

فهرست مطالب

۱ فصل اول	۱
۱-۱ مقدمه	۱
۲ فصل دوم	۴
۲-۱- مقدمه	۴
۲-۲ الکتروانباشت	۶
۲-۲-۱ الکتروانباشت گالوانوستاتیک	۸
۲-۲-۲ الکتروانباشت پتانسیواستات	۹
۲-۳ مدار الکتریکی ارائه شده برای پتانسیواستات	۹
۲-۴ ساخت نانوسیم‌ها به کمک قالب منفی	۱۱
۲-۴-۱ قالب پلی کربنات (PC)	۱۲
۲-۴-۲ قالب اکسید آلومینیوم آندی (AAO)	۱۵
۳ فصل سوم	۱۶
۳-۱ مقدمه	۱۶
۳-۲ ویژگی‌های ترمودینامیک فازها	۱۷
۳-۲-۱ حالت تعادل ترمودینامیک	۱۷
۳-۳ تفسیر داده‌های تجربی	۱۹
۳-۳-۱ تحلیل گذار روی الکتروود	۱۹
۴- فصل چهارم	۲۶
۴-۱ کاربرد نانوسیم‌ها در ساخت حسگرها و زیست حسگرها	۲۶
۴-۲ نانوحسگرهای سیمی	۲۸
۴-۲-۱ نانو حسگر سیمی برای اندازه گیری گازها	۲۸
۴-۲-۲ نانو زیست حسگر سیمی برای تشخیص ویروس‌ها و تومور مارکرها و DNA	۲۸
۴-۲-۳ نانو حسگرهای سیمی بر پایه ساخت ترانزیستورهای اثر میدانی	۳۰
۵- فصل پنجم	۳۰
۵-۱ مقدمه	۳۰
۵-۲ پیشینه الکتروانباشت مس	۳۰
۵-۳ معرفی دستگاه‌ها و مواد به کار رفته در این تحقیق	۳۱
۵-۴ ساخت نانوسیم‌های مسی با استفاده از قالب پلی کربنات	۳۲

۳۷	۱-۴ ۵	آماده سازی نمونه‌های انباشت شده برای مطالعه با SEM.....
۴۲	۵-۵	انباشت نانوسیم‌های مس به روش سه الکترودی.....
۴۲	۱-۵ ۵	شیمی محلول آبی مس.....
۴۳	۲-۵ ۵	پیدا کردن پتانسیل احیای مس با استفاده از ولتاگرام چرخه‌ای.....
۴۵	۶-۶	بررسی سنتیک انباشت.....
۴۸	۱-۶ ۵	تستیک هسته زایی و رشد مس درون حفره‌های قالب پلی کربنات.....
۵۱	۲-۶ ۵	بررسی مکانیسم هسته زایی و رشد به کمک روش کروئوآمپرومتری.....
۵۶	۶	فصل ششم.....
۵۶	۶-۱	مقدمه.....
۵۸	۶-۲	ساخت الکتروآرایه‌ای از نانوسیم‌های مس.....
۶۱	۶-۳	رفتار الکتروشیمیایی الکتروآرایه ساخته شده از نانوسیم‌های مس.....
۶۴	۶-۴	ساخت حسگر هیدروژن پراکسید.....
۶۴	۶-۴ ۱	اهمیت اندازه‌گیری هیدروژن پراکسید.....
۶۵	۶-۵	بررسی اثر کاتالیزوری الکتروآرایه‌ای نانوسیم‌های مس در کاهش هیدروژن پراکسید.....
۶۶	۶-۵ ۱	اثر غلظت H_2O_2 در فرآیند کاهش از سطح آرایه‌هایی از نانوسیم‌های مس.....
۶۸	۶-۵ ۲	اندازه‌گیری غلظت‌های پایین‌تر هیدروژن پراکسید با روش ولتامتری پالس تفاضلی.....
۶۹	۶-۶	ساخت حسگر گلوکز بر پایه آرایه نانوسیم‌های مس.....
۶۹	۶-۶ ۱	گلوکز و اهمیت شناسایی آن:.....
۶۹	۶-۶ ۲	بررسی اثر کاتالیتیکی نانوسیم‌های مس در اکسایش گلوکز.....
۷۰	۶-۶ ۳	بررسی رفتار زیست حسگر طراحی شده در غلظت‌های مختلف گلوکز.....
۷۲	۶-۶ ۴	بکارگیری روش‌های هیدرو دینامیک برای افزایش کارایی حسگر.....
۷۹		نتیجه گیری
۸۰		مراجع

فهرست شکل‌ها

۷	شکل (۲) (۱) طرحواره‌ای از (a) پتانسیل الکتروآرایه نیم سل اندازه‌گیری نسبت به الکتروآرایه مرجع (b) ساختار یک.....
۸	شکل (۲) (۴) نمودار انتقال الکترون در بین نوارهای انرژی (a) کاهش الکتروشیمیایی (b) اکسایش.....

- شکل ۲) (۳) طرحواره‌ای از سلول الکتروشیمی سه الکترودی. الکتروانداخت فلزی درون قالب پلی کربنات ۹
- شکل ۲) (۴) مدار به کار رفته در یک پتانسیواستات OA_1 ، OA_2 و OA_3 تقویت کننده‌های دیفرانسیلی ۱۰
- شکل ۲) (۵) ولتاگرام چرخه‌ای از محلول $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ مولار با سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه ۱۱
- شکل ۲) (۶) ساختار شیمیایی پلی کربنات و تصویر SEM از قالب پلی کربنات ۱۳
- شکل ۲) (۷) نمودار قطر حفره‌های قالب پلی کربنات بر حسب پتانسیل اعمالی به محلول حکاکی ۱۳
- شکل ۲) (۸) نمودار تغییرات جریان برای ایجاد حفره بر حسب زمان در پتانسیل‌های متفاوت ۱۴
- شکل ۲) (۹) مراحل ساخت قالب پلی کربنات ۱۵
- شکل ۳) (۱) طرحواره نمودار $E(a_s)$ برای تعادل بلور فلزی حجیم با محلول خودش طبق معادله (۳-۵) ۱۸
- شکل ۳) (۲) طرحواره مناطق انتشار حول هسته روی سطح الکتروود. توجه کنید به همپوشانی ۲۱
- شکل ۳) (۳) منحنی بدون بعد مجذور جریان بر حسب زمان (a) آنی (b) پیش رونده ۲۳
- شکل ۳) (۴) کرونوآمپرومتری انباشت مس در پتانسیل 300 mV (b) منحنی‌های بدون بعد ۲۴
- شکل ۳) (۵) طرحواره نمایش مراحل هسته‌زایی در طی آزمایش کرونوآمپرومتری در (a) غلظت‌های کم و (b) ۲۵
- شکل ۴) (۱) نمایش اتصال یک گونه باردار به یک نانو ساختار دو بعدی (a) و یک بعدی (b) و نحوه توزیع بار ۲۷
- شکل ۴) (۲) طرحواره و نحوه عملکرد یک ترانزیستور اثر میدانی را نشان می دهد ۲۹
- شکل ۵) (۱) تصاویر SEM گرفته شده از سطح قالب پلی کربنات ۳۳
- شکل ۵) (۲) تصاویر AFM گرفته شده از سطح قالب پلی کربنات ۳۳
- شکل ۵) (۳) تصویر سل طراحی شده برای انباشت در قالب پلی کربنات و نمونه‌های قالب انباشته شده ۳۴
- شکل ۵) (۴) نمونه‌ای از منحنی جریان زمان انباشت مس در قالب پلی کربنات تحت پتانسیل ثابت 0.5 V ۳۵
- شکل ۵) (۵) نمودار تغییرات جریان بر حسب زمان که سه رژیم انتقال ماده‌ی متفاوت هنگام انباشت در قالب ۳۶
- شکل ۵) (۶) طرحواره عقب زنی لایه مرزی در نزدیکی نانو الکتروود با افزایش زمان (a) در زمان کوتاه (b) ۳۷
- شکل ۵) (۷) تصاویر SEM، از نانو سیم‌های تولید شده را نشان می‌دهد. قطر نانوسیم‌ها در انتها حدود 100 nm ۳۸
- شکل ۵) (۸) تصاویر SEM مربوط به نانوسیم‌های آزاد شده از درون قالب ۳۹
- شکل ۵) (۹) تصاویر SEM مربوط به (a) نانوسیم‌های آزاد شده از درون قالب و (b) تعدادی از نانوسیم‌ها در ۳۹
- شکل ۵) (۱۰) تصاویر SEM از تشکیل کلاه قارچ بر روی سطح قالب پلی کربنات را پس از سپری شدن زمان ۴۰
- شکل ۵) (۱۱) تصاویر SEM از تشکیل فیلم بر روی سطح قالب انباشت پس از سپری شدن زمان طولانی پس از ۴۱
- شکل ۵) (۱۲) آنالیز عنصری پراش پرتو ایکس برای نانوسیم‌های ساخته شده. در قالب پلی کربنات ۴۱
- شکل ۵) (۱۳) نمودار E-pH مربوط به فلز مس در محیط آبی ($Cu^{2+} = 0.5\text{ M}$) ۴۳
- شکل ۵) (۱۴) ولتاموگرام چرخه‌ای ثبت شده از محلول 0.1 M سولفات با $pH=4$ ۴۴
- شکل ۵) (۱۵) ولتاگرام روبش خطی LSV برای سرعت روبش‌های متفاوت ۴۵

- شکل ۵) (۱۶) نمودار خطی پهنای پیک بر حسب مجذور سرعت روبش ۴۷
- شکل ۵) (۱۷) نمودار خطی پتانسیل پیک بر حسب لگاریتم سرعت روبش ۴۷
- شکل ۵) (۱۸) نمودار تغییرات جریان بر حسب جذر سرعت روبش ۴۸
- شکل ۵) (۱۹) منحنی جریان گذار (i-t) برای کاهش مس در پتانسیل های -0.2 ، -0.4 و -0.6 - ولت ۴۹
- شکل ۵) (۲۰) منحنی جریان بر حسب زمان در طی فرآیند الکتروانباشت مس در پتانسیل های -0.2 ، -0.4 ۵۰
- شکل ۵) (۲۱) نمودار تغییرات جریان بر حسب عکس مجذور زمان در طول فرآیند الکتروانباشت مس تحت ۵۱
- شکل ۵) (۲۲) نمودارهای بدون بعد مجذور بر حسب زمان برای هسته زایی آنی و پیش رونده و منحنی تجربی ۵۲
- شکل ۵) (۲۳) ولتاگرام های (a) هسته زایی دوبعدی (b) هسته زایی سه بعدی ۵۳
- شکل ۵) (۲۴) نمودارهای بدون بعد مجذور بر حسب زمان برای هسته زایی آنی، پیش رونده و نیز مربوط به ۵۵
- شکل ۶) (۱) وابستگی نوع انتشار به سطح الکتروود ۵۷
- شکل ۶) (۲) تصویر SEM از آرایه های نانوسیم مس ۶۰
- شکل ۶) (۳) تصاویر AFM از آرایه های نانوسیم مس ۶۰
- شکل ۶) (۴) تصاویر آرایه ای از نانوسیم های تخریب شده ۶۱
- شکل ۶) (۵) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروود ساخته شده با نانوسیم های مس ۶۳
- شکل ۶) (۶) نمودار تغییرات پتانسیل پیک های آندی و کاتدی با لگاریتم سرعت روبش ۶۳
- شکل ۶) (۷) طرحواره ای از چگونگی اکسایش و کاهش هیدروژن پروکسید توسط یک حد واسط ۶۵
- شکل ۶) (۸) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروود آرایه ای نانوسیم های مس در بافر فسفات ۶۶
- شکل ۶) (۹) ولتاموگرام های مربوط به الکتروود آرایه های نانوسیم مس در محلول با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید در شرایط بافری $\text{pH}=7$ و سرعت روبش 20 میلی ولت بر ثانیه ۶۷
- شکل ۶) (۱۰) منحنی ولتامتری پالس تفاضلی در غلظت های هیدروژن پروکسید ۶۸
- شکل ۶) (۱۱) ولتاموگرام چرخه ای آرایه های نانوسیم مس در محلول NaOH (0.1 مولار) ۷۰
- شکل ۶) (۱۲) ولتاموگرام روبش خطی برای غلظت های مختلف گلوکز از 1mM تا 9mM ۷۱
- شکل ۶) (۱۳) آمپروگرام الکتروود آرایه ای نانوسیم های مس در حضور تزریقات متوالی از محلول گلوکز ۷۴
- شکل ۶) (۱۴) شکل الکتروود مدار چاپی و سل الکتروشیمیایی بکار برده شده در روش تزریق رونده ۷۵
- شکل ۶) (۱۵) طرحواره ای از سیستم تزریق رونده ۷۵
- شکل ۶) (۱۶) پاسخ الکتروود مدار چاپی استفاده شده در تزریق رونده در غلظت های مختلف گلوکز ۷۶
- شکل ۶) (۱۷) نمودار آمپرومتری الکتروود نانوسیم های مس در حضور محلول یک میلی مولار گلوکز ۷۷
- شکل ۶) (۱۸) آمپروگرام الکتروود نانوسیم مس در محلول سود 0.1 مولار، گلوکز 1 میلی مولار و اسکوربیک اسید ۷۸

فهرست جدول ها

جدول ۱-۵..... ۴۵

جدول ۱-۶..... ۵۶

فصل اول

مقدمه

۱-۱ - مقدمه

به جرأت می‌توان گفت که حوزه علوم نانو از جمله معدود موضوعاتی است که در طول تاریخ علم با سرعتی سرسام آور تمام شاخه‌های علوم و فناوری را در نوردیده و کاربردهای بسیار گسترده‌ای نیز پیدا کرده‌اند. نانو ساختار امروزه در رأس تحقیقات مربوط به علوم و فناوری قرار دارد و گستره وسیعی از پروژه‌های تحقیقاتی را به خود اختصاص داده است. در این پروژه تحقیقاتی به گوشه‌ای کوچک از جنبه‌های علوم نانو پرداخته می‌شود. در بخش اول این پایان‌نامه مقدمه‌ای بر ویژگی‌های نانو ساختارها و دلایل توسعه آن آورده شده است. همچنین ضمن مروری بر انواع نانو ساختارها و روش‌های ساخت آن‌ها به یک دسته بسیار مهم از نانو ساختارها تحت عنوان نانوسیم‌ها یا ساختارهای نانومتری یک بعدی به طور ویژه پرداخته شده است. در ادامه مروری اجمالی بر انواع قالب‌های مثبت و منفی به کار رفته در ساخت نانوسیم‌ها شده است. بررسی کاربردهای مختلف نانوسیم‌ها از جمله کاربردهای پتانسیلی نانوسیم‌های فلزی به تفصیل مورد مطالعه قرار گرفته است. در فصل سوم به سنتیک رشد نانوسیم‌ها به عنوان یک جنبه بسیار مهم در ساخت نانوسیم‌ها پرداخته شده است. هسته‌زایی و رشد یکی از اصول بسیار مهم در بحث بلور شناسی است که خود از جنبه‌های مهم حالت جامد است. در همین راستا ابتدا به اختصار به جنبه‌های تئوری هسته‌زایی و رشد پرداخته شده است. بر اساس مدل شریفکر و هیلز دو نوع مکانسیم برای پدیده هسته‌زایی معرفی می‌شود. این مکانسیم‌ها با فرض هسته‌زایی چندگانه و انتشار کروی به هسته کروی بنا شده‌اند که شامل هسته‌زایی آنی و پیش رونده است. این مکانسیم‌ها با توجه به داده‌های جریان بر حسب

زمان تجربی و انطباق نمودارهای بدون $\frac{i^2}{im}$ بر حسب $\frac{t}{tm}$ با مدل تئوری قابل شناسایی هستند. در ادامه این بخش به نحوه مطالعه و رسم نمودارهای بدون بعد از روی داده‌های کروآمپرومتری پرداخته شده است. در فصل چهار به کاربردهای مهم پتانسیلی نانوسیم‌ها و استفاده از آن‌ها در ساخت حسگرها و زیست حسگرها پرداخته شده است. کاربرد نانوسیم‌ها در ساخت حسگرها و زیست حسگرها در قالب دو دسته مهم بررسی شده است. دسته اول حسگرهای نانوسیمی که در آن از هدایت الکتریکی نانوسیم استفاده شده است و دسته دوم مواردی هستند که از خواص کاتالیزی آن‌ها استفاده شده است. در این بخش نمونه‌هایی از هر دو نوع عنوان شده است. از بخش پنجم قسمت تجربی آغاز می‌شود. در این بخش روش ساخت نانوسیم‌ها و انتخاب شرایط بهینه انجام شده است. نانوسیم‌های ساخته شده با ابزارهای مختلف از جمله روش‌های عکس برداری و نیز الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوب نیروی اتمی از قالب و سیم‌های رشد داده شده درون قالب برای مطالعه فرآیند رشد گرفته شده است. در ادامه این فصل بر اساس داده‌های کروآمپرومتری ثبت شده در حین فرآیند رشد، اقدام به مطالعه شرایط سنتیکی واکنش انباشت و محاسبه پارامترهای مربوطه شده است. به منظور تعیین نوع مکانیسم هسته زایی در پتانسیل‌های مختلف نمودارهای بدون بعد با توجه به داده‌های تجربی به دست آمده از کروآمپروگرام‌ها رسم شده و با تطبیق آن با نمودارهای تئوری نوع مکانیسم هسته‌زایی تعیین شده است. پارامترهای مهمی مانند ضریب نفوذ یون‌ها در محلول و تعداد هسته‌ها بر اساس این مدل محاسبه شده است. در فصل ششم سعی شده است الکترودی آرایه‌ای از نانوسیم‌های مس تهیه شود و امکان استفاده از این الکتروود در ساخت حسگرها و زیست حسگرها بررسی شود. برای این منظور اندازه‌گیری دو گونه با استفاده از حسگر ساخته شده و به روش‌های مختلف ارزیابی قرار گرفته است. به منظور ارزیابی اولیه رفتار الکتروود ساخته شده بر پایه‌ی نانوسیم‌های مس از روش ولتامتری چرخه‌ای استفاده شده است. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود تهیه شده در حضور و غیاب دو گونه هیدروژن پراکسید و گلوکز نشان داده است که حسگر طراحی شده کارایی خوبی در اندازه‌گیری این دو گونه دارد. برای به دست آوردن پارامترهای آنالیزی مناسب از جمله حد تشخیص و حساسیت بهتر از روش‌های هیدرودینامیک مانند روش آمپرومتری و جریان تزریقی استفاده شده است. نتایج این آزمایش‌ها نشان داد که این الکتروود بخوبی می‌تواند در اندازه‌گیری گلوکز و آب اکسیژنه مورد استفاده

قرار گیرد. همچنین پایداری سیگنال حاصل از گونه و اثر مزاحمت تداخل گرها مورد ارزیابی قرار گرفته است.

فصل دوم

ساخت نانوسیم‌ها به روش الکتروانباشت در قالب‌های منفی

۲-۱ - مقدمه

فن‌آوری نانو از ویژگی‌های منحصر به فرد حاصل از کوچک سازی اندازه مواد تا ابعاد یک میلیارد متر کمک می‌گیرد. وقتی که مواد به اندازه ابعاد نانومتر کوچک می‌شوند، به دلیل افزایش تعداد اتم‌های سطحی، ظاهر شدن اثرات کوانتومی و در نهایت تغییر خواص الکتریکی و اپتیکی، خواص متمایزی پیدا می‌کنند [۱]. فن‌آوری نانو در واقع استفاده بهینه و خلاقانه از این خواص ویژه و جالب است. این فن‌آوری امروزه در اغلب زمینه‌های علمی وارد شده و به نوعی به تولید انبوه رسیده است. علاوه بر مطالعات نظری، کاربرد در فن‌آوری الکترونیک، اپتوالکترونیک و انتقال اطلاعات، ساخت حسگرها و زیست حسگرها و نیز پزشکی و بیوتکنولوژی از جمله زمینه‌های مهم فن‌آوری نانو است [۱]. بر اساس یک تعریف ساده نانوساختارها به موادی اطلاق می‌شوند که ابعاد ساختار حداقل در یک بعد حداکثر به ۱۰۰ نانومتر برسد. نانوسیم‌ها دسته‌های مهم و شاخص از نانومواد یک بعدی هستند. روش‌های متفاوتی برای تهیه نانوسیم‌ها وجود دارد. به طور کلی می‌توان این روش‌ها را به دو گروه بالا به پایین و پایین به بالا تقسیم بندی کرد. رویکرد بالا به پایین اغلب در ساخت ساختارهای میکرو استفاده می‌شود. روش‌های الگودهی مثل فوتولیتوگرافی و چاپ در این گروه قرار می‌گیرند. در مقابل، در روش پایین به بالا، برای رسیدن به ساختار مورد نظر، اتم‌ها را به طور انتخابی بر روی هم قرار می‌دهند [۲]. مثال‌هایی از این روش

عبارتند از روش‌های هیدروترمال^۱، سل-ژل^۲، انباشت بخار شیمیایی^۳ و انباشت بخار فیزیکی^۴ شامل پوشش‌دهی به روش پاشش^۵ و تبخیر با پرتو یونی^۶ است. روش‌های نام برده شده به علت گران بودن، عدم توانایی ساخت تعداد زیاد از نانو ساختارها، کیفیت پایین نانوسیم و از همه مهم‌تر این که نانوسیم‌های به دست آمده طول و مستقیمی دلخواه را ندارند به طور معمول کم‌تر استفاده می‌شوند [۳]. یکی از روش‌هایی که عیوب نام برده را ندارد، روش الکتروانباشت^۷ با استفاده از قالب است. این روش توسط پوسیون^۸ از سال ۱۹۷۰ [۴] و مارتین^۹ از سال ۱۹۹۰ [۵] به بعد شروع شد و تا امروز به عنوان یک روش کارآمد برای تهیه نانوسیم‌ها به کار می‌رود. این روش به دلیل بازده خوب، مقیاس تولید بالا، پیاده‌سازی آسان، تطبیق پذیری بالا، واکنش سریع، کنترل خوب روی نسبت تعداد اتم‌ها و تنوع در ساخت نانوسیم‌های با قطر متفاوت به طور گسترده‌ای به کار می‌رود [۶]. در دو دهه‌ی اخیر نانو ساختارهای فلزی توجهات زیادی را به خود جلب کرده‌اند. با داشتن خواص فیزیکی متفاوت از توده‌ی خود کاربردهای بسیار زیاد در زمینه‌ی نانو الکترونیک، الکترونیک نوری و نانوزیست دارند. به ویژه نانوسیم‌های یک بعدی به علت خواص فیزیکی منحصر به فردشان نقش بزرگی در فن‌آوری تولید دستگاه‌ها در مقیاس نانو بازی می‌کنند مس یکی از فلزات مهم در فن‌آوری الکترونیک محسوب می‌شود. در بین انواع نانو مواد یک بعدی نانوسیم‌ها و نانولوله‌های مس خواص مفیدی از خود نشان می‌دهند، مانند: مقاومت ویژه پایین و هدایت الکتریکی و گرمایی بالا. با توجه به ارزان بودن و نیز خواص ذکر شده، مس در صنعت میکرو الکترونیک برای ساخت اتصال‌های مواد نانو الکترونیک و دیگر ابزارها بسیار مفید است. نانوسیم‌ها به طور اخص در ساخت ابزارهایی مانند: جمع‌کننده‌های جریان برای باتری‌های یون-لیتیم [۷ و ۸]، حسگرهای الکتروشیمیایی [۹] و همچنین در ساخت سلول‌های خورشیدی تولید شده بر روی زیر لایه سیلیکونی به کار می‌روند [۷ و ۹].

^۱Hydrothermal

^۲Sol-Gel

^۳Chemical Vapour Deposition

^۴Physical Vapour Deposition

^۵Sputtering

^۶Evaporation

^۷Electrodeposition

^۸Possion

^۹Martin

۲-۲- الکتروانباشت

الکتروانباشت فلزات و آلیاژها، کاهش یون‌های فلزی از محلول‌های آبی و یا الکترولیت نمک ذوب شده با عبور جریان الکتریکی است. روش الکتروانباشت به دلیل کاربرد آن در صنایع مختلف مانند صنعت میکرو و ماکروالکترونیک، فوتوالکترونیک و همچنین در صنعت اتومبیل سازی مقبولیت زیادی دارد. اولین فرمول سازی کمی از الکتروانباشت به وسیله مایکل فارادی انجام شد. این فرمول تخمینی از مقدار ماده‌ی انباشت شده (W) را به ما می‌دهد که متناسب با محصول الکتروشیمیایی معادل با $\frac{E}{F}$ و بار عبوری از الکتروود است.

$$W = \frac{E}{F} ct \quad (۱-۳)$$

E وزن معادل و c و t به ترتیب جریان و زمان هستند و F ثابت فارادی که مقدار آن برابر با 96485 (C/mol) است. فرض این فرمول براین است که کاهش یون‌ها با بار عبوری بین الکتروودها انجام می‌گیرد. البته مسئله پیچیده‌تر از این بوده و فاکتورهایی مانند چسبندگی اتم‌های الکتروانباشت و دما بر بازده این فرآیند اثر می‌گذارند. از اینرو در عمل به مفاهیم دقیق‌تر از الکتروشیمی برای به دست آوردن فرآیندهای الکتروشیمی با بازده بالا نیازمندیم. وقتی که الکتروانباشت از محلول صورت می‌گیرد مواد رسوب یافته به شکل قالب در می‌آیند و از همین اصل برای ساخت مواد در مقیاس نانو استفاده می‌شود. با محدود کردن انباشت درون حفره‌های قالب می‌توان نانوسیم‌ها و نانولوله‌های مورد نظر را ساخت. از این ویژگی به طور گسترده در ساخت نانوسیم‌ها و نانولوله‌ها استفاده می‌شود.

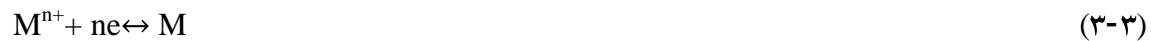
قبل از بحث در مورد جزئیات روش ساخت این نانو ساختارها با استفاده از قالب، لازم است که به اساس الکتروانباشت اشاره‌ای شود. وقتی که یک جسم جامد در یک حلال قطبی یا در یک محلول الکترولیت غوطه‌ور می‌شود بار سطح الکتروود تغییر می‌کند و الکتروود به پتانسیلی که از معادله نرنست^۱ به دست می‌آید می‌رسد [۱۰].

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{ion}) \quad (۳-۲)$$

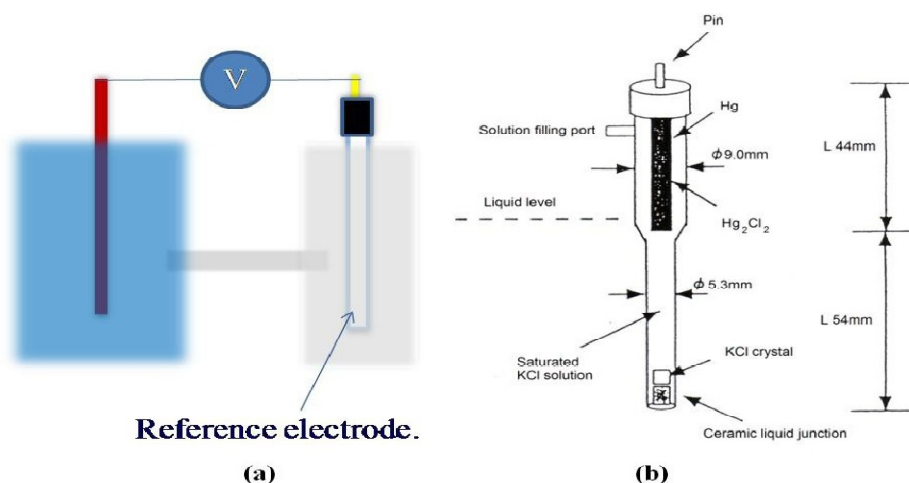
در معادله نرنست، E_0 پتانسیل الکتروود استاندارد (یا تفاوت پتانسیل بین الکتروود و محلول)، a_{ion} فعالیت یون‌ها، F ثابت فارادی، R ثابت جهانی گازها و T دمای محلول است.

^۱Nernst

یون‌های فلزی با دریافت بار الکتریکی سطح الکتروود به اتم‌های فلزی تبدیل می‌شوند و فرآیند عکس نیز می‌تواند به این صورت باشد که اتم فلزی روی سطح الکتروود یک یا چند الکترون از دست به دهد و به یون فلزی تبدیل شود.



الکتروود استاندارد یا مرجع الکتروودی است که به خاطر ثابت بودن فعالیت یون‌ها و سریع بودن واکنش الکتروودی همیشه پتانسیلی ثابت دارد [۱۲]. $Ag/AgCl$ ، $Hg/HgCl_2$ و $Cu/CuSO_4$ نمونه‌هایی از الکتروودهای استاندارد هستند که در آزمایشگاه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند.



شکل (۲-۲) طرحواره‌ای از (a) پتانسیل الکتروود نیم سل اندازه‌گیری نسبت به الکتروود مرجع (b) ساختار یک الکتروود

کالومل [۱۱]

وقتی که پتانسیل الکتروود از سطح انرژی اوربیتال مولکولی خالی الکتروولیت بیشتر است الکترون‌ها از الکتروود به محلول انتقال می‌یابند و الکتروولیت کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر اگر پتانسیل الکتروود پایین تر از تراز اوربیتال مولکولی اشغال شده الکتروولیت یا گونه فعال درون الکتروولیت باشد، الکترون‌ها از الکتروولیت به الکتروود منتقل می‌شوند. در نتیجه اکسایش^۱ الکتروولیت یا گونه فعال درون آن صورت می‌گیرد. این واکنش‌ها هنگامی متوقف می‌شوند که سیستم به حالت تعادل برسند [۱۳]. این فرآیند در شکل (۲-۲) نشان داده شده است.

^۱Oxidation