دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

رساله جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد

عنوان:

# سنتز نانو ذرات اکسید قلع با ناخالصی کبالت و بررسی خواص حسگری آن

تهیه کننده: **هادی پیرمرادی چاپارچی**

استاد راهنما: **آقای دکتر علی احمدپور**

استاد مشاور: **آقای دکتر ناصر شاه طهماسبی**

بهمن‌ماه ۱۳۸۷

## چکیده

حسگرهای بر پایه دی اکسید قلع استفاده گسترده‌ای در زمینه‌ی حسگری گازهای سمی و قابل احتراق دارند. از مزایای این حسگرها می‌توان حساسیت بالا، طراحی ساده، هزینه پایین و تهیه آسان را نام برد. به همین جهت، استفاده گسترده از آنها در حسگرهای حالت جامد رایج شده است. اما مشکلی که در مورد این حسگرها وجود دارد، پایین بودن حساسیت و انرژی بر بودن آنها در صورت استفاده به صورت خالص است که این مشکل را می‌توان با افزودن ناخالصی‌های فلزی و همچنین به کار بردن روش‌های مختلف تهیه و سنتز اکسید قلع و ناخالصی‌های افزوده شده، بهبود بخشید.

از جمله گازهایی که غالباً به عنوان گازهای سمی یا اشتعال پذیر در محیط اطراف ما وجود دارند و به نوعی خطرناک به شمار می‌آیند، گازهایی نظیر $CO$، $CH_4$ و $C_3H_8$ هستند که حساسیت حسگرهای اکسید قلع خالص تهیه شده با روش‌های مختلف و نیز آلائیده شده توسط ناخالصی‌ها مطالعه شده است.

در این پژوهش، حساسیت اکسید قلع با درصدهای مختلف ناخالصی کبالت و در حضور گاز متان بررسی شده است. برای تهیه‌ی این حسگرها، از دو روش سل-ژل و اسپری پایرولیز استفاده شده است. در این تحقیق نشان داده شد که حساسیت حسگر با افزودن ناخالصی کبالت بهبود می-یابد، به طوری که در حضور ٪۸ درصد (مولی) کبالت و در دمای $۲۵۰^{\circ}C$، بالاترین حساسیت برای گاز متان مشاهده گردید. همچنین حساسیت حاصل از نمونه‌های تهیه شده به روش سل-ژل، در حدود ۳ برابر بهتر از نتایج مربوط به نمونه‌های روش اسپری پایرولیز است.



**کلمات کلیدی:** نانو حسگر، اکسید قلع، کبالت، متان، حسگر گاز

فهرست

پیش گفتار ---------- ۱

**فصل اول: مقدمه ای بر نانوفناوری و روش‌های سنتز نانو مواد ----------۴**

۱.۱مقدمه---------- ۵

۲.۱شاخه‌های فناوری نانو ---------- ۶

۳.۱ کاربردهای نانوفناوری ---------- ۸

۴.۱ روش‌های سنتز نانو ذرات ---------- ۹

۱.۴.۱ روش‌های فیزیکی ----------۹

۱.۱.۴.۱ تبخیر حرارتی با ستون الکترون- القاء RF - و مقاومتی----------۹

۲.۱.۴.۱ روش‌های لایه نشانی کند و پاش DC و RF از هدف‌های اکسید فلزی ---------- ۱۰

۳.۱.۴.۱ روش‌های لیزری و قوس الکتریکی در محفظه خلاء ---------- ۱۰

۲.۴.۱ روش‌های شیمیایی ---------- ۱۱

۱.۲.۴.۱ روش‌های لایه نشانی بر پایه بخار شیمیایی (CVD) ---------- ۱۱

۲.۲.۴.۱ روش‌های بر پایه محلول شیمیایی ---------- ۱۲

۱.۲.۲.۴.۱ روش فروبری----------۱۵

۲.۲.۲.۴.۱ روش چرخشی ----------۱۵

۳.۲.۲.۴.۱ لایه گذاری به روش اسپری پایرولیزیز و تهیه پودر مواد در هوای داغ ----------۱۵

۴.۲.۲.۴.۱ روش شیمیایی سل- ژل---------- ۱۶

**فصل دوم: خواص ساختاری و ساز و کار حسگر اکسید قلع ---------- ۲۷**

۱.۲ مقدمه ----------۲۸

۲.۲ حسگرهای گازی ----------۲۹

۱.۲.۲ حسگرهای گازی نیمرسانا (SGS) ---------- ۳۲
۱.۱.۲.۲ حساسیت ---------- ۳۳
۲.۱.۲.۲ انتخاب گری ---------- ۳۳
۳.۱.۲.۲ پایداری ---------- ۳۴
۲.۲.۲ نیمرساناها ---------- ۳۵
۱.۲.۲.۲ اثرات رسانش سطحی ---------- ۳۸
۳.۲.۲ ساختار $SnO_2$ ---------- ۴۱
۱.۳.۲.۲ ساختار سطحی $SnO_2$ ---------- ۴۲
۴.۲.۲ ساز و کار اکسید فلزی نیمرسانا ---------- ۴۳
۱.۴.۲.۲ ساز و کار گاز $CO$ بر روی $SnO_2$ ---------- ۴۴
۲.۴.۲.۲ ساز و کار گاز $CH_4$ بر روی $SnO_2$ ---------- ۴۷
۵.۲.۲ اثر افزودن ناخالصی‌ها در حسگرهای نیمرسانای اکسید فلزی ---------- ۴۹
۶.۲.۲ انتخاب گری در حسگرهای اکسید - فلز ---------- ۵۴
۷.۲.۲ اثر دما ---------- ۵۶
۸.۲.۲ روش‌های سنتز اکسید قلع و افزودن ناخالصی ---------- ۵۷
۹.۲.۲ تعریف حساسیت ---------- ۵۹

**فصل سوم: کارهای تجربی انجام شده ----------۶۱**

۱.۳ بخش اول: تهیه‌ی لایه‌های نازک اکسید قلع به روش اسپری پایرولیز (SP)----- ۶۲

۱.۱.۳ معرفی دستگاه اسپری پایرولیز و نحوه کار با آن ---------- ۶۲
۲.۱.۳ تهیه محلول‌های اولیه ---------- ۶۴
۳.۱.۳ پارامترهای موثر در لایه نشانی ---------- ۶۴
۴.۱.۳ الکترود گذاری لایه‌ها ---------- ۶۶

۲.۳ بخش دوم: تهیه نانو ذرات اکسید قلع به روش سل- ژل ---------- ۶۸

۱.۲.۳ نانو ذرات اکسید قلع ---------- ۶۹

۲.۲.۳ تهیه قرص از پودرها و الکترود گذاری آنها ---------- ۷۲

۳.۳ دستگاه مورد استفاده جهت اندازه گیری فرآیند حسگری ---------- ۷۴

**فصل چهارم: نتایج حاصل از مشخصه یابی ساختاری و آزمایش‌های حسگری ------ ۷۷**

۱.۴ نتایج بررسی‌های ساختاری لایه‌های اکسید قلع ---------- ۷۸

۱.۱.۴ تعیین نوع ساختار بلوری با استفاده از روش XRD ---------- ۷۸

۲.۱.۴ اندازه بلورک‌ها---------- ۸۳

۳.۱.۴ مرزدانه بندی لایه‌ها با تصویر برداری SEM ---------- ۸۴

۲.۴ نتایج بررسی‌های ساختاری پودرهای اکسید قلع ---------- ۸۷

۱.۲.۴ تعیین نوع ساختار بلوری با استفاده از روش XRD ---------- ۸۷

۲.۲.۴ اندازه بلورک‌ها---------- ۹۱

۳.۲.۴ مرزدانه بندی پودرها با تصویربرداری TEM ---------- ۹۲

۳.۴ نتایج اندازه گیری‌های حسگری ---------- ۹۵

۱.۳.۴ لایه‌های تهیه شده ---------- ۹۶

۲.۳.۴ نمونه‌های تهیه شده به شکل قرص ---------- ۱۰۲

**فصل پنجم: نتایج، جمع بندی و پیشنهادات ---------- ۱۰۷**

**مراجع ---------- ۱۱۰**

**ضمیمه: مستندات مستخرج از پایان نامه----------۱۱۴**

# پیش گفتار

اتمسفر زمین شامل ترکیبات مختف گازی است که برخی از آنها برای ادامه زندگی انسان‌ها لازم هستند. گازهای حیاتی مانند $O_2$ و رطوبت بایستی به اندازه کافی در اتمسفر وجود داشته باشند، در حالی که گازهای مضر باید تحت کنترل بوده و میزان آنها کمتر از مقدار تعیین شده توسط قوانین زیست محیطی باشند. مثلاً برای هیدروکربن‌های سبک و $H_2$، که به عنوان سوخت مصرف می شوند، در صورت نشت در هوا سبب آتش سوزی و انفجار می‌شوند و لذا می‌بایست مقدار آنها تحت کنترل باشد. به عنوان مثال، در جدول ذیل برای برخی گازها مقادیر حد پایین و بالای اشتعال پذیری آورده شده است.

جدول ۱- حد اشتعال پذیری

| نام گاز | هیدروژن | متان | پروپان |
|---|---|---|---|
| **محدوده اشتعال پذیری (درصد حجمی)** | ۴٪-۷۵٪ | ۵/۳٪-۱۵٪ | ۹/۵٪-۲/۲٪ |

گازها همواره در زندگی روزمره بشر وجود داشته‌اند و در اکثر موارد بوی آنها معرف آنها است. بینی انسان به عنوان یک حسگر بسیار پیشرفته بو عمل می‌کند و توانایی تشخیص صدها بوی مختلف را از هم داراست. در عین حال در مواردی مانند تعیین غلظت گاز و یا تشخیص گازهای بدون بو، دستگاه بویایی بدن انسان ناتوان است. بنابراین نیاز به تجهیزات حسگری گاز با کاربردهای مختلف مشاهده می‌شود. این حسگرها عموماً یا در بخش ایمنی، در جایی که گازهای سمی و قابل احتراق موجودند و یا در مصارف مربوط به کنترل هوای ساختمان و یا کنترل نسبت هوا به سوخت در خودروها برای احتراق بهتر کاربرد دارند. علاوه بر این، حسگرهای گاز در کنترل فرآیندها و آنالیزهای آزمایشگاهی نیز نقش مهمی ایفا می‌کنند.

در میان انواع حسگرها (نوری، طیف سنجی و حالت جامد)، حسگرهای حالت جامد به خاطر پاسخ سریع، کاربرد ساده و هزینه پایین مزیت بهتری نسبت به دو نوع دیگر دارند. عملکرد این نوع

حسگرها بر اساس تغییرات خواص شیمیایی یا فیزیکی مواد حساس‌شان، زمانی که در معرض گازهای مختلف قرار می‌گیرند، می‌باشد. هر چند تعداد مواد حساس استفاده شده در این نوع وسایل زیادند ولی بیشتر مطالعات روی خواص نیمرساناها و به ویژه دو ماده $TiO_2$ و $SnO_2$ متمرکز شده است.

حسگرهای گاز از نوع نیمرسانا به واسطه کاربرد ساده، هزینه کم و قابل اعتماد بودنشان، مزایای زیادی نسبت به سایر حسگرها دارند. در چند سال اخیر مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است و نتایج خوبی در زمینه تعیین مشخصات موادی که به عنوان ماده حساس این نوع حسگرها استفاده می‌شوند، به دست آمده است. پدیده‌های شیمیایی و فیزیکی که طی فرآیند حس کردن به وجود می‌آیند چندان شناخته شده نیستند و برای شناخت بیشتر این پدیده‌ها باید مطالعات بیشتری به خصوص در زمینه فیزیک و شیمی سطح و خواص نانو بلورهای استفاده شده به عنوان مواد حسگر انجام شود.

در حسگرهای گاز از نوع نیمرسانا، تغییرات رسانش ماده حساس استفاده شده در حسگر در حضور یک گاز معین بررسی می شود. دمای کار کرد (دمایی که حسگر بیشترین کارایی را در این دما دارد) به شدت به نوع گاز و خواص ماده حساس انتخاب شده بستگی دارد. محدوده این دما بین ۲۰۰ تا $۸۰۰^{o}C$ است که بسیار بالاتر از دمای محیط است. بنابراین برای این وسایل نیاز به یک سیستم گرم کننده است.

یک حسگر ساده گاز از نوع نیمرسانا، نیاز به یک زیر لایه لرای قرار گرفتن ماده حساس بر روی آن، دو الکترود برای اندازه گیری تغییر رسانش و یک گرم کننده به منظور دستیابی به دمای کاری دارد.

در این نوع حسگرها سه پارامتر مهم وجود دارد که چنانچه اصلاح شوند، دقت قطعه افزایش می‌یابد. این سه پارامتر عبارتند از: حساسیت، انتخاب گری و پایداری.

حساسیت عبارت است از حس کردن تغییرات یک خاصیت فیزیکی یا شیمیایی ماده حساس حسگر که در حسگرهای گازی نیمرسانا این خاصیت، رسانش الکتریکی است هنگامی که قطعه حسگر در معرض گاز قرار می‌گیرد. انتخاب گری، میزان تشخیص یک گاز توسط یک حسگر در حضور مخلوطی از گازهای مختلف است؛ و پایداری به قابلیت تکرار پذیری حسگر بعد از استفاده طولانی مربوط می‌شود.

رسانش الکتریکی در اکسیدهای فلزی مثل اکسید آهن، اکسید روی، اکسید تیتانیوم و اکسید قلع به مقدار زیاد در مواجه با گازهای محیطی و به خصوص گازهای احیا کننده حساسیت نشان می‌دهند. در این میان، اکسید قلع به دلیل نیاز به دمای کاری کمتر، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. امروزه بیشتر حسگرهای گازی حالت جامد بر پایه دی اکسید قلع بس بلوری ساخته می‌شوند. ضمناً افزودنی‌های مختلف به منظور  بالا بردن حساسیت و انتخاب پذیری بهتر حسگر نسبت به گازهای مختلف، به آن اضافه می‌شود.

در این پژوهش، از اکسید قلع به عنوان پایه و کبالت به عنوان افزودنی استفاده شده است و تاثیر درصدهای مختلف ناخالصی کبالت بر حسگری، با استفاده از دو روش آماده سازی اسپری پایرولیز و سل- ژل و مقایسه آنها برای گاز متان، بررسی شده است.

در ادامه، ابتدا مقدمه‌ای از نانوفناوری آمده و به روش‌های مختلف تهیه و سنتز نانو مواد اشاره شده است. سپس راجع به حسگرها، انواع آنها و ساز و کار حسگری توضیحاتی آورده شده است. بعد از آن به کارهای تجربی تهیه نمونه‌ها و نیز نتایج حاصل از عملیات حسگری پرداخته شده است. در پایان، جمع بندی نتایج و پیشنهادات برای کارهای آتی ارائه شده است.

# فصل اول:

# مقدمه ای بر نانوفناوری و روش‌های سنتز نانو مواد

## ۱.۱ مقدمه

نقطه شروع و توسعه اولیه فناوری نانو به طور دقیق مشخص نیست. شاید بتوان گفت که اولین نانوتکنولوژیست‌ها شیشه‌گران قرون وسطا بوده‌اند که از قالب‌های قدیمی (Medieal Forges) برای شکل دادن شیشه‌هایشان استفاده می‌کرده‌اند. البته این شیشه‌گران نمی‌دانستند که چرا با اضافه‌کردن طلا به شیشه رنگ آن تغییر می‌کند. در آن زمان برای ساخت شیشه‌های کلیساهای قرون وسطایی از ذرات نانومتری طلا استفاده می‌شده و با این کار شیشه‌های رنگی بسیار جذابی بدست می‌آمده است. این قبیل شیشه‌ها، هم اکنون در بین شیشه‌های بسیار قدیمی یافت می‌شوند. رنگ به وجود آمده در این شیشه‌ها بر پایه این حقیقت استوار است که مواد با ابعاد نانو دارای همان خواص مواد با ابعاد میکرو نیستند.

نانوفناوری اولین بار توسط یک مهندس ژاپنی به نام نوریو تانیگوچی[1] ارائه شد. اساس کلمه نانوفناوری از پیشوند "نانو" می‌باشد که از کلمه‌ی یونانی "dwarf" گرفته شده است. به لحاظ تکنیکی کلمه "نانو" به معنی $۱۰^{-۹}$ یا یک بیلیونیوم هر چیز می‌باشد. برای مقایسه، یک ویروس تقریباً ۱۰۰ نانو متر است. به طور کلی، واژه نانوفناوری زمانی به کار می‌رود که در مقیاس ۰/۱ تا ۱۰۰ نانو متر کار می‌شود. مقادیر بالاتر از این محدوده، میکروفناوری(در محدوده $۱۰^{-۶}$) نامیده می‌شود. از آنجایی که تعاریف فراوانی برای نانوفناوری وجود دارد، NNI[2] نانوفناوری را زمانی معتبر می‌داند که در بر گیرنده موارد ذیل باشد:

- تحقیق و فناوری‌هایی که در ابعاد اتمی، مولکولی یا ماکرو مولکولی در محدوده طولی حدود ۱۰۰-۱ نانو متر انجام می‌شود.

[1] Norio Taniguchi
[2] National Nanotechnology Initiative

- تهیه و استفاده از ساختارها، وسایل و سیستم‌هایی که خواص و توابع جدیدی از ابعاد میانه‌ای دارند.

- توانایی کنترل یا اداره کردن در مقیاس اتمی.

## ۲.۱ شاخه‌های فناوری نانو

هنگامی که درباره نانو فناوری شروع به جستجو و مطالعه می‌کنیم، به موضوعات و مواد مختلفی مانند: نانولوله‌ها، شبیه سازی مولکولی، نانوداروها، سلول‌های سوختی، کاتالیزورها، نانو ذرات و... برخورد می‌کنیم. بنابراین ممکن است نانوفناوری رشته‌ای کاملاً گسترده به نظر آید که موضوعات آن ربط چندانی به هم ندارند.

به طور کلی مطالعات نانوفناوری را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد. اگرچه روش‌های تحقیقاتی در آنها بایکدیگر متفاوت است، اما این سه شاخه کاملا به یکدیگر مربوطند و پیشرفت در یکی از آنها می‌تواند در شاخه‌های دیگر نیز کاملاً موثر باشد. این سه شاخه عبارتند از :

**نانوفناوری مرطوب:** این شاخه به مطالعه سیستم‌های زنده‌ای می‌پردازد که اساساً در محیط‌های آبی وجود دارند. در این شاخه، ساختمان مواد ژنتیکی، غشاءها و سایر ترکیبات سلولی در مقیاس نانومتر مورد مطالعه قرار می‌گیرد. پژوهش‌گران موفق شده‌اند ساختارهای زیستی فراوانی تولید کنند که نحوه عملکرد آنها در مقیاس نانویی کنترل می‌شود. این شاخه دربرگیرنده علوم پزشکی، دارویی و به طور کلی علوم و روش‌های مرتبط با زیست فناوری است.

**نانوفناوری خشک:** این شاخه، از علوم پایه مانند شیمی و فیزیک مشتق می‌شود و به مطالعه تشکیل ساختارهای کربنی، سیلیکون و مواد غیر آلی و فلزی می‌پردازد. نکته قابل توجه این است که الکترون‌های آزاد، که در فناوری مرطوب سبب انتقال مواد و انجام واکنش‌ها می‌شوند، در فناوری خشک خصوصیات فیزیکی ماده را پدید می‌آورند. در نانوفناوری خشک، کاربرد مواد نانویی

در الکترونیک، مغناطیس و ابزارهای نوری مورد مطالعه قرار می‌گیرد. برای مثال، طراحی و ساخت میکروسکوپ‌هایی که بتوان با استفاده از آنها مواد را در ابعاد نانومتر دید در این دسته بندی طبقه بندی می‌شوند.

**نانوفناوری محاسبه ای**: در بسیاری از مواقع، ابزار آزمایشگاهی موجود برای انجام برخی از آزمایش‌ها در مقیاس نانومتر مناسب نیستند و یا آنکه انجام این آزمایش‌ها بسیار گران تمام می‌شود. در این حالت از رایانه‌ها برای شبیه سازی فرآیندها و واکنش‌های اتم‌ها و مولکول‌ها استفاده می‌شود. شناختی که به وسیله محاسبه به دست می‌آید، باعث می‌شود که زمان پیشرفت نانوفناوری خشک به چند دهه کاهش یابد، و البته تأثیر مهمی نیز در نانوفناوری مرطوب خواهد داشت.

## ۳.۱ کاربردهای نانوفناوری

نانوفناوری دارای کاربردهای فراوانی در زمینه‌های گوناگون است. آنچه در جدول (۱-۱) می‌آید، خلاصه‌ای از کاربردهای نانوفناوری در صنایع و زمینه‌های مختلف می‌باشد.

جدول۱-۱- کاربردهای فناوری نانو در بخش‌های مختلف

| صنایع اتومبیل | صنایع شیمیایی | مهندسی |
|---|---|---|
| • ساختارهای با وزن سبک<br>• رنگ کاری (فیلرها، پوشش پایه، پوشش تمیزی)<br>• کاتالیست‌ها<br>• تایرها (فیلرها)<br>• حسگرها<br>• پوشش برای شیشه‌های مقاوم در برابر باد و بدنه خودرو | • فیلرها برای سیستم‌های رنگ کاری<br>• سیستم‌های پوششی با استفاده از نانو کامپوزیت‌ها<br>• اشباع سازی کاغذها<br>• چسب‌های قابل تعویض<br>• سیالات مغناطیسی | • پوشش‌های محافظ برای ابزار و ماشین آلات (مقاوم در برابر خراشیدگی، پوشش‌های ضد انسداد و ...)<br>• یاتاقان‌های بدون روغن |
| **صنایع الکترونیک** | **ساختمان** | **پزشکی** |
| • حافظه‌ها(MRAM, GMR-SD)<br>• نمایشگرها(OLED, FED)<br>• دیودهای لیزری<br>• فیبرهای شیشه‌ای<br>• سوییچ‌های نوری<br>• فیلترها<br>• پوشش‌های آنتی استاتیک، رسانا | • مواد ساختمانی<br>• عایق‌های حرارتی<br>• شعله خاموش کن‌ها<br>• مواد تقویت شده برای پوشش دادن چوب، سنگ، کف و سقف<br>• پوشش‌های نما<br>• ملاط کاری | • سیستم‌های Drug Delivery<br>• تست‌های سریع پزشکی<br>• عامل‌های ضد میکروبی<br>• عامل‌های فعال<br>• عامل‌های موثر در درمان سرطان |
| **نساجی** | **انرژی** | **لوازم بهداشتی-آرایشی** |
| • الیاف تقویت شده<br>• لباس‌های هوشمند | • پیل‌های سوختی<br>• سلول‌های خورشیدی<br>• باتری‌ها | • ضد آفتاب‌ها<br>• کرم‌های پوست<br>• خمیر دندان‌ها |
| **غذا و نوشیدنی** | **لوازم ساختمانی** | **ورزشی** |
| • مواد بسته بندی<br>• حسگرهای تشخیص مواد غذایی معیوب<br>• مواد افزودنی | • پوشش‌های سرامیکی برای آهن<br>• کاتالیست‌های خوشبو کننده<br>• تمیز کننده برای شیشه، سرامیک، کف و پنجره | • واکس اسکی<br>• ضد بخار برای شیشه<br>• راکت‌ها و توپ‌های مستحکم |
| **کشاورزی** | **سایر/عمومی** | |
| • نانو حسگرهای نمایان‌گر باکتری‌ها و ویروس‌ها<br>• علف کش‌ها و آفت کش‌ها<br>• پاک سازی آب | • پوشش‌های محافظ سطوح سخت<br>• مواد ضدعفونی کننده بدون ایجاد مسمومیت<br>• آسفالت‌های خود ترمیم شونده<br>• مواد ضربه گیر<br>• شیرین سازی آب | |

## ۴.۱ روش‌های سنتز نانو ذرات

برای تهیه و سنتز نانوذرات، روش‌های مختلفی با استفاده از مواد گوناگون، کنترل بر روی اندازه و ترکیب و یکنواختی آنها وجود دارد که بر اساس دو رویکرد بالا به پایین[۱] و پایین به بالا[۲] توصیف می‌شوند. این روش‌ها به سه گروه تقسیم بندی می‌شوند: روش‌های فیزیکی، روش‌های شیمیایی و روش‌های مکانیکی. در ادامه بر روش‌های اشاره شده مروری کوتاه انجام گرفته است.

### ۱.۴.۱ روش‌های فیزیکی

روش‌های فیزیکی که برای تهیه نانو ذرات یا نانو ساختارها به کار می‌روند, روش‌هایی گران بوده و دستگاه‌ها و فرایندهای ساخت آن پیچیده است. عمده این روش‌ها عبارتند از :

#### ۱.۱.۴.۱ تبخیر حرارتی با ستون الکترون- القاء RF[۳] - و مقاومتی

در این روش‌ها، پودر اکسید مواد مورد نظر مانند اکسید قلع درحالت عادی توسط منبع حرارتی بخار شده و در خلاء بر روی یک زیر لایه سرد, نشانده می‌شوند. حاصل این عمل، تهیه پودر و لایه‌هایی با ساختار نانومتری است. معمولاً چسبندگی لایه‌ها به زیر لایه در این روش‌ها کم است که با عملیات حرارتی، چسبندگی بیشتر و اندازه ذرات نیز بزرگ‌تر می‌شود.

[1] Top Down
[2] Down Top
[3] Radio Frequency

### ۲.۱.۴.۱ روش‌های لایه نشانی کند و پاش[1] DC و RF از هدف‌های اکسید فلزی

در این روش‌ها با تهیه یک هدف از اکسید موردنظر مانند اکسید قلع و قرار دادن آن در داخل دستگاه, در سیستم کند و پاش در حضور گازی بی اثر مانند آرگون و با اعمال ولتاژ در حدود چند کیلو ولت بین آند و کاتد، گاز خنثی یونیزه شده و یون‌های مثبت سنگین به سمت کاتد از جنس ماده مورد نظر شتاب گرفته و سطح کاتد را بمباران می‌کنند. در نتیجه ذرات از سطح کاتد کنده شده و بر روی زیر لایه نشانده می‌شوند. در واقع این تکنیک به روش سرد معروف می‌باشد و لایه‌ها متخلخل و اندازه ذرات بسیار ریز است. با انجام عملیات حرارتی می‌توان اندازه ذرات و شکل بلوری لایه را کنترل کرد. از عوامل مهم در تشکیل لایه می‌توان به انرژی جنبشی ذرات فرودی (اختلاف پتانسیل اعمال شده), آهنگ لایه نشانی, دمای زیر لایه و فاصله هدف تا زیر لایه اشاره کرد.

### ۳.۱.۴.۱ روش‌های لیزری و قوس الکتریکی در محفظه خلاء

از جمله روش‌های فیزیکی دیگر, روش استفاده از پالس لیزری با توان بالا و قوس الکتریکی است. در روش لیزری, همانند روش تبخیری، پالس‌های لیزر با توان بالا به وسیله یک سیستم جانبی در داخل دستگاه خلاء بر نمونه تابیده می‌شوند و بر اثر حرارت, ماده به صورت بخار درآمده و بر روی زیر لایه می‌نشیند. در روش قوس الکتریکی نمونه بین دو الکترود میله‌ای که در فاصله نزدیک به هم هستند قرار داده می‌شود و یک میدان الکتریکی بسیار بالا سبب یونیزه شدن گاز و ایجاد جرقه الکتریکی بین دو الکترود می‌شود. گرمای حاصل باعث جدا شدن ذرات و همچنین تبخیر ذرات از الکترودها شده و ذرات نانو بر روی زیر لایه نشانده می‌شوند. برخی از عوامل عمده

[1] Sputtering

که در اندازه ذرات و خواص فیزیکی ذرات دخالت دارند عبارتند از: ولتاژ بین الکترودها، نوع گاز یونیزه و دمای سطح زیر لایه.

### ۲.۴.۱ روش‌های شیمیایی

در این روش‌ها از بخار شیمیایی (CVD[1]) و محلول شیمیایی (CSD[2]) برای تهیه نانو ذرات و نانو ساختارها استفاده می‌شود. این روش‌ها به سبب سادگی و دستگاه‌های ارزان بطور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند. روش‌های متداول و اصلی برای این منظور به شرح زیر می‌باشند:

#### ۱.۲.۴.۱ روش‌های لایه نشانی بر پایه بخار شیمیایی (CVD)

این روش‌ها که خود بر اساس نوع ترکیب شیمیایی مواد (ترکیبات آلی و غیر آلی) و فرایندهای ساخت بهبود یافته‌اند, بر اساس واکنش‌های شیمیایی فازهای مختلف از بخارهای واکنش‌زای مواد در دماهای بالا بر روی یک زیر لایه انجام می‌گیرند. در این روش‌ها برای تهیه نانو ساختارها, گازهای واکنشی از ورودی‌های مختلف که آهنگ شار آنها قابل کنترل است, به محفظه واکنش‌زای مواد (راکتور) وارد و در دمای بالا معمولاً از ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در ضمن عمل واکنش شیمیایی, یک لایه نازک با ساختار نانو بر روی زیر لایه تشکیل می‌شود. با توجه به اینکه تشکیل لایه دردمای بالا انجام می‌شود, معمولاً یک ساختار بس بلور در مقیاس نانو ایجاد می‌گردد. در این روش‌ها درصد مولی ترکیبات, آهنگ‌های شار بخار مواد, کاتالیست‌های مورد استفاده, نوع زیر لایه و تخلخل سطح آن و دمای زیر لایه یا محفظه واکنشی در کنترل اندازه ذرات و نانوبلورها نقش مهمی دارند. این روش‌ها اخیراً برای تهیه نانو تیوب‌های کربنی بطور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. انواع روش‌های اصلی بخار شیمیایی شامل روش‌های MOCVD[3]،

[1] Chemical Vapor Deposition
[2] Chemical Solution Deposition
[3] Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

PECVD[1] و CVD می‌باشند. اصول کلی این روش‌ها بر پایه توضیحات فوق می‌باشد که برای فعال‌تر شدن واکنش‌ها, آهنگ جانشانی بالاتر و یکنواختی و کیفیت بهتر مورد اصلاح قرار گرفته‌اند.

در روش MOCVD ترکیبات اصلی شامل مواد آلی- فلزی مانند استات یا استیل استانات فلزی مورد نظر می‌باشد. در صورتی که در روش CVD بیشتر، ترکیبات نیترات و کلراید مواد مد نظر می‌باشند.

در روش PECVD برای فعال‌تر شدن واکنش‌های شیمیایی، بخارهای واکنش‌زای مواد در محفظه واکنشی از تابش UV یا تحریک الکترونی با القای RF و یا به وسیله داغ کردن یک رشته فلزی برای گسیل الکترون‌ها در یک پلاسمای از گازها و افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود.

### ۲.۲.۴.۱ روش‌های بر پایه محلول شیمیایی

در این روش‌ها برای تهیه نانو پودرها و نانو بلورک‌ها, توجه اصلی بر اساس محلول و شرایط تهیه آن می‌باشد. بر خلاف روش‌های بخار شیمیایی, معمولاً منبع مواد مورد نظر به صورت محلول تهیه شده و به روش‌های مختلف، محلول بر روی یک زیر لایه در دماهای بالا نشانده می‌شود. اگر هدف تهیه نانو ذرات باشد, محلول‌های تهیه شده (با افزودنی‌های مورد نظر) براساس فرایندهای مشخصی به هم زده می‌شوند و سپس خشک و کلسینه شده و در نهایت پودر نانو از ماده مورد نظر بدست می‌آید.

[1] Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

مهم‌ترین روش‌های تهیه از محلول شیمیایی شامل روش سل-ژل[1], تکنیک فروبری[2], پوشش دهی چرخشی[3] و روش تهیه پودر در هوای داغ[4] و لایه گذاری اسپری پایرولیزیز[5] می‌باشند. در ادامه، شرح مختصری از این روش‌ها ارائه می‌گردد.

**روش سل- ژل**

این فرایند شامل دو مرحله اصلی تهیه سل اولیه به صورت محلول همگن و شفاف و سپس مرحله تشکیل ژل (محلول کلوئیدی) و پلیمریزاسیون همگن است. تشکیل سل-ژل طی فرآیند پنج مرحله‌ای زیر انجام می‌گیرد:

۱- هیدرولیز

۲- چگالش و پلیمری کردن مونومرها برای تشکیل ذرات

۳- رشد ذرات

۴- تراکم ذرات که منجر به تشکیل شبکه‌هایی، که در تمام محیط محلول گسترش می‌یابد، می‌شود

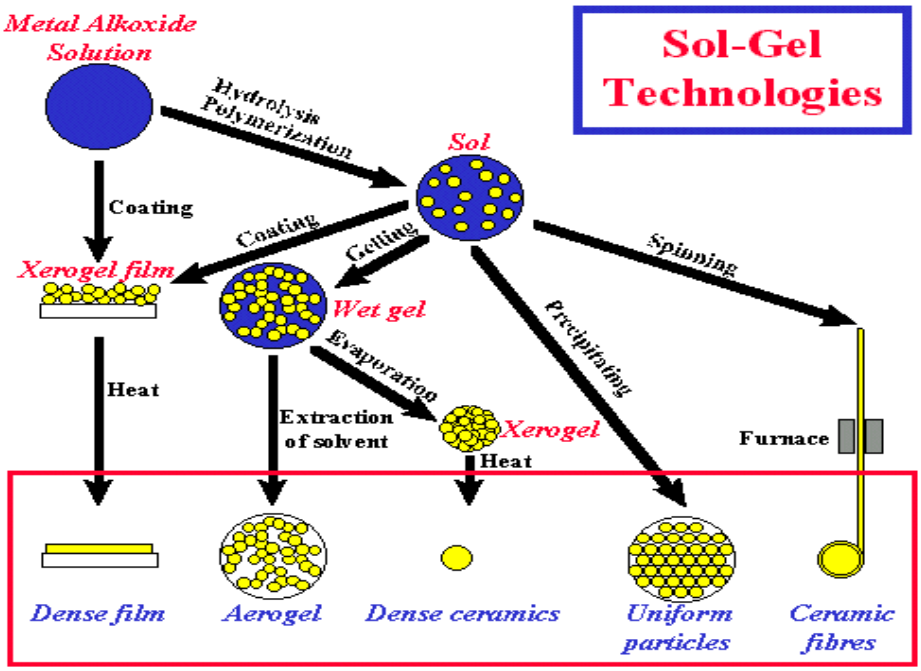
۵- حرارت دهی اولیه و چگالش محلول تا ژل تشکیل شود.

در این روش, تهیه نانو پودرها و یا تهیه لایه‌های نازک با ساختار نانو امکان پذیر است. به طور مثال، چنانچه مقداری از ژل تهیه شده بر روی سطح یک زیر لایه در حال دوران چکانده شود, مایع روی سطح پخش و تخت می‌شود و پس از خشک کردن و کلسینه کردن (در دمای بالا) یک لایه نازک تشکیل می‌شود. اما برای تهیه نانو ذرات, ژل تهیه شده ابتدا خشک و سپس در دمای بالاترکلسینه شده و به این ترتیب نانو ذرات تهیه می‌شوند.

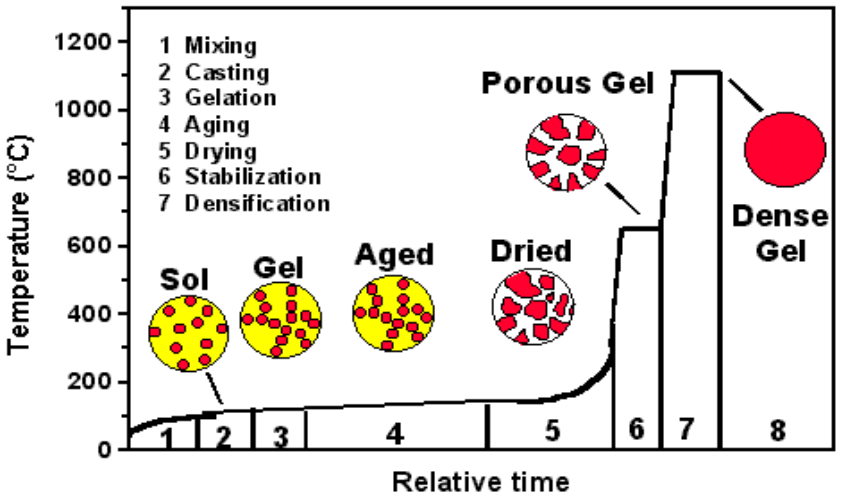
[1] Sol-Gel
[2] Dip- Coating
[3] Spin-Coating
[4] Spray-Dryer
[5] Spray Pyrolysis

در ادامه، روش‌های لایه نشانی از طریق سل-ژل بیان شده و پس از آن نیز روش تهیه پودر به تفصیل آمده است.

در شکل‌های (۱-۱) و (۱-۲) مراحل تشکیل ژل و تهیه نانو ذرات نشان داده شده است.




شکل ۱-۱- فرایند سل-ژل




شکل۱-۲- فرایندهایی که منجر به تشکیل سل تا مرحله ایجاد ژل و چگالش برای سنتز نانو ذرات می‌شود.

### ۱.۲.۲.۴.۱ روش فروبری

در این روش پس از تهیه محلول‌ها, با وارد کردن زیر لایه در داخل محلول و با بیرون کشیدن زیر لایه از محلول با آهنگ مشخص و در زاویه‌ای خاص و سپس خشک کردن و کلسینه کردن, یک لایه نازک با ضخامت معین بدست می‌آید. برای افزایش ضخامت لایه تا چند میکرون، می‌توان این عمل فروبری را بارها تکرار کرد. در این روش سرعت بیرون کشیدن از محلول, زاویه تماس و دمای پخت از پارامترهای مهم است. برای چسبندگی بیشتر مایع به زیر لایه, معمولاً افزودنی‌های آلی به محلول اضافه می‌شود.

### ۲.۲.۲.۴.۱ روش چرخشی

در این روش از یک صفحه در حال دوران (که زیر لایه در روی آن قرار دارد) و چکاندن قطرات مایع بر روی سطح زیر لایه وسپس خشک کردن و کلسینه کردن لایه تا تشکیل یک لایه نازک از ماده مورد نظر استفاده می‌شود. بر اثر عمل چرخش صفحه (گریز از مرکز)، مایع بر روی تمام سطح زیر لایه پخش و به شکل تخت در می‌آید. پس از خشک کردن لایه و تکرار مراحل فوق تا رسیدن به ضخامت مورد نظر و در ادامه پس از عملیات حرارتی و پخت بعدی، لایه نازک تشکیل می‌شود. از مزایای بسیار جالب این روش، می‌توان به تهیه لایه‌های مواد آلی و تهیه لایه‌های پلیمرها اشاره کرد.

### ۳.۲.۲.۴.۱ لایه گذاری به روش اسپری پایرولیزیز و تهیه پودر مواد در هوای داغ

تکنیک اسپری پایرولیزیز, یک روش متداول و ساده برای تهیه لایه‌های نازک و ضخیم مواد اکسیدی و برخی از ترکیبات نیمرسانا, مغناطیسی و ابررسانا است. به ویژه برای جانشانی اکسیدهای رسانای شفاف اکسید ایندیوم, اکسید قلع و اکسید روی از این روش استفاده شده است. لایه‌ها