روشهای تولید نانوساختارهای صفر بعدی

- نانوذرات (nanoparticles)

- دو نگرش:

۱. بالا به پایین (Top-Down)

۲. پایین به بالا (Bottom-Up)

- دو دسته:

۱. جوانه زنی همگن در فاز مایع یا بخار

۲. جوانه زنی غیرهمگن روی زیرلایه (substrate)

- **دو جنبه بررسی تولید صفر بعدی ها:**

۱. جنبه ترمودینامیکی

- فوق اشباع از گونه های رشد
- جوانه زنی از فوق اشباع
- رشد

۱. جنبه سینتیکی

- محدود کردن مقدار آغازگر (پیش ماده)
- انجام رشد در یک محدوده مشخص

نانوذرات:

- اندازه یکسان (monosize)
- شکل و مورفولوژی یکسان
- ترکیب شیمیایی و ساختار کریستالی یکسان
- متفرق شدن (monodisperse) بدون آگلومراسیون

سنتز نانوذرات با جوانه زنی همگن

- هیچ عامل خارجی وجود ندارد و فاز جامد در فاز مذاب یا بخار شکل می گیرد.
- نیاز به فوق اشباع از گونه های رشد وجود دارد. فوق اشباع انرژی آزاد بالایی دارد و پایدار ترمودینامیکی نیست.

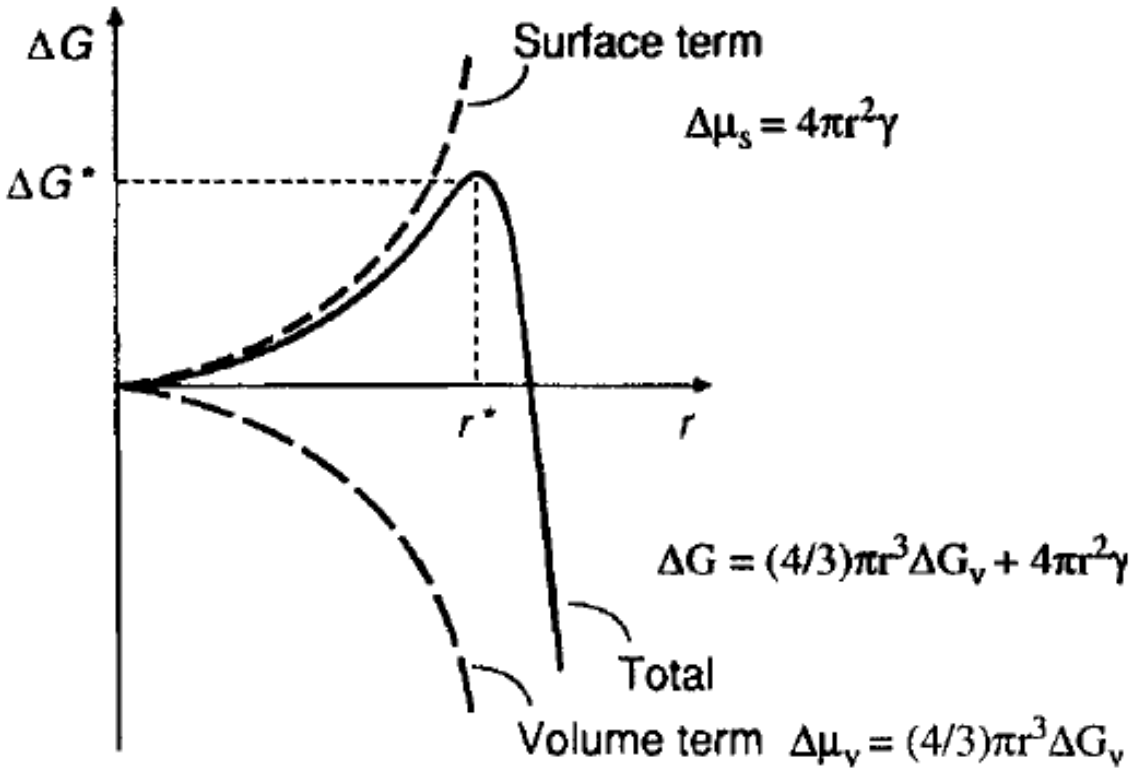
- برای ایجاد فوق اشباع:

۱. یک محلول تعادلی ایجاد کرده و سپس کاهش دما ..... منجر به تشکیل فوق اشباع می شود.
۲. فوق اشباعی که بصورت درجا از واکنش شیمیایی ایجاد می شود.

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

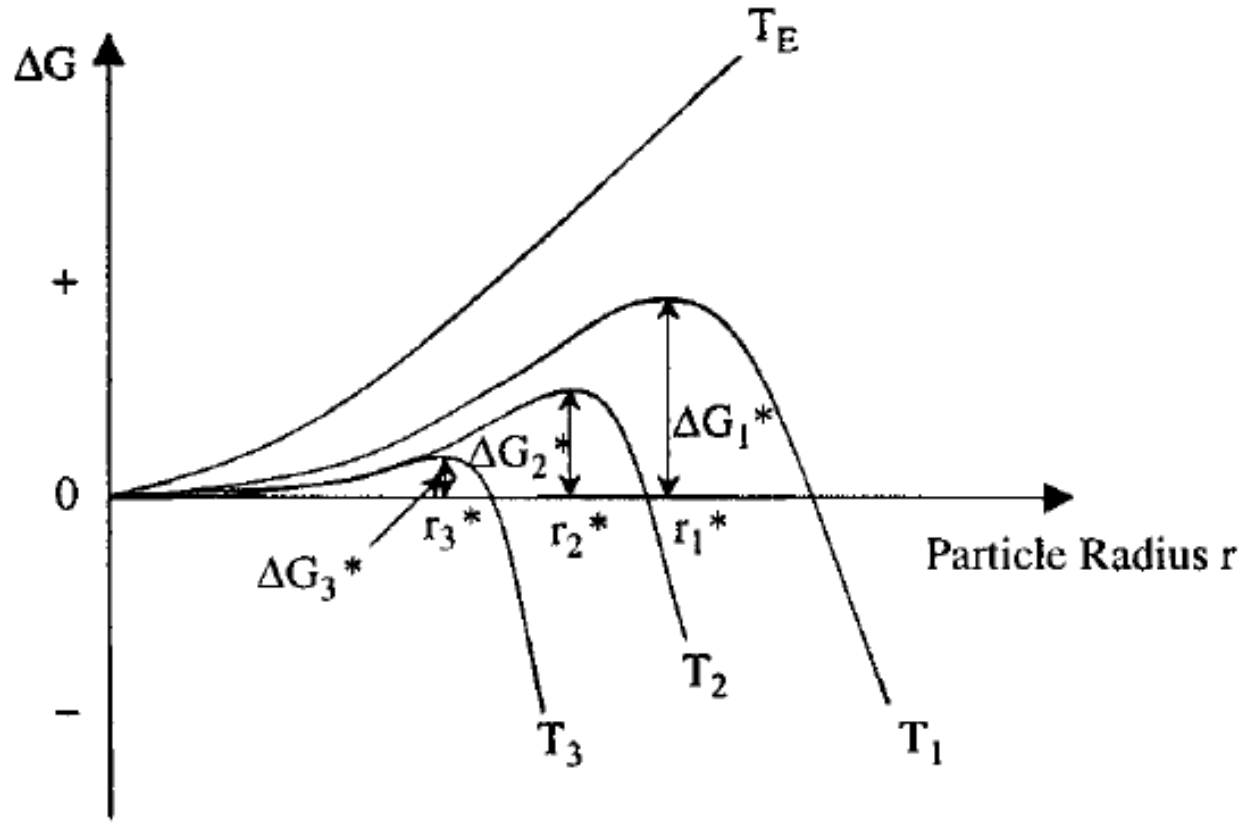
از لحاظ ترمودینامیکی:

- انرژی حجمی (منفی) و انرژی سطحی (مثبت)



$$r^* = -2\frac{\gamma}{\Delta G_v}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{(3\Delta G_v)^2}$$


ΔG
+
0
−
T_E
ΔG_1^*
ΔG_2^*
ΔG_3^*
r_3^*
r_2^*
r_1^*
Particle Radius r
T_3
T_2
T_1

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

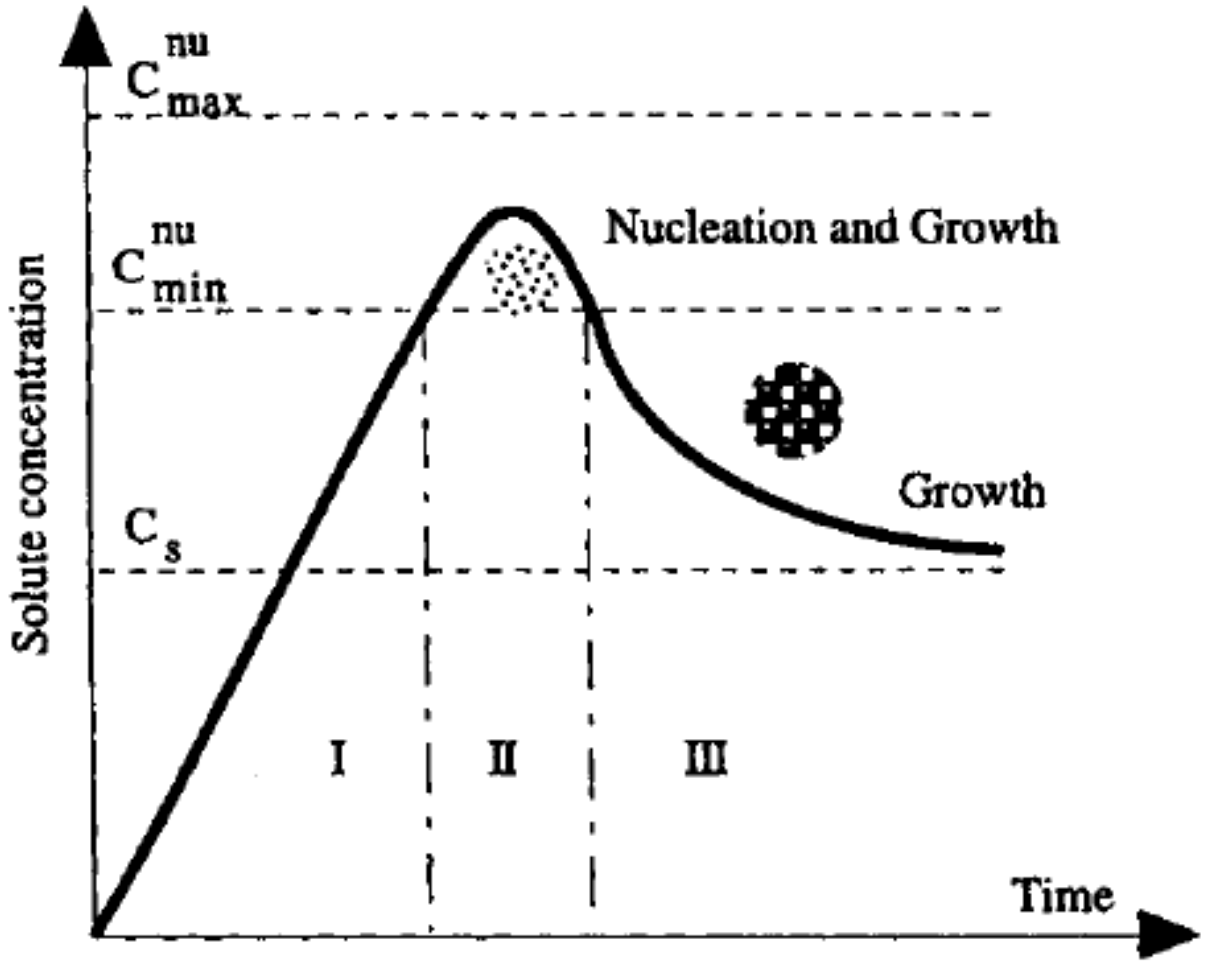
$$\Gamma = \frac{kT}{3\pi\lambda^3\eta}$$

سینتیک جوانه زنی همگن

- احتمال وجود یک نوسان یا سد انرژی
- تعداد گونه های رشد در واحد حجم
- فرکانس موفق پرش گونه های رشد

- **سرعت جوانه زنی همگن:**

$$R_N = nP\Gamma = \left\{\frac{C_o kT}{3\pi\lambda^3\eta}\right\} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$


C^{nu}_{max}
C^{nu}_{min}
C_s
Solute concentration
Nucleation and Growth
Growth
I
II
III
Time

- **اصول و مبانی رشد:**

مراحل:

مرحله اول: تولید گونه های رشد

مرحله دوم: نفوذ گونه های رشد از حجم به سطح رشد

مرحله سوم: جذب گونه های رشد روی سطح رشد

مرحله چهارم: رشد سطحی از طریق اضافه شدن گونه های رشد به سطح جامد

سنتز نانوذرات فلزی

- آغازگر فلزی و عامل احیا کننده
- ماده پلیمری بعنوان عامل پایدار کننده

Precursors	*Formula*
Metal anode	Pd, Ni, Co
Palladium chloride	$PdCl_2$
Hydrogen hexachloroplatinate IV	H_2PtCl_6
Potassium tetrachloroplatinate II	K_2PtCl_4
Silver nitrate	$AgNO_3$
Silver tetraoxylchlorate	$AgClO_4$
Chloroauric acid	$HAuCl_4$
Rhodium chloride	$RhCl_3$

Reduction Reagents	
Hydrogen	H_2
Sodium citrate	$Na_3C_6H_5O_7$
Hydroxylamine hydrochloride	$NH_4OH + HCl$
Citric acid	$C_6H_8O_7$
Carbon monoxide	CO
Phosphorus in ether	P
Methanol	CH_3OH
Hydrogen peroxide	H_2O_2

Polymer stabilizers

Poly(vinylpyrrolidone), PVP

Polyvinylalcohol, PVA

Polyethyleneimine

Sodium polyphosphate

Sodium polyacrylate

Tetraalkylammonium halogenides

$$RhCl_3 + \frac{3}{2}CH_3OH \rightarrow Rh + \frac{3}{2}HCHO + 3HCl$$

$$PdCl_2 + Na_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow Pd(OH)_2 + H_2CO_3 + 2Na^+ + 2Cl^-$$

$$Pd(OH)_2 + H_2 \rightarrow Pd + 2H_2O$$

اثرعامل احیا کننده

- اندازه ذرات
- توزیع ذرات
- مورفولوژی ذرات

اثر پایدار کننده پلیمری

- محلهای رشد را اشغال می کند
- ایجاد مانع دیفوزیونی

سنتز نانوذرات نیمه هادی

۱. سنتز نانوذرات نیمه هادی غیراکسیدی:

- آغازگر: آلی-فلزی
- حلال: غیرآلی
- در دماهای معمولا بالا و محیط بدون هوا
- مواد پلیمری

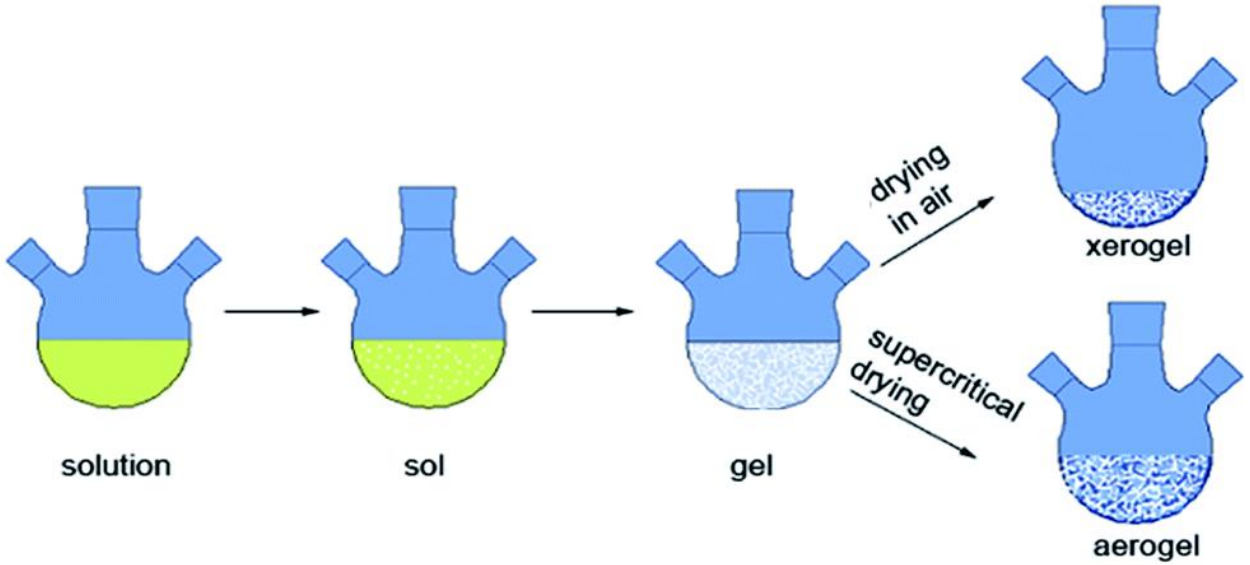
- مثال: سنتز InP: $InCl_3$ و $P(Si(CH_3)_3)_3$ در حلال TOP

۲. سنتز نانوذرات نیمه هادی اکسیدی:

- **روش سل–ژل (Sol-Gel)**

معلق کلوئیدی از ذرات که در یک محیط آلی یا آبی پراکنده شده اند.

کاربرد: پودرها، الیاف، لایه نازک و ...



- **فرق سل با محلول؟؟**

مزایای سل-ژل:

- در دمای پایین
- همگنی در ساختار
- زیرلایه شکلهای پیچیده تولید لایه با ضخامت یکسان

اصول فرآیند سل-ژل:

- هیدولیز(Hydrolysis) و چگالش (Codensation)

- انواع آغازگر: الکوکسید فلزی M(OR)n، نمک معدنی، نمک آلی
- انواع حلال: آبی، آلی

Hydrolysis:

$$M(OEt)_4 + xH_2O \Leftrightarrow M(OEt)_{4-x}(OH)_x + xEtOH$$

Condensation:

$$M(OEt)_{4-x}(OH)_x + M(OEt)_{4-x}(OH)_x \Leftrightarrow (OEt)_{4-x}(OH)_{x-1}MOM(OEt)_{4-x}(OH)_{x-1} + H_2O$$

- محصول: MOM و MOH
- آمورف یا کریستالی

- **مشکل:** کنترل واکنش هیدرولیز و چگالش بخصوص در تولید اکسید چند جزئی
- **راه حل:** اصلاح آغازگر با لیگاندهای آلی مختلف، سل-ژل چند مرحله ای و ...

- **پارامترهای مؤثر در سل-ژل:**
- نوع آغازگر، نوع حلال، دما، زمان پیرسازی، غلظتها و ...

- **پایدارسازی**

۲. روش واکنش فاز بخار Vapor Phase Reaction

- روش شیمیایی - جوانه زنی همگن- جوانه زنی در فاز بخار
- بالا بودن دما (به دلیل جوانه زنی همگن)
- تحت خلا بودن سیستم

- ذرات روی یک زیرلایه جمع می شوند

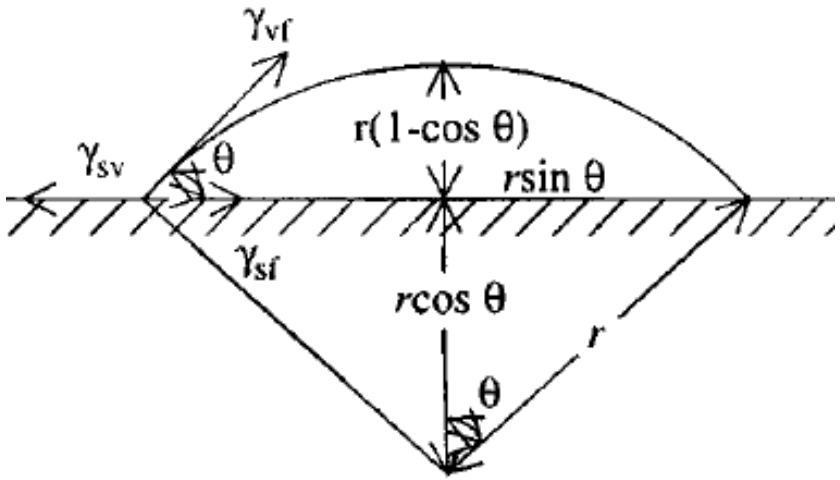
۳. هیدرولیز اجباری Force Hydrolysis

واکنش هیدرولیز خیلی سریع و در کوتاهترین زمان انجام می شود

۴. روش آزادسازی یونها بصورت کنترل شده

تحت شرایط کنترل شده، یونها (کاتیون و آنیون) آزاد می شود

جوانه زنی غیرهمگن



$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta\mu_v + a_1 r^2 \gamma_{vf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv}$$

$$a_1 = 2\pi(1-\cos\theta)$$

$$a_2 = \pi \sin^2\theta$$

$$a_3 = 3\pi(2-3\cos\theta+\cos^2\theta)$$

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf}\cos\theta$$

$$r^* = \frac{-2(a_1\gamma_{vf} + a_2\gamma_{fs} - a_2\gamma_{sv})}{3a_3\Delta G_v} \qquad \Delta G^* = \frac{4(a_1\gamma_{vf} + a_2\gamma_{fs} - a_2\gamma_{sv})^3}{27a_3^2\Delta G_v}$$

$$r^* = \frac{2\pi\gamma_{vf}}{\Delta G_v}\left\{\frac{\sin^2\theta\cdot\cos\theta + 2\cos\theta - 2}{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}\right\}$$

$$\Delta G^* = \left\{\frac{16\pi\gamma_{vf}}{3(\Delta G_v)^2}\right\}\left\{\frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4}\right\}$$

- اگر $\theta=180$ آنگاه $\Delta G^*_{het} = \Delta G^*_{\text{hom}}$
- اگر $\theta<180$ آنگاه $\Delta G^*_{het} < \Delta G^*_{\text{hom}}$
- اگر $\theta=0$ آنگاه $\Delta G^*_{het} = 0$
- برای تشکیل نانوذره: $\theta \neq 0$ $\gamma_{SV} < \gamma_{FS} + \gamma_{VF}$

سنتز نانوذرات از طریق محدودیت سینتیکی

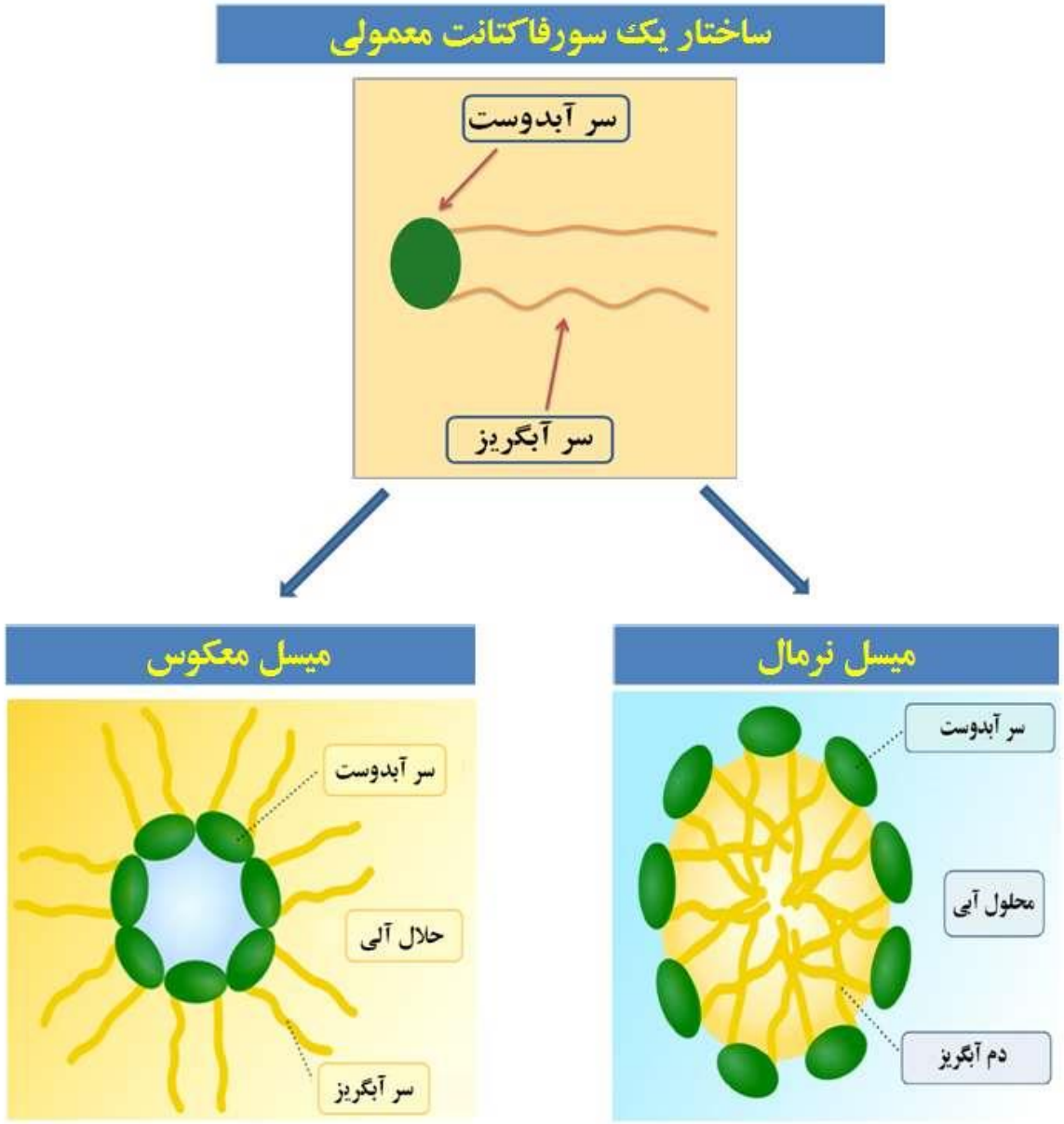
راه حل ها:

- از دسترس خارج کردن مقدار واکنشگر
- محدود کردن فضای رشد

روشها:

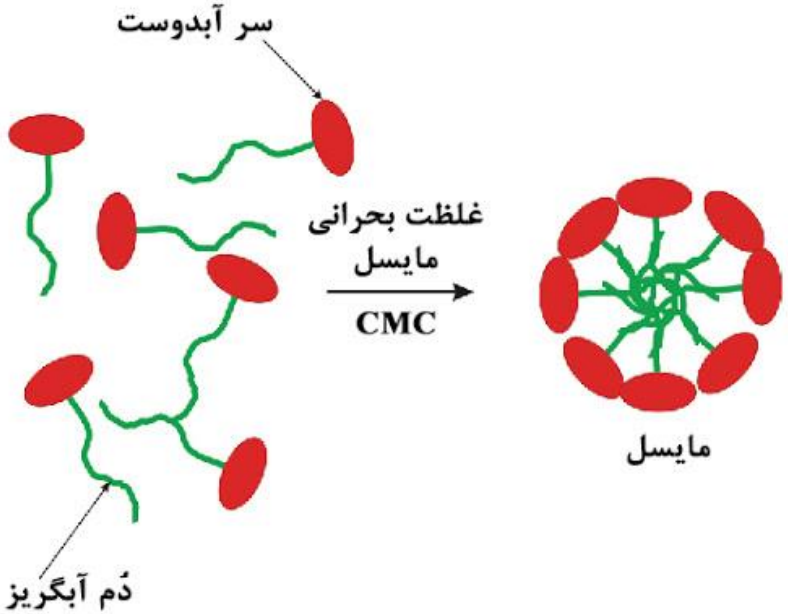
- ایجاد قطرات مایع در فاز گاز (روش ائروسل – روش پیرولیز پاششی)
- قطرات مایع در فاز مایع (روش میکروامولسیون)
- سنتز به کمک چارچوب
- سنتز خود محدودی

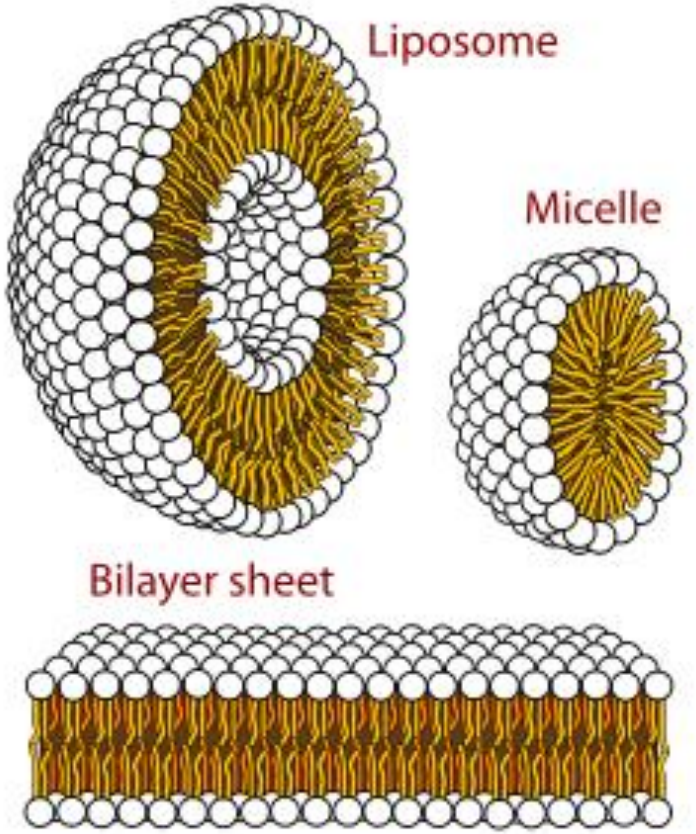
- **روش ائروسل (**Aerosol**)**



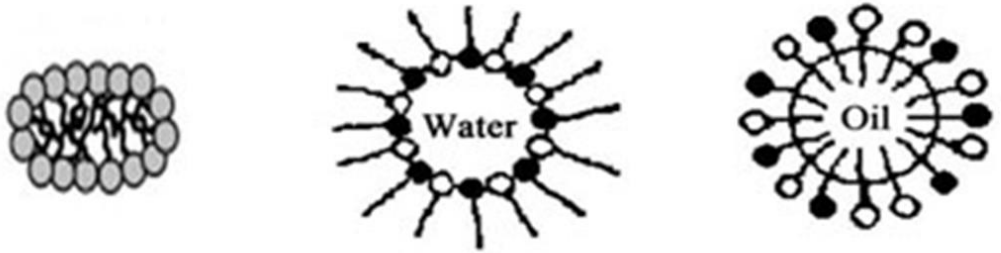
روش میکروامولسیون (سنتز درون مایسل)

- **مایسل (Micelle)**: تراکم مولکولهای سورفکتانت انتشار یافته در یک مایع کلوئیدی است که این سورفاکتانتهای یونی یک جاذبه الکترواستاتیک به یونهایی دارند که آنها را در محلول احاطه کرده اند.
- **مایسل**: گروهی از مواد فعال سطحی متراکم هستند که در یک کلویید مایع پراکنده‌اند.
- **سورفکتانت‌ها:** مولکول‌های آلی و دارای ویژگی دوگانه آبدوستی و آبگریزی می‌باشند.





میسل تک لایه | میسل کروی | میسل میله ای شکل



میسل بیضی | فاز معکوس | فاز نرمال

برش مقطعی از چند شکل
محتمل مایسل‌ها

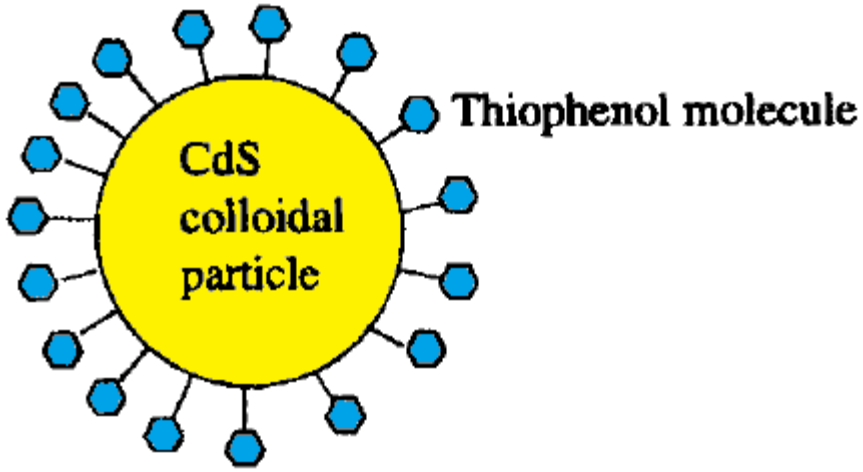
- مایسلها فقط هنگامی که غلظت سورفکتانت بیشتر از غلظت بحرانی تشکیل مایسل و دمای سیستم بیشتر از دمای بحرانی مایسل شود تشکیل میشوند.

تولید به کمک مایسل:

- واکنشها تنها بین مواد درون مایسل صورت میگیرد و رشد ذرات زمانی متوقف می شود که واکنشگر کامل مصرف شود.
- فضای مایسل محدود است=== محدودیت فضایی
- به غلظتی که در آن این مایسل ها شروع به تشکیل شدن می کنند غلظت بحرانی تشکیل ماسیل (CMC = Critical Micellization Concentrations) گویند

روش خود پایان ده (self-terminating)

- از مواد و ترکیبات آلی استفاده می شود که در سطح مواد در حال رشد چسبیده و محلهای رشد را پر کرده و جلوی رشد را میگیرند که به آن رشد Growth termination گویند.



- **روش استفاده از چارچوب (Template)**
  - چارچوب: غشا (membrance) یا ماسک
  - محدودیت رشد وجود دارد
  - انواع چارچوب:
    - AAO (Anode Aluminum Oxide)
    - PC (Poly Carbonate Membrance)