نانوساختارهای تک بعدی

One-dimensional nanostructures

- Nanowires
- Nanorods
- Whiskers
- Fibers

رشد ان ایزوتروپی

انواع روشهای سنتز:

(1) Spontaneous growth:

(a) Evaporation (or dissolution)-condensation

(b) Vapor (or solution)-liquid-solid (VLS or SLS) growth

(c) Stress-induced recrystallization

(2) Template-based synthesis:

(a) Electroplating and electrophoretic deposition

(b) Colloid dispersion, melt, or solution filling

(c) Conversion with chemical reaction

(3) Electrospinning

(4) Lithography

۱. Spontaneous growth (رشد همزمان– خودبخودی)

الف) روش تبخیر–چگالش:

- **مکانیزمهای رشد ان ایزوتروپی:**

۱. وجوه مختلف کریستال

۲. حضور نواقص کریستالی

۳. تجمع ترجیحی ناخالصی ها

- **مکانیزم رشد گونه ها از فاز بخار روی سطح جامد:**

۱. نفوذ گونه های رشد از داخل محلول یا فاز بخار به سمت سطح رشد

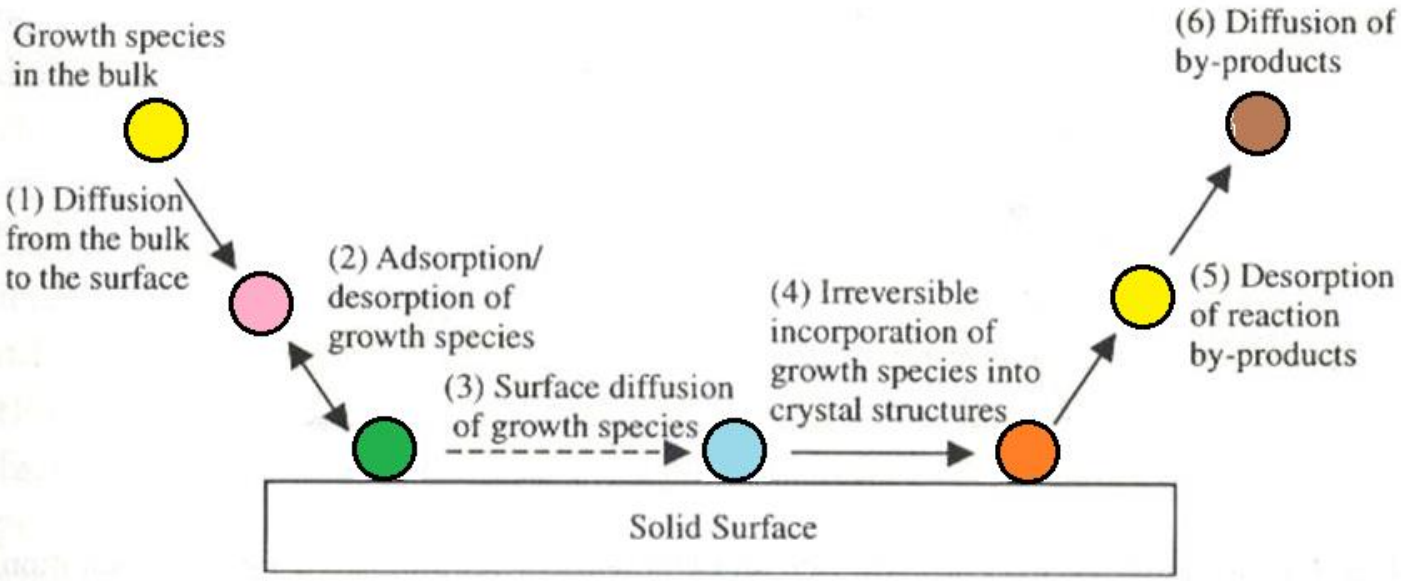
۲. جذب یا دفع گونه های رشد روی سطح رشد

۳. نفوذ سطحی

۴. رشد سطحی- شرکت در ایجاد ساختار کریستالی

۵. دفع محصولات واکنش

۶. نفوذ محصولات به حجم محلول



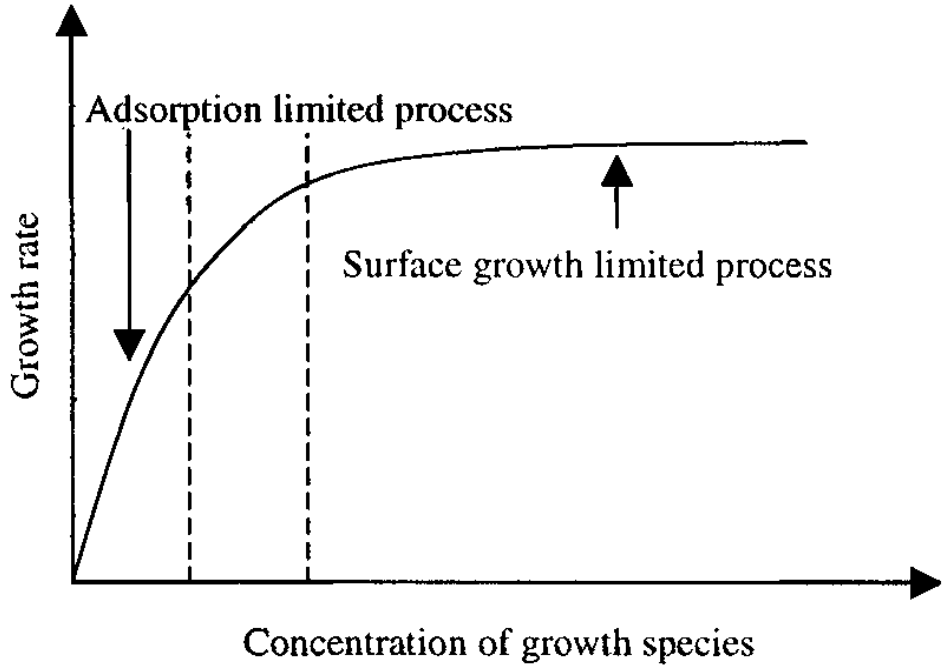
- مرحله جذب یا دفع گونه های رشد روی سطح:

$$J = \frac{\alpha\sigma P_0}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

α: ضریب اسکان

σ: فوق اشباع گونه های رشد

P_0: فشار بخار تعادلی



- زمان اسکان (اقامت)

$$\tau_s = \frac{1}{\nu}\exp\left(\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right)$$

- ضریب نفوذ سطحی

$$D_s = \frac{1}{2}a_0\nu\exp\left(\frac{-E_s}{kT}\right)$$

- مسافت متوسط نفوذ

$$X = \sqrt{2}D_s\tau_s = a_0\exp\left(\frac{E_{\text{des}} - E_s}{kT}\right)$$

اساس روش تبخیر-چگالش:

- ابتدا گونه های رشد در دمای بالا و تحت خلا به فاز به بخار تبدیل می شوند
- بعد روی یک سطح چگالش می شوند

- استفاده از مسموم کردن با ناخالصی برای رسیدن به رشد ان ایزوتروپی

ب) روش انحلال–چگالش:

- محیط گونه های رشد فرق می کند
- گونه های رشد در یک حلال یا محلول قرار دارد
- ممکن است از ماده خارجی بعنوان جوانه زا استفاده شود
- روشها: هیدروترمال (Hydrothermal) و سلوترمال (Solvothermal)

- سیستم در فشار بالا کار میکند دما ۱۲۰-۲۰۰C است

اساس کار:

- محلول آماده می شود
- اعمال فشار و دما
- حلال بخار شده
- ذرات از فاز بخار به چگالش می رسند

روش هیدروترمال:

- روشی بر پایه شکل‌گیری و رشد کریستال‌ها در اثر واکنش‌های شیمیایی و تغییرات قابلیت انحلال مواد در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب
- در این روش ابتدا واکنش دهنده‌ها در حلال مناسب حل می‌شوند.
- برای حل شدن یا توزیع بهتر پیش ماده‌ها در محلول، از امواج اولتراسونیک استفاده می‌شود.
- سپس محلول مواد اولیه درون اتوکلاو ریخته شده و تا دمای مناسب حرارت‌دهی می‌شود.
- در اثر این حرارت‌دهی فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش ماده‌ها فراهم می‌شود.
- پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش شیمیایی درون اتو کلاو، حرارت‌دهی متوقف شده، محصولات در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن می‌شود.

انواع روش‌های هیدروترمال

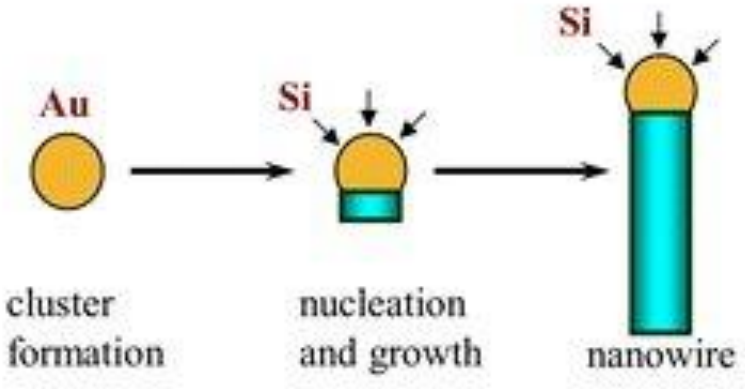
- **روش‌های مبتنی بر استفاده از افزودنی‌های آلی:** کنترل مورفولوژی ذرات تولیدی و کنترل روند پیشرفت واکنش
- **روش‌های مبتنی بر استفاده از قالب: افزودن** ذراتی در نقش قالب برای کنترل دقیق ابعاد و شکل نانوذرات تولیدی به سیستم واکنش
- **روش‌های مبتنی بر استفاده از زیرلایه:** لایه‌نشانی

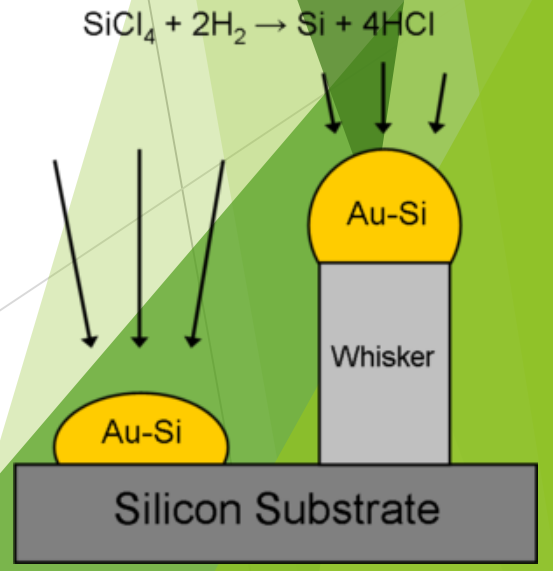
Solvothermal Synthesis of Nanoparticles

- preparing a variety of materials such as metals, semiconductors, ceramics, and polymers
- the use of a solvent under moderate to high pressure (typically between 1 atm and 10,000 atm) and temperature (typically between 100 °C and 1000 °C)
- can be used to prepare many geometries including thin films, bulk powders, single crystals, and nanocrystals
- The method can be used to prepare thermodynamically stable and metastable states including novel materials that cannot be easily formed from other synthetic routes.

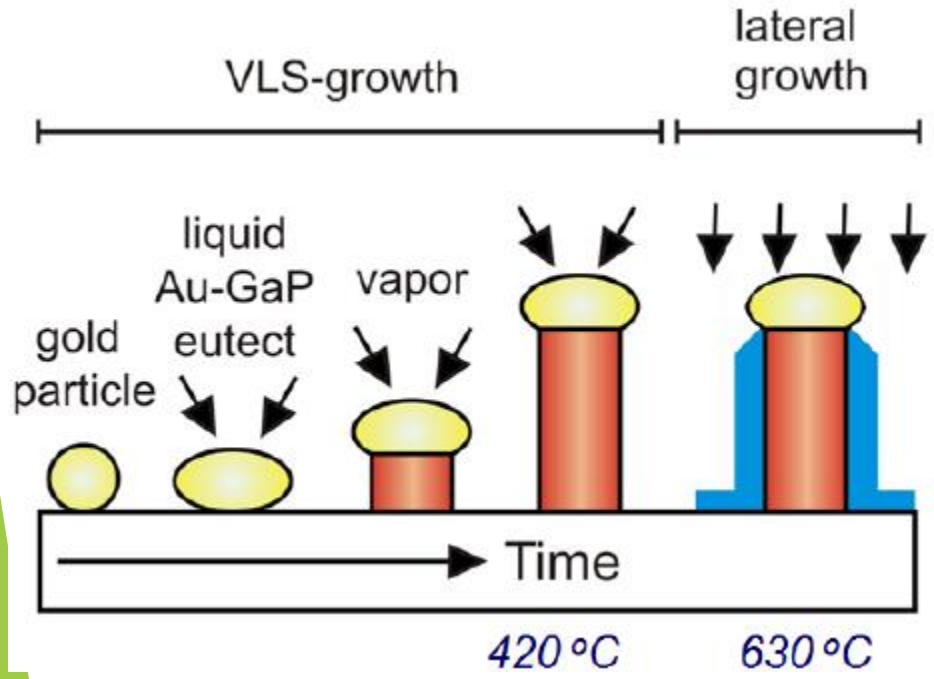
ج) روش رشد بخار–مایع–جامد (VLS) یا محلول–مایع–جامد (SLS)

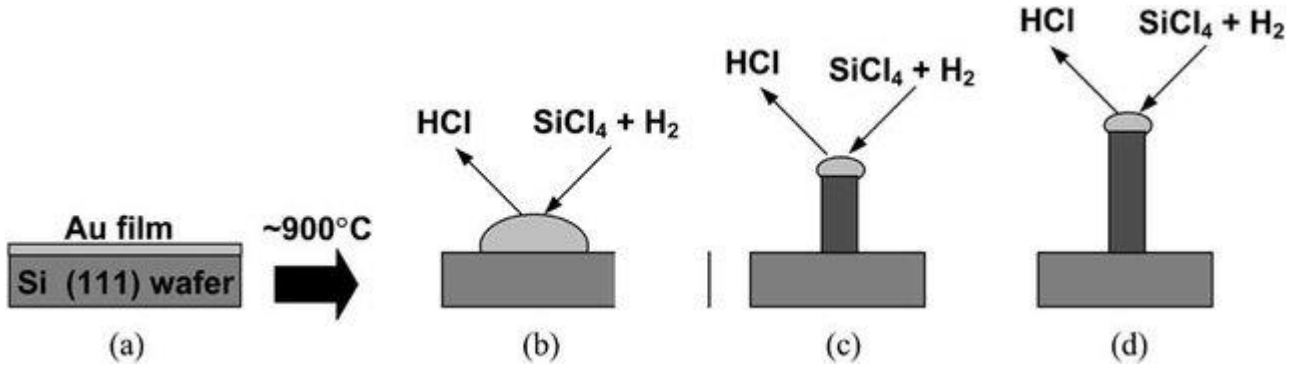
- اساس کار VLS: رشد کریستال در یک جهت خاص محدود می شود
- به کمک استفاده از کاتالیستی که در یک قطره مایع قرار دارد.
- در انتهای رشد، قطره مایع دیده می شود
- گونه های رشد از محیط به داخل قطره نفوذ کرده و سپس روی زیر لاریه رسوب می کند

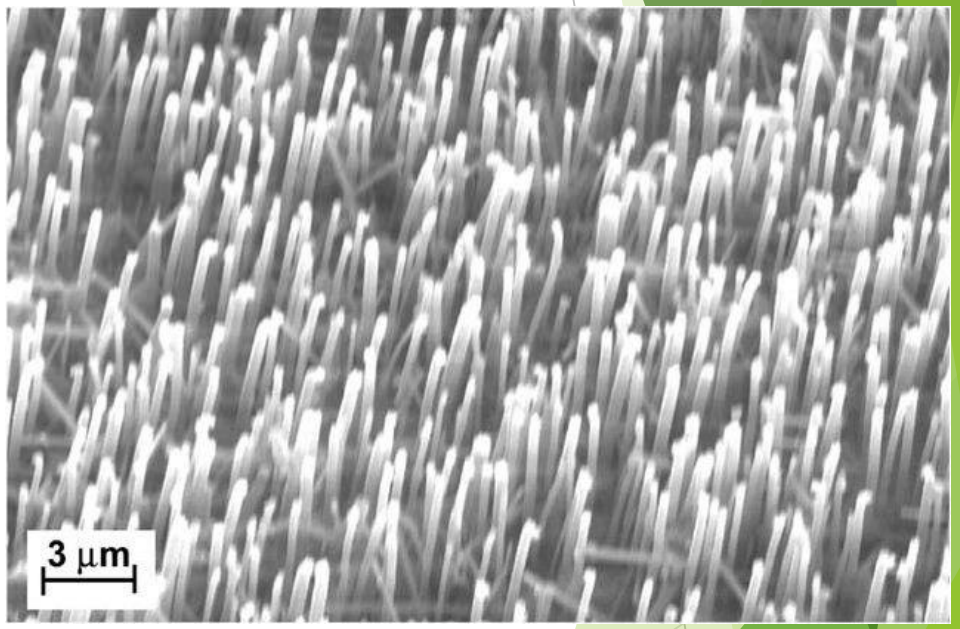




- ابتدا یک کاتالیست در قطره قرار می گیرد. بعد گونه های رشد از فاز بخار به سمت قطره می رود. داخل قطره نفوذ کرده و آنجا رسوب می کنند.
- واکنش شیمیایی داخل قطره در حضور کاتالیست انجام می شود.




Au film
Si (111) wafer
~900°C
HCl
SiCl4 + H2
HCl
SiCl4 + H2
HCl
SiCl4 + H2
(a)
(b)
(c)
(d)

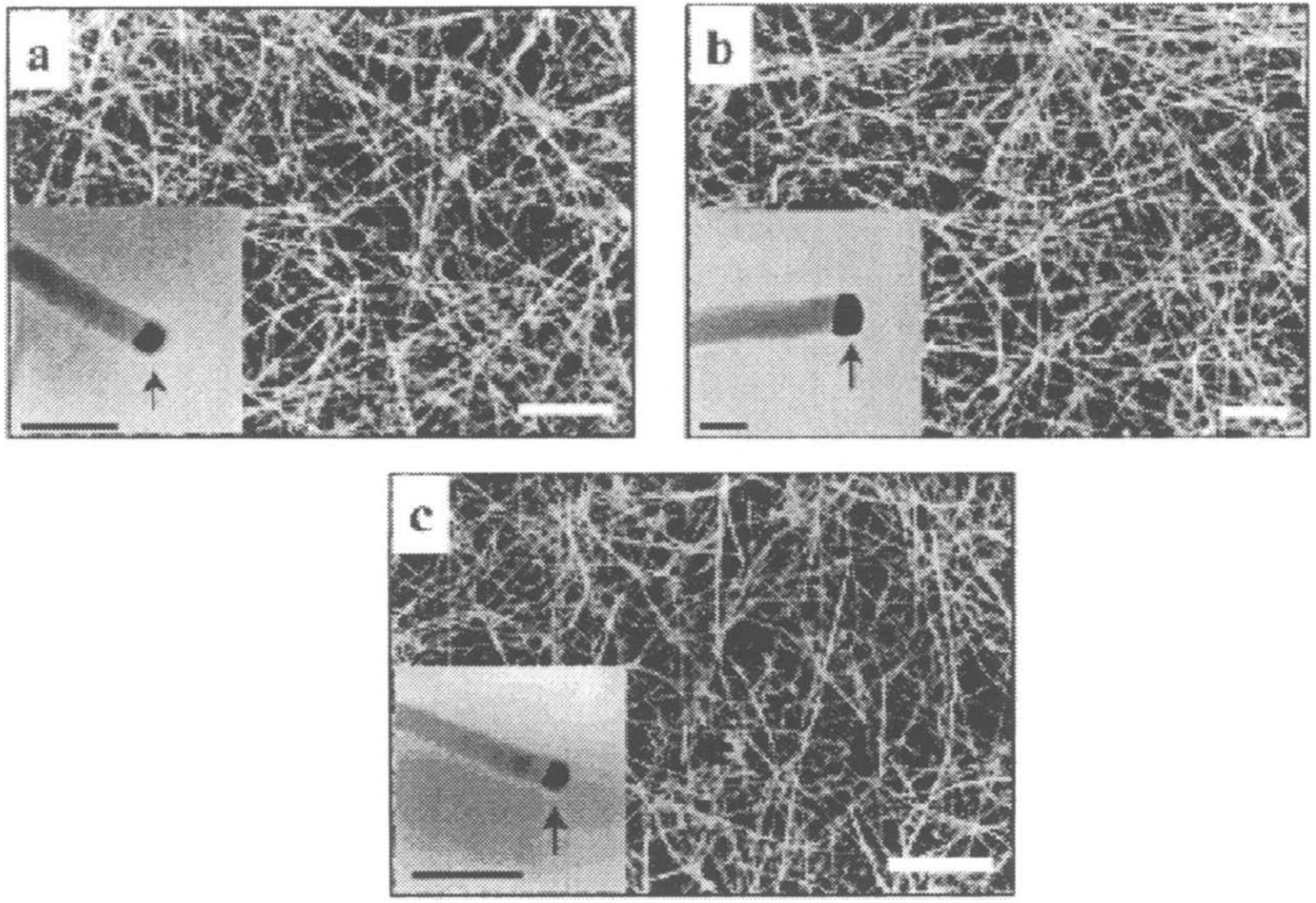

3 μm

پارامترهای موثر:

- تشکیل انحلال مایع کاتالیست با ماده کریستالی
- قطر قطره
- زاویه تر شوندگی

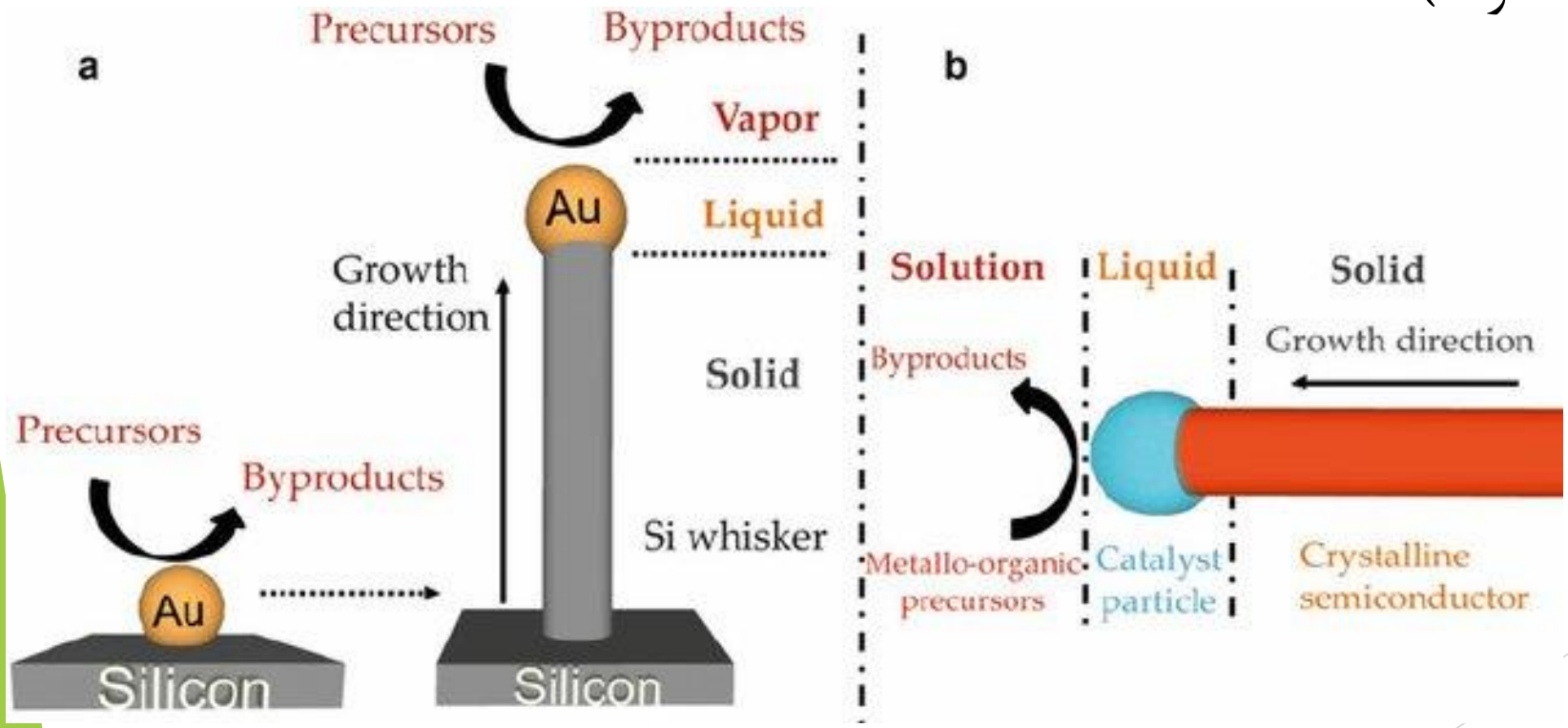
عوامل:

- کنترل اندازه قطر نانوسیم
- نوع آغازگر
- نوع کاتالیست


a
b
c

تفاوت SLS با VLS:

- در VLS آغازگر بصورت بخار است ولی در SLS آغازگر در محلول
- فرآیند VLS نیاز به دمای بالا و خلا است
- نحوه رشد آنها a) VLS و b) SLSL



۲. Template-based synthesis (سنتز بر پایه چارچوب)

الف) اکسید آلومینیوم منخلخل (AAO)

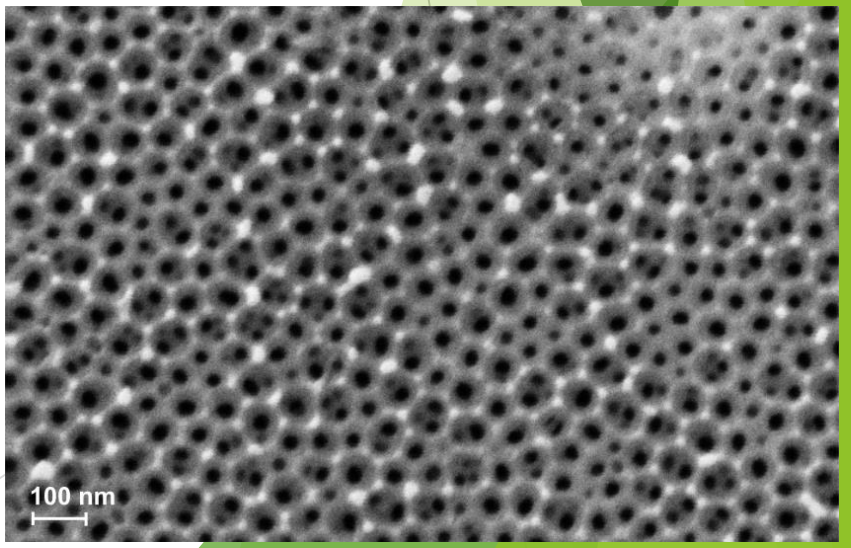
- دانسیته حفرات $pore/cm^2$ ۱۰^{۱۱} و اندازه ۱۰nm -۱۰۰μm و ضخامت ۱-۲۰μm

ب) غشا پلی کربنات

- دانسیته حفرات $pore/cm^2$ ۱۰^{۹} و اندازه ۱۰-۲۰۰nm و ضخامت ۶-۲۰μm

anodic aluminium oxide

- AAO contains two-dimensional hexagonal pores.
- The diameter and length of these pores can be precisely controlled by the anodization conditions, including the voltage, temperature, time and electrolyte composition.
- Metal NWs have been prepared in AAO templates by casting, and vapor, supercritical fluid, chemical, electro-, electrochemical, and photochemical depositions.



mesoporous oxides Templates

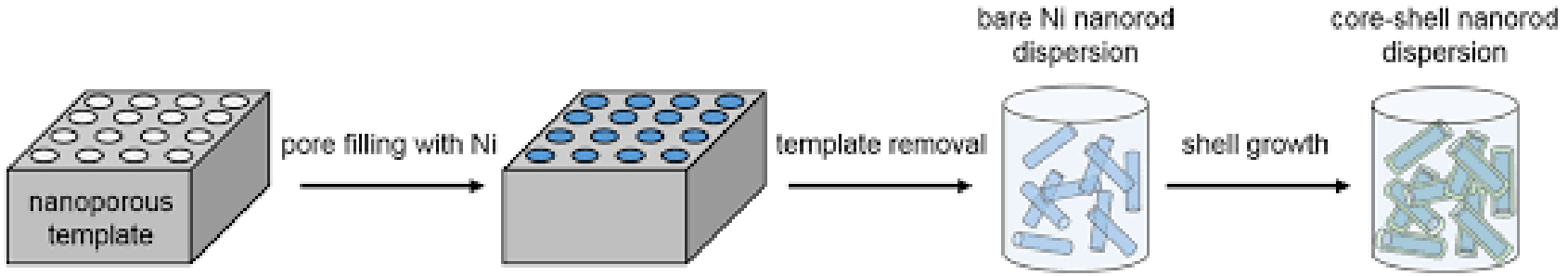
- especially mesoporous silica, have been used as hard templates for preparing metal NWs.
- The MO pore size is normally smaller than that of AAO, so noble metals such as Au, Pt, Ag, and Cu
- However, the smaller pore size results in incomplete filling of template pores by vapor-phase epitaxy, chemical vapor deposition, and photochemical deposition.

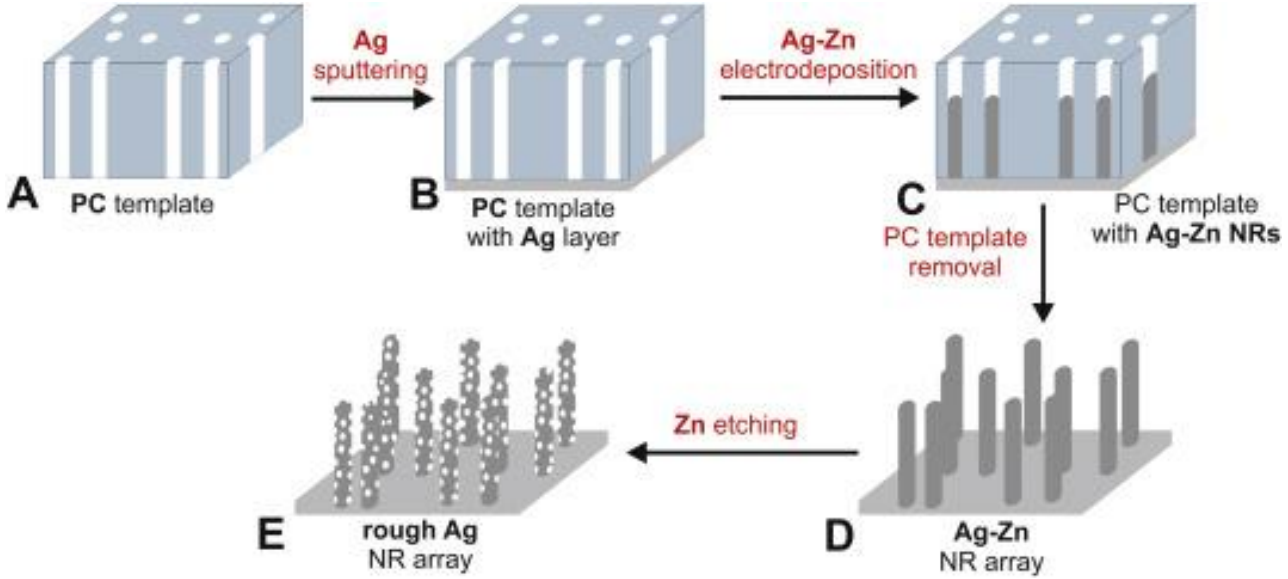
CNT Templates

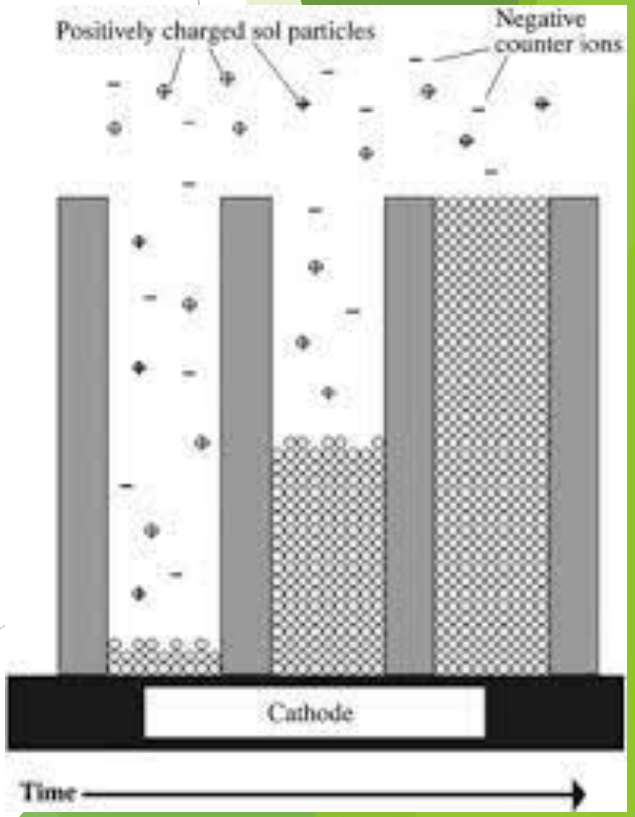
- Metal filling in CNTs is typically achieved by chemical vapor deposition or wet chemical processes.
- One problem with this method is the low percentage of filled CNTs caused by their small inner diameter, high aspect ratio and high curvature.
- Impurities are often produced, including encapsulated carbon clusters and soot.

خواص چارچوب:

- سازگاری با محیط
- خنثی بودن از نظر شیمیایی و حرارتی
- با محلول تر شود
- نحوه رشد
- کنترل دیفوزیونی
- آسانی خروج محصول


nanoporous template
pore filling with Ni
template removal
bare Ni nanorod dispersion
shell growth
core-shell nanorod dispersion


A
PC template
Ag sputtering
B
PC template with Ag layer
Ag-Zn electrodeposition
C
PC template with Ag-Zn NRs
PC template removal
D
Ag-Zn NR array
Zn etching
E
rough Ag NR array


Positively charged sol particles
Negative counter ions
Cathode
Time

روشهای پوشش دهی:

- رسوب دهی الکتروشیمیایی
- رسوب دهی الکتروفورتیک
- پرسازی تمپلیت با معلق کلوئیدی، با مذاب و محلول، رسوب دهی شیمیایی بخار، با گریز از مرکز
- تبدیل از طریق واکنش شیمیایی

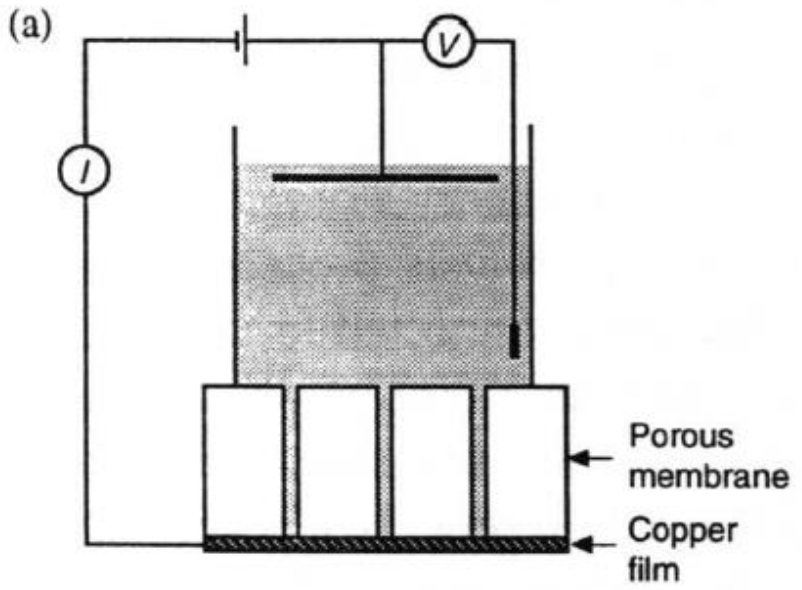
الف) رسوب دهی الکتروشیمیایی (Electrochemical Deposition)

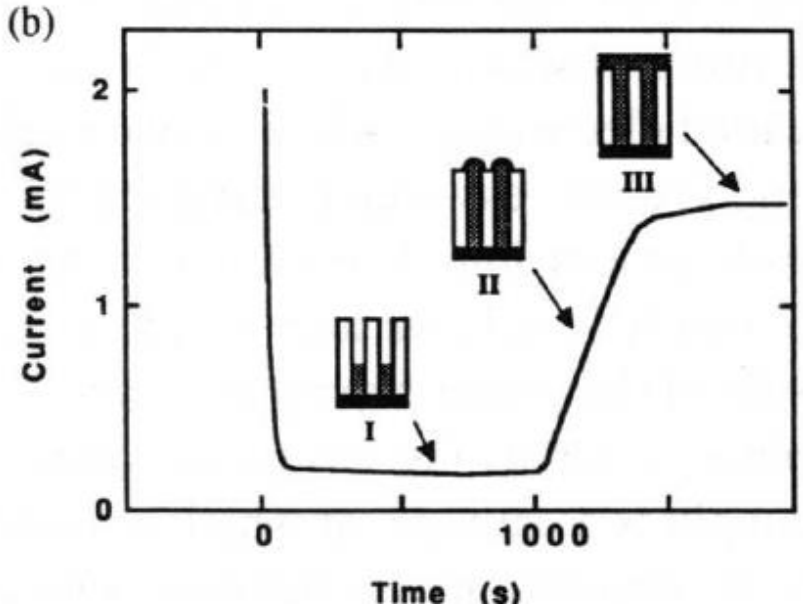
- مرحله ۱: انتقال گونه های رشد از میان محلول در جهت میدان الکتریکی به سمت قطب مخالف
- مرحله ۲: رسوب گونه های رشد متناسب با بار موجود (مثبت) روی الکترود (کاتد)

- مشابه آبکاری است.
- رسوب آلیاژهای چندتایی مشکل است
- برای آلیاژها، فلزات، نیمه هادی و پلیمرهای هادی مناسب است.
- برای سرامیکها قابل استفاده نیست.

مراحل:

(1) Mass transfer through the solution from one electrode to another.
(2) Chemical reactions at the interfaces between electrodes-solution.
(3) Electrons transfer at the electrode surfaces and through the external circuit.
(4) Other surface reactions such as adsorption, desorption or recrystallization.





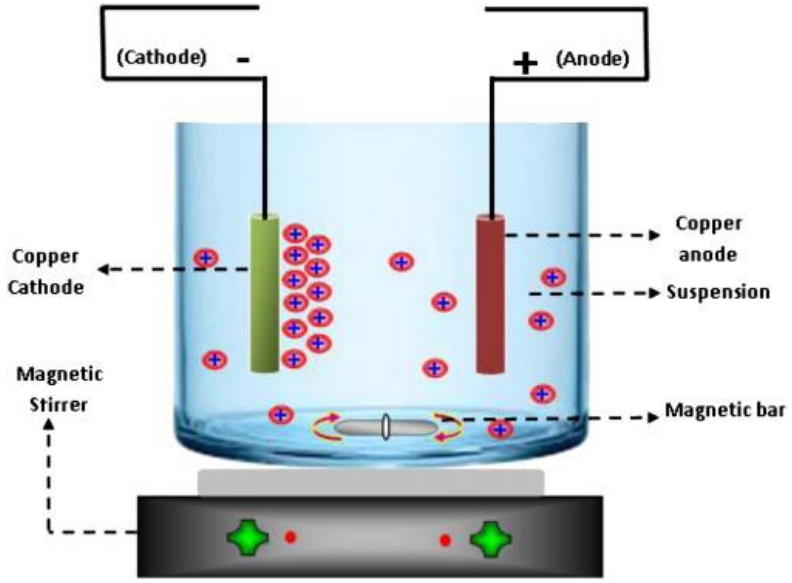
رسوب دهی الکتروفورتیک (Electrophoretic Deposition)

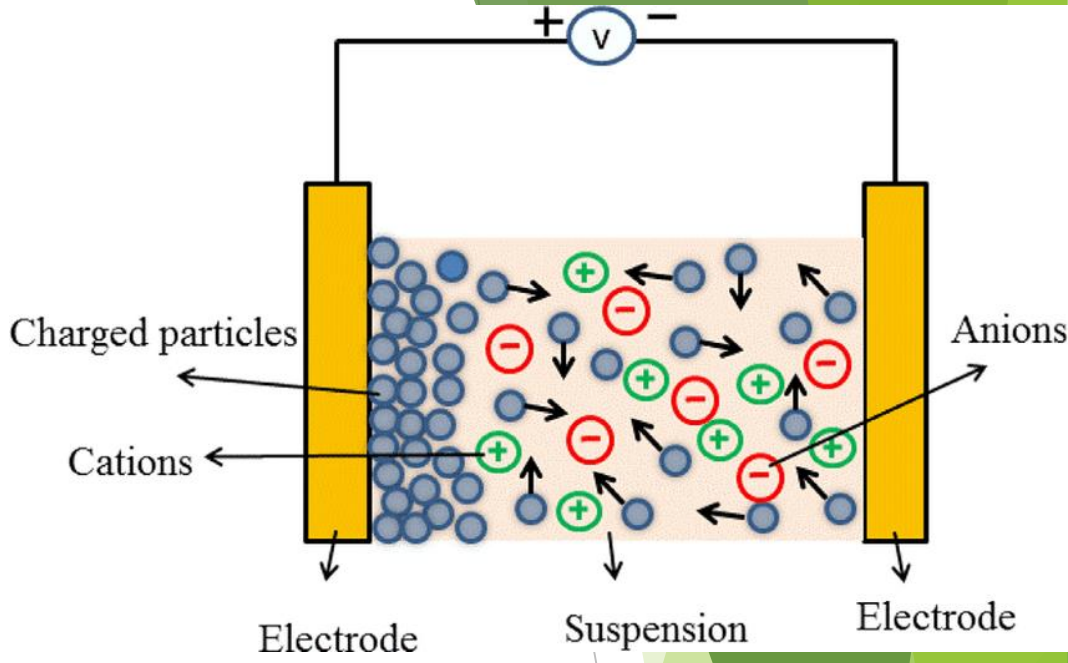
- رسوب دهی الکتروفورتیک یک فرایند دو مرحله ای است که در طی آن ذرات باردار معلق در یک سوسپانسون تحت تاثیر یک میدان الکتریکی به سمت الکترود با بار مخالف خود حرکت می‌کنند و سپس بصورت یک فیلم متراکم روی الکترود ترسیب می‌شوند.
- قابل استفاده برای مولکول‌های پلیمری، نانوتیوب ها، نانو لوله ها، نانو صفحه ها و نانو میله ها می‌باشد
- حلال‌های آلی مانند الکل‌ها و کتون‌ها بدلیل دانسیته نسبتا بالا، پایداری شیمیایی خوب و هدایت پایینی که دارند عمدتا استفاده می‌شوند.
- هرچند سمیت این ترکیبات در کنار هزینه نسبتا بالا و قابلیت اشتعال پذیری آنها جزو معایب عمده این ترکیبات می‌باشند.

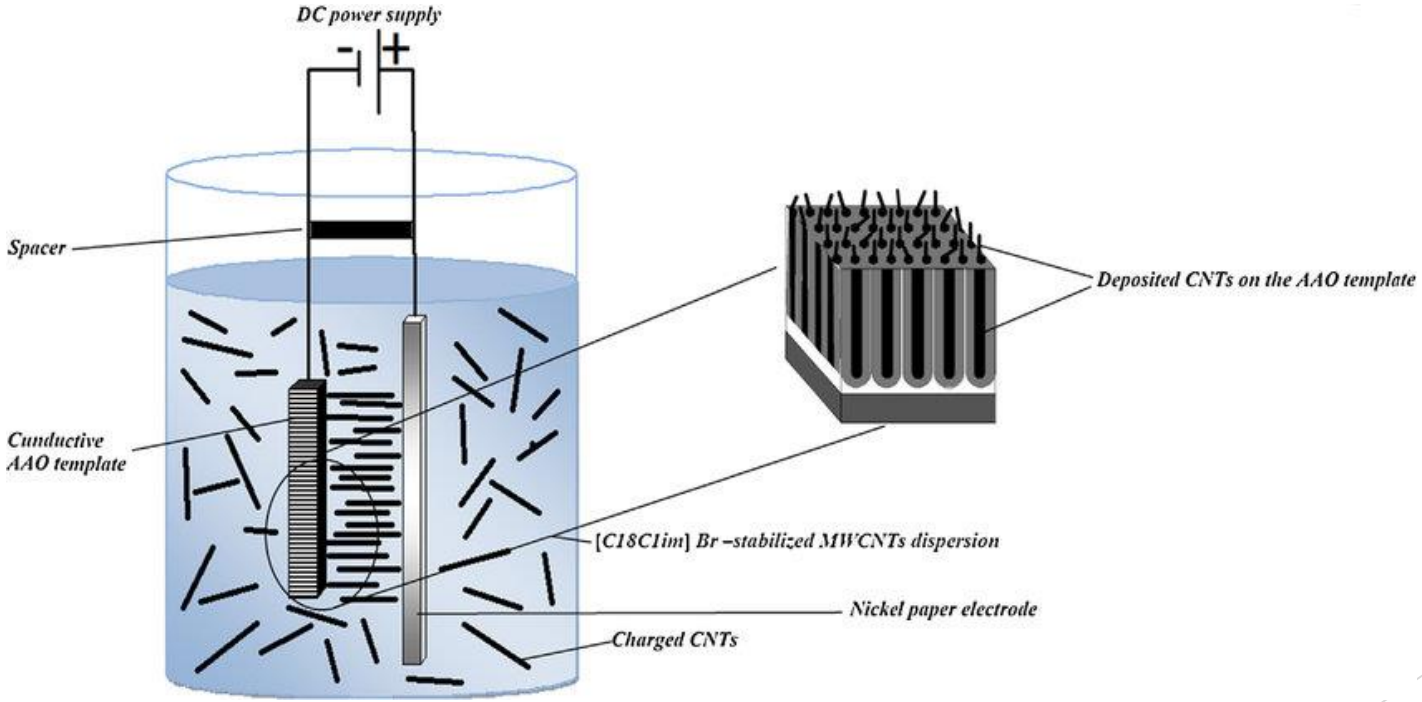
انواع رسوب دهی الکتروفورتیک:

- رسوب دهی الکتروفورتیک کاتدی: وقتی ذرات دارای بار مثبت هستند، رسوب دهی بر روی کاتد رخ می دهد
- رسوب دهی الکتروفورتیک آندی: رسوب دهی ذرات با بار منفی بر روی الکترود مثبت (آند)،

- کاربرد: مواد سرامیکی و آلی-سرامیکی
- لزومی ندارد ماده رسوب کننده رسانا باشد
- نانوذراتی که بصورت کلوئیدی هستند استفاده می شود
- معلق کلوئیدی پایدار شده با الکترواستاتیک یا الکترواستریک
- ابتدا ذرات باردار شده و سپس به سمت الکترود با بار مخالف جابجا می شوند و روی سطح آن رسوب می کنند
- پایه چارچوب بعنوان یکی از الکترودهاست و رسوب دهی داخل آن انجام می شود.


(Cathode) -
+ (Anode)
Copper
Cathode
Copper
anode
Suspension
Magnetic
Stirrer
Magnetic bar


+
V
−
Charged particles
Anions
Cations
Electrode
Suspension
Electrode


DC power supply
-
+
Spacer
Cunductive
AAO template
Deposited CNTs on the AAO template
[C18C1im] Br –stabilized MWCNTs dispersion
Nickel paper electrode
Charged CNTs

ب) پر کردن چارچوب:

- غوطه وری چارچوب در محلول یا الکترولیت حاوی آغازگرها
- از نیروی خارجی استفاده نمی شود. فقط نیروی کاپیلاری
- دانسیته محصول نسبت به روشهای قبل کمتر است

چالشها در پر شدن چارچوبها:

- قابلیت تر شوندگی
- خنثی بودن شیمیایی چارچوب
- کنترل انقباضات حین انجماد

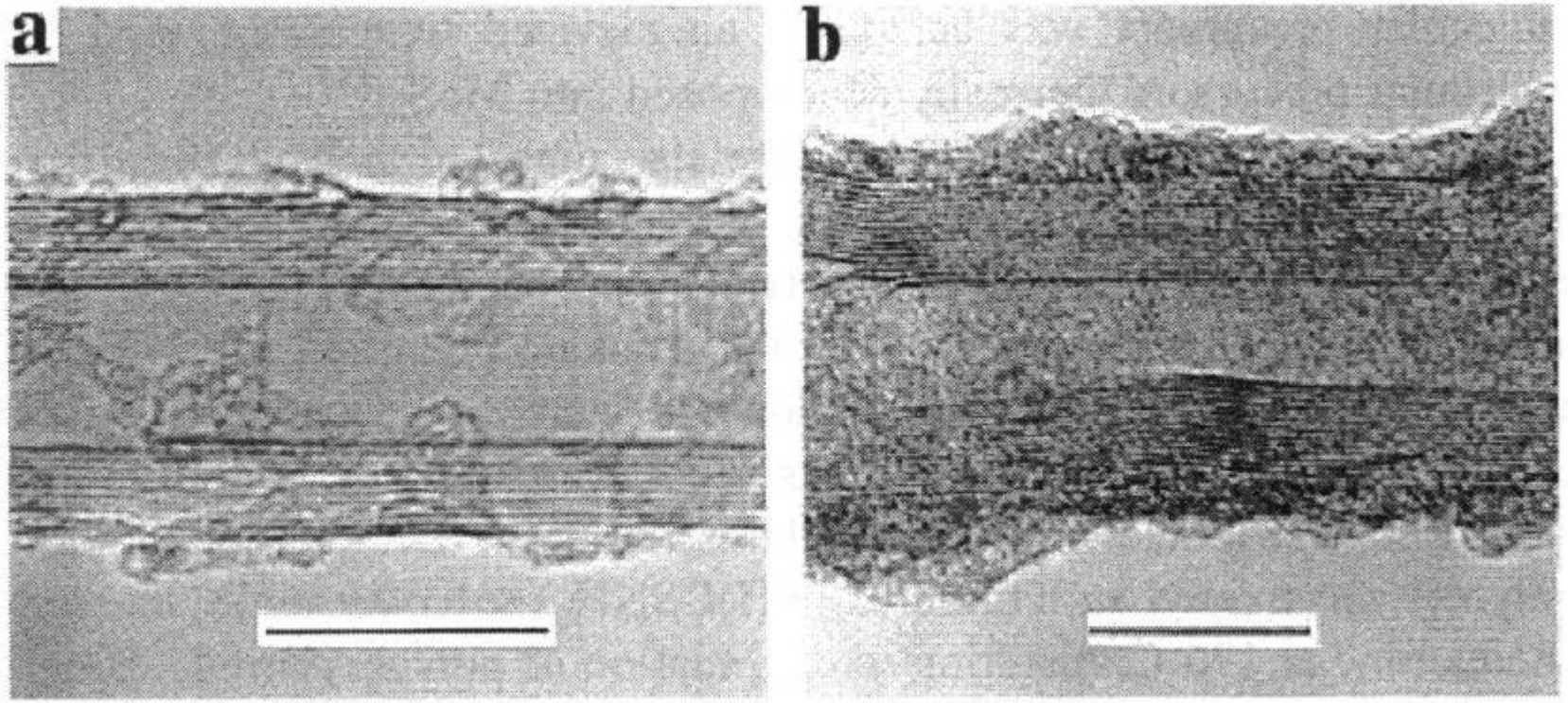
روشهای پر کردن چارچوب:

- استفاده از معلق کلوئیدی
- استفاده از محلول مذاب
- استفاده از گریز از مرکز
- روش CVD

ج) تبدیل به کمک واکنشهای شیمیایی

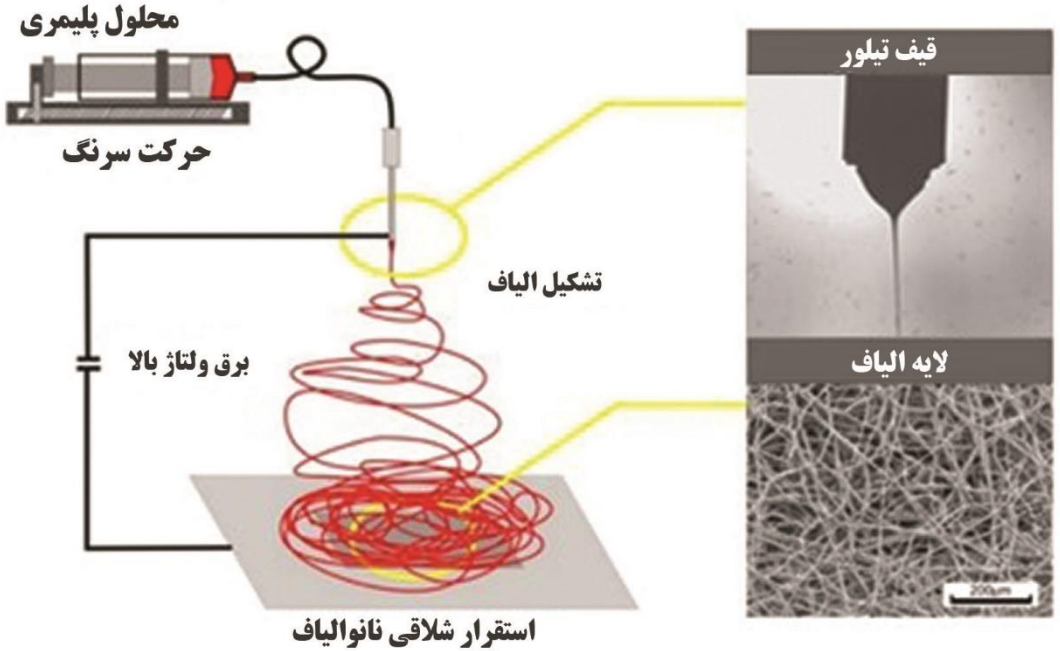
- از چارچوبی استفاده می شود که خود یک نانوساختار تک بعدی
- تولید محصول نهایی از انجام واکنش شیمیایی روی سطح نانوساختار

- چارچوب مثل نانوسیم، نانولوله و ...



$$3Se_{(s)} + 6Ag^{+}_{(aq)} + 3H_2O \rightarrow 2Ag_2Se_{(s)} + Ag_2SeO_{3(aq)} + 6H^{+}_{(aq)}$$

$$3SiO_{(g)} + 3C_{(s)} + 2N_{2(g)} \rightarrow Si_3N_{4(s)} + 3CO_{(g)}$$



الکتروریسی (Electrospinning)

محلول یا مذاب از درون یک سوزن باریک یا نازل تغذیه می‌شود

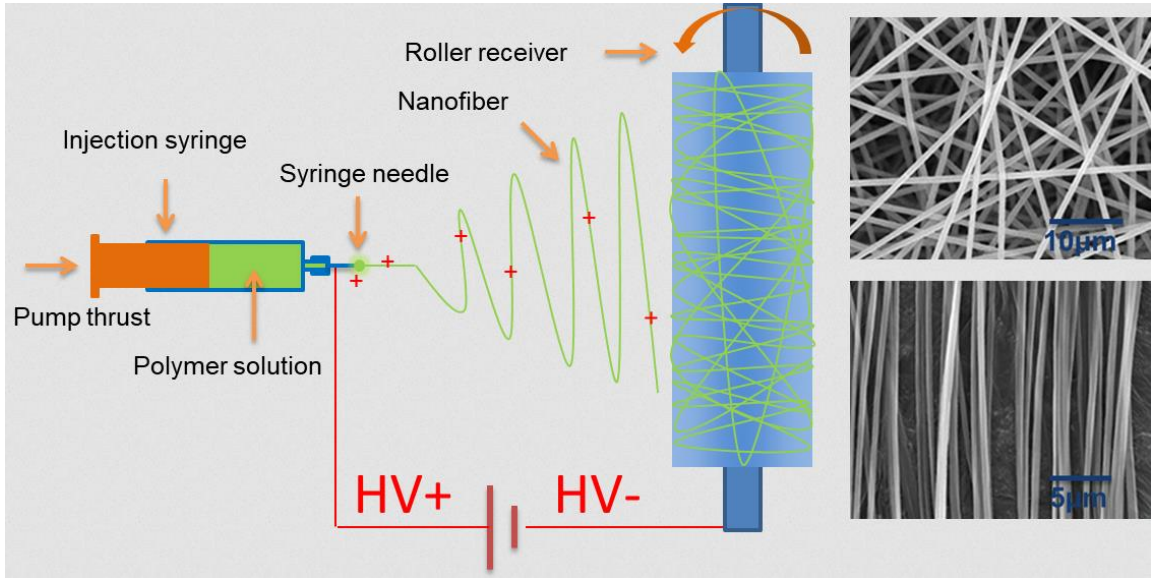
سوزن یا نازل همزمان الکترود هم است و با یک منبع برق ولتاژ بالا باردار شده و پتانسیل الکتریکی بالایی ایجاد می‌کند

الکتروریسی می‌تواند پایین به بالا یا بالا به پایین باشد

جمع‌کننده متصل به زمین است

میدان الکتریکی بین نوک سوزن و جمع‌کننده باعث کشیدن قطره محلول پلیمری و تغییر شکل آن بر اساس نیروهای الکترواستاتیکی می‌شود

وقتی الیاف به سمت هدف متصل به زمین می‌رود حلال تبخیر می‌شود



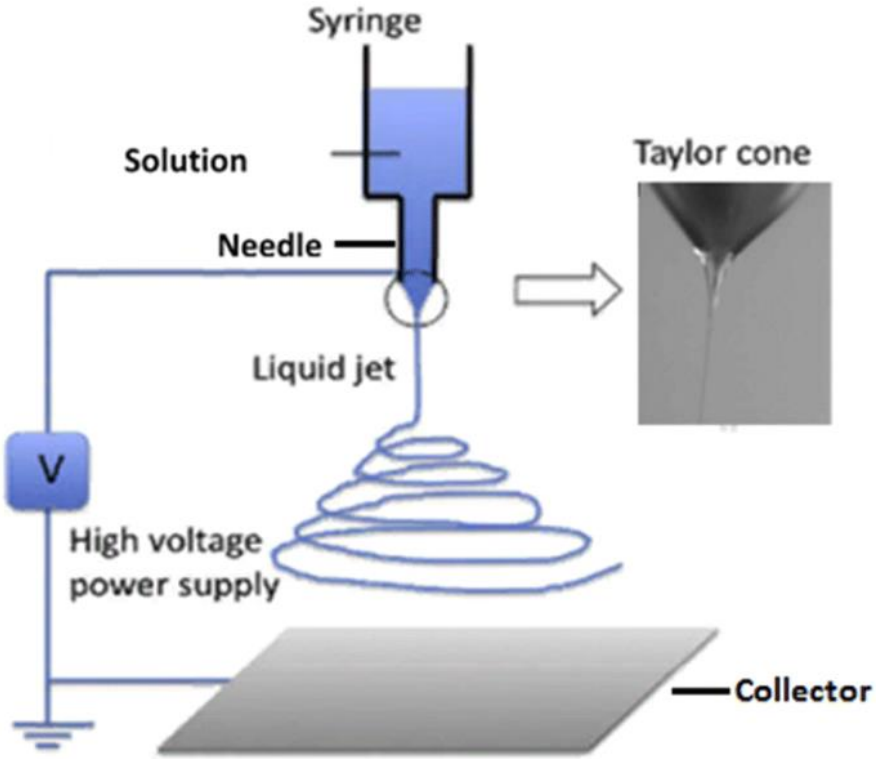
- بعد از آنکه الیاف از سوزن جدا شد حرکت آن بیشتر با نیروهای الکترواستاتیکی ایجاد شده از میدان الکتریکی خارجی و بار سطحی جمع شده روی نانوالیاف الکتروریسی شده ارتباط دارد. افزون بر این بارهای روی الیاف بارهای مخالف را روی الکترود جمع‌کننده افزایش می‌دهد که به جذب الیاف توسط جمع‌کننده کمک می‌کند.
- در فرآیند الکتروریسی پارامترهای متنوعی بر روی شکل و قطر الیاف تاثیر می‌گذارند: مانند ولتاژ کاری دستگاه، قطر سوزن، ثابت دی الکتریک محلول، ویسکوزیته محلول، دما، رطوبت و فاصله بین نوک سوزن و جمع‌کننده

انواع فرآیندهای الکتروریسی:

حبابی، مذاب، با روکش گازی، مغناطسی، تلفیقی، دو جزئی، بدون سوزن، گریز از مرکز و ...

۳. روش الکتروریسی (Electrospining)

- تولید فیبر یا الیاف پلیمری فوق باریک با مکانیزم الکترواستاتیک
- امروزه: الیاف پلیمری، الیافهای معدنی-آلی و ...



- ابتدا یک محلول پلیمری کلوئیدی از الیاف آماده می شود.
- محلول از یک نازل بسیار نازک خارج می شود
- محلول حین خارج شدن تحت میدان الکتریکی قرار می گیرد

- سر سوزن (نازل) به یک قطب و صفحه روبرو به قطب دیگر وصل است
- میدان الکتریکی بر کشش سطحی محلول کلوئیدی غلبه کرده و جت باردار می سازد
- جت به صفحه مقابل (قطب مخالف) برخورد کرده و بصورت فیبر روی صفحه می نشیند.