



# منبع تکمیلی مرحله دوم چهاردهمین المپیاد علوم و فناوری نانو

| بهمن ۱۴۰۱ |



[www.nanoclub.ir](http://www.nanoclub.ir)  
[www.nanoolympiad.ir](http://www.nanoolympiad.ir)



امید است مجموعه حاضر مورد توجه و بهره‌برداری دانش‌آموزان و دانش‌پژوهان حوزه فناوری نانو قرار گیرد. از صاحب‌نظران خواستاریم با اعلام نظرات و پیشنهادهای اصلاحی خود، ما را در جهت اصلاح و بهبود این مجموعه یاری فرمایند. همچنین از تمامی گردآوردگان این مجموعه از جمله آقای مرتضی صفاری، خانم زهرا علی‌دوست، آقای محمد فرهادپور، خانم مینا شریفی تقدیر و تشکر می‌نماییم. در پایان برای تمامی دانش‌آموزان و دانش‌پژوهان حوزه فناوری نانو آرزوی توفیقات روزافزون داریم.

کمیته علمی چهاردهمین دوره المپیاد دانش‌آموزی علوم و فناوری نانو



۵.....	<b>خواص نانومواد</b>
۶.....	خواص نوری نانومواد.....
۱۲.....	خواص لایه‌های نازک.....
۱۸.....	نانوذرات فلزی و خواص آن‌ها.....
۲۷.....	<b>روش‌های ساخت و تولید نانومواد</b>
۲۸.....	رسوب‌دهی لایه اتمی: روشی برای سنتز فیلم‌های نازک با ضخامت یکنواخت.....
۳۷.....	لایه‌نشانی به روش کندوپاش یونی (اسپاترینگ).....
۴۹.....	لیتوگرافی: سنتز نانوادوات مورد استفاده در صنایع الکترونیک.....
۶۴.....	روش انفجار الکتریکی سیم: اصول، مبانی و کاربردها.....
۷۴.....	مشخصه‌یابی نانومواد به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری.....
۸۷.....	<b>کاربردهای فناوری نانو</b>
۸۸.....	روش‌های تصفیه پساب (۲).....
۱۰۳.....	کاربرد فناوری نانو در تصفیه خاک‌های آلوده.....
۱۱۵.....	نانوژنراتور.....
۱۲۲.....	دارورسانی با هدف‌گیری غیرفعال: راه‌کاری برای درمان انواع سرطان‌ها.....
۱۳۶.....	باتری لیتیم-یون.....



## خواص نانومواد

خواص نوری نانومواد

خواص لایه‌های نازک

نانوذرات فلزی و خواص آنها



## خواص نوری نانومواد

**چکیده:** رفتار نانوذرات در مواجهه با امواج نور با مواد توده‌ای متفاوت است و این ویژگی یکی دیگر از تفاوت‌های خواص بین مواد توده‌ای و نانوذرات است. در نانوذرات با تغییر در اندازه آن‌ها، فاصله بین ترازهای انرژی تغییر کرده و بنابراین میزان جذب نور در آن‌ها تغییر می‌کند. در نتیجه نانوذرات از یک جنس مشخص با تغییر در اندازه، می‌توانند به رنگ‌های متفاوتی مشاهده شوند. در این مقاله به مطالعه مباحثی همچون برهمکنش نور با ماده و خواص نوری نانوذرات و نقاط کوانتومی خواهیم پرداخت.

### کلیدواژه‌ها: نانوذرات، خواص نوری، ترازهای انرژی

#### ۱- مقدمه

برخی از نانومواد خواص نوری متفاوتی را مانند رنگ یا شفافیت در مقیاسه با مواد توده‌ای نمایش می‌دهند. از دیدگاه کاربردهای صنعتی، خواص نوری نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها بسیار مورد توجه هستند. برای درک بهتر خواص نوری نانومواد ابتدا در این بخش چند اصل مهم مربوط به نور را با هم مرور کرده و سپس خواص نوری مواد نانومقیاس را بررسی می‌کنیم.

#### ۲- برهمکنش نور با ماده

رنگ ماده به علت برهمکنش بین نور و شیء است. دیده شدن اشیای درون اتاق هنگامیکه چراغ روشن می‌شود، به سبب انتشار نور در اتاق و بازگشت نور از سطح اشیاء و رسیدن آن به چشم است. در واقع نور با طول‌موج معین از محیط اطراف جسم به آن برخورد می‌کند، سپس بخشی از این نور با طول‌موج مشخص در محدوده نور مرئی به چشم منعکس می‌شود. این فرآیند، جسم را به رنگ خاصی نمایش می‌دهد. برای مثال برگ‌ها که به دلیل کلروفیل (نوعی رنگدانه) به رنگ سبز نمایش داده می‌شوند، طیف‌هایی با رنگ قرمز و آبی را جذب کرده و رنگ سبز را منعکس می‌کنند.

به‌طور کلی، نور برخوردکننده به ماده می‌تواند عبور کند (T) جذب شود (A) و یا منعکس گردد (R) و همواره داریم:

$$T+A+R=1$$

که در رابطه بالا T میزان عبور، R میزان انعکاس و A میزان جذب هستند که همگی بر حسب درصد بیان می‌شوند.

بازتاب (R) زمانی اتفاق می‌افتد که نور به سطح صافی برخورد کرده و امواج برخوردکننده بدون انحراف و مستقیماً به محیط اولیه برگردد. امواج منعکس شده یا امواج برخوردکننده ساختار هندسی یکسانی دارند. سطح‌های صیقلی نظیر ورقه‌های تمیز نیکیلی یا نقره‌اندود، یا شیشه‌هایی که یکطرف آن‌ها جیوه‌اندود شده است،

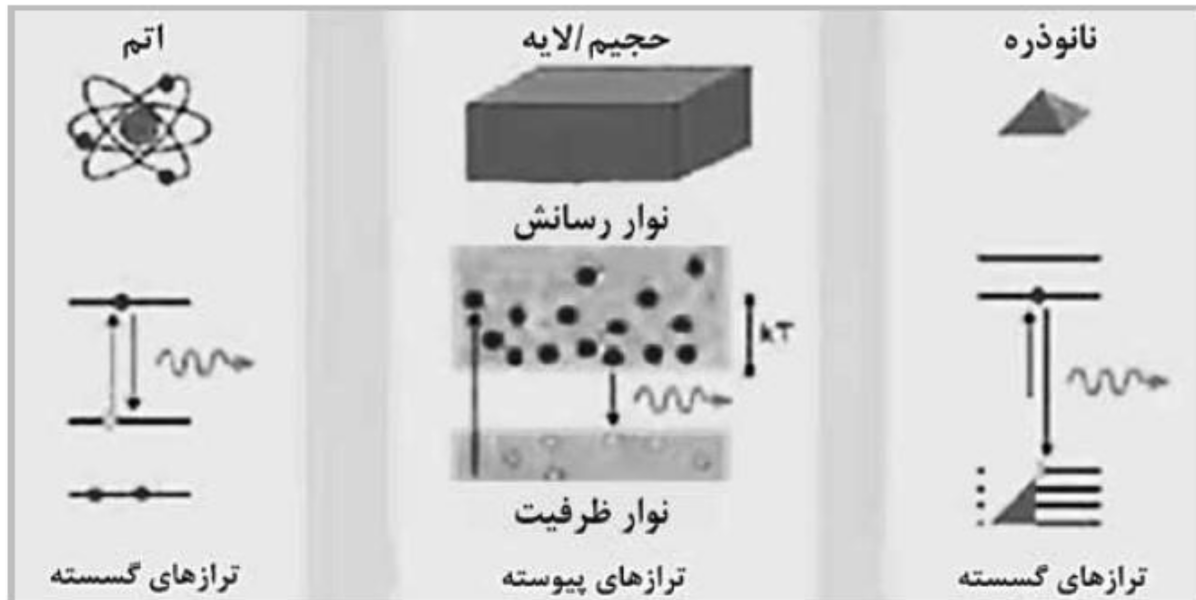


نظیر آینه‌ها، پدیده بازتاب را به خوبی نشان می‌دهد. جذب (A) فرآیندی است که با انتقال انرژی همراه است. سطوح انرژی مواد که از تجمع ترازهای انرژی اتمی به وجود آمده است، امواج نوری معینی را جذب می‌کنند. این فرآیند، یک پدیده مولکولی است که به ماهیت شیمیایی و ساختار مواد (نه به اندازه مولکولی یا خوشه‌ها) وابسته است و با انتقال، ارتعاش و چرخش الکترون‌ها همراه است. فلئورسانس‌ها نمونه‌ای از موادی هستند که امواج با طول موج مشخصی را جذب می‌کنند. در شیمی سال دوم با لوله پرتو کاتدی آشنا شدیم که با ایجاد ولتاژ قوی بین دو الکترود، پرتوهایی از الکترود منفی به الکترود مثبت جریان می‌یابد. این پرتو در اثر برخورد با یک ماده فلئورسانس، نور سبز رنگی ایجاد می‌کند. در واقع فلئورسانس از جمله خواص فیزیکی برخی مواد شیمیایی (مانند روی سولفید) است که نور با طول موج معینی را جذب می‌کنند و به جای آن نور با طول موج بلندتری را منتشر می‌سازند. عبور (T) به قابلیت نور برای عبور از یک ماده گفته می‌شود. این پدیده مکمل جذب است. انتقال نور بعد از بازتاب، تفرق و جذب اتفاق می‌افتد. مواد بسته به جنس و ساختارشان امواج مختلفی را از خود عبور داده و همچنین برخی از آن‌ها را جذب می‌کنند.

تفرق (S) زمانی رخ می‌دهد که پرتو به ساختاری در مقیاس طول موج خود برخورد کند. بنابراین، این پدیده فرآیند فیزیکی است که به اندازه خوشه، ضریب شکست خوشه و ضریب شکست محیط سوسپانسیون بستگی دارد. همان‌طور که گفتیم، این فرآیند برهمکنش فیزیکی است (یعنی هیچ انتقال انرژی برخلاف جذب در حین تفرق اتفاق نمی‌افتد) و انرژی مجدداً در مسیرهای معینی جهت‌گیری می‌کند. طول موج نور ورودی و نور خروجی یکسان است. نور پس از برخورد به خوشه‌ها در محیط کلئیدی تغییر مسیر می‌دهد، پس از تغییر مسیر اولیه به خوشه‌های دیگری برخورد کرده و مجدداً تغییر مسیر می‌دهد. این پدیده تفرق چندگانه نامیده می‌شود. این پرتو می‌تواند در مسیری که آمده، برگردانده شود (تفرق برگشتی) یا در مسیری که از ابتدا در حال حرکت بود به سمت جلو رانده شود (تفرق جلو). بیشینه تفرق در طول موج‌های دو برابر اندازه خوشه اتفاق می‌افتد. بنابراین، اگر خوشه‌ای حدوداً ۲۰۰ نانومتر باشد، بیشینه تفرق در ۴۰۰ نانومتر (در محدوده طول موج مرئی) مشاهده می‌شود. تفرق به بخش‌های بازتاب (تفرق برگشتی) و عبور (تفرق جلو) در معادله تقسیم می‌شود. نوری که جذب شده است نمی‌تواند متفرق شود.

### ۳- خواص نوری نانوذرات و نقاط کوانتومی

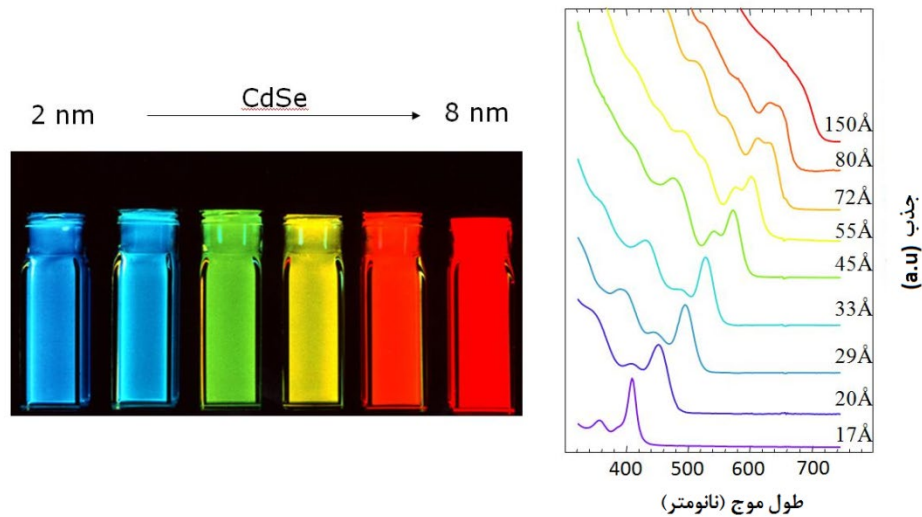
همان‌طور که می‌دانید با کوچکتر شدن اندازه ذرات تا ابعاد نانو ترازهای انرژی آنها از حالت پیوسته به گسسته تغییر می‌کند. در صورتیکه انرژی فوتون نور (امواج الکترومغناطیس) فرودی برابر با فاصله با ترازهای انرژی اتم باشند، الکترون‌های موجود در ترازهای انرژی اتم، انرژی نور را جذب و به ترازهای انرژی بالاتر برانگیخته می‌شوند. در سمت چپ شکل ۱ برانگیختگی الکترون‌ها در اتم نشان داده شده است.



شکل ۱: برانگیختگی الکترون‌ها به ترتیب از چپ در اتم‌ها، در مواد معمولی و در نانوذرات

همان‌طور که در قسمت وسط شکل ۱ هم مشخص است، جذب نور در مواد معمولی که نوار انرژی پیوسته دارند هم اتفاق می‌افتد و الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شوند (البته در اینجا انرژی گرمایی هم می‌تواند باعث برانگیختگی الکترون‌ها به نوار رسانش شود). در قسمت راست شکل نیز سازوکار جذب نور توسط نانوذرات نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نیز مشخص است، نانوذرات هم مانند اتم‌ها دارای ترازهای انرژی گسسته هستند. از این رو به نانوذرات اتم‌های مصنوعی هم گفته می‌شود. هم‌چنین به نانوذرات زیر ۱۰ نانومتر و خصوصاً نانوذرات نیمه‌رسانا، نقطه کوانتومی گفته می‌شود، با تغییر اندازه‌ی نانوذرات نیمه‌رسانا، فاصله ترازهای انرژی در آن‌ها تغییر می‌کند. هرچه اندازه نانوذرات کوچکتر شود، فاصله بین ترازهای انرژی و باند ممنوعه بیشتر می‌شود و هرچه اندازه نانوذرات بزرگتر باشد، فاصله بین ترازهای انرژی کمتر می‌شود. این نکته باعث می‌شود که بتوان با تغییر اندازه نانوذرات، فاصله بین ترازهای انرژی آن‌ها را طوری تنظیم کرد که امواج خاصی را جذب کنند. به عنوان مثال می‌توان ابعاد نانوذرات از جنس مشخص را طوری تنظیم کرد که امواج فرورسرخ، فرابنفش، رادیویی و غیره را جذب کنند. از این خاصیت در صنایع نظامی و الکترونیک استفاده‌های زیادی می‌شود. رنگ‌های مختلف نانوذرات CdSe در ابعاد مختلف (در شکل ۲)، نشان از تفاوت در فاصله بین ترازهای انرژی آن‌ها دارد.

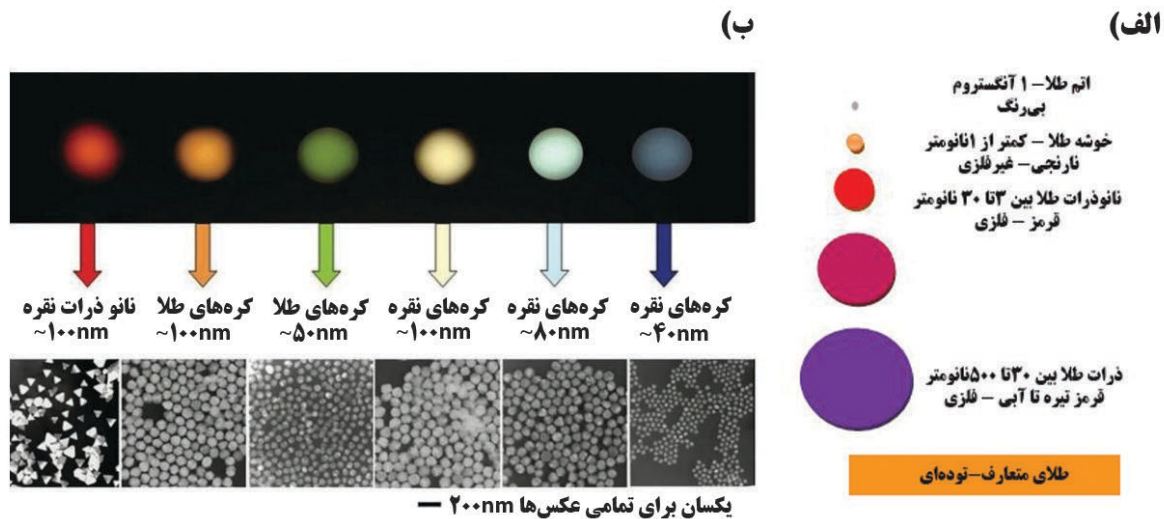




شکل ۲: رنگ و نمودار جذب نانوذرات CdSe در ابعاد مختلف

حتما بارها خرده‌های یک شیشه شکسته شده را دیده‌اید. ذرات حاصل از شکست یک شیشه هرچقدر هم که کوچک باشند، باز به بی‌رنگی و شفافیت شیشه اولیه هستند. اما این قاعده در مقیاس نانو صادق نیست. یعنی موادی وجود دارند که رنگ ذرات چند نانومتری آن‌ها، با رنگ ذرات بزرگترشان متفاوت است. طلا و نقره شناخته شده‌ترین نمونه‌های این مواد هستند. شکل (۳-الف) نمودار تغییرات رنگ ذرات طلا را بر حسب اندازه آن‌ها نشان می‌دهد. این پدیده در دنیای ماکرومقیاس ما یک اتفاق غیرمعمول است اما از آن غیرعادی‌تر این است که نانوذرات نقره با تغییر شکل هندسی هم تغییر رنگ می‌دهند. شکل (۳-ب) رنگ ذرات نقره و طلا را در شکل‌های هندسی مختلف نشان می‌دهد. علت تغییر رنگ در نانوذرات فلزی پدیده‌ای موسوم به رزونانس پلاسمون سطحی موضعی (LSPR)<sup>۱</sup> است که در بخش بعدی در مورد آن صحبت خواهیم کرد.

<sup>۱</sup>Local Surface Plasmon Resonance



شکل ۳: الف) رنگ نانوذرات طلا در اندازه‌های مختلف، ب) رنگ نانوذرات طلا و نقره در شکل و اندازه‌های مختلف

یکی از ویژگی‌های پرکاربرد برخی از نانومواد شفافیت آن‌ها است. تفرق نور مرئی دلیل ظاهر شدن رنگ سفید در کرم‌های ضدآفتاب است. این کرم‌های ضدآفتاب حاوی خوشه‌های اکسیدروی و دی‌اکسیدتیتانیوم با اندازه حدوداً ۲۰۰ نانومتر است. نور مرئی با این خوشه‌ها برهمکنش داده و همه امواجش متفرق می‌شوند. ترکیب طیف مرئی، سفید است بنابراین ضدآفتاب سفید به نظر می‌رسد. اگر ابعاد خوشه کاهش یابد برای مثال از ۲۰۰ نانومتر به ۱۰۰ نانومتر تغییر کند، بیشینه تفرق در طول موج ۲۰۰ نانومتر اتفاق می‌افتد و منحنی به امواج کوتاه‌تر که در محدوده نور مرئی نیستند، انتقال می‌یابد. این امر باعث می‌شود که این ماده با اندازه کوچکتر (۱۰۰ نانومتر) سفید نباشند بلکه شفاف به نظر برسند (شکل ۴ را ببینید).



شکل ۴: تغییر رنگ ذرات اکسیدتیتانیوم بر حسب اندازه



#### ۴- رنگ در کلوئیدهای فلزی (پلاسمون سطحی)

به‌طور کلی، یکی از خواص متمایزکننده نانوذرات فلزی در مقایسه با مواد در مقیاس بزرگ، خواص نوری‌شان است. این امر به دلیل رزونانس پلاسمون سطحی موضعی است. به عبارت ساده‌تر، زمانی که نور به سطوح فلزی (با هر اندازه‌ای) برخورد می‌کند، برخی از امواج نوری در طول سطوح فلزی با ایجاد پلاسمون سطحی (در واقع این امواج بخشی از انرژی خود را به الکترون‌های سطحی داده و منجر به ارتعاش آن‌ها می‌شوند) پراکنده می‌شوند. زمانی که پلاسمون در فلزات توده‌ای تولید می‌شود، الکترون‌ها می‌توانند آزادانه در مواد بدون ثبت هیچ اثری جابه‌جا گردند. در نانوذرات، پلاسمون سطحی در فضای محدودی قرار می‌گیرد، به گونه‌ای که الکترون‌ها در این فضای کوچک و در مسیر یکسان به سمت عقب و جلو نوسان می‌کنند. این اثر رزونانس پلاسمون سطحی موضعی نامیده می‌شود (LSPR). زمانی که فرکانس این نوسانات با فرکانس نور به‌وجود آورنده پلاسمون یکسان باشد، گفته می‌شود که پلاسمون در رزونانس با نور برخوردی است.

انرژی LSPR به عملکرد دی‌الکتریک ماده و محیط اطراف، شکل و اندازه نانوذرات حساس است. یعنی اگر لیگاندی مانند پروتئین به سطح نانوذرات فلزی متصل شود، انرژی LSPR آن تغییر می‌کند. به‌طور مشابه، اثرات LSPR به سایر تغییرات نیز مانند فاصله بین نانوذرات که می‌تواند با حضور سورفکتانت‌ها یا یون‌ها تغییر کنند، حساس است. یکی از عواقب اثر LSPR در نانوذرات فلزی، قابلیت جذب فوق‌العاده امواج مرئی به دلیل نوسانات منسجم پلاسمون‌ها است. نتایج نشان می‌دهد که کلوئیدهای نانوذرات فلزی مانند نقره یا طلا می‌توانند رنگ‌هایی مانند قرمز، بنفش یا نارنجی را نمایش دهند که در ابعاد معمولی دیده نمی‌شود. این تغییر رنگ به شکل، اندازه و محیط اطراف نانوذرات نقره بستگی دارد.

#### ۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

رنگ یک ماده در نتیجه برهمکنش نور با ماده می‌باشد. با وجود این که رنگ ویژگی ذاتی یک ماده است اما در مقیاس نانومتری رنگ نانوذرات به شکل و اندازه نانوذرات بستگی دارد. در نانوذرات فلزی با کاهش اندازه ذره دامنه ارتعاشات الکترون‌های موجود در سطح نانوذره تغییر کرده و در نتیجه رنگ نانوذره تغییر می‌کند. همچنین در سایر نانوذرات با تغییر اندازه ذره فاصله بین ترازهای انرژی در نانوذره تغییر کرده که به تبع آن میزان جذب نور به وسیله نانوذره تغییر کرده و رنگ آن تغییر می‌کند.

#### ۶- مرجع:

۱- کتاب علوم و فناوری نانو ۱



## خواص لایه‌های نازک

لایه‌های نازک خواص بسیار جالبی دارند که متفاوت از خواص توده‌ای مواد تشکیل‌دهنده آنها می‌باشد. در این مبحث به بررسی رفتار لایه‌های نازک از دیدگاه خواص مختلف آنها پرداخته شده است که این خواص شامل خواص الکتریکی، خواص مغناطیسی، خواص نوری، خواص مکانیکی، خواص شیمیایی و خواص حرارتی لایه‌های نازک می‌باشد.

### ۱- خواص لایه نازک

خواص لایه‌های نازک نظیر خواص مکانیکی، نوری، الکتریکی و ... به پارامترهای زیادی وابسته است که این پارامترها مربوط به روش تولید و کیفیت و نوع ماده‌ی زیرلایه خواهند بود. در مورد روش‌های لایه‌نشانی از پارامترهای مربوط به روش تولید می‌توان به میزان خلا، جریان گاز عبوری حین فرایند رشد لایه، سرعت لایه‌نشانی و خلوص مواد پوشش اشاره کرد [۱]. در این مقاله در مورد خواص برجسته لایه‌های نازک بحث خواهد شد.

#### ۱-۱- خواص مکانیکی

یکی از خواص مهم لایه‌های نازک خواص مکانیکی می‌باشد. روش‌های مختلف تولید و ساخت لایه‌های نازک، باعث ایجاد عیوب از جمله نابجایی‌ها در لایه‌ها می‌شود و چون در لایه‌های نازک این عیوب قابلیت حرکت ندارند در جای خود قفل می‌شوند. غلظت بالای نابجایی‌ها و عدم تحرک آنها در لایه نازک سبب افزایش خواص مکانیکی نظیر سختی و مقاومت به سایش آنها می‌شود که قابل مقایسه با بالک ماده نیست. از طرفی، افزایش شدید غلظت نابجایی‌ها موجب ایجاد تنش در ساختار لایه نازک می‌شود و از آنجا که معمولاً بیشتر روش‌های لایه‌نشانی در دمای بالاتر از دمای محیط استفاده می‌شوند (نظیر روش‌های PVD و CVD)، مقداری تنش حرارتی نیز در لایه نازک ایجاد می‌شود که مقدار آن تابع اختلاف دمای لایه‌نشانی و دمای کاربردی لایه نازک می‌باشد [۶-۲].

رفتار مکانیکی لایه‌های نازک مانند استحکام و چسبندگی آن‌ها سهم بسزایی در کارایی لایه‌های نازک دارد. عوامل موثر بر خواص مکانیکی شامل اندازه و شکل دانه‌های تشکیل شده درون لایه‌ها؛ حضور تهی‌جاها، نابجایی‌ها، خلل و فرج و ... می‌باشد. تنش در لایه‌های نازک به دو نوع تنش‌های گرمایی و تنش‌های ذاتی تقسیم می‌شود. تنش نوع اول، به این دلیل ایجاد می‌شود که اکثر فرایندهای لایه‌نشانی در دمای بالا انجام می‌شود و چون مواد مختلف، ضرایب انبساط گرمایی متفاوتی دارند، در هنگام لایه‌نشانی بین لایه و زیرلایه این تنش ایجاد می‌شود. دومین نوع تنش که به تنش ذاتی یا داخلی معروف است به عواملی چون فرایندهای رشد غیر تعادلی بستگی دارد و موجب تشکیل ساختارهای غیر تعادلی می‌شود. از دیگر خواص مکانیکی لایه‌های نازک، استقامت



کششی لایه‌های نازک می‌باشد. تنش کششی لازم برای اینکه لایه‌ای ترک بردارد کمیت مهمی است که هر چه میزان آن بزرگتر باشد، لایه سخت‌تر کشیده می‌شود. به طور کلی استقامت کششی لایه، تابع ضخامت لایه است. همچنین تشکیل لایه اکسیدی بر روی لایه می‌تواند باعث افزایش استقامت کششی لایه گردد [۷].

## ۱-۲- خواص الکتریکی

بررسی خواص الکتریکی مواد عمدتاً براساس نظریه نواری صورت می‌گیرد که در آن ترازهای انرژی الکترونی و چگالی حلت‌ها، فلز یا نیمه‌رسلنا ویا عایق بودن ماده را تعیین می‌کنند. این ترازهای انرژی در توده مواد و در سطح مربوط به لایه‌های نازک با یکدیگر متفاوتند. به این ترتیب که برخی ترازهای انرژی ممنوعه در حالت توده مواد تبدیل به ترازهای گسسته مجاز می‌شوند. همچنین در فصل مشترکی که دو سطح با یکدیگر برهمکنش دارند، ترازهای انرژی دیگری را تحت تاثیر قرار می‌دهند. کاربرد این مباحث در اتصالات بین قسمت‌های مختلف مدارهای مجتمع، وسایل میکروالکترونیک، الکترونیک و... با استفاده از لایه‌های نازک می‌باشد [۷].

در مواد رسانا صرفنظر از اینکه یک ماده بالک یا لایه نازک باشد، تعدادی حامل بار الکتریکی (n) با بار (q) داریم که با سرعت مشخص (V) در میدان الکتریکی (e) حرکت می‌کند که سبب عبور جریان با چگالی (j) در ماده می‌شود.

$$j = nqV$$

در جاییکه  $\mu$  موبیلیته الکترون‌هاست؛

$$V = \mu e$$

$$j = \sigma e$$

بنابراین رسانایی مواد ( $\sigma$ ) برابر می‌شود با:

$$\sigma = nq\mu$$

در مورد لایه نازک علاوه بر اینکه تعداد حامل‌های بار کاهش می‌یابد، به علت کاهش ضخامت لایه، حرکت الکترون‌ها نیز محدود می‌شود. به همین علت الکترون‌ها با اندک انحراف از مسیر حرکتشان (Surface Scattering)، باعث کاهش رسانایی می‌شوند. فاصله یک انحراف از مسیر حرکت تا انحراف دیگر را طول پویش آزاد میانگین (Mean Free Path) می‌نامند که رسانایی ماده تابع این پارامتر می‌باشد. ضخامت لایه نازک می‌تواند کمتر از طول پویش آزاد آن گردد، در این حالت، الکترون‌ها دائماً با دیواره لایه نازک برخورد می‌کند و رسانایی ماده بسیار کاهش می‌یابد و این به معنی افزایش شدید مقاومت الکتریکی لایه نازک خواهد بود. در لایه‌های



نازک فلزی، مقاومت الکتریکی بیشتر از بالک ماده است که این میزان با افزایش ضخامت لایه نازک، کاهش پیدا می‌کند.

در ساخت لایه‌های نازک، سه نوع مورفولوژی می‌تواند ایجاد شود:

۱- لایه، ساختار کاملاً منسجم داشته باشد.

۲- لایه دارای تخلخل باشد.

۳- لایه بصورت ذرات جدا از هم تشکیل شود.

خواص الکتریکی لایه‌های نازک شدیداً به مورفولوژی آن بستگی دارد. در این میان، بهترین رسانایی مربوط به لایه‌های نازک منسجم و کمترین میزان رسانایی در لایه‌های با ذرات جدا از هم می‌باشد. در لایه‌های فلزی منسجم نیز، رسانایی بسیار بیشتر از لایه‌های فلزی غیر منسجم می‌باشد. اما برخلاف لایه‌های فلزی منسجم، با افزایش دما رسانایی لایه‌های فلزی غیر منسجم افزایش می‌یابد.

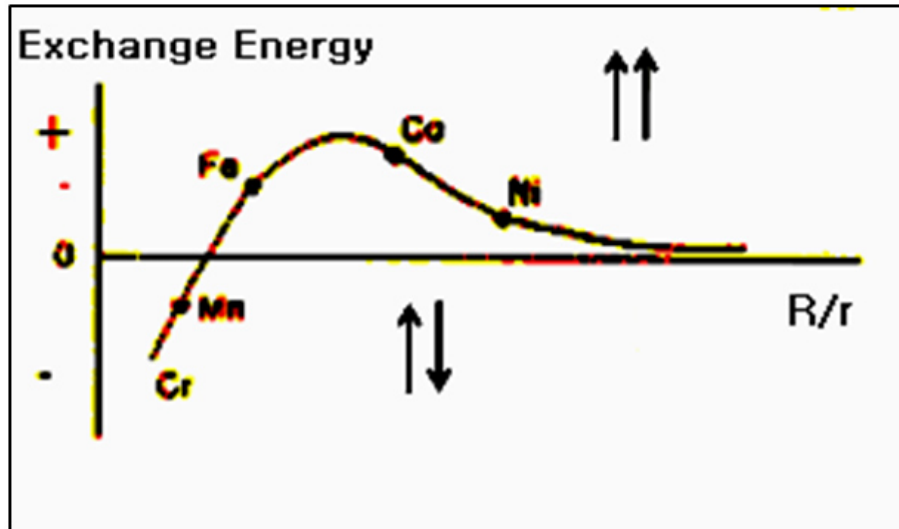
رسانایی لایه نازک منسجم ( $\sigma$ ) از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\sigma = ne^2 l / mV$$

در جایگاه  $l$  طول پویس آزاد الکترون،  $n$  تعداد حامل‌های بار،  $e$  بار الکترون،  $m$  جرم الکترون و  $V$  سرعت میانگین الکترون‌ها در ناحیه فرمی است [۶-۲].

### ۱-۳- خواص مغناطیسی

اساس خاصیت مغناطیسی مواد به چرخش الکترون به دور خود یا اسپین الکترون (Spin) مربوط است. مطابق شکل ۱، اگر نسبت  $R/r$  (شعاع اتم به شعاع اوربیتال تک الکترونی) به گونه‌ای باشد که میزان انرژی تبادل (Exchange Energy) در ناحیه مثبت قرار گیرد، ماده می‌تواند خاصیت مغناطیسی از خود نشان بدهد [۸].



شکل ۱- نمودار تعیین فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیسی مواد [۸]

انرژی تبدیلی در واقع انرژی است که موجب موازی شدن اسپین الکترون‌ها می‌شود. فلزات واسطه نظیر Fe و Co و Ni و Gd جز مواد مغناطیسی طبیعی هستند. به منطقه‌ای که در آن اسپین الکترون‌ها موازی و هم‌جهت است، ناحیه مغناطیسی (Magnetic Domain) گفته می‌شود. اندازه این دومین‌ها در حدود ۵۰ میکرومتر می‌باشد. با کاهش ضخامت لایه نازک خاصیت مغناطیسی نیز کاهش می‌یابد. زیرا در این حالت به علت افزایش تعداد الکترون‌های سطحی و آزادی بیشتر این الکترون‌ها، به سختی می‌توان همه الکترون‌ها را هم‌جهت و موازی نمود. کاهش بیشتر ضخامت لایه‌های نازک به کمتر از اندازه دومین مغناطیسی می‌تواند آنها را به لایه‌های پارامغناطیس تبدیل کند. اما در لایه‌های نازک، آثار پارامغناطیس و دیامغناطیس به قدری ضعیف است که به سختی آشکار می‌شود. خواص فرومغناطیس به دمای زیرلایه، آهنگ لایه‌نشانی و اجزای سازنده بستگی دارد. با استفاده از فلزات مغناطیسی (Fe) و Co و Ni می‌توان لایه‌های نازک فرومغناطیس تولید نمود که کاربرد وسیعی در ابزار حافظه کامپیوتر دارند زیرا در لایه‌های نازک به علت کاهش تعداد دومین‌ها، زمان مغناطیس شدن و مغناطیس معکوس، کاهش می‌یابد. خاصیت مغناطیسی لایه‌های نازک به شدت به مورفولوژی و میکروساختار و تاحدودی به شکل هندسی لایه بستگی دارد [۷-۲].

#### ۴-۱- خواص نوری

پدیده‌های مختلف نوری در مواد شامل بازتاب (Reflection)، جذب (Absorption)، عبور (Transmission) و پراکندگی (Scattering) نور می‌باشد:



$$R_{\lambda} + A_{\lambda} + T_{\lambda} + S_{\lambda} = 1$$

به طوری که  $R_{\lambda}$  درصد بازتاب،  $A_{\lambda}$  درصد جذب،  $T_{\lambda}$  درصد عبور و  $S_{\lambda}$  درصد پراکندگی نور می‌باشد. پارامترهای اصلی واکنش نور با لایه‌های نازک شامل ضریب شکست ( $n$ : Refraction Index) و ثابت جذب ( $k$ : Index of Absorption) می‌باشد. به طور کلی هیچ ماده‌ای وجود ندارد که نور را کاملاً جذب کند یا آن را به طور کامل بازتاب کند. تمام جامدات قسمتی از نور را جذب و قسمتی از آن را بازتاب می‌کنند. چنانچه در ماده‌ای،  $k \gg n$  باشد یعنی در آن ماده جذب بالا اتفاق می‌افتد مانند مواد عایق و دی‌الکتریک‌ها و اگر  $k < n$  در لایه‌های نازک در محدوده نانومتری با ضخامت بالاتر از ۱۰ نانومتر، ضریب شکست ( $n$ ) لایه از ضریب شکست همان ماده در حالت بالک کوچکتر است و در مقابل، ضریب جذب آن ( $k$ ) بالاتر از بالک ماده است. بنابراین در لایه‌های نازک جذب نور بالاتری دارند.

درجه افزایش  $k$  و کاهش  $n$  تابع پارامترهای لایه‌نشانی نظیر نحوه لایه‌نشانی، تخلخل لایه و ضخامت آن می‌باشد. معمولاً برای لایه‌نشانی با اهداف نوری، از روش‌های فیزیکی استفاده می‌شود. از تغییراتی که در ثابت‌های جذب و بازتاب لایه نازک ایجاد می‌شود، می‌توان در کاربردهای وسیعی نظیر آینه‌ها و لایه‌های ضدانعکاس (Antireflection) استفاده نمود. در مباحث خواص نوری در لایه‌های نازک، بیشترین کاربرد مربوط به سیستم‌های چندلایه است که با ترکیب چند لایه با ضخامت‌ها و ضریب شکست‌های متفاوت می‌توان کاربردهای متفاوتی را ایجاد نمود [۶-۲].

### ۱-۵- خواص شیمیایی

در لایه‌های نازک به علت سطح تماس زیاد لایه با محیط، واکنش‌پذیری لایه نسبت به ماده بالک افزایش می‌یابد، لذا از این خاصیت لایه‌های نازک می‌توان به عنوان سنسور شناسایی مواد شیمیایی استفاده نمود.

### ۱-۶- خواص حرارتی

لایه‌های نازک از آنجا که نسبت سطح به حجم بالایی دارند لذا تعداد اتم‌های سطحی آنها بیشتری دارند و چون اتم‌های سطحی ماده آزادی عمل بیشتری نسبت به اتم‌های درون شبکه دارند، به همین دلیل دمای ذوب لایه نازک کمتر از دمای ذوب همان ماده در حالت بالک ماده می‌باشد [۴-۲].

## ۲- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری





در بررسی خواص لایه‌های نازک مشخص است که خواص لایه نسبت به توده ماده رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهد. خواص الکتریکی وابسته به نوع عیوب ایجاد شده خواهد بود. در بحث خواص الکتریکی لایه‌های نازک گفته شد که رسانایی الکتریکی لایه با کاهش ضخامت آن، کاهش می‌یابد و در مقابل میزان مقاومت الکتریکی در لایه‌های نازکتر، مقادیر بزرگتری خواهد داشت. با کاهش ضخامت لایه‌های نازک، میزان مغناطیس شدن آنها نیز کم می‌شود و در مورد خواص نوری، با کاهش ضخامت لایه، جذب نور در آن افزایش خواهد داشت. همچنین به علت افزایش میزان سطح به حجم در لایه‌های نازک، تغییر دما و واکنش شیمیایی نسبت به توده ماده با سرعت بیشتری انجام خواهد گرفت.

### ۳- منابع

- [۱] K. N. Chopra & A. K. Maini, "Thin Film and Their Applications in Military and Civil Sectors" Defence Research and Development Organisation, ۲۰۱۰.
- [۲] M. Ohring, "The Materials Science of thin Films", Academic press. ۱۹۹۲.
- [۳] K. N. Chopra & I. Kuar, "Thin Film Device Applications", Technology and Engineering, ۱۹۸۳.
- [۴] R. W. Berry, P. M. Hall & M.T. Harris "Thin film Technology", Van Nostrand Company, ۱۹۶۸.
- [۵] S.M. Sze "Semiconductor Devices-Physics and technology", John Wiley, ۱۹۸۵
- [۶] A. Wagendristel & Y. Wang, "An Introduction of Physics and Technology of Thin Films", ۱۹۹۴.

[۷] ع. رازقی زاده، "فیزیک لایه‌های نازک"، دانشگاه پیام نور: تهران، ۱۳۸۸.

[۸] <http://www.nitt.edu/home/academics/departments/physics/faculty/lecturers/justin/students/magnetic/exchange/>



## نانوذرات فلزی و خواص آن‌ها

### چکیده

نانوذرات فلزی همچون طلا و نقره دارای خواص ویژه نوری، الکتریکی و مغناطیسی هستند که باعث کاربردهای گسترده آنها در فعالیتهای تحقیقاتی و صنعتی شده است. از بین خواص مختلف نانوذرات فلزی، خاصیت نوری آن بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. خواص نوری نانوذرات فلزی به علت پدیده‌ای به نام تشدید پلاسمونیک سطحی است. با استفاده از این پدیده می‌توان رنگ دیده شده از نانوذرات فلزی را با توجه به اندازه آنها تعیین نمود. البته رنگ دیده شده از نانوذرات فلزی علاوه بر اندازه به شکل و همینطور گروه‌های سطحی موجود بر روی نانوذرات فلزی نیز بستگی دارد. از جمله کاربردهای نانوذرات فلزی می‌توان به کاربرد آنها در حوزه رساناهای الکتریکی و حرارتی، سنسورها و آشکارسازهای نوری و الکتروشیمیایی، مواد آنتی‌باکتریال، مواد سوپرپارامغناطیس، افزودنی رنگی به شیشه‌ها و نانوکاتالیزورها اشاره نمود. در این مقاله به خواص ویژه نانوذرات فلزی، دلیل بروز این خواص و کاربردهای این نانوذرات پرداخته می‌شود.

**کلیدواژه‌ها:** نانوذرات فلزی، پلاسمون سطحی، تشدید پلاسمون سطحی، خواص نوری، نانوذرات طلا

### ۱- مقدمه

نانوذرات فلزی امروزه در کاربردهای مختلفی مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانوذراتی همچون طلا، نقره، مس و آلومینیوم با دارا بودن خواص ویژه، در زمینه‌های متفاوتی توانسته‌اند بهبود قابل توجهی ایجاد کنند. از مهم‌ترین ویژگی‌های نانوذرات فلزی خواص نوری آنهاست که طبق پدیده‌ای به نام تشدید پلاسمونیک سطحی<sup>۲</sup> حاصل می‌شود. این تشدید پلاسمونیک سطحی به‌ویژه برای فلزات نجیبی همچون طلا و نقره که فرکانس تشدید آنها در

<sup>۲</sup> Resonance surface plasmon



فرکانس نور مرئی است اهمیت می‌یابد. در ادامه بیشتر راجع به این پدیده صحبت می‌شود و کاربردهای مختلف نانوذرات فلزی بیان می‌شوند.

## ۲- تشدید پلاسمونیک سطحی

همانطور که می‌دانید الکترون‌های آزاد در سطح فلزات می‌توانند به صورت آزادانه حرکت کنند و علت بسیاری از خواص ویژه آنها همچون رسانایی الکتریکی و حرارتی بالا همین الکترون‌ها هستند.

پلاسمون به نوسان جمعی الکترون‌های رسانش فلزات در اثر پدیده‌های مختلف همچون عبور جریان الکتریکی گفته می‌شود. حال اگر این پلاسمون در سطح ذرات یا سطح فصل مشترک اتفاق بیفتد به آن پلاسمونیک سطحی گفته می‌شود.

اما در نانوذرات فلزی به علت نسبت سطح به حجم بسیار بالا (مخصوصاً در ابعادی مثل زیر ۲۰ نانومتر) نوسان جمعی الکترون‌ها بیشتر خودنمایی می‌کند و در فرکانس‌های خاصی پدیده‌ای به نام تشدید (رزونانس) پلاسمونیک سطحی مشاهده می‌شود. این فرکانس‌ها برای نانوذرات فلزی نجیبی همچون طلا و نقره در محدوده فرکانس نور مرئی است و همین امر باعث جذابیت مضاعف این پدیده می‌شود.

در این نانوذرات فلزی، الکترون‌ها به صورت دسته‌جمعی در سطح در حال نوسان هستند. در هنگام برخورد نور (پرتو الکترومغناطیسی) با فرکانسی مشابه با فرکانس نوسان این الکترون‌ها، حرکت همدوسی<sup>۳</sup> در اثر برهمکنش با آن نور شکل می‌گیرد و تشدید (رزونانسی) در نوسانشان رخ می‌دهد. در این هنگام گفته می‌شود که تشدید پلاسمونیک سطحی رخ داده است.

اما تشدید پلاسمونیک سطحی چه ارتباطی با خواص نوری فلزاتی همچون طلا و نقره دارد؟

رنگ حاصل از نانو ذرات فلزی همچون بسیاری از مواد دیگر، بر اساس برهمکنش نور با آنها (عبور، جذب و بازتاب) تعیین می‌شود. برای مثال در صورتیکه به این نانوذرات نور سفید که مجموعه‌ای از تمام طول‌موج‌هاست بتابد و نور قرمز و نارنجی جذب شود، این نانوذرات به رنگی متمایل به آبی دیده می‌شوند. دلیل این امر عدم وجود طول‌موج‌های مربوط به نارنجی و قرمز در نور بازتاب شده می‌باشد.

در جدول ۱ نمایش داده شده است که در صورت جذب هر طول‌موج، جسم به چه رنگی دیده می‌شود [۱، ۲].

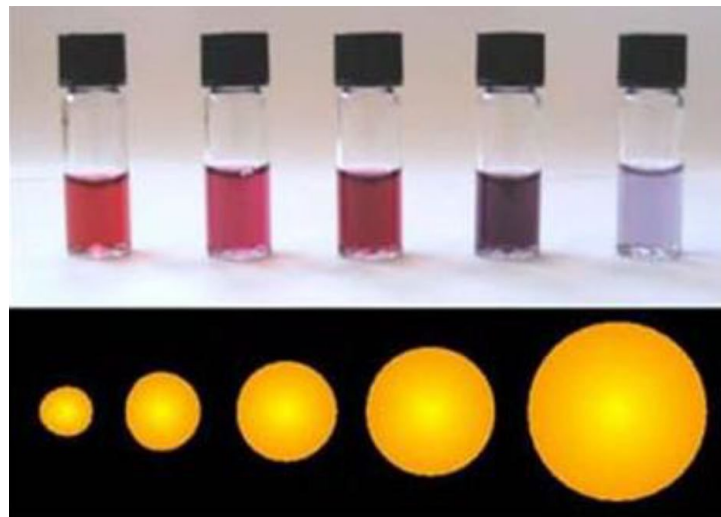
<sup>۳</sup> Coherent



جدول ۱: رنگ دیده شده از اجسام در اثر بازتاب بعد از جذب طول موج‌های خاص توسط آن جسم

رنگ مشاهده شده	طول موج جذب شده
مشاهده رنگ سبز - زرد، طول موج ۵۶۰ نانومتر	جذب در ۴۰۰ نانومتر، جذب بنفش
مشاهده رنگ زرد، طول موج ۶۰۰ نانومتر	جذب در ۴۵۰ نانومتر، جذب آبی
مشاهده رنگ قرمز، طول موج ۶۲۰ نانومتر	جذب در ۴۹۰ نانومتر، جذب آبی-سبز
مشاهده رنگ بنفش، طول موج ۴۱۰ نانومتر	جذب در ۵۷۰ نانومتر، جذب زرد - سبز
مشاهده رنگ آبی تیره، طول موج ۴۳۰ نانومتر	جذب در ۵۸۰ نانومتر، جذب زرد
مشاهده رنگ آبی، طول موج ۴۵۰ نانومتر	جذب در ۶۰۰ نانومتر، جذب نارنجی
مشاهده رنگ سبز، طول موج ۵۲۰ نانومتر	جذب در ۶۵۰ نانومتر، جذب قرمز

در شکل ۱ رنگ کلویید نانوذرات طلا در اثر افزایش اندازه آنها نمایش داده شده است.



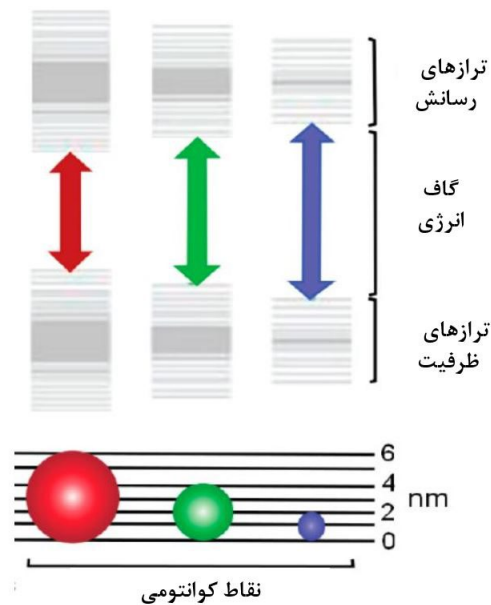
شکل ۱: تغییر رنگ کلویید نانوذرات طلا در اثر افزایش اندازه نانوذرات طلا

مطابق شکل ۱ مشاهده می‌شود که با افزایش اندازه نانوذرات طلا، رنگ نانوکلوئید طلا از قرمز به سمت آبی میل می‌کند (سایز همه این نانوذرات در محدوده زیر ۵۰ نانومتر است). دلیل این امر جذب و بازتاب نورهای مرئی است که هرچه اندازه نانوذرات طلا افزایش یابد، فرکانس نور جذب شده توسط آنها کاهش می‌یابد (فرکانس رابطه عکس با طول موج دارد)، در نتیجه این امر فرکانس نورهای بازتاب شده توسط آن دارای امواجی با فرکانس‌های بیشتر خواهند بود و رنگ دیده شده از فرکانس‌های کمتر (قرمز) به فرکانس‌های بیشتر (آبی) حرکت خواهد کرد.



نور جذب شده در این نانوذرات مربوط به پرتو الکترومغناطیسی با فرکانس مشخص است که باعث ایجاد پدیده تشدید پلاسمونیک سطحی می‌شود. در واقع در این نانوذرات فلزی با افزایش اندازه، فرکانس تشدید پلاسمونیک سطحی کاهش می‌یابد و در نتیجه امواجی با فرکانس کمتر جذب می‌شود. در اثر جذب امواج با فرکانس کمتر نیز رنگ دیده شده دارای امواجی با فرکانس بیشتر خواهد بود. این امر، تغییر رنگ این نانوذرات از قرمز به آبی با بزرگتر شدن آنها را توضیح می‌دهد.

قابل ذکر است که سازوکار مشاهده رنگ در این نانوذرات فلزی کاملاً متفاوت با نقاط کوانتومی نیمه‌هادی است و باید به این اختلاف توجه نمود. همانطور که در شکل ۲ نمایش داده شده است، رنگ دیده شده از نقاط کوانتومی بر اساس نشر نور توسط آنها با توجه به گاف انرژی آنها است نه بر اساس بازتاب نور.



شکل ۲: رنگ دیده شده از نقاط کوانتومی نیمه‌هادی بر اساس گاف انرژی آنها [۱]

بنابراین برخلاف نانوذرات فلزی که با کوچکتر شدن رنگشان از آبی به سمت قرمز تغییر می‌کند، نقاط کوانتومی نیمه‌هادی رنگشان از قرمز به سمت آبی تغییر می‌کند. دلیل این امر افزایش گاف انرژی در اثر کوچکتر شدن آنهاست.

دلیل این سازوکار متفاوت در مشاهده رنگ از نانوذرات فلزی و نقاط کوانتومی نیمه‌هادی پیوسته بودن نوار انرژی در نانوذرات فلزی و گسسته بودن ترازهای انرژی در نقاط کوانتومی نیمه‌هادی است (این امر در مقاله مربوط به نقاط کوانتومی توضیح داده شده است).



اما اگر همین نانوذرات فلزی ابعادشان همچنان کاهش یابد (با رسیدن به ابعاد تقریبی ۱ نانومتری) گسستگی ترازهای انرژی در آنها دیده می‌شود و با دارا شدن گاف انرژی به یک نیمه‌هادی تبدیل می‌شوند. در این حالت رنگ دیده شده از آنها مشابه توضیحات مربوط به نقاط کوانتومی خواهد شد [۱].

### ۳- کاربردهای نانوذرات فلزی

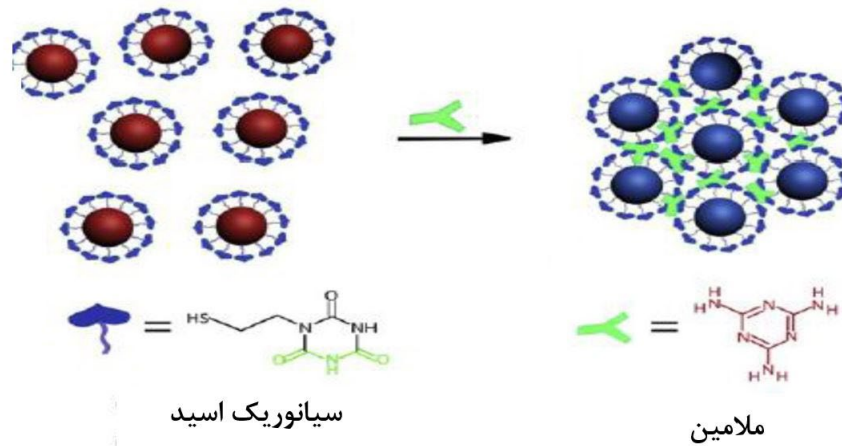
نانوذرات فلزی با توجه به خواص نوری، الکتریکی و مغناطیسی ویژه‌ای که دارند کاربردهای بسیار زیادی را در کارهای تحقیقاتی و حتی صنعتی یافته‌اند که در ادامه به بعضی از آنها اشاره می‌شود.

#### ۳-۱- کاربردهایی بر اساس خواص نوری آنها

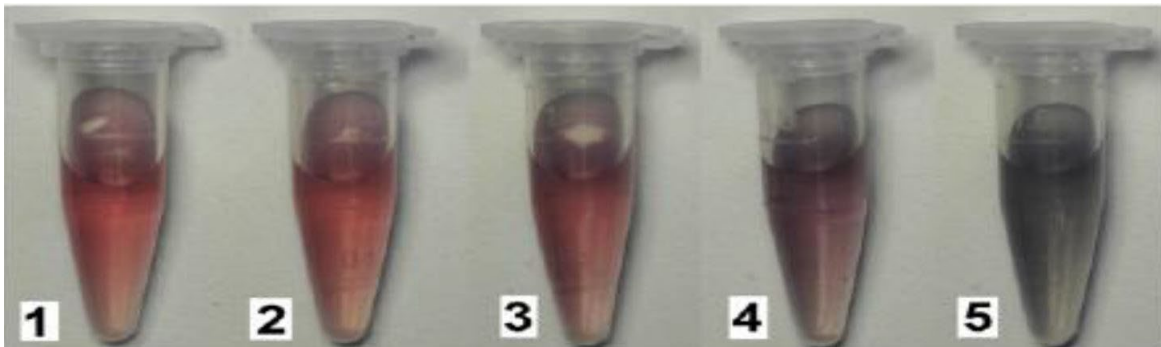
بسیاری از کاربردهای نانوذرات فلزی به علت خواص نوری آنهاست. در این بین بیشتر از نانوذرات فلزی نجیب طلا و نقره استفاده شده است چرا که محدوده تشدید پلاسمون سطحی آنها در محدوده نور مرئی است.

##### ۳-۱-۱- آشکارسازها و سنسورها

با استفاده از قابلیت تغییر رنگ نانوذرات فلزی در اثر تغییر اندازه، آشکارسازهایی توسعه داده شده‌اند. به طور مثال اثبات وجود ملامین در شیر فرآیندی زمان‌بر و هزینه‌بر است. با استفاده از نانوذرات کلویید طلا می‌توان حضور ملامین را در زمان کوتاه و بدون نیاز به تجهیزات خاصی مشخص کرد. برای این امر مطابق شکل ۳ نانوذرات طلا با سیانوریک اسید عاملدار می‌شوند، در ادامه نانوذرات کلویید طلای عاملدار شده با سیانوریک اسید که به رنگ قرمز است وارد شیر می‌شود. اگر ملامین در شیر وجود نداشته باشد، رنگ نانوکلوئید قرمز باقی می‌ماند ولی اگر ملامینی در شیر وجود داشته باشد، در اثر پیوند هیدروژنی با سیانوریک اسید باعث به هم پیوستن نانوذرات طلا به یکدیگر می‌شوند. در اثر این به هم چسبیدن اندازه نانوذرات طلا افزایش می‌یابد و تغییر رنگ می‌دهند. در نتیجه در اثر تغییر رنگ نانوذرات طلا در شیر می‌توان به وجود یا عدم وجود ملامین پی برد. تغییر رنگ از قرمز به مشکی در حضور ملامین در شکل ۴ نمایش داده شده است [۳].



شکل ۳: عامل دارسازی نانوذرات طلا با سیانوریک اسید و سپس به هم چسبیدن آنها به علت برهمکنش بین سیانوریک اسید و ملامین [۳]



شکل ۴: تغییر رنگ نانوکلوئید طلا از قرمز به رنگ‌های تیره در حضور ملامین در شیر [۳]

۲-۱-۳- تغییر رنگ شیشه‌های بناهای مختلف

با مطالعه ترکیبات شیشه‌های قدیمی در کلیساها، مساجد، سایر ابنیای تاریخی و جام‌های شیشه‌ای مشاهده شده است که رنگ‌های مختلف در اکثر آنها در اثر افزودن نانوذرات فلزی همچون طلا و نقره بوده است.



شکل ۵: رنگ‌های مختلف در بسیاری از شیشه‌های قدیمی به دلیل افزودن نانوذرات فلزی همچون طلا و نقره بوده است.

### ۲-۳- کاربردهای الکتریکی نانوذرات فلزی

همانطور که می‌دانید فلزات رسانایی الکتریکی و حرارتی بسیار بالایی دارند. در ابعاد نانو نیز در اشکال خاصی همچون نانومواد یک‌بعدی با قطرهای خاصی رسانایی الکتریکی و حرارتی بسیار بالایی نسبت به حالت بالک آنها گزارش شده است. (البته لزوماً همیشه به این صورت نیست و گاهی اوقات رسانایی نیز کاهش می‌یابد). از جمله این مواد می‌توان به نانوسیم‌های نقره اشاره نمود [۴].

### ۳-۳- خواص آنتی‌باکتریالی

برای نانوذرات فلزی همچون نقره قدرت آنتی‌باکتریالی بسیار قوی مشاهده شده است. نانوذرات نقره به وسیله دو مکانیزم مختلف باعث از بین رفتن باکتری‌ها می‌شوند (و البته سایر میکروارگانیسم‌ها). توضیحات بیشتر در این باره در بخش کاربردها داده شده است. نکته‌ای که در این زمینه باید رعایت شود، بحث ایمنی این نانوذرات است. چراکه این نانوذرات برای بدن انسان و سایر موجودات زنده مضر هستند و می‌توانند باعث آسیب به سلول‌ها شوند و نیاز است تا با توجه به کاربرد، تدابیر لازم در استفاده از آنها اندیشیده شود. همین امر استفاده از آنها را در بسیاری از کاربردها محدود ساخته است.





### ۳-۴- کاربردهای مغناطیسی نانوذرات فلزی

در نانوذرات فلزی مشاهده شده است که به دلیل نسبت سطح به حجم بالا در آنها و وجود پیوندهای شکسته شده فراوان در سطح خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. این در حالی است که بسیاری از این نانوذرات فلزی در حالت بالک از خود خاصیت مغناطیسی نشان نمی‌دهند. دلیل این امر عدم جفت‌شدگی اسپین‌های الکترونی در حالت نانو به دلیل وجود پیوندهای شکسته شده فراوان است. علاوه بر این امر در نانوذرات فلزی در صورت رسیدن به اندازه‌های بحرانی (تک‌حوزه شدن و سپس سوپرپارامغناطیس شدن)، می‌توان به یک سوپرپارامغناطیس رسید. توضیحات مربوط به سوپرپارامغناطیس‌ها در بخش خواص مغناطیسی داده شده است [۵].

### ۳-۵- نانوکاتالیزورها

نانوذرات فلزی کاتالیزورهای بسیار مناسبی برای بسیاری از صنایع هستند. برای مثال می‌توان به نانوذرات پلاتین در پیل‌های سوختی اشاره کرد که باعث افزایش کارایی قابل توجهی می‌شوند. این نانوذرات فلزی با دارا بودن سطح به حجم بسیار بالا، باعث تسریع قابل توجهی در واکنش‌ها می‌شوند [۶].

### ۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

همانطور که بیان شد نانوذرات فلزی با توجه به نسبت سطح به حجم بسیار بالا و خواص ذاتی که دارند از خود ویژگی‌های منحصر به فرد نوری، الکتریکی و مغناطیسی نشان می‌دهند. خواص نوری این نانوذرات به دلیل پدیده پلاسمونیک سطحی است که تعیین‌کننده رنگ نانوذرات می‌باشد. با استفاده از ارتباط رنگ نانوذرات فلزی و اندازه‌شان می‌توان از خواص سنسوری آنها در موارد مختلفی استفاده نمود. هم‌چنین از این نانوذرات فلزی مثل نانوپلاتین به عنوان یک نانوکاتالیست بسیار قوی یاد می‌شود. هم‌چنین از دیگر کاربردهای نانوذرات فلزی می‌توان به خواص سوپرپارامغناطیس، افزودنی رنگی به شیشه، آنتی باکتریال و رسانای الکتریکی و حرارتی بسیار قوی یاد کرد.

### ۵- مراجع

- [۱]. Guozhong, Cao. *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*. World scientific, ۲۰۰۴.  
 [۲]. Sun, Jie, et al. "Large-scale nanophotonic phased array." *Nature* ۴۹۳, ۷۴۳۱ (۲۰۱۳): ۱۹۵.



- [۳]. Ai, Kelong, Yanlan Liu, and Lehui Lu. "Hydrogen-bonding recognition-induced color change of gold nanoparticles for visual detection of melamine in raw milk and infant formula." *Journal of the American Chemical Society* ۱۳۱, ۲۷ (۲۰۰۹): ۹۴۹۶-۹۴۹۷.
- [۴]. Lee, Jinhwan, et al. "Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel." *Nanoscale* ۴, ۲۰ (۲۰۱۲): ۶۴۰۸-۶۴۱۴.
- [۵]. Chen, Hao Ming, and Ru-Shi Liu. "Architecture of metallic nanostructures: synthesis strategy and specific applications." *The Journal of Physical Chemistry C* ۱۱۵, ۹ (۲۰۱۱): ۳۵۱۳-۳۵۲۷.
- [۶]. Shao-Horn, Y., et al. "Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells." *Topics in catalysis* ۴۶, ۳-۴ (۲۰۰۷): ۲۸۵-۳۰۵.



## روش‌های ساخت و تولید نانومواد

رسوب‌دهی لایه اتمی: روشی برای سنتز فیلم‌های نازک با ضخامت یکنواخت

لایه‌نشانی به روش کندوپاش یونی (اسپاترینگ)

لیتوگرافی: سنتز نانوادوات مورد استفاده در صنایع الکترونیک

روش انفجار الکتریکی سیم: اصول، مبانی و کاربردها



## رسوب‌دهی لایه اتمی: روشی برای سنتز فیلم‌های نازک با ضخامت یکنواخت

### چکیده

روش رسوب‌دهی لایه اتمی، فرآیندی برای سنتز فیلم‌های (لایه‌های) نازک با ضخامت یکنواخت است. این روش توانایی سنتز فیلم‌هایی در مقیاس اتمی را دارد. روش رسوب‌دهی لایه اتمی را می‌توان نوع خاصی از فرآیندهای رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار در نظر گرفت، چراکه اساس آن مبتنی بر انجام یک سری از واکنش‌های متوالی و خود محدودکننده است. مزایای متنوع این روش مانند توانایی تنظیم ترکیب شیمیایی، ضخامت یکنواخت فیلم با همدیسی عالی، امکان اجرای فرآیند در دمای پایین و قابلیت نظارت آنی و درجا روی روش باعث شده تا این روش در طیف وسیعی از کاربردها مانند سلول‌های خورشیدی، ادوات الکترونیکی و غیره مورد استفاده قرار گیرد. در این مقاله، به طور اجمالی به معرفی فرآیند رسوب‌دهی لایه اتمی پرداخته می‌شود و اصول و مبانی روش مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. مکانیزم‌های سنتز لایه‌های نازک مختلف با رسوب‌دهی لایه اتمی و نیز، مزایا، معایب و کاربردهای این روش به طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

### کلمات کلیدی

رسوب‌دهی لایه اتمی، سنتز، فیلم نازک، سلول‌های خورشیدی، ادوات الکترونیکی.

### ۱- مقدمه

روش رسوب‌دهی لایه اتمی<sup>۴</sup>، روشی برای ترسیب فیلم‌های نازک با ضخامت یکنواخت و همدیس<sup>۵</sup> است که در آن سطح زیرلایه به طور متناوب در معرض بخارات واکنش‌دهنده‌های شیمیایی قرار می‌گیرد. پوشاندن همدیس یک سطح زمانی رخ می‌دهد که یک فیلم با ضخامت یکنواخت به طور دقیق از هندسه زیرلایه تبعیت کند. پوشش‌های همدیس این امکان را فراهم می‌کنند تا خواص سطح به طور مستقل قابل تغییر و بهینه‌سازی باشند، به طوری که این خواص هیچ

<sup>۴</sup> Atomic Layer Deposition (ALD)

<sup>۵</sup> Conformal



وابستگی به جنس و شکل زیرلایه نداشته باشند. به چنین پوششی، پوشش یا لایه اپیتکسی یا هم‌بافته<sup>۶</sup> گفته می‌شود. این روش امکان سنتز فیلم‌های نازک با ترکیب شیمیایی مختلف را فراهم می‌کند. توانایی روش رسوب‌دهی لایه اتمی در سنتز فیلم‌های نازک با همدیسی بسیار بالا، کنترل ضخامت در حد آنگستروم و تغییر ترکیب شیمیایی فیلم‌ها، ناشی از واکنش‌های خود محدودکننده<sup>۷</sup> و متوالی در این فرآیند است.

روش رسوب‌دهی لایه اتمی برای اولین بار در دهه ۱۹۷۰ میلادی معرفی شد. اولین کاربرد این روش، نمایشگرهای الکترونورتاب<sup>۸</sup> بود که در سال ۱۹۸۳ گزارش شد. از اواسط دهه ۱۹۹۰ میلادی، همزمان با رشد روزافزون تقاضا برای پردازشگرهای نیمه‌رسانا، انقلابی در استفاده از روش رسوب‌دهی لایه اتمی به دلیل توانایی آن در سنتز فیلم‌های بدون تخلخل، در ادوات نیمه‌رسانا پدید آمد. امروزه روش رسوب‌دهی لایه اتمی به دلیل داشتن خواص بی‌نظیر در صنایع مختلف مانند هد ضبط مغناطیسی، اپتیک، پوشش‌های محافظ و سیستم‌های میکروالکتروشمیایی مورد استفاده قرار گرفته و به رقیبی جدی برای روش‌های رسوب‌دهی فیزیکی و شیمیایی از فاز بخار تبدیل شده است. شکل ۱ تصویری از دستگاه رسوب‌دهی لایه اتمی برای سنتز فیلم‌های نازک را نشان می‌دهد.



شکل ۱- تصویری از دستگاه رسوب‌دهی لایه اتمی برای سنتز فیلم‌های نازک.

## ۲- مبانی رسوب‌دهی لایه اتمی

در فرآیند رسوب‌دهی لایه اتمی، ابتدا سطح زیرلایه با واکنش شیمیایی فعال می‌شود. سپس مولکول‌های پیش‌ماده وارد محفظه رسوب‌دهی شده و با گونه‌های موجود روی سطح فعال‌شده واکنش می‌دهند تا پیوند شیمیایی بین پیش‌ماده‌ها و زیرلایه ایجاد شود. از آنجایی که مولکول‌های پیش‌ماده با یک‌دیگر واکنش نمی‌دهند، امکان ترسیب

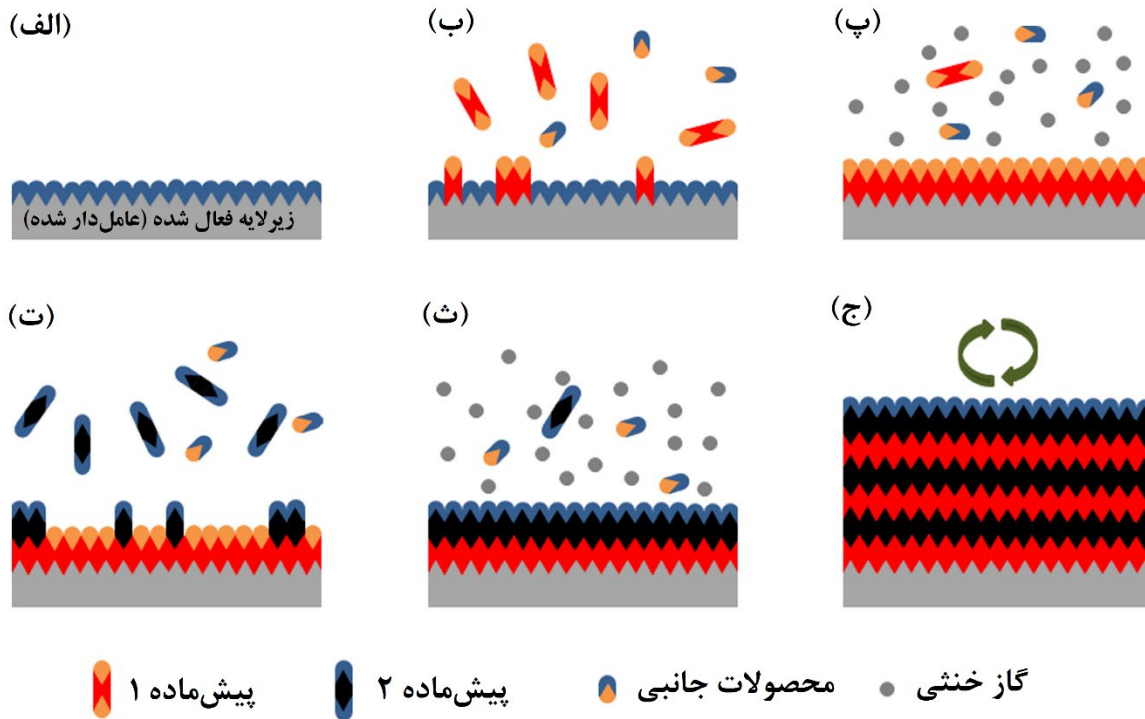
<sup>۶</sup> Epitaxial layer

<sup>۷</sup> Self-limiting reactions

<sup>۸</sup> Electroluminescent displays



بیش از یک لایه مولکولی روی زیرلایه در این مرحله وجود ندارد. در مرحله بعد، سطح تک لایه رسوب داده شده روی زیرلایه، با انجام واکنش شیمیایی فعال شده و مولکول‌های پیش ماده وارد محفظه می‌شوند. در این مرحله، امکان استفاده از پیش ماده‌های با ترکیب شیمیایی متفاوت از لایه نخست وجود دارد. با تکرار این مراحل می‌توان لایه‌های اتمی و یا مولکولی با ترکیب شیمیایی متفاوت یا یکسان را در هر مرحله سنتز کرد. شمایی از روش رسوب‌دهی لایه اتمی در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- شمایی از روش رسوب‌دهی لایه اتمی: (الف) استفاده از زیرلایه (عامل دار کردن سطح زیرلایه اختیاری بوده و بستگی به شرایط سنتز دارد)، (ب) واکنش پیش ماده ۱ با زیرلایه، (پ) خروج پیش ماده اضافی و محصولات جانبی واکنش با دمش گاز خنثی (ت) واکنش پیش ماده ۲ با سطح فیلم حاصل از پیش ماده ۱ و زیرلایه، (ث) خروج پیش ماده اضافی و محصولات جانبی واکنش با دمش گاز خنثی و (ج) تکرار مراحل (ب) تا (ث) برای دستیابی به ضخامت مورد نظر.

همان‌طور که در شکل ۲ نیز مشاهده می‌شود، روش رسوب‌دهی لایه اتمی شامل پالس‌های متناوب و متوالی پیش ماده‌های گازی است. این پیش ماده‌ها با زیرلایه واکنش می‌دهند. به این واکنش‌های مجزا بین گاز و سطح، نیم‌واکنش<sup>۹</sup> گفته می‌شود که تنها بخشی از سنتز ماده را تشکیل می‌دهند. حین هر نیم‌واکنش، پیش ماده به محفظه تحت خلا (خلا کمتر از ۱ تور) وارد شده و برای مدت زمان مشخصی در آن می‌ماند تا پیش ماده به‌طور کامل با سطح

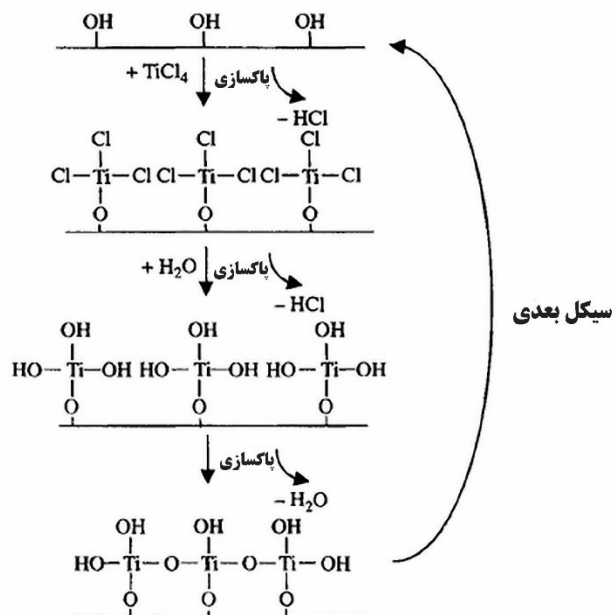
<sup>۹</sup> Half-reactions



زیرلایه واکنش دهد. واکنش پیش ماده با سطح زیرلایه طی یک فرآیند خودمحدودشونده انجام می گیرد، به طوری که تنها یک تک لایه روی سطح تشکیل می شود. سپس، گاز خنثی مانند نیتروژن یا آرگون به محفظه دمیده می شود تا پیش ماده هایی که در واکنش شرکت نکرده اند (پیش ماده های اضافی) یا محصولات جانبی واکنش را از محفظه خارج کند. در مرحله بعد، پیش ماده ای دیگر وارد محفظه شده و پس از اتمام واکنش، از آن خارج می شود تا لایه ای دیگر روی زیرلایه ترسیب شود. این چرخه تا زمانی ادامه پیدا می کند که فیلم با ضخامت مطلوب ایجاد شود. فرآیند رسوب دهی لایه اتمی معمولاً در دماهای متوسط (کمتر از ۳۵۰ درجه سانتی گراد) انجام می گیرد. محدوده دمایی که رشد فیلم نازک در این فرآیند به حد کافی می رسد بستگی به شرایط فرآیند رسوب دهی لایه اتمی داشته و استفاده از دماهایی خارج از این محدوده منجر به نرخ رشد ناکافی فیلم نازک می شود. به عنوان مثال، اگر دمای فرآیند را کمتر از محدوده دمایی مناسب انتخاب کرد، به دلیل سرعت پایین واکنش یا تبرید پیش ماده در دمای پایین، فیلم نازک به خوبی روی زیرلایه رشد نخواهد کرد. در صورت استفاده از دماهای بالاتر، تجزیه حرارتی فیلم نازک از رشد کامل آن جلوگیری خواهد کرد.

### ۲-۱- مثال موردی: سنتز فیلم نازک دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )

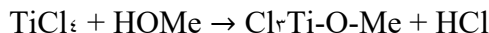
شکل ۳ شمایی از فرآیند رشد فیلم نازک دی اکسید تیتانیوم با روش رسوب دهی لایه اتمی را نشان می دهد.



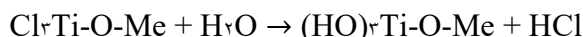
شکل ۳- شمایی از فرآیند رشد فیلم نازک دی اکسید تیتانیوم با روش رسوب دهی لایه اتمی.



در فرآیند سنتز فیلم نازک دی اکسید تیتانیوم با استفاده از روش رسوب‌دهی لایه اتمی، ابتدا سطح زیرلایه با هیدروکسیل (OH) عامل‌دار می‌شود. سپس تیتانیوم تتراکلرید ( $TiCl_4$ ) با گروه‌های هیدروکسیل سطح واکنش می‌دهد:



Me نشان‌دهنده زیرلایه فلزی و یا اکسید فلزی است. شایان توجه است که وقتی اتم اکسیژن موجود در هیدروکسیل به مولکول دیگری متصل شود، به آن گروه عاملی هیدروکسیل گفته می‌شود. واکنش بالا تا زمانی که تمامی گروه‌های هیدروکسیل سطح با تتراکلرید تیتانیوم واکنش دهند، ادامه می‌یابد. محصولات جانبی تولید شده مانند هیدروکلریک اسید (HCl) از سیستم خارج شده و آب وارد سیستم می‌شود. تری کلرید تیتانیوم به صورت شیمیایی با سطح زیرلایه پیوند داده و در حضور آب هیدرولیز می‌شود.



$(HO)_2Ti$  های موجود در کنار یکدیگر، آماده واکنش تراکم<sup>۱۱</sup> هستند تا پیوند Ti-O-Ti را ایجاد کنند:



همان‌طور که در واکنش بالا نیز اشاره شده، طی یک چرخه کامل در فرآیند رسوب‌دهی لایه اتمی، هیدروکلریک اسید و آب اضافی از محفظه خارج شده و یک لایه دی اکسید تیتانیوم روی زیرلایه تشکیل می‌شود. گروه‌های هیدروکسیل موجود روی سطح آماده هستند تا بار دیگر با مولکول‌های پیش‌ماده تیتانیوم در چرخه یا چرخه‌های بعدی واکنش دهند. با تکرار مراحل بالا، لایه‌های بعدی دی اکسید تیتانیوم را می‌توان به صورت کاملاً کنترل‌شده روی سطح سنتز کرد.

## ۲-۲- مثال موردی: فیلم نازک سولفید روی (ZnS)

امکان سنتز فیلم‌های نازک سولفیدی مانند سولفید روی با روش رسوب‌دهی لایه اتمی وجود دارد. برای سنتز فیلم نازک سولفید روی با استفاده از این روش، از کلرید روی ( $ZnCl_2$ ) و هیدروژن سولفید ( $H_2S$ ) به‌عنوان پیش‌ماده‌های واکنش استفاده می‌شود. ابتدا کلرید روی به صورت شیمیایی روی سطح زیرلایه جذب شده و سپس هیدروژن سولفید وارد محفظه می‌شود تا با کلرید روی واکنش دهد. محصولات واکنش شامل تک‌لایه کلرید روی و محصولات جانبی هستند. محصولات جانبی حاصل از واکنش با استفاده از گازهای بی‌اثر از محفظه خارج می‌شوند.

<sup>۱۱</sup> Condensation reaction





انتخاب نوع پیش‌ماده مناسب یک پارامتر مهم و کلیدی در روش رسوب‌دهی لایه اتمی به‌شمار می‌رود. برای انتخاب پیش‌ماده‌های مناسب، طیف وسیعی از مواد مختلف مورد آزمایش قرار گرفته است. برای مثال، در ابتدا از عناصر روی (Zn) و سولفور (S) به‌عنوان پیش‌ماده استفاده می‌شد. نتایج پژوهش‌های متعدد نشان دادند که استفاده از کلریدهای فلزی منجر به فیلم‌های نازک با کیفیت‌تری می‌شود. همچنین پژوهشگران دریافتند که امکان استفاده از ترکیبات آلی-فلزی به‌عنوان پیش‌ماده در سنتز فیلم‌های نازک با فرآیند رسوب‌دهی لایه اتمی وجود دارد. مهم‌ترین ویژگی‌های پیش‌ماده مناسب در فرآیند رسوب‌دهی لایه اتمی عبارتند از:

- فراریت
- تجزیه‌پذیری
- واکنش‌پذیری
- عدم اچ شدن
- عدم انحلال در زیرلایه
- تولید محصولات جانبی غیرفعال
- خلوص بالا
- صرفه اقتصادی
- سنتز آسان
- عدم سمیت
- سازگاری با محیط‌زیست.

### ۳- مزایا، محدودیت‌ها و کاربردها

در مقایسه با سایر روش‌های رسوب‌دهی از فاز بخار، روش رسوب‌دهی لایه اتمی دارای مزایایی مانند کنترل دقیق روی ضخامت فیلم و ایجاد پوششی یکنواخت و هم‌دیس است. کنترل دقیق ضخامت فیلم نازک ناشی از ماهیت محدودکننده واکنش است، به‌طوری که می‌توان با تغییر تعداد چرخه‌های واکنش، ضخامت فیلم نازک سنتز شده را کنترل کرد. تغییرات درجه حرارت و توزیع غیر یکنواخت بخار پیش‌ماده‌ها در ناحیه واکنش تاثیر چندانی بر خواص پوشش‌های حاصل از این روش ندارند. باید توجه داشت که برای ایجاد فیلم نازک با ضخامت و خواص موردنظر، باید پیش‌ماده به مقدار کافی وارد محفظه شده و مدت زمان لازم برای رسیدن پیش‌ماده به حالت اشباع در هر چرخه لحاظ شود. مهم‌ترین محدودیت این روش، مدت زمان طولانی آن در سنتز فیلم‌های نازک است؛ چرا که ضخامت



هر لایه سنتز شده با این روش معمولاً کمتر از ۰/۲ نانومتر بوده و برای رسیدن به ضخامت‌های بالا نیاز به زمان زیادی وجود دارد. به همین دلیل است که بسیاری از کاربردهای صنعتی این روش با محدودیت مواجه شده است. مشابه با بسیاری از روش‌های سنتز نانومواد، امکان سنتز تمام مواد با استفاده از روش رسوب‌دهی لایه اتمی وجود ندارد. مهم‌ترین عامل محدودکننده مواد قابل سنتز با این روش، محدود بودن مسیرهای واکنش موثر بین پیش‌ماده‌ها و زیرلایه است. همچنین در دسترس نبودن پیش‌ماده‌هایی که مسیر واکنش مناسب بین پیش‌ماده و زیرلایه را تسهیل کنند، دیگر عامل محدودکننده دایره مواد قابل سنتز با این روش است. جدول ۱ مثال‌هایی از انواع مواد قابل سنتز با روش رسوب‌دهی لایه اتمی را آورده است.

جدول ۱- مثال‌هایی از انواع مواد قابل سنتز با روش رسوب‌دهی لایه اتمی.

مواد عنصری	اکسیدها	نیتrideها	سولفیدها	سایر ترکیبات
Al, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Ag, Ta, W, Pt.	ZnO, SiO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , LaNiO <sub>3</sub> , MgO.	TiN, GaN, AlN, Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .	PbS, BaS, La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .	InP, GaAs, AlP, ZnF <sub>2</sub> , CdTe.

از فیلم‌های نازک سنتز شده با روش رسوب‌دهی لایه اتمی، در کاربردهای مختلفی استفاده می‌شود که در ادامه به تعدادی از آنها اشاره می‌شود:

- سلول‌های خورشیدی: ZnO
- ممریستور<sup>۱۱</sup>: ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>
- باتری: Li-S
- سلول‌های سوختی: Pt و YSZ
- ادوات الکترونیکی مانند حافظه: SiN<sub>x</sub>

#### ۴- نتیجه‌گیری

روش رسوب‌دهی لایه اتمی، روشی برای ترسیب فیلم‌های نازک با ضخامت یکنواخت و هم‌دیس است که در آن، سطح زیرلایه به‌طور متناوب در معرض بخارات واکنش‌دهنده‌های شیمیایی قرار می‌گیرد. در این مقاله، به معرفی فرآیند رسوب‌دهی لایه اتمی و اصول و مبانی روش پرداخته شد. مکانیزم‌های سنتز لایه‌های نازک مختلف با

<sup>۱۱</sup> Memristor



رسوب‌دهی لایه اتمی و نیز، مزایا، معایب و کاربردهای این روش مورد بحث و بررسی قرار گرفت. گفته شد که در فرآیند رسوب‌دهی لایه اتمی، ابتدا سطح زیرلایه با واکنش شیمیایی فعال می‌شود. سپس مولکول‌های پیش‌ماده وارد محفظه رسوب‌دهی شده و با گونه‌های موجود روی سطح فعال‌شده واکنش می‌دهند تا پیوند شیمیایی بین پیش‌ماده‌ها و زیرلایه ایجاد شود. اشاره شد که فرآیند رسوب‌دهی لایه اتمی معمولاً در دماهای متوسط انجام می‌شود. محدوده دمایی که رشد فیلم نازک در این فرآیند به حد کافی می‌رسد بستگی به شرایط فرآیند رسوب‌دهی لایه اتمی داشته و استفاده از دماهای خارج از این محدوده منجر به نرخ رشد ناکافی فیلم نازک می‌شود. تاکید شد که انتخاب نوع پیش‌ماده مناسب، یک پارامتر مهم و کلیدی در روش رسوب‌دهی لایه اتمی به‌شمار می‌رود. گفته شد که در مقایسه با سایر روش‌های رسوب‌دهی از فاز بخار، روش رسوب‌دهی لایه اتمی دارای مزایایی مانند کنترل دقیق روی ضخامت فیلم و ایجاد پوششی یکنواخت و همدیس است. به مهم‌ترین محدودیت این روش، یعنی مدت زمان طولانی فرآیند، اشاره و تاکید شد که مهم‌ترین عامل محدودکننده مواد قابل سنتز با این روش، محدود بودن مسیرهای واکنش موثر بین پیش‌ماده‌ها و زیرلایه است.

## منابع و مراجع

- [۱] Johnson, Richard W., Adam Hultqvist, and Stacey F. Bent. "A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications." *Materials today* ۱۷, no. ۵ (۲۰۱۴): ۲۳۶-۲۴۶.
- [۲] Lutic, D., and E. Popovici. "Guozhong CAO, Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, properties and applications." *REVUE ROUMAINE DE CHIMIE* ۵۰, no. ۶ (۲۰۰۵): ۴۹۷.
- [۳] Ponraj, Joice Sophia, Giovanni Attolini, and Matteo Bosi. "Review on atomic layer deposition and applications of oxide thin films." *Critical reviews in solid state and materials sciences* ۳۸, no. ۳ (۲۰۱۳): ۲۰۳-۲۳۳.
- [۴] Niemelä, Janne-Petteri, Giovanni Marin, and Maarit Karppinen. "Titanium dioxide thin films by atomic layer deposition: A review." *Semiconductor science and technology* ۳۲, no. ۹ (۲۰۱۷): ۰۹۳۰۰۵.
- [۵] Meng, Xin, Young-Chul Byun, Harrison S. Kim, Joy S. Lee, Antonio T. Lucero, Lanxia Cheng, and Jiyoung Kim. "Atomic layer deposition of silicon nitride thin films: a review of recent progress, challenges, and outlooks." *Materials* ۹, no. ۱۲ (۲۰۱۶): ۱۰۰۷.
- [۶] Hu, Yiyun, Jian Lu, and Hao Feng. "Surface modification and functionalization of powder materials by atomic layer deposition: a review." *RSC Advances* ۱۱, no. ۲۰ (۲۰۲۱): ۱۱۹۱۸-۱۱۹۴۲.
- [۷] Hossain, Md Anower, Kean Thong Khoo, Xin Cui, Geedhika K. Poduval, Tian Zhang, Xiang Li, Wei Min Li, and Bram Hoex. "Atomic layer deposition enabling higher efficiency solar cells: A review." *Nano Materials Science* ۲, no. ۳ (۲۰۲۰): ۲۰۴-۲۲۶.
- [۸] Lim, Booyong S., Antti Rahtu, and Roy G. Gordon. "Atomic layer deposition of transition metals." *Nature materials* ۲, no. ۱۱ (۲۰۰۳): ۷۴۹-۷۵۴.



- [۹] Yan, Bo, Xifei Li, Zhimin Bai, Xiaosheng Song, Dongbin Xiong, Mengli Zhao, Dejun Li, and Shigang Lu. "A review of atomic layer deposition providing high performance lithium sulfur batteries." *Journal of Power Sources* ۳۳۸ (۲۰۱۷): ۳۴-۴۸.
- [۱۰] Mackus, Adriaan JM, Joel R. Schneider, Callisto MacIsaac, Jon G. Baker, and Stacey F. Bent. "Synthesis of doped, ternary, and quaternary materials by atomic layer deposition: a review." *Chemistry of Materials* ۳۱, no. ۴ (۲۰۱۸): ۱۱۴۲-۱۱۸۳.
- [۱۱] Ritala, Mikko, and Markku Leskelä. "Atomic layer deposition." In *Handbook of Thin Films*, pp. ۱۰۳-۱۰۹. Academic Press, ۲۰۰۲.
- [۱۲] Leskelä, Markku, and Mikko Ritala. "Atomic layer deposition chemistry: recent developments and future challenges." *Angewandte Chemie International Edition* ۴۲, no. ۴۵ (۲۰۰۳): ۵۵۴۸-۵۵۵۴.
- [۱۳] Cremers, Véronique, Riikka L. Puurunen, and Jolien Dendooven. "Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling." *Applied Physics Reviews* ۶, no. ۲ (۲۰۱۹): ۰۲۱۳۰۲.
- [۱۴] Knoops, Harm CM, Stephen E. Potts, Ageeth A. Bol, and W. M. M. Kessels. "Atomic layer deposition." In *Handbook of Crystal Growth*, pp. ۱۱۰۱-۱۱۳۴. North-Holland, ۲۰۱۵.



## لایه‌نشانی به روش کندوپاش یونی (اسپاترینگ)

### چکیده:

روش‌های تشکیل لایه‌های نازک را به دو دسته روش رسوب بخار فیزیکی (PVD) و رسوب بخار شیمیایی (CVD) تقسیم‌بندی می‌کنند. کندوپاش یونی یا اسپاترینگ یکی از روش‌های رسوب بخار فیزیکی در ساخت لایه‌های نازک محسوب می‌شود. در این روش با اعمال یک اختلاف پتانسیل بین قطب منفی (کاتد دستگاه) و قطب مثبت (آند دستگاه) گاز آرگون موجود در محفظه دستگاه یونیزه شده و تشکیل محیط پلاسمای  $Ar^+$  را می‌دهد. یون‌های  $Ar^+$  به سمت کاتد (فلز هدف) که در قطب منفی قرار دارد حرکت کرده و با برخورد به کاتد منجر به کنده شدن اتم‌های ماده هدف و انتقال آن‌ها به سطح زیرلایه شده و لایه نازک تشکیل می‌شود.

**کلمات کلیدی:** لایه‌نشانی به روش PVD، کندوپاش یونی، پارامترهای موثر بر کندوپاش یونی، انواع کندوپاش یونی

### ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، علم لایه‌های نازک رشد قابل ملاحظه‌ای داشته و حجم وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است. بی‌شک رشد چشمگیر ارتباطات، پردازش اطلاعات، ذخیره‌سازی، صفحه‌های نمایش، صنایع تزئینی، ابزارآلات نوری، مواد سخت و عایق‌ها نتیجه تولید لایه‌های نازک براساس فناوری‌های نوین می‌باشد. در ساخت لایه‌های نازک نیز در سال‌های اخیر تحولات وسیعی صورت گرفته است که خود ناشی از پیشرفت در فناوری خلاء، تولید میکروسکوپ‌های الکترونی و ساخت وسایل دقیق و پیچیده‌ی شناسایی مواد است. همچنین باز شدن مباحثی نظیر میکروالکترونیک، اپتیک و نانوتکنولوژی مدیون اهمیت پوشش‌های لایه‌نازک می‌باشد.

تا به امروز روش‌های مختلفی برای ساخت لایه‌های نازک معرفی شده است که روش کندوپاش<sup>۱۲</sup> یکی از انواع روش‌های لایه‌نشانی فیزیکی بخار (PVD)<sup>۱۳</sup> محسوب می‌شود. در این مقاله به معرفی روش کندوپاش یونی (اسپاترینگ) به‌عنوان روشی برای تولید لایه‌های نازک خواهیم پرداخت.

<sup>۱۲</sup> Sputtering

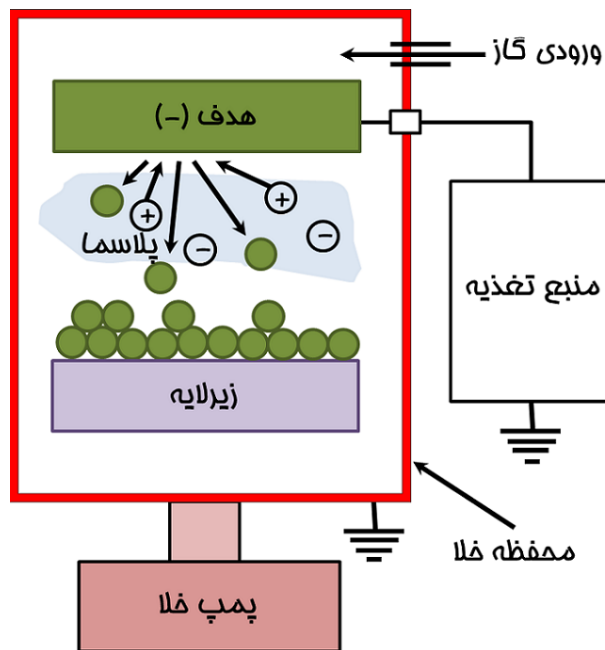
<sup>۱۳</sup> Physical Vapor Deposition



## ۲- روش کندوپاش

مانند سایر روش‌های لایه‌نشانی فیزیکی تحت شرایط خلا، روش کندوپاش نیز شامل سه مرحله است: (الف) تبخیر ماده از منبع؛ (ب) انتقال بخار از منبع به زیرلایه و (ج) تشکیل لایه نازک روی زیرلایه با انباشت بخار منبع. در روش کندوپاش، برای این که ماده منبع به فاز بخار خود منتقل شود، از برهمکنش فیزیکی ذره‌هایی که به ماده منبع یا هدف<sup>۱۴</sup> برخورد می‌کنند استفاده می‌شود. ماده هدف که به ولتاژ منفی متصل است، نقش کاتد را دارد. با بمباران و برخورد ذرات پراورزی به سطح هدف، اتم‌ها یا مولکول‌های آن از سطح جدا شده و به بیرون پرتاب می‌شوند و در میدان ایجاد کننده پلاسما شتاب می‌گیرند. زیرلایه به ولتاژ مثبت متصل است و در واقع آند است و لایه‌ای از جنس هدف روی آن انباشت می‌شود.

به عبارت دیگر فرآیند کندوپاش (اسپاترینگ) عبارت است از ایجاد یک پلاسما گازی (معمولاً گاز آرگون) بین زیرلایه و هدف. بمباران ماده هدف توسط یون‌های پراورزی باعث کندن اتم‌ها از سطح ماده هدف و رسوب آن‌ها روی زیرلایه و تشکیل لایه نازک می‌شود. شکل (۱) طرح ساده‌ای از فرآیند کندوپاش را نشان می‌دهد.



شکل ۱- طرح ساده‌ای از فرآیند کندوپاش

<sup>۱۴</sup> target



در روش کندوپاش ابتدا محفظه لایه‌نشانی توسط پمپ خلاء، تخلیه شده و سپس گاز آرگون وارد محفظه می‌شود. بعد از آن با روشن کردن منبع تغذیه، میدان الکتریکی بین زیرلایه و هدف اعمال می‌شود. اتم‌های گاز آرگون موجود در محفظه تحت تاثیر میدان الکتریکی یونیزه شده و به سمت ماده هدف شتاب می‌گیرند و سطح ماده هدف را بمباران می‌کنند. در اثر برخورد این ذرات پر انرژی با هدف، اتم‌های هدف به بیرون از آن پرتاب می‌شوند. این اتم‌های کنده شده روی سطح زیرلایه می‌نشینند. به این ترتیب یک لایه نازک از ماده هدف روی سطح زیرلایه تشکیل می‌شود. این فرایند، کندوپاش نامیده می‌شود.

روش کندوپاش در محیط خلا انجام می‌شود، برای این منظور ابتدا فشار اولیه محفظه کندوپاش به  $10^{-6}$  تا  $10^{-10}$  تور می‌رسد و از آن جایی که متداول‌ترین شیوه برای فراهم کردن یون و تولید پلاسما، عبور مداوم گازی مانند آرگون است، با ورود این گاز به محفظه، فشار به ۱ تا ۱۰۰ تور افزایش می‌یابد. با برقراری ولتاژ بین کاتد و آند و تولید میدان الکتریکی بین آن‌ها، پلاسما تشکیل شده و فرآیند کندوپاش آغاز می‌شود.

از آن جایی که آرگون نسبت به سایر مواد کندوپاش کننده نسبتاً سنگین‌تر است ضریب نشر ثانویه بزرگ‌تری دارد (می‌تواند اتم‌ها یا مولکول‌های بیشتری را از سطح هدف جدا کند)، متداول‌ترین گازی است که برای تولید پلاسما در روش کندوپاش به کار برده می‌شود. در این روش استفاده از سایر گازهای نجیب مانند هلیوم یا نئون نیز امکان پذیر است. در صورت نیاز به واکنش حین کندوپاش، می‌توان از گازهای اکسیژن و نیتروژن با نسبت‌های مشخص نسبت به گاز خنثی نیز استفاده کرد. از این روش می‌توان برای تولید لایه‌های اکسیدی یا نیتریدی استفاده نمود. این روش به روش کندوپاش فعال یا کندوپاش واکنشی<sup>۱۵</sup> معروف است.

از مزایای روش کندوپاش می‌توان به یکنواختی ضخامت، پوشش‌دهی مواد سخت، پوشش‌دهی مواد نارسانا، رسانا و نیمه‌رسانا، چسبندگی خوب لایه به زیر لایه، خلوص بالای لایه و تکرارپذیری آن و امکان لایه‌نشانی بر روی زیر لایه‌ها با ابعاد بالا اشاره نمود.

مقدار ماده کندوپاش شده  $Q$  در واحد زمان، طبق رابطه (۱-۱)، تحت شرایط ثابت به طور معکوس با فشار گاز  $P$  و فاصله آند تا کاتد  $d$ ، متناسب است.

$$Q = \frac{K.V.I}{P.d} \quad (1-1)$$

<sup>۱۵</sup> Reactive Sputtering



در رابطه (۱-۱)،  $I$  جریان تخلیه،  $V$ ، ولتاژ و  $K$ ، ثابت تناسب می‌باشد. با افزایش فشار یا فاصله، تعداد ذره‌هایی که به علت برخورد با ذرات دیگر به زیر لایه نمی‌رسند، افزایش می‌یابد. مقدار ماده کندوپاش شده با جریان ( $I$ ) و ولتاژ ( $V$ ) افزایش می‌یابد، که می‌توان این فرآیند را بصورت زیر توضیح داد:

مقدار حداقل مشخصی از افت کاتدی وجود دارد که در کمتر از آن کندوپاش اتفاق نمی‌افتد، اما در بالاتر از این حداقل، مقدار کندوپاش با اختلاف بین افت حقیقی و افت بحرانی متناسب است. آهنگ کندوپاش با جرم اتمی یون‌هایی که روی کاتد برخورد می‌کنند، افزایش می‌یابد و همچنین آهنگ کندوپاش به نوع ماده هم بستگی دارد. بازده کندوپاش کاتدی با ضریب کندوپاش کاتدی ( $S$ ) داده می‌شود.

$$S = \frac{N_a}{N_I} = 10^5 \cdot \frac{\Delta W}{i.t.A} \quad (۲-۱)$$

که در رابطه (۲-۱)،  $N_a$ : تعداد اتم‌های کندوپاش شده،  $N_i$ : تعداد یون‌های فرودی،  $\Delta W$ : کاهش جرم هدف،  $A$ : جرم اتمی ماده مورد نظر برای کندوپاش،  $t$ : زمان بمباران و  $i$ : جریان یونی می‌باشد.

انرژی حداقل (آستانه) که در آن هنوز هم کندوپاش اتفاق می‌افتد برای فلزها و یون‌های مختلف متغیر و در حدود ده‌ها الکترون ولت است. در انرژی‌های بیشتر از انرژی آستانه کندوپاش، راندمان کندوپاش با افزایش انرژی یون، ابتدا به طور نمایی افزایش می‌یابد و به ماکزیمم تختی می‌رسد. با افزایش بیشتر انرژی یون‌ها راندمان کندوپاش مجدداً کاهش می‌یابد. راندمان کندوپاش بر خلاف آستانه کندوپاش به جرم یون (به ویژه در بازه ماکزیمم بستگی دارد. راندمان‌های نسبی کندوپاش در تعیین درجه راحتی انجام فرآیند کندوپاش مفید هستند، به عنوان مثال می‌توان گفت که برلیوم به راحتی نقره کندوپاش نمی‌شود. در جدول (۱-۱) راندمان‌های کندوپاش چند عنصر که از یون‌های گازهای خنثی در ۵۰۰ الکترون ولت بدست آمده‌اند، ارائه شده است:

جدول ۱- راندمان‌های کندوپاش چند عنصر که از یون‌های گازهای خنثی در ۵۰۰ الکترون ولت به دست آمده‌اند.

عنصر/گاز	He	Ne	Ar	Kr	Xr
Si	۰/۱۳	۰/۴۸	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۴۲
Ti	۰/۰۷	۰/۴۳	۰/۵۱	۰/۴۸	۰/۴۳
Al	۰/۱۶	۰/۷۳	۱/۰۵	۰/۹۶	۰/۸۲

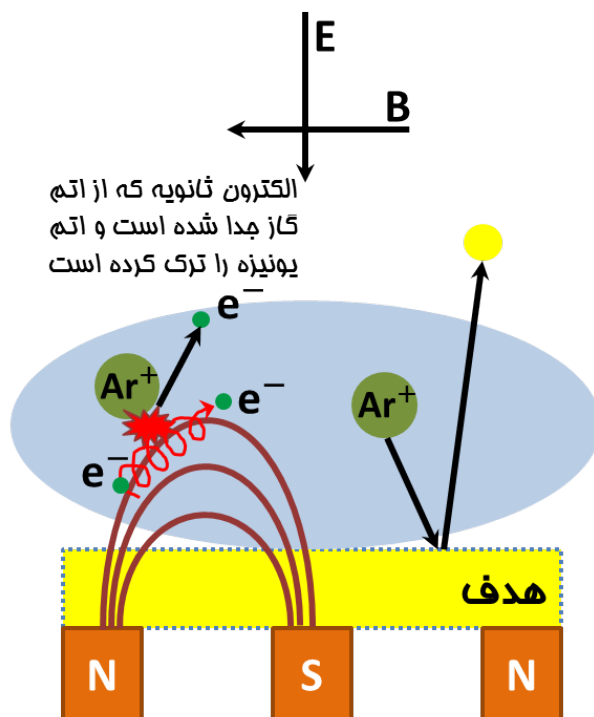
### ۳- انواع روش‌های کندوپاش





در حال حاضر روش‌های مختلفی برای تولید لایه‌های نازک به روش کندوپاش وجود دارد، روش‌های کندوپاش بر اساس نوع منبع تغذیه مورد استفاده، به روش کندوپاش دیودی، کندوپاش RF مگنترون، کندوپاش DC مگنترون تقسیم می‌شوند. کندوپاش دیودی ساده‌ترین روش کندوپاش است که پلاسما گاز آرگون بین کاتد (ماده هدف) و آند (زیرلایه) برقرار می‌شود. به منظور افزایش چگالی پلاسما و بالا رفتن احتمال یونیزاسیون از میدان مغناطیسی برای محدود کردن پلاسما در نزدیکی ماده هدف استفاده می‌شود. این روش که به روش کندوپاش مغناطیسی معروف است، میدان مغناطیسی به موازات سطح کاتد اعمال می‌شود که باعث می‌گردد الکترون‌ها در پلاسما به جای طی مسیر به صورت مستقیم به صورت مارپیچی حرکت کنند و علاوه بر اینکه الکترون‌ها پراورزی‌تر می‌شوند مسیر بیشتری را طی کرده و اتم‌های بیشتری را یونیزه می‌کنند (شکل ۲). بنابراین میدان مغناطیسی، پلاسما را در اطراف سطح هدف محدود می‌کند که این دام الکترونی آهنگ برخورد بین الکترون‌ها و مولکول‌های گاز که کندوپاش را به عهده دارند افزایش می‌دهد و سبب می‌شود که لایه‌نشانی در فشارهای پایین‌تر قابل انجام شود.

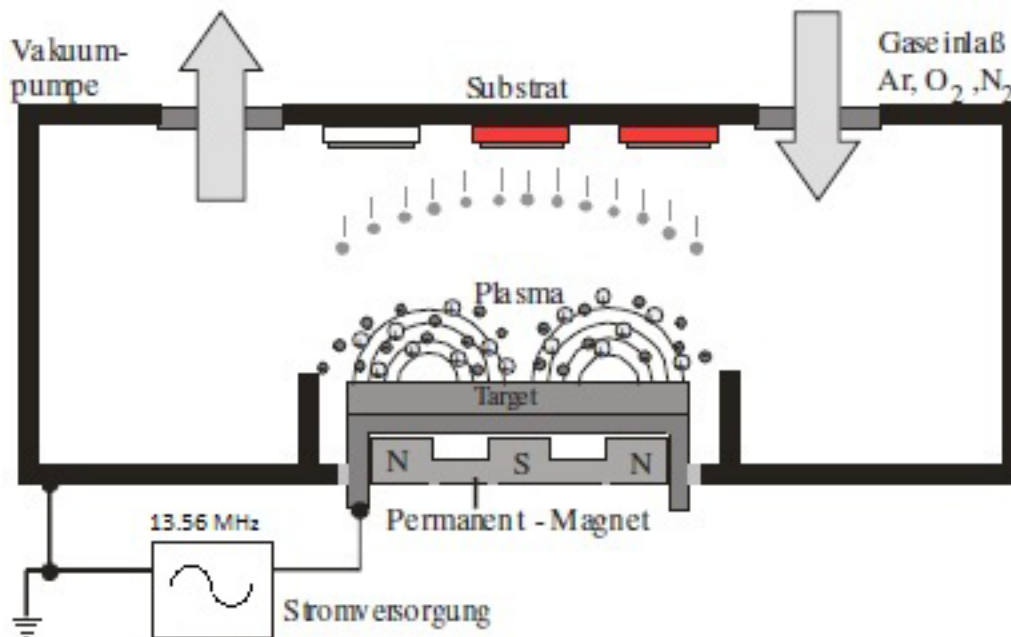
به دلیل پایین بودن فشار گاز، ذرات کنده شده فضای محفظه را بدون برخورد طی می‌کنند که منجر به افزایش آهنگ لایه‌نشانی می‌شود. این روش در مقایسه با سایر روش‌ها، قابلیت لایه‌نشانی در مقیاس بزرگ را داراست. بنابراین برای کاربردهای صنعتی به طور گسترده استفاده می‌شود. این روش در تهیه لایه‌های با کیفیت بالا و ناخالصی کم و آهنگ پوشش‌دهی بالا کاملاً موفق بوده است.



شکل ۲- نمایی از روش کندوپاش مغناطیسی



چنانچه ولتاژ منبع تغذیه DC باشد کندوپاش مستقیم نام دارد. در کندوپاش مگنترون DC از یک منبع تغذیه جریان مستقیم برای ایجاد پلاسما و فرآیند لایه نشانی استفاده می‌شود. در این روش امکان پوشش‌دهی مواد نیمه‌رسانا و عایق وجود ندارد و فقط مواد رسانا را می‌توان به کمک روش کندوپاش DC روی سطوح لایه‌نشانی کرد. برای لایه‌نشانی مواد عایق و نیمه‌رسانا از پتانسیل فرکانس رادیویی (RF)<sup>۱۶</sup> استفاده می‌شود، که به این روش کندوپاش RF می‌گویند. هر فرکانس بالای ۱۰ MHz می‌تواند به طور موثر برای کندوپاش استفاده شود. متداول‌ترین فرکانس‌های مورد استفاده ۱۳/۵۶ MHz و ۲۷ MHz فرکانس‌های مجاز برای کاربردهای طبی و صنعتی هستند. در شکل (۳) شماتیکی از روش کندوپاش RF نشان داده شده است.



شکل ۳- شماتیک کلی از روش کندوپاش مگنترون RF

دو مزیت اصلی کندوپاش RF عبارتند از: توانایی کندوپاش مواد نارسانا و کارایی در فشارهای پایین.

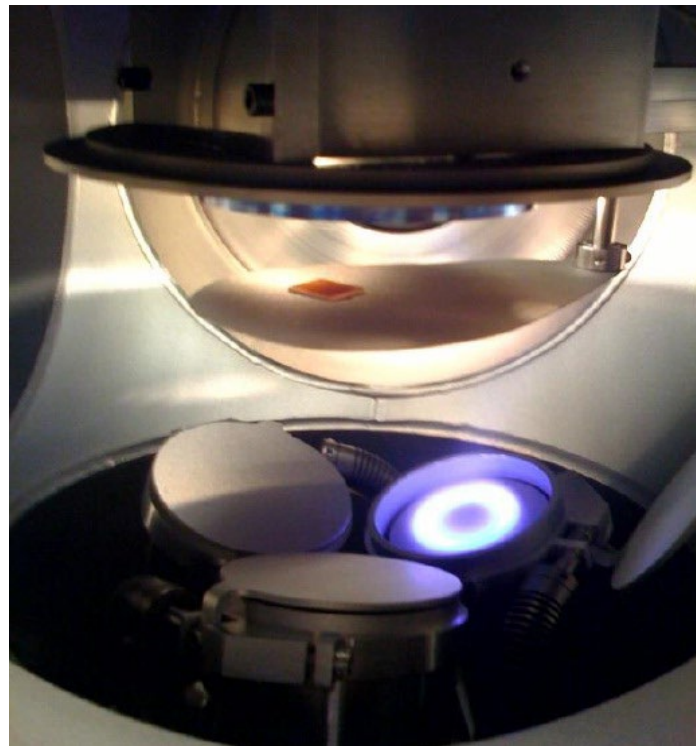
متأسفانه، آهنگ کندوپاش در RF به دلیل هدایت گرمایی ناچیز هدف‌های نارسانا محدود است. تقریباً هر ماده‌ای، در تخلیه الکتریکی RF به طور واکنشی و غیرواکنشی، قابل کندوپاش است اما لایه‌های بدست آمده ممکن است همان ترکیب اولیه هدف را نداشته باشند. از موارد کاربرد کندوپاش RF می‌توان پوشش‌دهی فلزات، آلیاژهای فلزی، اکسیدها، نیتrideها و کاربردها را نام برد.

<sup>۱۶</sup> Radio Frequency



در کندوپاش واکنشی از گازهایی مانند  $O_2$  و  $N_2$  در کنار گاز بی اثر آرگون استفاده می شود. به عنوان مثال برای تولید کربن شبه الماسی از کندوپاش واکنشی استفاده می شود که با وارد کردن منابع گازی هیدروکربنی مانند متان، استیلن و یا هیدروژن همراه با گاز آرگون به داخل محفظه خلا، کندوپاش در حضور گازهای فعال متان و ... انجام می شود.

علاوه بر این برای ساخت بسیاری از ابزارهای الکترواپتیکی، سنسورها، پوشش های ضد خوردگی و سلول های خورشیدی لایه نازک به بیش از یک ماده برای لایه نشانی نیاز است که این مواد به صورت همزمان و یا مرحله ای بر روی زیرلایه نشانی می شوند. از این رو محققین دستگاه های کندوپاش مگنترون را با چند منبع کندپاش می سازند، که این دستگاه ها قادر به لایه نشانی بصورت مولتی لایه و یا آلیاژی بر روی سطح می باشند. مهمترین مزیت این روش این است که دیگر مانند روش های سنتی پیشین نیاز به شکستن خلا محفظه و تعویض تارگت نیست، که این امر به شدت در کاهش میزان ناخالصی های موجود در لایه تاثیر دارد. از سویی دیگر همان گونه که در شکل (۴) ملاحظه می گردد، این هدف ها می توانند در ابعاد مختلف ساخته شوند و هیچ محدودیتی در انتخاب منبع تغذیه و نوع زیرلایه وجود ندارد. به عنوان مثال می توان از هدف های رسانا و نارسانا در کنار هم استفاده کرد و هدف های رسانا را به منبع تغذیه DC و هدف های نارسانا را به منبع تغذیه RF متصل نمود.



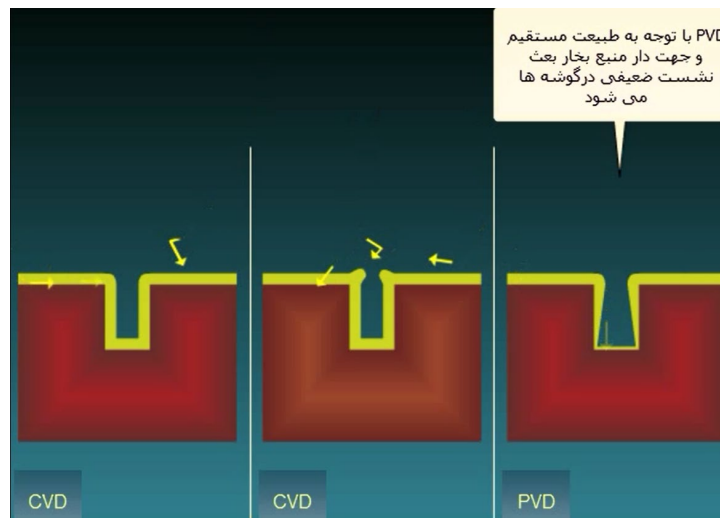
شکل ۴- در لایه نشانی با چند منبع کندوپاش، به صورت مولتی لایه



#### ۴- مزایا و معایب روش کندوپاش

از آن جایی که در روش کندوپاش، ماده‌ای که به‌عنوان منبع لایه‌نشانی می‌باشد به‌جای فرآیند شیمیایی یا تبخیر حرارتی، با استفاده از تغییر تکانه از سطح هدف به فاز گاز وارد می‌شود، هر ماده‌ای می‌تواند با این روش لایه‌نشانی شود. بنابراین بسیاری از مواد که طی یک فرآیند شیمیایی قابل تولید نیستند و یا برای تبخیر حرارتی به حرارت زیادی نیاز دارند با استفاده از روش کندوپاش می‌توانند لایه‌نشانی شوند. برای مثال فلز تنگستن برای تبخیر به قدری حرارت نیاز دارد که به تجهیزات خلاء دمایی بالا نیاز است، اما با روش کندوپاش به راحتی لایه‌نشانی می‌شود. بنابراین مهمترین ویژگی و مزیت فرآیند کندوپاش این است که برای گستره‌ای از مواد قابل استفاده است.

یکی از معایب لایه‌نشانی به روش کندوپاش این است که رسوب‌گذاری در آن مانند سایر روش‌های PVD، به صورت جهت‌دار صورت می‌پذیرد، بنابراین برای پوشش دادن شکل‌های پیچیده چندان مناسب نیست. همانگونه که در شکل (۵) بطور شماتیک نشان داده شده رسوب‌گذاری در گودی‌های عمیق، سوراخ‌ها و گوشه‌های شکل‌های سه بعدی پیچیده خوبی صورت نمی‌گیرد. برای لایه‌نشانی روی شکل‌های پیچیده روش لایه‌نشانی بخار شیمیایی (CVD) مناسب‌تر است.



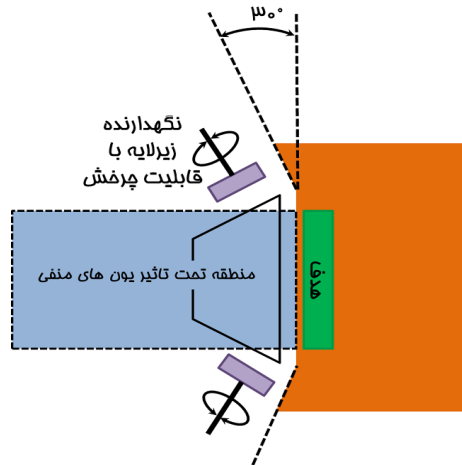
شکل ۵- مقایسه شماتیک لایه‌نشانی زیرلایه‌ها با شکل‌های پیچیده به روش CVD و PVD

در حین لایه‌نشانی به روش کندوپاش، سطح لایه می‌تواند به وسیله یون‌های پرانرژی بمباران شود که به خاطر صدمه رساندن و یا کنده‌شدن اتم‌های سطح لایه تشکیل شده روی زیرلایه، اتفاق خوشایندی محسوب نمی‌شود. به منظور کاهش برخورد یون‌های منفی و کاهش اثر آن‌ها دو رهیافت وجود دارد (از آن جایی که زیرلایه به عنوان آند می‌باشد یون‌های منفی به سمت آن شتاب می‌گیرند)



**الف)** استفاده از فشار بالای گاز، در اینصورت در اثر برخورد های ناخواسته یون‌های منفی با اتم‌ها و یون‌های محیط پلاسما، انرژی آن‌ها کاهش می‌یابد و ب) کندوپاش بدون محور که در آن زیرلایه در راستای ماده هدف قرار ندارد.

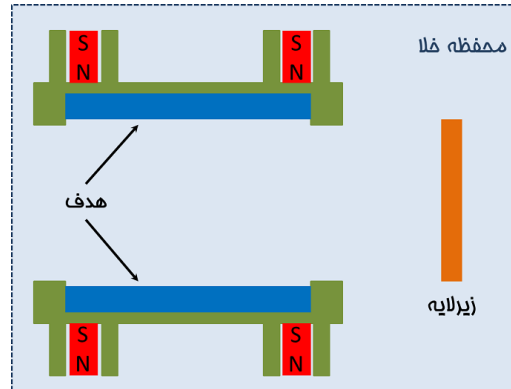
طرح‌واره این چیدمان در شکل (۶) مشاهده می‌شود. این روش برای ایجاد لایه‌های نازک ابر رسانا در دماهای بالا به کار گرفته می‌شود. از معایب آن کاهش سرعت لایه‌نشانی و محدودیت در استفاده برای زیرلایه‌های بزرگ است.



شکل ۶- طرح‌واره سیستم کندوپاش برای کاهش میزان برخورد یون‌های منفی به لایه که این سیستم به منظور کاهش آسیب وارد شده به لایه، طراحی شده است.

از آنجایی که مواد فرومغناطیس قابلیت نفوذپذیری مغناطیسی بالایی دارند برای لایه‌نشانی آن‌ها به روش کندوپاش نمی‌توان از کندوپاش مغناطیسی متداول استفاده کرد که از کندوپاش هدف نما<sup>۱۷</sup> استفاده می‌شود. شکل (۷) طرح‌واره این سیستم را نشان می‌دهد. در این سیستم کندوپاش، از دو هدف استفاده می‌شود که به موازات یکدیگر قرار دارند و زیرلایه در بیرون منطقه پلاسما می‌باشد. این چیدمان نه تنها مزایای کندوپاش مغناطیسی متداول را دارد، بلکه باعث می‌شود که میزان بمباران سطح لایه تشکیل شده روی زیرلایه به وسیله یون‌ها کاهش یابد.

<sup>۱۷</sup> Facing Target Sputtering



شکل ۷- طرح واره سیستم کندوپاش هدف نما

## ۵- کاربردهای روش کندوپاش

محصولات زیادی با استفاده از کندوپاش به طور صنعتی تولید می‌شود که از آن جمله می‌توان به لایه‌های اپتیکی آمورف برای ادوات نوری مجتمع، نورتاب‌ها در نمایشگرها، ادوات حافظه نوری، ادوات حافظه آمورف، خازن و مقاومتهای لایه نازک، دیسک‌های ویدئویی، الکترولیت‌های جامد، لیزرهای لایه نازک، تفلون در صنایع خانگی، آلومینیم و فلزات دیرگداز به عنوان رسانا و انواع عایق در صنایع الکترونیکی و الکتروادهای شفاف روی زیرلایه‌های شفاف اشاره کرد.

کاربردهای کندوپاش را می‌توان به چهار کاربرد عمده دسته بندی کرد:

۱- لایه‌نشانی: تمامی موادی که قابلیت لایه‌نشانی به روش فیزیکی را دارا هستند می‌توان با روش کندوپاش لایه‌نشانی کرد. این مواد شامل مواد رسانا، نیمه رسانا و عایق هستند. امکان لایه‌نشانی روی زیرلایه‌ها با ابعاد بزرگ در این روش وجود دارد. در صورت استفاده از خنک کننده، از زیر لایه‌ها با دمای ذوب پایین مانند پلیمرها و پلاستیک‌ها می‌توان استفاده نمود.

۲- حکاکی (Etching): در صنعت نیمه‌رساناها برای حکاکی هدف از روش کندوپاش استفاده می‌شود. این روش زمانی استفاده می‌شود که می‌خواهیم حکاکی‌ها نامنظم و در راستای عمود بر هدف باشند.

۳- تمیزکردن سطوح و زیر لایه‌ها: از آنجا که در روش کندوپاش اتم‌های سطح توسط بمباران یون‌های پرانرژی آرگون کنده می‌شوند، می‌توان از روش کندوپاش برای حذف آلودگی‌های سطوح استفاده نمود.

۴- هر چند روش کندوپاش برای ساخت لایه در مقیاس‌های نانو تا میکرومتر استفاده می‌شود، تحت شرایط کنترل شده می‌توان با به کارگیری آن نانوذرات فلزی و یا نانوذرات نیمه رسانا تولید کرد.

## ۶- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری



کندوپاش یکی از روش‌های لایه‌نشانی بوده که در بخش‌های مختلف صنعت، کاربرد گسترده‌ای دارد. در این روش با استفاده از تخلیه الکتریکی و یونیزه‌شدن گاز درون محفظه، یون‌ها با بار مثبت به سطح ماده هدف برخورد کرده و اتم‌هایی را از سطح آن می‌کنند. این اتم‌ها به سمت زیرلایه حرکت کرده و به صورت یک لایه نازک روی آن می‌نشینند. فرایند کندوپاش دارای انواع مختلفی مانند کندوپاش مغناطیسی، کندوپاش واکنشی و کندوپاش رادیویی است که از میان آن‌ها، روش مغناطیسی متداول‌ترین روش کندوپاش است. کندوپاش کاربردهای مهمی در صنایع هوا-فضا، انرژی، پزشکی و الکترونیکی دارد و در شرایط کنترل‌شده برای تولید نانوذرات فلزی و نانوذرات نیمه‌رسانا استفاده می‌شود.

۷- مرجع

[/http://edu.nano.ir](http://edu.nano.ir)



## لیتوگرافی: سنتز نانوادوات مورد استفاده در صنایع الکترونیک

### چکیده

در حالت کلی، لیتوگرافی، به حکاکی در ابعاد نانو گفته می‌شود. این فناوری یکی از روش‌های سنتز بالا به پایین نانو ساختارها است که به‌طور گسترده در صنایع الکترونیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. با استفاده از لیتوگرافی، الگوهای هندسی مشخصی روی زیرلایه ایجاد می‌شود. برای ایجاد این الگوها می‌توان از نور، باریکه الکترونی، تکنیک‌های مهرزنی در ابعاد نانو و غیره استفاده کرد و طرح مورد نظر را روی زیرلایه ایجاد نمود. از روش لیتوگرافی برای سنتز نانوادوات الکترونیکی مانند ترانزیستورها، مدارهای مجتمع و قطعات الکترونیکی استفاده می‌شود. در این مقاله ابتدا به معرفی روش لیتوگرافی پرداخته می‌شود و سپس انواع روش‌های لیتوگرافی و کاربردهای آن مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

### کلمات کلیدی

لیتوگرافی، سنتز بالا به پایین، نانوادوات الکترونیکی، مدارهای مجتمع، سیستم‌های میکروالکترومکانیکی.

### ۱- مقدمه

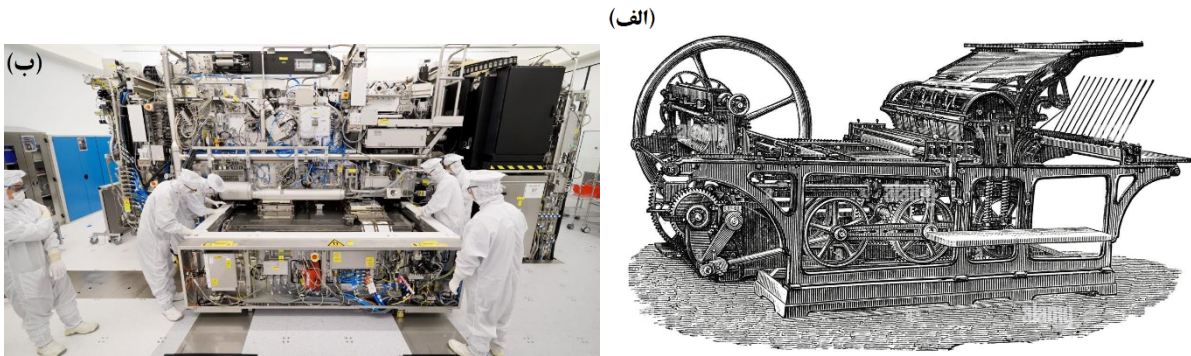
لیتوگرافی<sup>۱۸</sup>، کلمه‌ای با دو تعریف متمایز است. اولین تعریف برای لیتوگرافی که در جستجوی این واژه بیشتر با آن مواجه می‌شویم، «فرآیند انتقال الگوهای هندسی روی یک زیرلایه» است. این تعریف، نقش اصلی لیتوگرافی در توسعه فناوری‌های مهندسی را منعکس نمی‌کند. طبق تعریف دوم، لیتوگرافی به «فرآیند تولید الگوها روی بلورهای

<sup>۱۸</sup> Lithography





نیمه‌رسانا، جهت استفاده به‌عنوان مدارهای مجتمع<sup>۱۹</sup> گفته می‌شود. می‌توان به‌صراحت ادعا کرد که پیشرفت در فرآیند لیتوگرافی، موتور محرک اقتصاد پیشرفته جهان در ۵۰ سال اخیر بوده است. امروزه از روش لیتوگرافی برای سنتز نانوادوات الکترونیکی مانند ترانزیستورها، میکروتراشه‌ها، مدارهای مجتمع و قطعات الکترونیکی استفاده می‌شود. مدار مجتمع به مجموعه‌ای از مدارهای الکترونیکی گفته می‌شود که روی یک سطح صاف کوچک از جنس ماده نیمه‌رسانا قرار می‌گیرند. شکل ۱ تصاویر دستگاه‌های لیتوگرافی سنتی و مدرن را نشان می‌دهد.



شکل ۱- دستگاه‌های لیتوگرافی: (الف) سنتی مورد استفاده در قرن نوزدهم و (ب) مدرن.

فناوری‌های میکرولیتوگرافی و نانولیتوگرافی توانایی ایجاد الگو در گستره وسیعی از ابعاد، از چند نانومتر تا ده‌ها میلی‌متر را دارند. روش‌های لیتوگرافی به دو دسته کلی طبقه‌بندی می‌شوند:

- **لیتوگرافی با استفاده از ماسک<sup>۱۹</sup>**؛ در این روش، از یک قالب یا ماسک برای انتقال الگوها روی زیرلایه (ویفر) استفاده می‌شود. این فناوری امکان ایجاد چند ده الگو روی ویفر در ساعت را فراهم می‌کند. روش‌های لیتوگرافی با ماسک شامل لیتوگرافی نوری<sup>۲۰</sup>، لیتوگرافی نرم<sup>۲۱</sup> و لیتوگرافی با مهرزدن در ابعاد نانو<sup>۲۲</sup> هستند.
- **لیتوگرافی بدون ماسک<sup>۲۳</sup>**؛ در روش لیتوگرافی بدون ماسک مانند لیتوگرافی باریکه الکترونی<sup>۲۴</sup>، لیتوگرافی باریکه یونی متمرکز<sup>۲۵</sup> و لیتوگرافی پروبی روبشی<sup>۲۶</sup>، الگوهای مورد نظر بدون استفاده از ماسک ایجاد می‌شوند. این دسته از روش‌ها الگوهایی به صورت سریالی ایجاد می‌کنند و امکان ایجاد طرح‌های دلخواه در ابعاد نانو را

<sup>۱۹</sup> Masked lithography

<sup>۲۰</sup> Photolithography

<sup>۲۱</sup> Soft lithography

<sup>۲۲</sup> Nanoimprint lithography

<sup>۲۳</sup> Maskless lithography

<sup>۲۴</sup> Electron beam lithography

<sup>۲۵</sup> Focused ion beam lithography

<sup>۲۶</sup> Scanning probe lithography



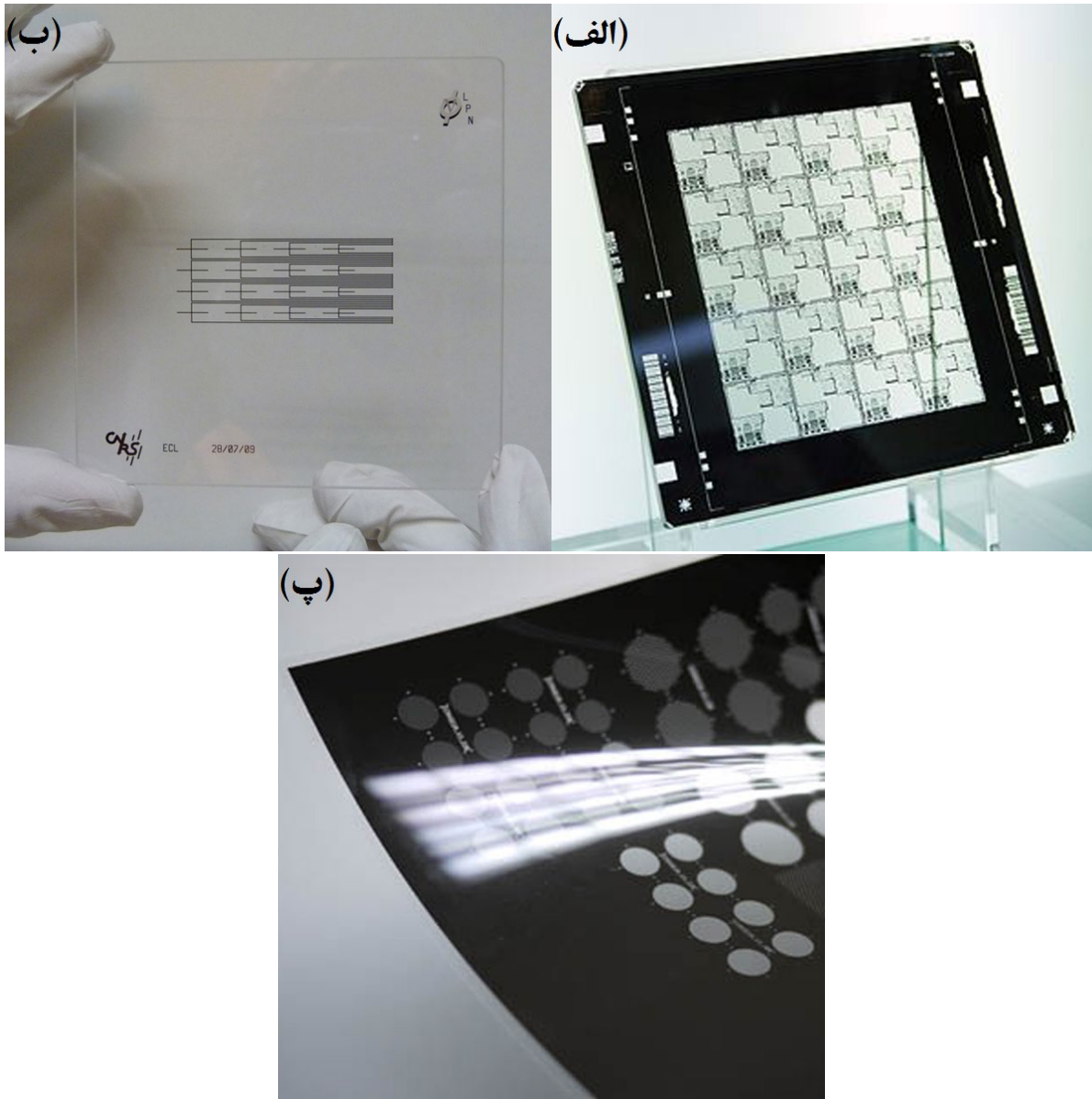
فراهم می‌کنند. با این وجود، توان عملیاتی این دسته از روش‌های لیتوگرافی محدود است، چرا که توالی آنها کند بوده و برای تولید انبوه نامناسب هستند.

در ادامه به معرفی انواع روش‌های لیتوگرافی مورد استفاده برای سنتز نانوساختارها پرداخته می‌شود.

## ۲- لیتوگرافی نوری

اصول کلی روش لیتوگرافی نوری بسیار شبیه به عکاسی است. در این روش، از یک پرتوی نوری برای انتقال الگوی هندسی از ماسک به یک لایه محافظ یا لایه واسط که از قبل روی ویفر ایجاد شده، استفاده می‌شود. به بیان ساده‌تر، ابتدا یک لایه پلیمری حساس به نور روی سطح ویفر ایجاد می‌شود و سپس پرتو از ماسک عبور کرده و باعث ایجاد الگویی روی لایه پلیمری واسط می‌شود. پرتوی مورد استفاده، پرتوی فرابنفش با طول موج در محدوده ۱۹۳-۴۳۶ نانومتر است. برای انتقال الگو از لایه محافظ به ویفر باید مجموعه‌ای از فرآیندهای شیمیایی انجام شود. در سطحی از لایه پلیمری که در معرض تابش قرار می‌گیرد، زنجیره‌های پلیمری تجزیه می‌شوند و انحلال‌پذیری آن در یک محلول شیمیایی به نام ظاهرکننده<sup>۲۷</sup> افزایش می‌یابد. سپس زیرلایه در ظاهرکننده غوطه‌ور شده و بخشی که در معرض تابش بوده حذف می‌شود. از این روش می‌توان برای ایجاد الگو روی یک بخش یا تمام سطح ویفر استفاده کرد. ماسک مورد استفاده در فرآیند لیتوگرافی نوری می‌تواند از جنس کوارتز، شیشه یا پلاستیک باشند. هر کدام از این ماسک‌ها مزایا و معایبی دارند که بسته به کیفیت یا هزینه تمام‌شده، می‌توان ماسک مناسب را انتخاب کرد. برای مثال، از نقطه نظر هزینه، ماسک کوارتز گران‌ترین و ماسک پلاستیکی ارزان‌ترین گزینه‌ها هستند. شکل ۲ تصاویری از انواع ماسک‌های مورد استفاده در فرآیند لیتوگرافی نوری را نشان می‌دهد.

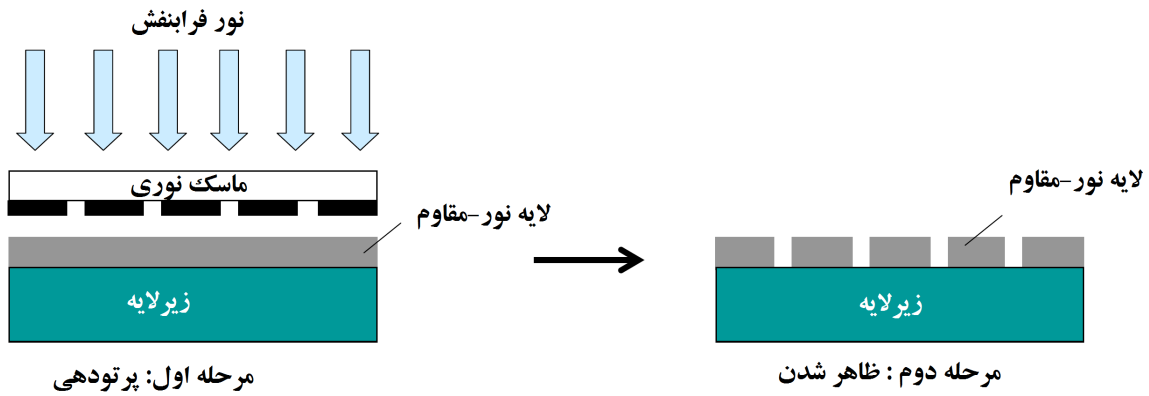
<sup>۲۷</sup> Developer solution



شکل ۲- تصاویر انواع ماسک‌های مورد استفاده در فرآیند لیتوگرافی نوری: (الف) کوارتز، (ب) شیشه و (پ) پلاستیک.

لیتوگرافی نوری روش اصلی سنتز در صنایع نیمه‌رسانا و مدارهای مجتمع است. از این روش برای ایجاد الگو جهت سنتز مدارهای مجتمع، میکروتراشه‌ها و سیستم‌های میکروالکترومکانیکی<sup>۲۸</sup> استفاده می‌شود. شکل ۳ شمایی از مراحل لیتوگرافی نوری را نشان می‌دهد.

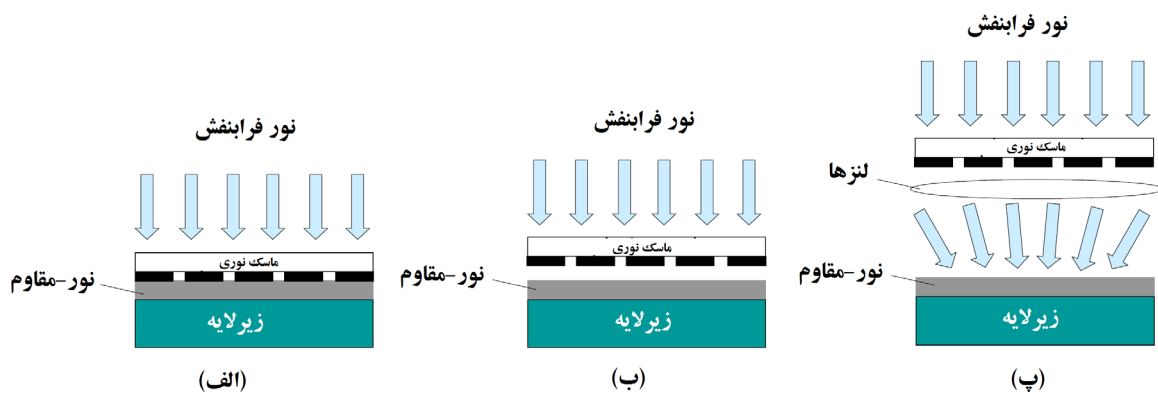
<sup>۲۸</sup> Microelectromechanical systems (MEMS)



شکل ۳- شمایی از مراحل لیتوگرافی نوری.

لایه مقاوم به نور<sup>۲۹</sup> یا همان رزیست نوری به عنوان لایه محافظ در فرآیندهای اچ کردن<sup>۳۰</sup> یا رسوبدهی استفاده می شود. بنابراین بخش های مختلف نمونه به طور متفاوت خورده شده و کنتراستی ملموس در سطح نمونه پدیدار می شود.

لیتوگرافی نوری به سه دسته شامل چاپ تماسی<sup>۳۱</sup>، چاپ مجاورتی<sup>۳۲</sup> و چاپ پرتوافکنی<sup>۳۳</sup> تقسیم بندی می شود. شمایی از انواع فرآیندهای لیتوگرافی نوری در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- شمایی از انواع فرآیندهای لیتوگرافی نوری: (الف) چاپ تماسی، (ب) چاپ مجاورتی و (پ) چاپ پرتوافکنی.

<sup>۲۹</sup> Photo-resist

<sup>۳۰</sup> Etching

<sup>۳۱</sup> Contact printing

<sup>۳۲</sup> Proximity printing

<sup>۳۳</sup> Projection printing



در روش‌های تماسی و مجاورتی، ماسک نوری<sup>۳۴</sup> در تماس یا نزدیک به رزیست نوری قرار می‌گیرد. این دو روش توانایی ایجاد طرح‌هایی در ابعاد چند میکرومتر را دارند. بنابراین می‌توان از این دو روش برای ایجاد طرح‌هایی با قدرت تفکیک متوسط در آزمایشگاه و صنایع کوچک استفاده کرد. همچنین در بیشتر پژوهش‌های آزمایشگاهی از چاپ مجاورتی و تماسی استفاده می‌شود. در چاپ پرتوافکنی، از یک سیستم لنز نوری برای ایجاد الگوی مورد نظر با یک لیزر اگزایمر<sup>۳۵</sup> (با طول موج ۱۹۳ تا ۲۴۸ نانومتر) روی رزیست نوری استفاده می‌شود. این لنز نوری امکان کاهش ابعاد الگو از ۲ تا ۱۰ برابر را فراهم می‌کند و می‌توان طرح‌هایی با قدرت تفکیک بالا به ابعاد چند ده نانومتر را با چاپ پرتوافکنی ایجاد کرد. با این حال، این روش پرهزینه بوده و نیاز به سیستم لنز نوری پیچیده و کنترل دقیق دما و موقعیت اجزای سیستم دارد. از چاپ پرتوافکنی در سنتز مدارهای مجتمع پیشرفته و اجزای واحد پردازش مرکزی (CPU) استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر، لیتوگرافی غوطه‌وری<sup>۳۶</sup>، فناوری افزایش قدرت تفکیک<sup>۳۷</sup> و لیتوگرافی فرابنفش با انرژی بالا<sup>۳۸</sup> برای بهبود قدرت تفکیک لیتوگرافی چاپ پرتوافکنی بکار رفته‌اند.

### ۳- لیتوگرافی باریکه الکترونی و لیتوگرافی باریکه یونی متمرکز

در لیتوگرافی نوری از امواج الکترومغناطیس با طول موج مشخص استفاده می‌شود. به همین دلیل، این روش وضوح محدودی داشته و برای لیتوگرافی در مقیاس نانو مناسب نیست. در صورتی که از باریکه الکترونی یا یونی به جای امواج الکترومغناطیس استفاده شود، امکان دستیابی به وضوح عالی با تنظیم انرژی پرتوی الکترونی وجود دارد، چرا که در این شرایط می‌توان طول موج حرکت الکترون‌ها یا یون‌ها را کاهش داد. لیتوگرافی باریکه الکترونی و باریکه یونی متمرکز، روش‌های اصلی برای تولید الگوهای نانومتری هستند. اساس فرآیند لیتوگرافی باریکه الکترونی، استفاده از الکترون‌های شتاب‌دار است که این الکترون‌ها روی فوتورزیست حساس به الکترون<sup>۳۹</sup> فرود می‌آیند. باریکه الکترونی با قطر چند نانومتر، سطح فوتورزیست را به صورت نقطه به نقطه روبش می‌کند و طرح مورد نظر را روی آن به وجود می‌آورد. به دلیل جرم بسیار پایین الکترون‌ها و نسبت بار به جرم بالای آنها، می‌توان با استفاده از میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی نسبتاً ضعیف آنها را به راحتی متمرکز و هدایت کرد. طول موج باریکه الکترونی، با افزایش

<sup>۳۴</sup> Photomask

<sup>۳۵</sup> Excimer laser

<sup>۳۶</sup> Immersion lithography

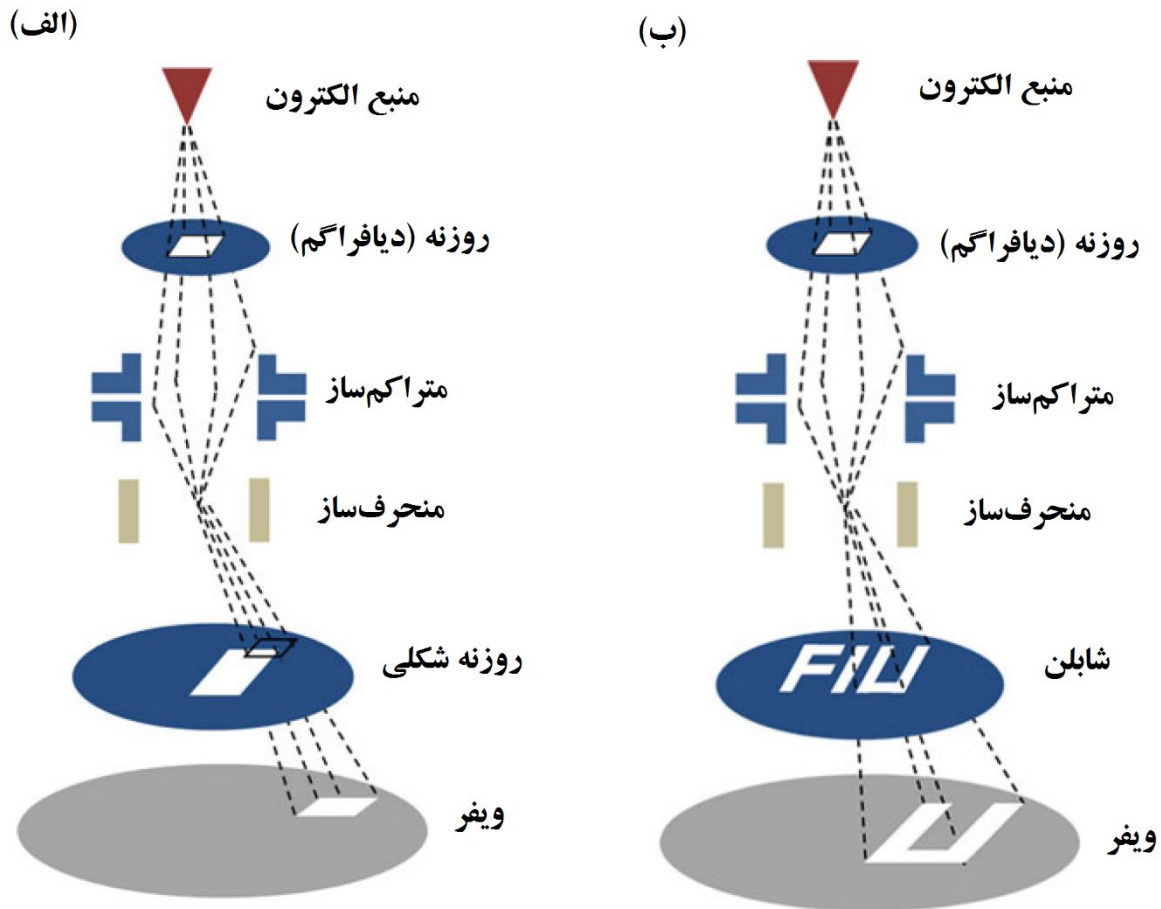
<sup>۳۷</sup> Resolution enhancement technology

<sup>۳۸</sup> Extreme-UV lithography

<sup>۳۹</sup> Electron-sensitive resist



انرژی آن کاهش می‌یابد. کاهش طول موج باعث بهبود وضوح نهایی می‌شود. شکل ۵ شمایی از روش لیتوگرافی باریکه الکترونی را نشان می‌دهد.



شکل ۵- شمایی از روش لیتوگرافی باریکه الکترونی: (الف) با استفاده از روزنه شکلی و (ب) با استفاده از ماسک شابلن.

اساس فرآیند لیتوگرافی باریکه یونی متمرکز مشابه با روش لیتوگرافی باریکه الکترونی است، با این تفاوت که در لیتوگرافی باریکه یونی متمرکز، به جای الکترون، از پرتوی یونی شتاب‌دار (مانند یون گالیم) استفاده می‌شود. سیستم‌های باریکه یونی متمرکز برای رسوب‌دهی موادی مانند تنگستن، پلاتین و کربن استفاده می‌شوند. برای مثال، هنگامی که پیش‌ماده گازی مانند تنگستن هگزاکربونیل  $W(CO)_6$  وارد محفظه می‌شود، با پرتو پرنرژی یونی متمرکز برخورد کرده و پیش‌ماده گازی تجزیه می‌شود که در نتیجه، جز غیرفرار (تنگستن) روی زیرلایه ترسیب می‌یابد.

قدرت تفکیک لیتوگرافی باریکه الکترونی و باریکه یونی متمرکز در محدوده ۲۰-۵ نانومتر است. همان‌طور که اشاره شد، چنین قدرت تفکیک بالایی، به واسطه طول‌موج پایین الکترون و پرتوی یونی قابل دستیابی است. با این وجود،



توان عملیاتی (خروجی) پایین این روش‌ها، کاربرد آنها در صنعت را محدود کرده است. از این دو روش بیشتر برای سنتز نمونه‌های اولیه ادوات نانومقیاس استفاده می‌شود. برای افزایش توان عملیاتی، از لیتوگرافی باریکه الکترونی چند محوره<sup>۴۰</sup> استفاده می‌شود. محدودیت اصلی روش لیتوگرافی باریکه الکترونی، دشواری تولید منابع باریکه الکترونی است. در سال‌های اخیر، با تجهیز میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی به ماژول‌های مولد الگو<sup>۴۱</sup>، امکان ایجاد الگوهای مشخص با استفاده از باریکه الکترونی فراهم شده است. استفاده از این میکروسکوپ‌ها باعث افزایش توان عملیاتی و گسترش کاربردهای لیتوگرافی باریکه الکترونی می‌شود.

#### ۴- لیتوگرافی نرم و لیتوگرافی با مهر زدن در ابعاد نانو

همانطور که در زندگی روزمره می‌بینیم، مهر زدن به معنی فشار دادن یک جسم خاص روی سطح مورد نظر پس از آغشته کردن به ماده معین است. برای مثال، مهرهای پلیمری یا پلاستیکی به جوهر آغشته و سپس روی یک صفحه کاغذی سفید فشرده می‌شوند تا بخش‌هایی از مهر که به جوهر آغشته بوده و در تماس با کاغذ قرار گرفته‌اند جوهر خود را به سطح کاغذ منتقل کنند. مشابه این کار در لیتوگرافی نرم اتفاق می‌افتد. در لیتوگرافی نرم، از محلول حاوی ملکول‌های مورد نظر به عنوان جوهر و از یک قالب پلیمری نرم به عنوان مهر استفاده می‌شود تا ملکول‌های جوهر را به روی زیرلایه و به صورت یک الگوی مشخص منتقل کند. مواد مورد استفاده در این روش گران‌قیمت نیست و نیاز به تجهیزات پیشرفته‌ای ندارد. لیتوگرافی نرم دو مرحله اصلی دارد:

(۱) تولید مهر پلیمری با الگوی مورد نظر

(۲) استفاده از مهر تولید شده برای انتقال مولکول‌ها به زیرلایه.

شکل ۶ شمایی از فرآیند لیتوگرافی نرم را نشان می‌دهد. در ابتدا پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان<sup>۴۲</sup> در حالت مذاب به یک قالب از پیش آماده شده، اضافه می‌شود تا پلیمر شکل قالب را به خود بگیرد. سپس الگوی پلیمری تشکیل شده از قالب جدا می‌شود. در مرحله بعدی، ماده‌ای که قرار است نقش جوهر مهر را ایفا کند روی الگوی پلیمری لایه‌نشانی می‌شود

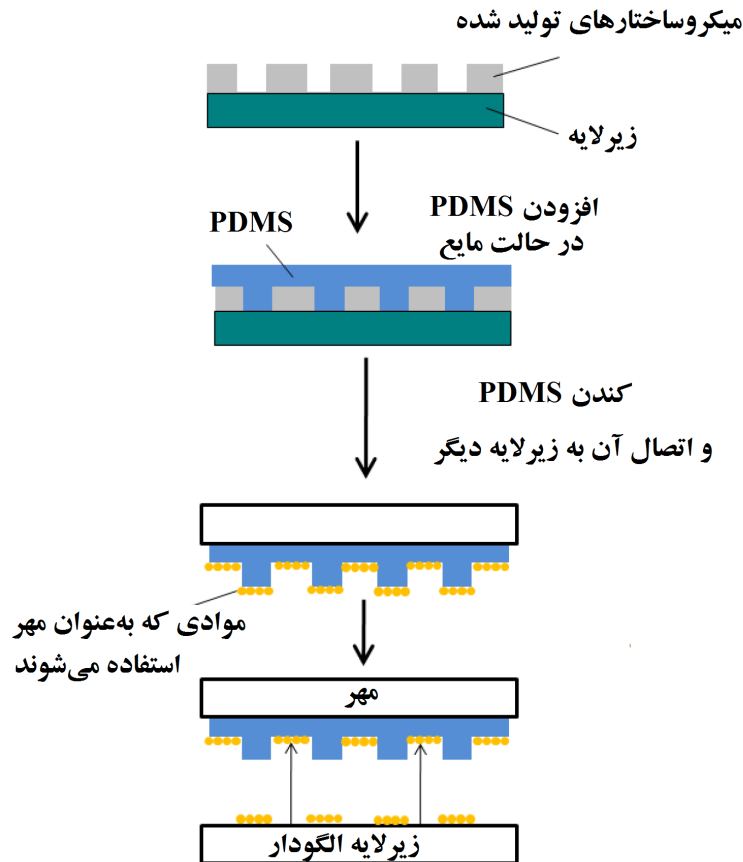
<sup>۴۰</sup> Multiaxis electron beam lithography

<sup>۴۱</sup> Pattern generator modules

<sup>۴۲</sup> Polydimethylsiloxane(PDMS)



و در نهایت فرآیند مهرزنی انجام می‌گیرد. مزیت اصلی این روش، استفاده از مهر نرم برای انتقال الگوها است. داشتن چنین قابلیت، امکان الگوبرداری از سطوح انعطاف‌پذیر و خم را فراهم می‌کند.

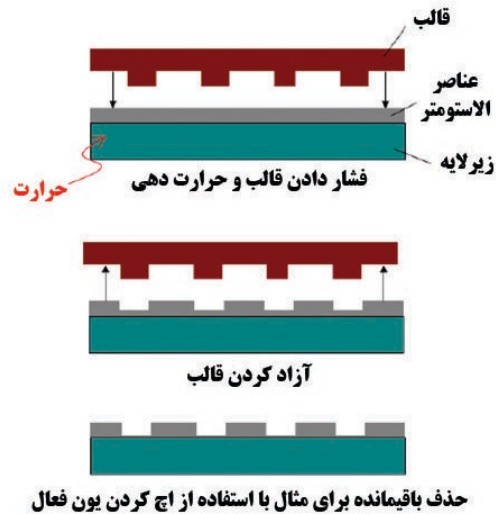


شکل ۶- شمایی از فرآیند لیتوگرافی نرم

مشابه با لیتوگرافی نرم، در فرآیند لیتوگرافی با مهر زدن در ابعاد نانو، از یک قالب سخت برای حک کردن فیلم پلیمری و ایجاد الگوی نانومتری روی آن استفاده می‌شود. لیتوگرافی با مهر زدن در ابعاد نانو دارای مزایایی همچون توان عملیاتی عالی، قدرت تفکیک بالا و هزینه پایین است و یک فناوری امیدبخش در مقیاس صنعتی به‌شمار می‌رود. شمایی از فرآیند لیتوگرافی با مهر زدن در ابعاد نانو در شکل ۷ نشان داده شده است. در این روش، به یک پلیمر ترموپلاستیک تا بالای دمای انتقال شیشه‌ای<sup>۴۳</sup> حرارت داده می‌شود تا ماده سیلان پیدا کرده و قالب را پر کند. در مرحله بعد، دما کاهش یافته و الگوهای کپی‌شده پس از حذف قالب، در مکان خود تبدیل به جامد می‌شوند.

<sup>۴۳</sup> Glass transition temperature





شکل ۷- شمایی از فرآیند لیتوگرافی با مهر زدن در ابعاد نانو

کوارتز و سیلیکون به دلیل داشتن سختی بالا، متداولترین مواد مورد استفاده به عنوان قالب هستند. معمولاً از روش‌های لیتوگرافی نوری و باریکه الکترونی برای طراحی قالب استفاده می‌کنند. از مزیت‌های استفاده از یک ماده سخت به عنوان قالب می‌توان به حداقل کردن تغییر شکل موضعی و افزایش پایداری حرارتی اشاره کرد. مهم‌ترین چالش پیش روی لیتوگرافی با مهر زدن در ابعاد نانو، محدود بودن طول عمر قالب است. چرخه‌های گرمایش/سرمایش و وجود فشار بالا منجر به ایجاد تنش در قالب و سایش آن می‌شوند. از سوی دیگر، ویسکوزیته ماده پارامتری بسیار مهم در فرآیند مهرزنی است و می‌تواند یک عامل محدودکننده در کاهش اندازه الگو باشد. برای مثال، اگر ویسکوزیته ماده بیش از حد کم باشد، پیش از اینکه بتواند شکل قالب را به خود بگیرد، جاری می‌شود.

لیتوگرافی فرابنفش<sup>۴۴</sup> یکی از زیرمجموعه‌های لیتوگرافی با مهر زدن در ابعاد نانو است که در آن از یک مونومر<sup>۴۵</sup> پخت پذیر با فرابنفش<sup>۴۶</sup> استفاده می‌شود. منظور از مونومرهای پخت پذیر با فرابنفش، مونومرهایی است که با تابش فرابنفش، اتصالات عرضی در آنها ایجاد شده و پلیمر تشکیل می‌شود. پس از مهر زدن روی مونومر، پرتوی فرابنفش با فرکانس‌های مختلف به طور مستقیم به پشت قالب شفاف تابانده شده و با ایجاد اتصالات عرضی بین مونومرها، پلیمری سخت تشکیل می‌شود. استفاده از این روش می‌تواند فشار مهرزنی را به طور قابل توجهی کاهش داده و از تنش ایجاد شده در اثر چرخه دمایی جلوگیری کند. در بسیاری از پژوهش‌ها از آمونیل به عنوان مونومر استفاده شده

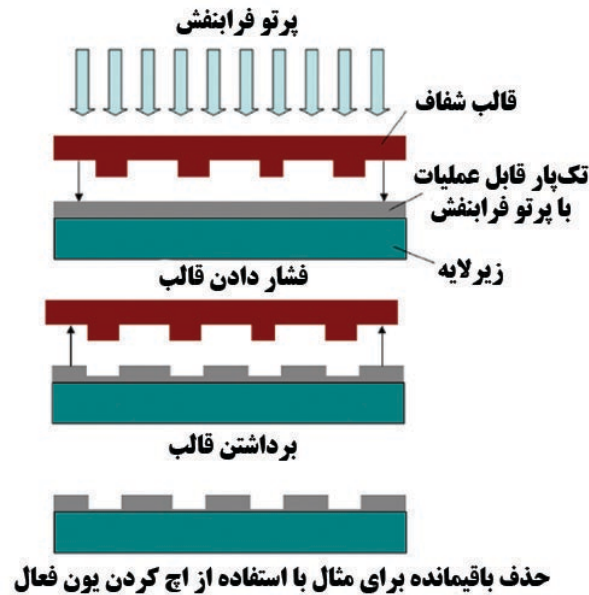
<sup>۴۴</sup> UV-imprint nanolithography

<sup>۴۵</sup> Monomer

<sup>۴۶</sup> UV-curable



است. شمایی از لیتوگرافی مهرزنی فرابنفش در شکل ۸ آورده شده است. ابتدا پرتوی فرابنفش به پشت قالب شفاف تابیده و به مونومرها می‌رسد. مقدار پلیمر شدن مونومرها بستگی به ضخامت قالب شفاف دارد.



شکل ۸- شمایی از روش لیتوگرافی مهرزنی فرابنفش

## ۵- لیتوگرافی پروبی روبشی

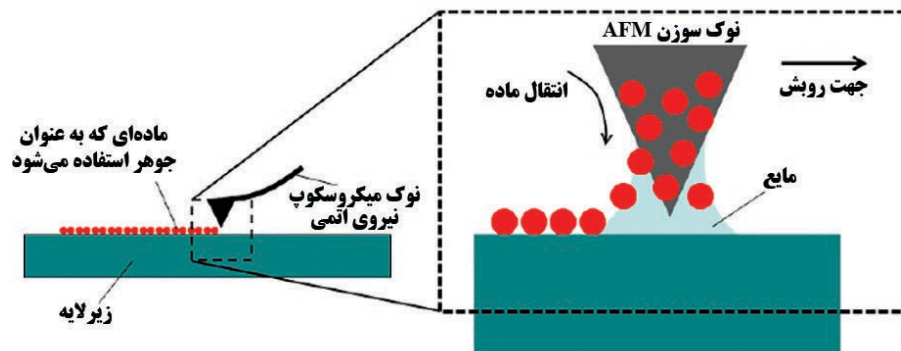
با ظهور و پیشرفت فناوری نانو، محققان همواره به دنبال دستیابی به روشی برای ایجاد تغییر در ساختارهای اتمی و جابجایی اتم‌ها به مناطق دلخواه بوده‌اند. گسترش میکروسکوپ‌های پروب روبشی که دقت و وضوح بسیار بالایی دارند و برای آنالیز و تصویربرداری سطوح در ابعاد کوچکتر از ۱ نانومتر استفاده می‌شوند، اجرای چنین ایده‌هایی را ممکن ساخته است. امروزه برای نانولیتوگرافی از میکروسکوپ‌های پروب روبشی مانند میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۴۷</sup> و میکروسکوپ تونلی روبشی<sup>۴۸</sup> استفاده می‌شود که همگی زیرمجموعه‌ای از روش لیتوگرافی پروب روبشی هستند. در لیتوگرافی پروبی روبشی، از نوک تیز میکروسکوپ نیروی اتمی و میکروسکوپ تونلی روبشی برای گرم کردن، خراشیدن، اکسید کردن و انتقال مواد به سطح زیرلایه استفاده می‌شود. روش رسوب‌دهی انتخابی نانوذرات یا

<sup>۴۷</sup> Atomic Force Microscopy; AFM

<sup>۴۸</sup> Scanning Tunneling Microscopy; STM



مولکول‌ها روی یک زیرلایه، نانولیتوگرافی قلم آغشته<sup>۴۹</sup> نام داشته و بیشترین کاربرد را در لیتوگرافی پروبی روبشی دارد. لیتوگرافی قلم آغشته را می‌توان در شرایط محیطی انجام داد و در آن، نیازی به میدان الکترومغناطیسی قوی یا نیروی برشی بالا نیست. این روش اولین بار برای انتقال مولکول‌های تیول به سطح طلا مورد استفاده قرار گرفته است. نوک سوزن میکروسکوپ نیروی اتمی با غوطه‌وری در یک محلول پوشش داده می‌شود. مولکول‌های شیمیایی هنگام تماس بین نوک سوزن پوشش داده شده و زیرلایه، روی زیرلایه ترسیب می‌شوند. با استفاده از این روش می‌توان الگوهای دلخواه و دقیق را بدون نیاز به ماسک روی زیرلایه ایجاد کرد. شکل ۹ شمایی از فرآیند نانولیتوگرافی قلم آغشته را نشان می‌دهد.



شکل ۹- شمایی از فرآیند نانولیتوگرافی قلم آغشته

## ۶- کاربردهای لیتوگرافی

با کاهش ابعاد ترانزیستورها از مقیاس میکرومتری به مقیاس نانومتری، پیشرفت‌های قابل توجهی در ساخت رایانه‌ها و سایر ادوات الکترونیکی با کارایی بالا حاصل شده است. دستیابی به چنین موفقیت‌هایی مرهون پیشرفت‌های اخیر در روش‌های مختلف نانولیتوگرافی، به خصوص لیتوگرافی نوری است. شایان ذکر است که کاربرد لیتوگرافی تنها به فناوری ترانزیستورها و مدارهای مجتمع محدود نمی‌شود. یکی دیگر از کاربردهای عمده لیتوگرافی در سیستم‌های میکروالکترومکانیکی است. این سیستم‌ها ابزارهایی هستند که ورودی‌های فیزیکی مانند شتاب، فشار و دما را به خروجی الکتریکی؛ و یا انرژی الکتریکی را به حرکت مکانیکی تبدیل می‌کنند. مزیت این سیستم‌ها نسبت به ابزارهای

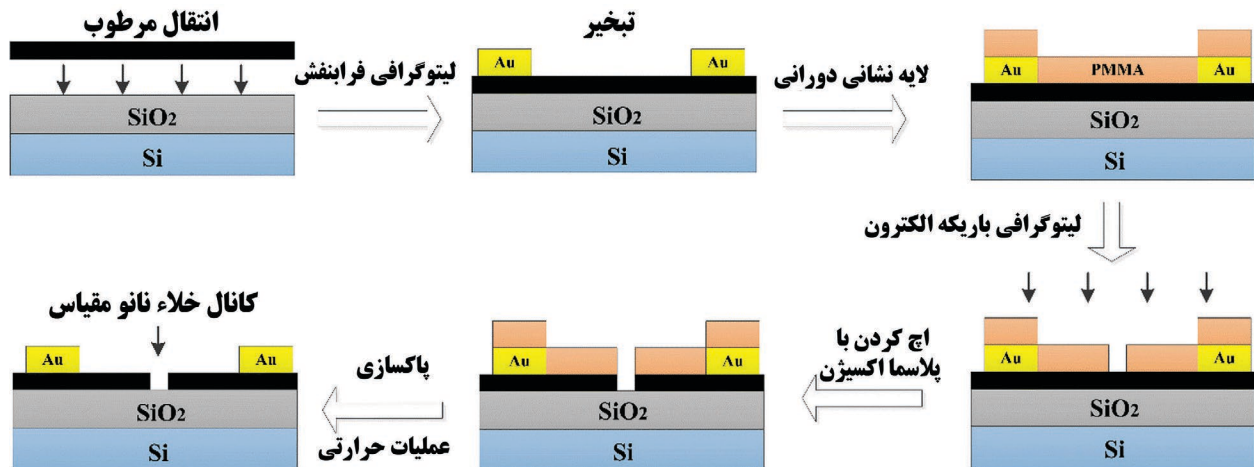
<sup>۴۹</sup> Dip-pen nanolithography



مشابه قدیمی، پاسخ سریع، قدرت تفکیک بالا و حساسیت بیشتر آنها است. نانومقیاس بودن ابعاد این سیستم‌ها دلیل اصلی مزایای آنها است. پیشرفت‌های لیتوگرافی به تکرارپذیری سنتز سیستم‌های میکروالکترومکانیکی و کاهش هزینه تولید آنها کمک زیادی می‌کند. سیستم‌های میکروالکترومکانیکی کاربردهای مختلف و گسترده‌ای دارند که در ادامه به برخی از آنها اشاره می‌شود.

- **میکروشتاب‌سنج‌ها؛** از میکروشتاب‌سنج‌ها در سیستم‌های ایمنی کیسه هوای خودروها یا سیستم‌های تشخیص حرکت در گوشی‌های هوشمند استفاده می‌شود.
- **حسگرهای فشار؛** از این حسگرها در فشارسنجی تایر خودرو و سنجش فشارخون استفاده می‌شود.
- **میکروپمپ‌ها؛** از میکروپمپ‌ها در کاربردهای صنعتی و زیست‌پزشکی مانند دارورسانی استفاده می‌شود.
- **سوئیچ‌های نوری؛** این سوئیچ‌ها زمان سوئیچینگ کوتاه‌تر و تلفات انرژی بسیار کمتری نسبت به سوئیچ‌های الکترونیکی دارند.
- **میکروپیل‌های سوختی؛** این میکروپیل‌ها یکی از گزینه‌های اصلی تامین انرژی ادوات الکترونیکی قابل حمل در آینده نزدیک هستند.
- **میکروسوزن‌ها؛** میکروسوزن‌ها برای انتقال دارو از طریق پوست به کار می‌روند.

پیشرفت‌های اخیر در زمینه نانولیتوگرافی کمک شایانی به سنتز سیستم‌های نانو الکترومکانیکی کرده‌اند. این سیستم‌ها دریچه تازه‌ای به فناوری مدارهای مجتمع، ذخیره‌سازی مغناطیسی اطلاعات، صفحه‌های نمایش و حسگرها باز کرده‌اند. شکل ۱۰ کاربرد لیتوگرافی در سنتز ترانزیستور را نشان می‌دهد. در سنتز این ترانزیستور از روش لیتوگرافی نوری برای قراردادن طلا بر روی زیرلایه، و از روش لیتوگرافی باریکه الکترونی جهت حکاکی کانال استفاده شده است.



شکل ۱۰- کاربرد لیتوگرافی در سنتز ترانزیستور.

## نتیجه گیری

لیتوگرافی یکی از روش‌های سنتز بالا به پایین نانوساختارها است که به طور گسترده در صنایع الکترونیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. با استفاده از لیتوگرافی، الگوهای هندسی مشخصی روی یک زیرلایه ایجاد می‌شود. فناوری میکرو و نانولیتوگرافی توانایی ایجاد الگو در گستره وسیعی از ابعاد، از چند نانومتر تا ده‌ها میلی‌متر را دارد. روش‌های لیتوگرافی به دو دسته کلی روش‌های مبتنی بر ماسک و روش‌های بدون ماسک تقسیم‌بندی می‌شوند. در این مقاله، به معرفی انواع روش‌های لیتوگرافی مورد استفاده برای سنتز نانوساختارها شامل لیتوگرافی نوری، لیتوگرافی باریکه الکترونی، لیتوگرافی‌های باریکه یونی متمرکز و لیتوگرافی‌های نرم و مهرزنی پرداخته شد. اشاره شد که لیتوگرافی نوری روش اصلی سنتز در صنایع نیمه‌رسانا و مدارهای مجتمع است. از طرف دیگر، لیتوگرافی باریکه الکترونی و باریکه یونی متمرکز، روش‌های اصلی برای تولید الگوهای نانومتری هستند. گفته شد که از نانولیتوگرافی برای سنتز سیستم‌های میکروالکترومکانیکی و نانوالمکترومکانیکی استفاده می‌شود.

## منابع و مراجع

- [۱] Pimpin, Alongkorn, and Werayut Srituravanich. "Review on micro-and nanolithography techniques and their applications." *Engineering Journal* ۱۶, no. ۱ (۲۰۱۲): ۳۷-۵۶.
- [۲] Pala, Nezih, and Mustafa Karabiyik. "Electron beam lithography (EBL)." *Encyclopedia of Nanotechnology* ۱۰ (۲۰۱۶).



- [۳] Liu, Guoqiang, Michael Hirtz, Harald Fuchs, and Zijian Zheng. "Development of Dip-Pen Nanolithography (DPN) and its derivatives." *Small* ۱۵, no. ۲۱ (۲۰۱۹): ۱۹۰۰۵۶۴.
- [۴] Sebastian, Elvin Mathew, Suyash Kumar Jain, Rajesh Purohit, S. K. Dhakad, and R. S. Rana. "Nanolithography and its current advancements." *Materials Today: Proceedings* ۲۶ (۲۰۲۰): ۲۳۵۱-۲۳۵۶.
- [۵] Xie, Xian Ning, H. J. Chung, C. H. Sow, and A. T. S. Wee. "Nanoscale materials patterning and engineering by atomic force microscopy nanolithography." *Materials Science and Engineering: R: Reports* ۵۴, no. ۱-۲ (۲۰۰۶): ۱-۴۸.
- [۶] Fourkas, John T. "Nanoscale photolithography with visible light." *The Journal of Physical Chemistry Letters* ۱, no. ۸ (۲۰۱۰): ۱۲۲۱-۱۲۲۷.
- [۷] Song, Yi, Chengqun Gui, Zongliang Huo, SW Ricky Lee, and Sheng Liu. "Mechanical system and dynamic control in photolithography for nanoscale fabrication: A critical review." *International Journal of Mechanical System Dynamics* ۱, no. ۱ (۲۰۲۱): ۳۵-۵۱.
- [۸] Kooy, Nazrin, Khairudin Mohamed, Lee Tze Pin, and Ooi Su Guan. "A review of roll-to-roll nanoimprint lithography." *Nanoscale research letters* ۹, no. ۱ (۲۰۱۴): ۱-۱۳.
- [۹] Schiff, Helmut. "Nanoimprint lithography: An old story in modern times? A review." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* ۲۶, no. ۲ (۲۰۰۸): ۴۵۸-۴۸۰.
- [۱۰] Watt, F., A. A. Bettiol, J. A. Van Kan, Ee Jin Teo, and M. B. H. Breese. "Ion beam lithography and nanofabrication: a review." *International Journal of Nanoscience* ۴, no. ۰۳ (۲۰۰۵): ۲۶۹-۲۸۶.
- [۱۱] Reyntjens, Steve, and Robert Puers. "A review of focused ion beam applications in microsystem technology." *Journal of micromechanics and microengineering* ۱۱, no. ۴ (۲۰۰۱): ۲۸۷.
- [۱۲] Tseng, Ampere A., Kuan Chen, Chii D. Chen, and Kung J. Ma. "Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development." *IEEE Transactions on electronics packaging manufacturing* ۲۶, no. ۲ (۲۰۰۳): ۱۴۱-۱۴۹.
- [۱۳] Kolodziej, Christopher M., and Heather D. Maynard. "Electron-beam lithography for patterning biomolecules at the micron and nanometer scale." *Chemistry of materials* ۲۴, no. ۵ (۲۰۱۲): ۷۷۴-۷۸۰.
- [۱۴] Wisser, F. M., B. Schumm, G. Mondin, J. Grothe, and S. Kaskel. "Precursor strategies for metallic nano- and micropatterns using soft lithography." *Journal of Materials Chemistry C* ۳, no. ۱۲ (۲۰۱۵): ۲۷۱۷-۲۷۳۱.
- [۱۵] Howell, Samuel Tobias, Anya Grushina, Felix Holzner, and Juergen Brugger. "Thermal scanning probe lithography—a review." *Microsystems & Nanoengineering* ۶, no. ۱ (۲۰۲۰): ۱-۲۴.



## روش انفجار الکتریکی سیم: اصول، مبانی و کاربردها

### چکیده

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوذرات در کاربردهای مختلف، از پزشکی تا صنایع نظامی، به شدت مورد توجه قرار گرفته است. یکی از مواردی که می‌تواند کاربرد این نانوذرات را گسترش دهد، استفاده از روش‌های آسان و اقتصادی برای سنتز آنها است. روش انفجار الکتریکی سیم یکی از روش‌هایی است که از لحاظ اقتصادی به صرفه بوده و قابلیت سنتز آسان انواع مختلفی از نانو ساختارها را دارد. در این روش، طی یک مدت زمان کوتاه، جریان الکتریکی بسیار زیادی از مقطع سیم عبور می‌کند که این جریان بالا ابتدا باعث ذوب و سپس در کسری از ثانیه منجر به تبخیر شدن اتم‌های سیم فلزی می‌شود. امکان سنتز نانوذرات فلزی، بین فلزی، آلیاژی و سرامیکی با این روش وجود دارد. در این مقاله، ابتدا به معرفی روش انفجار الکتریکی سیم و تشریح اصول و مبانی آن پرداخته می‌شود و پارامترهای موثر بر خواص نانوذرات سنتز شده با این روش مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. سپس کاربرد این روش در نانوفناوری مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

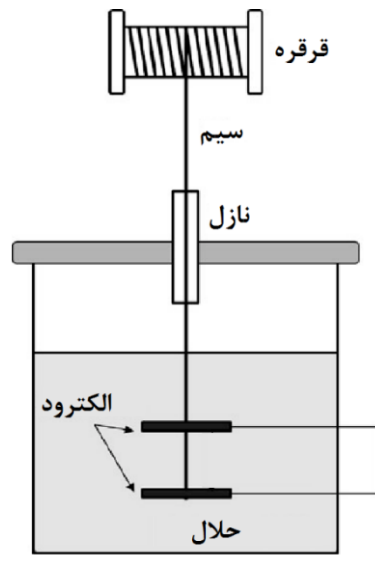
### کلمات کلیدی

انفجار الکتریکی سیم، نانوذرات فلزی، نانوذرات سرامیکی، نانوکاتالیست‌ها، پاک‌سازی محیط زیست.

### ۱- مقدمه



در سال‌های اخیر، استفاده از نانوذرات فلزی و سرامیکی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این نانوذرات به دلیل داشتن مساحت سطح بالا، خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی نسبت به میکروذرات و ماده بالک دارند. وجود این خواص باعث شده تا از نانوذرات فلزی در گستره وسیعی از کاربردها مانند پزشکی، نظامی، زیست‌محیطی، کاتالیستی و غیره استفاده شود. نوع روشی که برای سنتز نانوذرات مورد استفاده می‌گیرد تعیین‌کننده اندازه، شکل هندسی، مساحت سطح و به‌طور کلی، خواص نهایی نانوذرات است. تاکنون روش‌های مختلفی برای سنتز نانوذرات فلزی و سرامیکی پیشنهاد شده است. از میان روش‌های مختلف، فناوری انفجار الکتریکی سیم<sup>۵۰</sup> یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای سنتز نانوذرات فلزی و سرامیکی به‌شمار می‌رود. طبق تعریف، سرامیک به «ماده غیرفلزی معدنی<sup>۵۱</sup>» گفته می‌شود. اکسیدها، نیتrideها و کاربیدهای فلزی از دسته سرامیک‌ها به‌شمار می‌روند. اساس این روش، تغییر فاز فیزیکی سیم‌های هادی جریان الکتریسیته بوده و تحت شرایط تشدید شده مانند دمای بالا، فشار بالا، شوک قوی، و تابش نور انجام می‌پذیرد. در این روش، جریان الکتریکی بسیار زیادی از سیم نازک فلزی عبور می‌کند. مقاومت الکتریکی فلز باعث گرمایش سریع سیم شده و پس از ذوب و تبخیر آن، در نهایت منجر به انفجار سیم می‌شود. شکل ۱ شمایی از فرآیند انفجار الکتریکی سیم را برای سنتز مقیاس بالای نانوذرات پلاتین-آهن-کروم که در کاربردهای کاتالیستی مورد استفاده قرار می‌گیرند، نشان می‌دهد.



<sup>۵۰</sup> Electric explosion of wire (EWE)

<sup>۵۱</sup> A ceramic is an inorganic non-metallic solid.





شکل ۱- شمایی از فرآیند انفجار الکتریکی سیم برای سنتز مقیاس بالای نانوذرات پلاتین-آهن-کروم به کار رفته در کاربردهای کاتالیستی.

## ۲- مبانی روش و اجزای دستگاه

اساس روش انفجار الکتریکی سیم، عبور جریان الکتریکی بسیار بالا از یک سیم و گرم شدن بسیار سریع سیم در اثر مقاومت الکتریکی آن است. سیم مورد استفاده در این روش باید حتما رسانای جریان الکتریسیته باشد. در اثر گرمایش سیم، ابتدا سیم ذوب شده و رفته‌رفته اجزای آن از یکدیگر جدا می‌شوند. دمای انفجار سیم حدود ۱۰۰۰۰ کلوین و فشار فرآیند  $10^9$  پاسکال است. تنها در عرض چند میکروثانیه سیم به حالت قطرات کوچک یا اتم‌های تبخیر شده در می‌آید. چگالی جریان اعمالی در این روش معمولا بیشتر از ۱۰۰۰ آمپر بر مترمربع است. چنین چگالی جریان بالایی قادر است حدود ۶ الکترون‌ولت به هر یک از اتم‌های موجود در سیم انرژی وارد کند که این مقدار انرژی، برابر یا بیشتر از گرمای ویژه تبخیر فلز است. شایان توجه است که پس از ذوب و تبخیر فلز (سیم)، پلاسما تشکیل می‌شود. پلاسما به گاز یونیزه شده‌ای گفته می‌شود که تمام یا تعداد قابل توجهی از اتم‌های آن، الکترون از دست داده باشند. پلاسمای تشکیل شده می‌تواند هادی الکتریسیته باشد. طول عمر پلاسمای ایجاد شده در روش انفجار الکتریکی سیم بیشتر از زمان انفجار سیم است؛ چرا که یون‌ها و الکترون‌های تشکیل شده می‌توانند رسانش الکتریکی خود را حتی پس از مدت کوتاهی از تبخیر شدن حفظ کنند. مقادیر پارامترهای مختلف دخیل در فرآیند انفجار الکتریکی سیم مانند دما، فشار، زمان انفجار و سرعت حرکت محصولات در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- مقادیر پارامترهای مختلف دخیل در فرآیند انفجار الکتریکی سیم

پارامتر	مقدار
دما در لحظه انفجار	بیش از ۱۰۰۰۰ درجه کلوین
فشار	حدود $10^9$ پاسکال
زمان انفجار	$10^{-8}$ تا $10^{-5}$ ثانیه
سرعت حرکت محصولات	۱۰۰۰-۵۰۰۰ متر بر ثانیه

در مرحله نخست انفجار الکتریکی سیم، سه فرآیند به‌طور همزمان رخ می‌دهند: (۱) ذوب شدن سیم فلزی، (۲) تشکیل پلاسما و (۳) تجزیه محیط خنک‌کننده. در مرحله اول، بخش اصلی جریان اعمالی از تمام سطح مقطع سیم عبور می‌کند و پس از ذوب شدن سیم، قطرات مذاب تشکیل می‌شوند. همچنین بخش دیگری از سیم به صورت اتم‌های



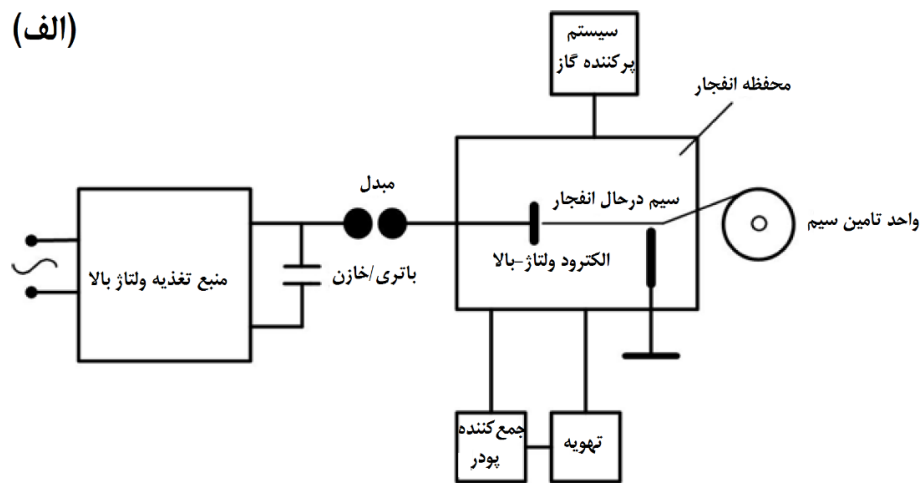
منفرد تبخیر می‌شود. به دلیل وجود انرژی زیاد در پالس جریان الکتریکی ارسالی از طریق سیم رسانا، اتم‌ها می‌توانند برانگیخته شده و بارهای جزئی یا کامل دریافت کنند. سپس یک حباب پلاسمای گازی در یک مدت زمان بسیار کوتاه (۴۰-۲۰ نانوثانیه) تشکیل می‌شود. در این زمان کوتاه، اجزای پخش شده اتمی با یکدیگر واکنش می‌دهند و این واکنش منجر به فرو ریختن حباب می‌شود. در نهایت، مولکول‌های محصولات تشکیل شده، به جز محصولات گازی مانند کربن دی‌اکسید و متان، متراکم می‌شوند. مرحله تراکم محصولات بسیار سریع اتفاق می‌افتد. مشابه تمام روش‌های مورد استفاده برای سنتز نانوذرات، روش انفجار الکتریکی سیم نیز دارای مزایا و محدودیت‌هایی است که به‌طور خلاصه در جدول ۲ آورده شده است.

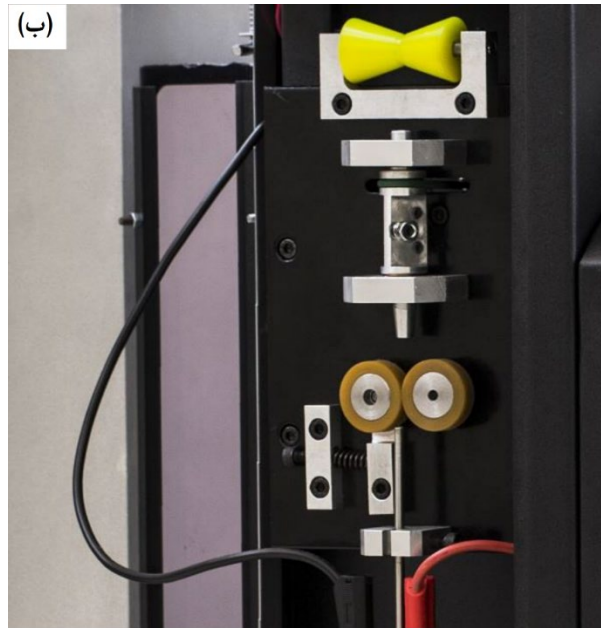
جدول ۲- خلاصه‌ای از مزایا و محدودیت‌های روش انفجار الکتریکی سیم

محدودیت‌ها	مزایا
محدودیت در جریان حرکت نانوذرات سنتز شده در لوله‌ای که محفظه انفجار و جمع‌کننده پودر را به یکدیگر متصل می‌کند.	بازده بالای انتقال انرژی
	امکان کنترل اندازه، مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و فازی ذرات با تغییر پارامترهای فرآیند
سنتز پودرهایی با خواص نامطلوب در صورت اجرای فرآیند در شرایط بسیار غیرتعادلی	قابلیت تولید محدوده وسیعی از نانوذرات فلزی، آلیاژی، بین‌فلزی و سرامیکی
	هزینه پایین به دلیل مصرف کم انرژی و ساده بودن فرآیند
	بازده بالای فرآیند؛ به‌عنوان مثال مقدار تولید نانوپودر آلومینیوم و تنگستن با این روش به ترتیب ۵۰ و ۳۰۰ گرم در هر ساعت است.
	آلایندگی زیست‌محیطی پایین به دلیل اجرای فرآیند در یک محفظه بسته



شمایی از اجزای دستگاه طراحی شده برای سنتز نانوذرات با استفاده از روش انفجار الکتریکی سیم و تصویری از دستگاه پس از مونتاژ را در شکل ۲ مشاهده می کنید.





شکل ۲- (الف) شمایی از اجزای دستگاه طراحی شده برای سنتز نانوذرات با استفاده از روش انفجار الکتریکی و (ب) تصویری از دستگاه پس از مونتاژ.

### ۳- پارامترهای تاثیرگذار در فرایند انفجار الکتریکی سیم

خواص نانوذرات سنتز شده با روش انفجار الکتریکی سیم، به پارامترهای مختلفی از قبیل چگالی جریان اعمالی، طول و قطر سیم فلزی و محیط واکنش بستگی دارد. از بین این پارامترها، چگالی جریان اعمالی و محیط واکنش شدیدترین تاثیر را بر خواص نانوذرات دارند. چگالی جریان عبوری از سیم، ارتباط معکوس با اندازه نانوذرات سنتز شده دارد؛ به طوری که برای سنتز نانوذرات ریزتر باید ولتاژ منبع تغذیه را افزایش داد (شکل ۲-الف را ببینید). با افزایش ولتاژ ورودی به سیم، جریان عبوری از آن افزایش یافته و در نتیجه، انرژی بیشتری از واحد حجم سیم جابه‌جا خواهد شد. انرژی (توان) عبوری از واحد حجم سیم، چگالی توانی<sup>۵۲</sup> نام دارد. هرچه چگالی توانی اعمالی بیشتر باشد، فلز به طور کامل تر تبخیر شده و اندازه نانوذرات سنتز شده کوچکتر خواهد شد. توزیع اندازه ذرات نیز با افزایش چگالی جریان عبوری باریکتر می‌شود؛ به این معنی که اندازه بخش بزرگی از نانوذرات سنتز شده حین فرآیند، نزدیک به هم خواهد

<sup>۵۲</sup>Power density



بود. برای درک بهتر مبحث تاثیر ولتاژ ورودی (چگالی جریان عبوری) روی توزیع اندازه می‌توان گفت که اگر ۵۰ درصد نانوذرات سنتز شده در ولتاژ ۳ کیلوولت در محدوده اندازه ۵۰-۳۰ نانومتر باشند، با افزایش چگالی جریان درصد بیشتری از کل نانوذرات سنتز شده در این محدوده اندازه خواهند بود. در ارتباط با تاثیر قطر سیم فلزی روی اندازه نانوذرات سنتز شده باید اشاره کرد که کاهش قطر سیم منجر به کاهش اندازه نانوذرات می‌شود؛ زیرا با کاهش قطر سیم مقاومت آن افزایش یافته و بنابراین توان عبوری از آن بیشتر می‌شود.

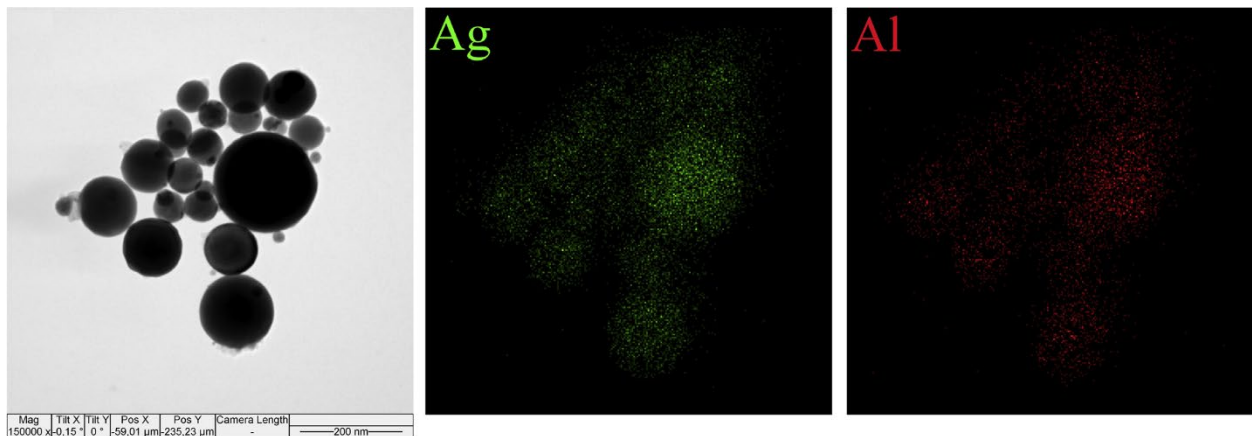
#### ۴- انواع نانومواد تولید شده به روش انفجار الکتریکی سیم

نوع نانوذرات سنتز شده بستگی زیادی به جنس سیم مورد استفاده و محیط واکنش (گازهای موجود در محفظه) دارد. همانطور که پیشتر اشاره شد، از روش انفجار الکتریکی سیم برای سنتز انواع نانوذرات فلزی، غیرفلزی و آلیاژی استفاده می‌شود. برای سنتز نانوذرات یک فلز مشخص، باید جنس سیم همان جنس نانوذره مورد نظر باشد و فرآیند انفجار الکتریکی در محیط گاز خنثی انجام گیرد. این روش توانایی سنتز نانوذرات نقره، آلومینیوم، مس، آهن، نیکل، تیتانیوم، تنگستن و مولیبدن را دارد.

برای سنتز نانوذرات سرامیکی اکسیدی (اکسید فلز) باید فرآیند را با استفاده از سیمی از جنس فلز در محیط حاوی اکسیژن اجرا کرد. به عنوان مثال، برای سنتز آلومینا ( $Al_2O_3$ ) و اکسید مس ( $CuO$ ) باید به ترتیب از سیم آلومینیومی و مسی استفاده کرد و در محیط واکنش از هوا یا اکسیژن خالص بهره برد. امکان سنتز برخی نانوذرات اکسیدی مانند  $CuO$  در محیط آب مقطر نیز وجود دارد. سنتز سرامیک‌های کاربردی (کاربید فلزات) مانند  $WC$ ،  $W_2C$ ،  $NbC$ ،  $ZrC$ ،  $TiC$  و غیره با استفاده از انفجار سیم‌های فلزی در محیط‌های اتان، استیلن و ترکیبی از آرگون و استیلن انجام می‌پذیرد. برای سنتز نانوذرات سرامیکی نیتریدی (نیتريد فلزات) مانند تیتانیوم نیتريد ( $TiN$ )، انفجار سیم فلزی (در اینجا تیتانیوم) در محیط نیتروژن مایع انجام می‌پذیرد. سنتز نانوپودرهای آلیاژی با استفاده از سیم‌های آلیاژی انجام می‌گیرد. آلیاژ مخلوطی از یک فلز با یک یا چند عنصر دیگر است. نانوپودرهای نیکل-مس ( $Cu-Ni$ ) و آلومینیوم-نقره ( $Al-Ag$ ) از جمله نانوپودرهای آلیاژی هستند که می‌توان با استفاده از روش انفجار الکتریکی سیم سنتز کرد. برای تغییر مقدار عناصر آلیاژی در ساختار نانوپودر آلیاژی، باید مقدار آن عناصر در سیم را تغییر داد. نانوپودرهای آلیاژی را می‌توان در محیط‌های گاز و مایع سنتز کرد. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و نگاشت عنصری (mapping) از نانوذرات نقره-آلومینیوم سنتز شده با روش انفجار الکتریکی سیم را نشان می‌دهد. مقدار عناصر نقره و آلومینیوم در این آلیاژ به ترتیب برابر با ۸۹ و ۱۱ درصد وزنی است. تصویر TEM بیانگر اطلاعاتی در



مورد مورفولوژی و اندازه نانوذرات است. مورفولوژی نانوذرات آلومینیوم-نقره در این شکل به صورت کروی بوده و قطر بزرگترین نانوذره حدود ۲۰۰ نانومتر است. برای تعیین اندازه نانوذرات در تصاویر TEM از نوار مقیاس<sup>۵۳</sup> موجود در پایین تصویر استفاده می‌شود. تصاویر نگاشت عنصری نشان می‌دهند که هر دو عنصر آلومینیوم و نقره در ساختار تمام نانوذرات سنتز شده وجود دارند. با این وجود، تعداد نقاط سبز متناظر با عنصر نقره بسیار بیشتر از نقاط قرمز است که دلیل این تفاوت، درصد وزنی بسیار بالاتر نقره در ساختار نانوذرات آلیاژی است.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و نگاشت عنصری (mapping) از نانوذرات آلومینیوم-نقره سنتز شده با روش انفجار الکتریکی سیم

امکان بهره‌گیری از نانوذرات سنتز شده با روش انفجار الکتریکی سیم در گستره وسیعی از کاربردهای صنعتی وجود دارد. تعدادی از این کاربردها همراه با مثال‌هایی از نانوذرات مورد استفاده در آن کاربرد در ادامه آورده شده است:

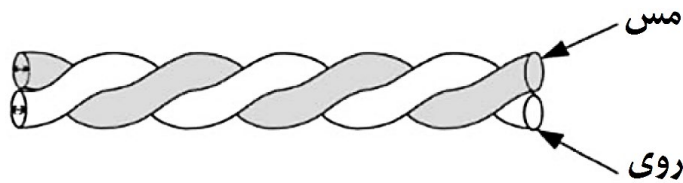
- پاکسازی و حفاظت از محیط‌زیست (CuO)؛
- کاتالیست‌ها (نانو کاتالیست Pt-FeCr)؛
- ابزارهای برش (WC)؛
- پوشش‌های مقاوم در برابر سایش (TiN).

## ۵- مثال موردی

<sup>۵۳</sup> Scale bar



یک پژوهش علمی با هدف تولید نانوذرات با خواص آنتی‌باکتریال، اقدام به سنتز نانوذرات کامپوزیتی اکسید مس - اکسید روی (CuO-ZnO) با استفاده از روش انفجار الکتریکی سیم در محیط آرگون و اکسیژن کرده است. نانوذرات کامپوزیتی CuO-ZnO با استفاده از سیم پیچ<sup>۵۴</sup> متشکل از مس و روی در محیط گازی ۸۰ درصد حجمی آرگون و ۲۰ درصد وزنی اکسیژن تحت فشار  $3 \times 10^5$  پاسکال سنتز شده است. شمایی از سیم مورد استفاده در این پژوهش را در شکل ۴ مشاهده می‌کنید.



شکل ۴- شمایی از سیم مورد استفاده برای نانوذرات کامپوزیتی CuO-ZnO [۵].

در این پژوهش، مقدار (درصد اتمی) عناصر مس و روی در ساختار نانوذرات سنتز شده با تغییر قطر سیم‌ها در سیم پیچ کنترل شده است. نتایج حاصل از بررسی مقدار ترکیبات CuO و ZnO با تغییر قطر سیم‌ها نشان می‌دهند که هنگامی که قطر سیم مسی ۰/۱۰ میلی‌متر و قطر سیم روی ۰/۳۸ میلی‌متر باشد، مقادیر CuO و ZnO در ساختار نانوذرات کامپوزیتی سنتز شده به ترتیب ۸ و ۹۲ درصد اتمی خواهند بود. با افزایش قطر سیم مسی به ۰/۲۰ میلی‌متر و ثابت نگه داشتن قطر سیم روی، مقادیر CuO و ZnO در ساختار نانوذرات کامپوزیتی سنتز شده به ترتیب ۲۶ و ۷۴ درصد اتمی خواهند بود. شایان ذکر است که تغییر قطر سیم تاثیر چشمگیری روی توزیع اندازه ذرات ندارد، اما با افزایش قطر سیم مسی، میانگین اندازه ذرات آگلومره کاهش می‌یابد. همچنین خواص آنتی‌باکتریال نانوذرات سنتز شده، با افزایش مقدار مس در ساختار آنها، بهبود می‌یابد. دلیل چنین افزایشی را می‌توان به خواص آنتی‌باکتریال مس در برابر گستره وسیعی از باکتری‌ها مانند استافیلوکوک اورئوس<sup>۵۵</sup> و اشریشیا کلی<sup>۵۶</sup> نسبت داد. به‌طور کلی، نانوذرات کامپوزیتی CuO-ZnO سنتز شده با روش انفجار الکتریکی سیم به دلیل مساحت سطح بالا و حضور همزمان عناصر مس و روی که از فعالیت آنتی‌باکتریال قابل توجهی برخوردار هستند، یک گزینه امیدبخش برای کاربردهای زیست‌پزشکی به‌شمار می‌روند.

## نتیجه‌گیری

<sup>۵۴</sup> Twisted wire

<sup>۵۵</sup> *Staphylococcus aureus*

<sup>۵۶</sup> *Escherichia coli*



روش انفجار الکتریکی سیم، یکی از روش‌های سنتز بالا به پایین نانوذرات بوده و فرآیندی آسان و کم‌هزینه است. از این روش برای سنتز نانوذرات فلزی، بین‌فلزی، آلیاژی و سرامیکی استفاده می‌شود. خواص نانوذرات سنتز شده با روش انفجار الکتریکی سیم، به پارامترهای مختلفی از قبیل چگالی جریان اعمالی، طول و قطر سیم فلزی و محیط واکنش بستگی دارد. از نانوذرات سنتز شده با روش انفجار الکتریکی سیم در گستره وسیعی از کاربردهای صنعتی مانند حفاظت از محیط‌زیست، ابزارهای برش، کاتالیزور و پوشش‌های مقاوم در برابر سایش استفاده می‌شود.

## منابع و مراجع

[۱] Yun, Jung Yeul, A. Satyanarayana Reddy, Sangsun Yang, Hyeon Ju Kim, Hye Young Koo, Hye Moon Lee, Chan Ho Jung, Kamran Qadir, Sunmi Kim, and Jeong Young Park. "Large-scale synthesis and CO oxidation study of FeCr alloy supported Pt nanocatalyst by electrical wire explosion process." *Catalysis letters* ۱۴۲, no. ۳ (۲۰۱۲): ۳۲۶-۳۳۱.

[۲] Kwon, Young-Soon, Jin-Chun Kim, Alexander P. Ilyin, Olga B. Nazarenko, and Dmitry V. Tikhonov. "Electroexplosive technology of nanopowders production: current status and future prospects." *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute* ۱۹, no. ۱ (۲۰۱۲): ۴۰-۴۸.

[۳] Nazarenko, Olga. "Nanopowders produced by electrical explosion of wires." *Proc. Eur. Congr. Chem. Eng* (۲۰۰۷): ۱۶-۲۰.

[۴] Pervikov, A. V., S. O. Kazantsev, A. S. Lozhkomoiev, and M. I. Lerner. "Bimetallic AlAg, AlCu and AlZn nanoparticles with controllable phase compositions prepared by the electrical explosion of two wires." *Powder Technology* ۳۷۲ (۲۰۲۰): ۱۳۶-۱۴۷.

[۵] Lozhkomoiev, A. S., O. V. Bakina, A. V. Pervikov, S. O. Kazantsev, and E. A. Glazkova. "Synthesis of CuO-ZnO composite nanoparticles by electrical explosion of wires and their antibacterial activities." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* ۳۰, no. ۱۴ (۲۰۱۹): ۱۳۲۰۹-۱۳۲۱۶.

[۶] Kotov, Yu A. "The electrical explosion of wire: A method for the synthesis of weakly aggregated nanopowders." *Nanotechnologies in Russia* ۴, no. ۷ (۲۰۰۹): ۴۱۵-۴۲۴.

[۷] Kotov, Yu A. "Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders." *Journal of Nanoparticle Research* ۵, no. ۵ (۲۰۰۳): ۵۳۹-۵۵۰.

[۸] Krinitcyn, M., N. Toropkov, A. Pervikov, E. Glazkova, and M. Lerner. "Characterization of nano/micro bimodal ۳۱۶L SS powder obtained by electrical explosion of wire for feedstock application in powder injection molding." *Powder Technology* ۳۹۴ (۲۰۲۱): ۲۲۵-۲۳۳.

[۹] Wang, Kun, Zongqian Shi, Yuanjie Shi, and Zhigang Zhao. "Characteristics of the electrical explosion of fine metallic wires in vacuum." *AIP Advances* ۷, no. ۹ (۲۰۱۷): ۰۹۵۰۰۲.





- [۱۰] Pervikov, A. V. "Metal, metal composite, and composited nanoparticles obtained by electrical explosion of wires." *Nanobiotechnology Reports* ۱۶, no. ۴ (۲۰۲۱): ۴۰۱-۴۲۰.
- [۱۱] Thuyet-Nguyen, Minh, and Jin-Chun Kim. "Phase Structure and Magnetic Properties of Intermetallic Cu-Ni Alloy Nanopowders Synthesized by the Electrical Explosion of Wire." *Archives of Metallurgy and Materials* (۲۰۱۹): ۸۹۳-۸۹۸.
- [۱۲] Pervikov, Alexander, Nikita Toropkov, Sergey Kazantsev, Olga V. Bakina, Elena Glazkova, and Marat Lerner. "Preparation of Nano/Micro Bimodal Aluminum Powder by Electrical Explosion of Wires." *Materials* ۱۴, no. ۲۱ (۲۰۲۱): ۶۶۰۲.
- [۱۳] Svarovskaya, N. V., O. V. Bakina, A. V. Pervikov, K. V. Rubtsov, and M. I. Lerner. "Electrical Explosion of Wires for Manufacturing Bimetallic Antibacterial Ti-Ag and Fe-Ag Nanoparticles." *Russian Physics Journal* ۶۲, no. ۹ (۲۰۲۰): ۱۵۸۰-۱۵۸۶.
- [۱۴] Lerner, Marat I., Sergey G. Psakhie, Aleksandr S. Lozhkomoev, Aliya F. Sharipova, Alexander V. Pervikov, Irena Gotman, and Elazar Y. Gutmanas. "Fe-Cu nanocomposites by high pressure consolidation of powders prepared by electric explosion of wires." *Advanced Engineering Materials* ۲۰, no. ۸ (۲۰۱۸): ۱۷۰۱۰۲۴.
- [۱۵] Tsai, Stephen W., and H. Thomas Hahn. *Introduction to composite materials*. Routledge, ۲۰۱۸.

## مشخصه‌یابی نانومواد به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری

### چکیده

امروزه از میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM) برای تهیه تصاویر از میکروساختار و ساختار بلوری ماده با قدرت تفکیک بالا و بزرگنمایی خیلی زیاد استفاده می‌شود. میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری از الکترون‌های عبور یافته از ماده جهت تشکیل تصویر استفاده می‌کنند. تصویر زمینه روشن را می‌توان از الکترون‌هایی که بدون هیچ برخوردی از نمونه مستقیماً عبور می‌کنند بدست آورد. در حالی که تصاویر زمینه تاریک از الکترون‌های که بعد از عبور از نمونه از مسیر اصلی منحرف شده‌اند، تشکیل می‌شود. علاوه بر این دو نوع تصویر، تصاویر پراش بدست آمده از میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری اطلاعات مفیدی از ساختار بلوری ماده در اختیار ما قرار می‌دهد. محققین در حوزه‌های مختلف فیزیک، شیمی، نانوفناوری، علم مواد و زیست‌شناسی برای بررسی ساختارهای بلوری، تقارن، جهت‌گیری و نقائص بلوری از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده می‌کنند. با توجه به کاربردهای مهم این میکروسکوپ شناخت اصول، کارکرد، نحوه تشکیل تصویر در آنها از اهمیت خاصی برخوردار



است. اصول و کارکرد میکروسکوپ الکترونی عبوری و اجزای مختلف آن در مقاله "آشنایی با میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM)" بررسی شده است و روش‌های ایجاد تصویر و الگوی پراش در این میکروسکوپ در این مقاله مطالعه و بررسی می‌گردد.

**کلمات کلیدی:** میکروسکوپ الکترونی عبوری، تصویر زمینه روشن، تصویر زمینه تاریک، تصویر پراش

## ۱- مقدمه

با توجه به گوناگونی مفاهیم مرتبط با رفتار بین نمونه و الکترون، تکنیک‌های متعددی مرتبط با کار میکروسکوپ الکترونی عبوری وجود دارد. بر این اساس و جهت تصویرسازی در TEM، در ابتدا یک الگو با استفاده از پرتوهای عبوری و یا پراکنده شده، که با استفاده از دریچه‌ها انتخاب می‌شوند، تهیه شده و سپس تحت تاثیر عدسی‌های مناسب به منظور به دست آوردن تصویری با کنتراست بالا قرار می‌گیرد. این فرایند انتخاب پرتو، تکنیک‌هایی مانند اندازه‌گیری‌های میدان روشن و میدان تاریک و تصویربرداری با رزولوشن بالا (HR-TEM) را از یکدیگر تفکیک می‌کند. در این بین پراش الکترون یکی از مهم‌ترین پدیده‌های است که در میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری و در هنگام بررسی نمونه‌های بلوری اتفاق می‌افتد، که با بررسی آن طیف وسیعی از داده‌ها در مورد ویژگی‌های ساختاری مواد نشان داده خواهد شد.

## ۲- تصاویر ایجاد شده در میکروسکوپ الکترونی عبوری

### ۲-۱- تصاویر زمینه روشن

در یک نمونه نازک در آزمون TEM، تعدادی از الکترون‌های اولیه‌ای که به نمونه برخورد می‌کنند، از آن عبور کرده، ولی با این وجود محدوده زاویه‌ای انتشار برخی از آنها به گونه‌ای است که تحت تاثیر پراکنش الاستیک و غیر الاستیک قرار دارد.

تاثیر دریچه (aperture) جهت دستیابی به تصاویر زمینه روشن این است که الکترون‌هایی که با هر نوع مکانیزمی تحت زاویه‌های بزرگتر پراکنش یافته‌اند را متوقف می‌نمایند. هنگامی که دریچه در محور کانونی قرار گرفته و نمونه برداشته شود (در غیاب نمونه)، یک زمینه روشن دیده می‌شود که به عنوان زمینه روشن معروف است. نواحی ضخیم‌تر یا چگال‌تر نمونه نیز پراکنش قوی‌تری داشته و در تصویر به صورت تاریک، به این دلیل که روزنه اجازه عبور اینگونه پرتوها را نمی‌دهد، ظاهر می‌شوند. با این نوع تصاویر، کنتراست جرم و پراش در تصاویر ریزساختارهای داخلی به خوبی نمایان می‌شوند. حد خصوصیتی که توسط این نوع تصاویر قابل تفکیک می‌باشد، ممکن است تا یک نانومتر هم برسد. لازم به ذکر است که نمونه‌های آمورف، بلورین، بیولوژیک یا فلزی، کنتراست

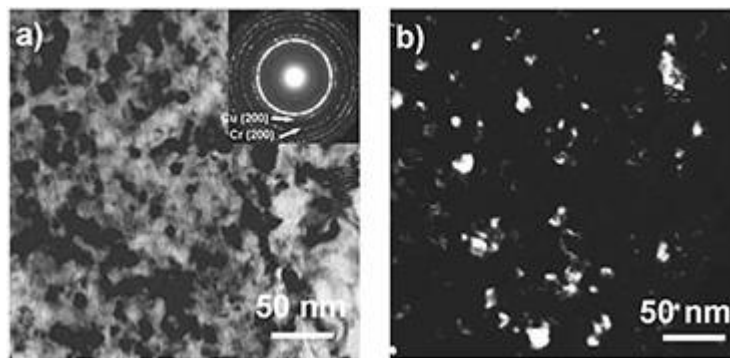


جرم-ضخامت را به گونه‌های مختلف نشان می‌دهند، بنابراین از این نوع تصاویر معمولاً در بررسی حالت‌های بلوری، وضعیت دانه‌ها و نقایص بلوری استفاده می‌شود [۲].

مکانیزم کنتراست ناشی از ضخامت-جرم در اغلب میکروسکوپ‌های مورد مصرف در بیولوژی به کار گرفته شده است. در این میکروسکوپ‌ها نمونه نازک توسط یک فلز سنگین مانند اسمیوم (osmium) آغشته می‌شود تا بخش‌های خاصی از نمونه که مورد نظر می‌باشند از جرم بالاتری برخوردار گردیده و در تصویر از بخش‌های دیگر متمایز شوند [۱].

## ۲-۲- تصاویر زمینه تاریک

همان‌طور که ذکر شد در تصاویر زمینه روشن، دریچه شیئی برای متوقف کردن تمامی پرتوهای پراش یافته مورد استفاده قرار می‌گرفت و تنها به الکترون‌های انحراف نیافته اجازه می‌داد تا در ایجاد تصویر مشارکت نمایند. در حالت جدید اگر دهانه به گونه‌ای جابجا شود تا برای انتخاب پرتوهای پراش یافته خاص مورد استفاده قرار گیرد، تصویری حاصل می‌شود که به دلیل آنکه در غیاب نمونه، زمینه تاریک باقی می‌ماند تصویر زمینه تاریک گفته می‌شود. در تصاویر زمینه تاریک از الکترون‌های خاص پراش یافته براگ، برای تشکیل تصویر استفاده می‌شود. در این صورت امکان مرتبط شدن اطلاعات پراش با فازها و یا نواحی خاصی از نمونه، امکان‌پذیر می‌شود. مهم‌ترین موارد کاربرد این تصاویر در کنتراست پراش و مشخص نمودن نقایص بلوری می‌باشد [۳]. شکل ۱، تصویر زمینه روشن و زمینه تاریک میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت CuCr را نشان می‌دهد.



شکل ۱- الف) زمینه روشن ب) زمینه تاریک کامپوزیت CuCr [۳].

## ۳- پراش الکترون توسط ماده

تکنیک‌های پراش الکترون، مبنای بسیاری از تحقیقات ماده محسوب می‌شوند. تهیه الگوی پراش و تصاویر از الکترون‌های عبوری با انرژی بالا نیز از اهمیت زیادی در تعیین ساختار مواد بلوری مواد ناشناخته برخوردار است. یک پرتو الکترونی که از میان یک نمونه نازک عبور می‌نماید دارای سه مولفه زیر می‌باشد:



۱- پراکنش الاستیک (کشسان) الکترون‌ها

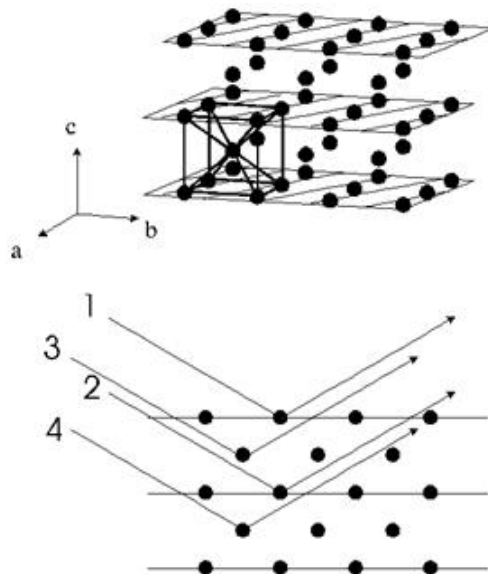
۲- پراکنش غیرالاستیک (غیرکشسان) الکترون‌ها

۳- الکترون‌هایی که وارد هیچ برهمکنشی با نمونه نمی‌شوند.

از آنالیز توزیع فضایی الکترون‌های پراش یافته که به عنوان الگوی پراش الکترون معروف است می‌توان اطلاعات با ارزشی در مورد نحوه قرارگیری اتم‌ها در نمونه بدست آورد.

معادله احتمال پراکنش کشسان نشان می‌دهد که شدت پراکنش کشسان یک اتم خاص، زمانی بیشتر است که زاویه پراکنش ( $\theta$ ) برابر صفر باشد و با افزایش  $\theta$ ، به صورت یکنواخت، شدت پراکنش کاهش می‌یابد. بنابراین انتظار می‌رود که الگوهای پراش مواد جامد با یکدیگر مشابهت‌هایی نشان دهد. البته الگوهای پراش مواد بلورین مختلف با یکدیگر تفاوت‌های زیادی را نیز نشان می‌دهند که به اختصار در مورد آنها بحث خواهد شد.

مقطعی از نمونه بسیار نازکی از این ماده در شکل ۲ نشان داده شده است. برهمکنشی بین یک پرتو الکترونی با یک بلور کامل، که همه اتم‌های آن در شبکه سیستیم مکعبی قرار دارند، را در نظر می‌گیریم. اکنون اگر پرتو الکترونی به این نمونه بتابد، توسط برخی از اتم‌های تشکیل‌دهنده به طور کشسان پراکنش می‌یابد.



شکل ۲- پراش از صفحه  $[001]$  یک شبکه مکعبی مرکزدار

همان‌طوری که در شکل ۳ نشان داده شده است، هر موج پراکنش یافته‌ای که هم‌فاز باشد با امواج دیگر تقویت و پرتو قوی‌تری از الکترون‌ها را ایجاد می‌نماید، در صورتی که هر موج پراکنش یافته ناهم‌فاز، تقویت نخواهد شد. اگر طول مسیر برای هر دو موج پراکنش یافته یکسان و یا طول مسیر با عدد صحیحی از طول موج تفاوت پیدا

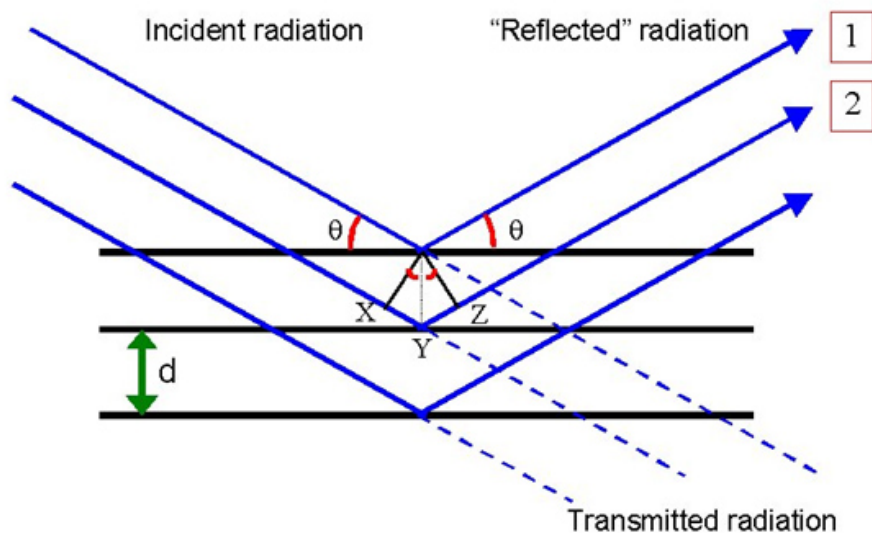


نماید، امواج پراکنش یافته هم‌فاز خواهند بود. بنابراین اگر تفاوت مسیر  $(xy+yz)$  برابر  $n\lambda$  و  $n$  هم یک عدد صحیح باشد، مشخص است که  $xy+yz=2d\sin\theta$  و بنابراین شرایط برای تقویت به صورت زیر است:

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad \text{رابطه (۱)}$$

به رابطه (۱)، قانون براگ گفته می‌شود. در این رابطه  $d$  فاصله بین اتم‌هایی است که موجب پراکنش الکترون‌ها می‌شوند و در یک بلور سه بعدی فاصله بین صفحات اتمی است. عدد صحیح  $n$  در معادله براگ، نظم پراش می‌باشد و در یک صفحه بخصوص پراش زمانی رخ می‌دهد که  $n=1,2,3\dots$  باشد. در پراش الکترون مرسوم است که مرتبه اول پراش یا  $n=1$  مورد استفاده قرار می‌گیرد:

$$\lambda=2d\sin\theta \quad \text{رابطه (۲)}$$



شکل ۳- شماتیکی از برهمکنش تشعشع و بلور با استفاده از قانون براگ [۴].

با توجه به اینکه پراش الکترون‌ها در زوایای کوچکی اتفاق می‌افتد، رابطه  $\sin\theta\approx\theta$  را می‌توان بیان نمود و بنابراین معادله بالا به صورت زیر تبدیل می‌شود:

$$\lambda=2d\theta \quad \text{رابطه (۳)}$$

به دلیل اینکه  $\theta$  خیلی کوچک می‌باشد در عمل یک پرتو الکترونی فقط زمانی پراش شدید از صفحات اتمی خواهد داشت که تقریباً موازی با صفحات اتمی حرکت کند. این فاکتور سبب می‌شود که الگوی پراش الکترون‌ها از الگوی پراش پرتوهای ایکس که در آنها  $\theta$  بزرگ است ساده‌تر باشد.



برای فهم پراش الکترون‌ها، سیستم عدسی‌هایی که الگوی پراش را بزرگ می‌نمایند نادیده گرفته شده است. هنگامی که پرتویی از الکترون‌ها بر روی یک نمونه بلوری برخورد می‌کند، بعضی از الکترون‌ها بدون برهمکنش از نمونه عبور می‌نمایند و به صفحه یا فیلمی که در فاصله  $L$  از نمونه در نقطه  $O$  قرار دارد برخورد می‌نماید. دیگر الکترون‌ها با زاویه  $\theta$  توسط سطح بلوری با فاصله  $d$  پراش پیدا کرده و این الکترون‌ها در نقطه  $A$  به فیلمی که به فاصله  $r$  از  $O$  قرار دارد برخورد می‌نماید. با استفاده از قواعد هندسی برای زاویه کوچک پراش می‌توان نوشت:

$$r/l = 2\theta \quad \text{رابطه (۴)}$$

با ترکیب این رابطه با رابطه (۳) رابطه زیر بدست می‌آید:

$$r/L = \lambda/d \quad \text{یا} \quad rd = L\lambda \quad \text{رابطه (۵)}$$

از آنجا که طول دوربین و طول موج پرتوی الکترونی  $\lambda$  مستقل از نمونه می‌باشد و برای دستگاه ثابت است،  $L\lambda$  ثابت بوده و ثابت دوربین نامیده می‌شود. می‌توان دید که فاصله نقطه‌ای که توسط پرتو پراشیده بر روی صفحه ایجاد می‌شود تا نقطه‌ای که توسط پرتویی که پراش نکرده است بوجود آمده است،  $r$ ؛ با فاصله صفحاتی که باعث ایجاد پراش شده اند،  $d$ ؛ نسبت معکوس دارد.

#### ۴- تکنیک‌های پراش

از جمله تکنیک‌های پراش که در TEM معمول تر است می‌توان به روش‌های زیر اشاره نمود.

۱- الگوهای پراش حلقه‌ای

۲- الگوهای پراش نقطه‌ای

۳- پراش الکترونی پرتوهای همگرا

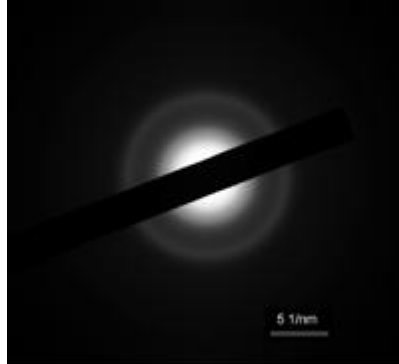
۴- الگوهای کیکوچی

#### ۳-۱- الگوهای پراش مواد آمورف و بی نظم

الگوهای پراش الکترونی برای گازها، مایعات و مواد جامد آمورف به صورت هاله‌های پخشیده می‌باشد. برای فازهایی با چگالی بیشتر نیز نظم اتمی اندکی به صورت آرایه بلوری در نواحی با ابعاد  $10^2 - 10^3 \text{ \AA}$  ممکن است وجود داشته باشد. در این حالت بخشی از الگوی پراش به صورت حلقه‌ای ظاهر می‌شود. حلقه‌های منفرد ممکن است به حدی پهن شوند که همپوشانی پیدا نموده و ظاهر الگو تقریباً همانند نظم و ترتیب تصادفی اتم‌ها شود. در این



حالت الگوهای پراش نه به عنوان ساختار بلوری بلکه به عنوان احتمال رخداد فواصل بین اتمی خاص تفسیر می‌شوند [۲].



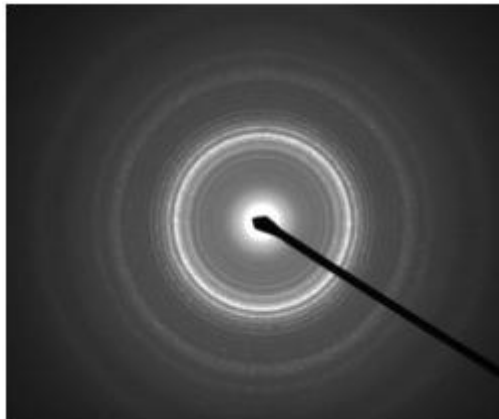
شکل ۴- الگوی پراش الکترونی از یک لایه نازک SiN آمورف [۵].

### ۳-۲- الگوهای پراش حلقه‌ای مواد پلی کریستال

الگوهای پراش حلقه‌ای زمانی ایجاد می‌شوند که تعداد زیادی بلور با جهت‌گیری متفاوت نسبت به باریکه الکترونی تابیده شده قرار داشته باشند و پراش الکترونی نیز به طور همزمان رخ دهد که در بلورشناسی و مشخص کردن مواد ناشناخته کاربرد پیدا می‌کند. در شکل ۵ پراش حلقه‌ای نشان داده شده است. شعاع و فاصله حلقه‌ها از یکدیگر در این حالت از فرمول مقابل تبعیت می‌نماید [۲].

$$Rd = \lambda L$$

رابطه (۶)



شکل ۵- الگوی پراش یک ماده پلی کریستال

### ۳-۳- الگوی پراش نقطه‌ای: الگوی پراش تک بلورها



اگر صفحات یک بلور تقریباً موازی با پرتو الکترونی قرار گیرند الکترون‌ها پراش خواهند یافت. بنابراین اگر یک بلور به صورتی جهت‌گیری پیدا نماید که چندین مجموعه از سطوح آن موازی با پرتو الکترونی قرار گیرند، الگوی پراشی متشکل از آرایش منظم نقاط نورانی ایجاد خواهد کرد (شکل ۶).



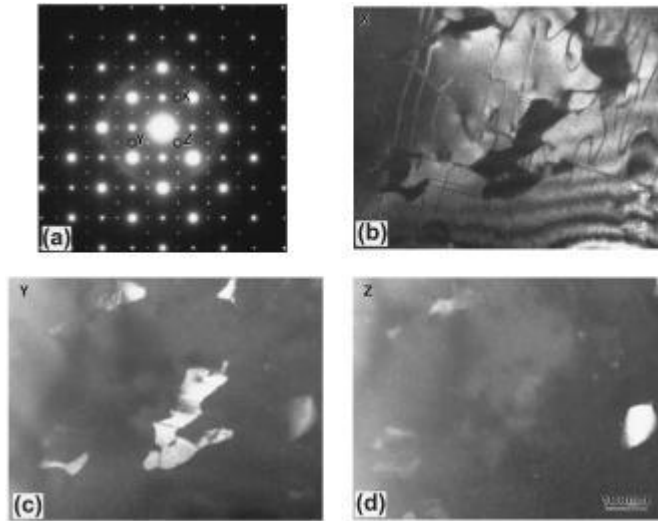
شکل ۶- الگوی پراش تک کریستال Si

اگر نمونه حاوی چندین بلور با جهت‌گیری متفاوت باشد، الگوی پراش پیچیدگی بیشتری خواهد داشت. به دلیل اینکه پراش فقط در صفحات بلوری خاص می‌تواند صورت گیرد، تعداد فواصل  $d$  ممکن و بنابراین فواصل  $r$  در الگوی پراش محدود بوده و نقاط نورانی به طور تصادفی پراکنده می‌شوند، اما در عوض در حلقه‌هایی با  $r$  ثابت قرار می‌گیرند. در این حالت، نقاط نورانی در روی حلقه‌ها به قدری نزدیک به یکدیگرند که حلقه‌ها به صورت پیوسته است. قابل ذکر است که در بحث فوق فرض بر این بوده است که الگوی پراش از کل نمونه بدست آمده اما در عمل بدست آوردن الگوی پراش از بخش کوچکی از نمونه نیز امکان‌پذیر می‌باشد. این الگو زمانی ایجاد می‌شود که الکترون‌ها از ناحیه‌ای از تک بلور در نمونه مورد نظر پراش حاصل نمایند. نقطه مرکزی مربوط به باریکه الکترونی عبوری و دیگر نقاط مربوط به پراش بخش‌هایی از باریکه الکترونی اولیه می‌باشند. از الگوی پراش نقطه‌ای در تعیین ساختارهای بلوری، جهت‌گیری و نیز شناسایی فازهای ناشناخته استفاده می‌شود [۲].

### ۳-۴- پراش الکترونی ناحیه‌گزینی (Selected Area Electron Diffraction)

پراش الکترونی منبع با ارزشی از داده‌های دقیق می‌باشد که برای استنتاج اطلاعات قابل اعتماد در بلورشناسی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. البته کیفیت داده‌ها بستگی به نوع نمونه تحت مطالعه، تکنیک‌های آماده‌سازی و افت انرژی پرتوها دارد. پراش الکترونی ناحیه‌گزینی از سال ۱۹۶۰ به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفت. در پراش الکترونی ناحیه‌گزینی، بررسی نمونه با سیستم تابشی تقریباً موازی انجام می‌شود. با قرار دادن دهانه کوچکی در سیستم عدسی میکروسکوپ، در ناحیه‌ای که پراش رخ می‌دهد، الگوی پراش SAED ایجاد می‌شود [۲].

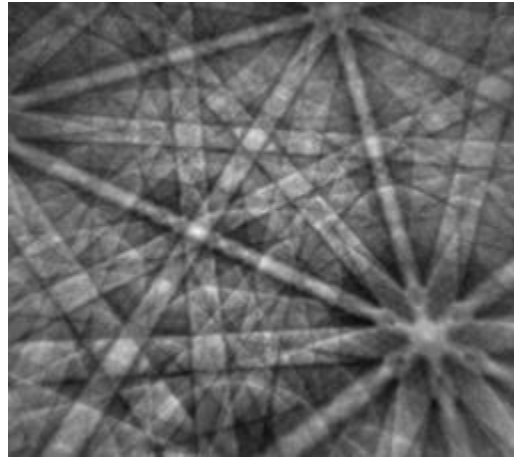




شکل ۷- الف) الگوهای پراش الکترونی ناحیه گزینشی از  $\text{SrRuO}_3$  نشان دهنده منطقه  $[110]$  و نیز ب، ج و د به ترتیب با استفاده از بازتاب‌های  $X$ ،  $Y$  و  $Z$  تصاویر زمینه تاریک گرفته شده است.

### ۳-۵- الگوهای خطوط کیکوچی

با افزایش ضخامت کریستال، زمینه الگوی پراش حالتی پیدا می‌کند که مربوط به پراش الکترون‌ها به صورت غیرالاستیک است. شدت الکترون‌هایی که به صورت غیرالاستیک متفرق شده‌اند وابسته به زاویه تفرق می‌گردد و حداکثر آن در جهت مستقیم می‌باشد. در نمونه‌های بلورین برخی از الکترون‌هایی که به صورت غیرالاستیک متفرق شده‌اند، ممکن است دوباره به صورت الاستیک تفرق حاصل کنند و همین باعث می‌شود که خطوط کیکوچی به وجود آیند. بنابراین نقش خطوط کیکوچی و باندهای کیکوچی بیشتر در زمینه الگوهای پراش الکترونی تک بلورها دیده می‌شوند و این خطوط نقش‌های غالب در بلورهای نسبتاً ضخیم می‌باشند. نقاط نورانی پراش یافته و خطوط کیکوچی به خوبی در یک الگوی پراش ممکن است دیده شوند. البته شدت خطوط کیکوچی با زیاد شدن ضخامت نمونه افزایش می‌یابد ولی برعکس، شدت نقاط نورانی پراش یافته با زیاد شدن ضخامت نمونه کاهش می‌یابد (شکل ۸) [۲].



شکل ۸- الگوی پراش الکترون‌های برگشتی کیکوچی

خطوط کیکوچی به صورت قرینه در دوطرف صفحاتی که موجب پراش شده‌اند قرار گرفته‌اند و اگر نمونه چرخانده شود، خطوط حرکت می‌کنند به طوری که به نظر می‌رسد به صورت ثابت به نمونه متصل شده‌اند. اگرچه خطوط کیکوچی بر اثر چرخش نمونه در عرض الگوی پراش حرکت می‌کنند ولی محل قرارگیری نقاط پراش ثابت باقی می‌ماند. از این خطوط برای تعیین جهت دانه در دوطرف مرز دانه‌های فرعی استفاده می‌شود [۱].

#### ۴- آماده‌سازی نمونه برای TEM

جهت انجام مطالعات ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی عبوری باید ابتدا آماده‌سازی‌های لازم بر روی نمونه انجام گیرد. در این راستا باید نمونه به اندازه کافی نازک شود (با ضخامت چند ده نانو) که این امر کار دشواری است.

از دشواری‌های موجود می‌توان به لزوم بدست آوردن یک ناحیه نماینده نمونه (یا گاهی یک ناحیه ویژه) با خواص استحکام و دوام کافی برای جابجایی نمونه، حداقل برای بررسی در میکروسکوپ اشاره نمود. تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه را می‌توان به دو دسته تقسیم‌بندی نمود. تکنیک‌های دسته اول شامل کاهش ضخامت نمونه توسط روش‌های شیمیایی یا مکانیکی تا باقی ماندن یک نمونه نازک است. تکنیک‌های دسته دوم شامل برش نمونه در امتداد صفحات کریستالوگرافی به گونه‌ای که یک نمونه بسیار نازک تا بخش بسیار نازکی از نمونه حاصل شود [۱].



#### ۴-۱- الکتروپولیش و پولیش شیمیایی

متداول‌ترین تکنیک برای نازک کردن مواد هادی الکتروسیسته نظیر فلزات و آلیاژها، الکتروپولیش است. اساس این روش قرار دادن نمونه به صورت آند در سلول الکترولیت است. با عبور جریان، نمونه به صورت آند عمل کرده و ضخامت آن کاهش می‌یابد. چنانچه ترکیب شیمیایی الکترولیت و ولتاژ کاری مناسب انتخاب شود نمونه نه تنها نازک‌تر بلکه صاف‌تر هم می‌شود. نهایتاً سوراخی در نمونه به وجود می‌آید و چنانچه نواحی اطراف آن به اندازه کافی صاف باشند (یعنی خوب پولیش شده باشند) برای مشاهده در TEM به اندازه کافی نازک خواهند بود. در دستگاه‌های الکتروپولیش اتوماتیک معمولاً از نمونه‌های دیسکی شکل به قطر ۳ mm که لبه‌های ضخیم‌تر آن‌ها منطقه نازک‌تر مرکزی را تقویت می‌کند، استفاده می‌شود. این دیسک‌ها مستقیماً در نمونه‌گیر میکروسکوپ قرار می‌گیرند. معمولاً لازم است که نمونه‌های نازکی که تهیه شده‌اند با دیسک‌های مشبک ۳ mm ساخته شده از مس یا سایر موادی که با آنالیز تداخل نمی‌کنند، تقویت شوند. اصلی‌ترین محدودیت الکتروپولیش عدم توانایی آن در مقابل مواد غیرهادی است. بنابراین نازک کردن شیمیایی با استفاده از مخلوط اسیدها بدون اعمال پتانسیل غالباً برای سرامیک‌ها، شیشه‌ها و نیمه هادی‌ها به کار می‌رود [۱].

#### ۴-۲- پولیش مکانیکی

اغلب نمونه‌های TEM، در اولین مرحله فرایند نمونه‌سازی به صورت مکانیکی ساییده یا پولیش می‌شوند. ساییدن معمولاً با استفاده از کاغذهایی که لایه‌ای از ذرات سخت (غالباً SiC) روی یک طرف آنها چسبانده شده است صورت می‌گیرد.

این ورق‌های سمباده بر مبنای اندازه ذرات، از کسری از میلی‌متر تا چند میکرون درجه بندی شده‌اند. این کاغذهای سمباده روی صفحه چرخانی که آب کمی جهت روانسازی بر روی آن جریان دارد، نصب می‌شود. نمونه می‌تواند با چسب یا موم ترموپلاستیک روی پایه مخصوصی نصب شود تا نرخ نازک کردن آن، کنترل شود. نمونه ابتدا با کاغذ سمباده خشن، صاف شده و در مراحل بعدی با کاغذ سمباده‌های نرم‌تر خسارت وارد شده بر نمونه توسط مرحله قبل برطرف می‌شود. برای آخرین مرحله پولیش از پودر الماسه با اندازه یک میکرون یا کمتر به صورت معلق در روغن یا آب نصب شده بر روی فیلم پلاستیکی، استفاده می‌شود. می‌توان با روش‌های مکانیکی- شیمیایی پولیش ظریف‌تری هم انجام داد. برای این کار غالباً از مخلوط کلوئیدی ذرات معلق سیلیکا در مایع قلیایی استفاده می‌شود.

روش‌های مختلفی بر پایه این فرآیند وجود دارد. این تکنیک به طور گسترده‌ای برای تهیه نمونه‌هایی از مقاطع نیمه هادی‌ها به کار می‌رود [۱].

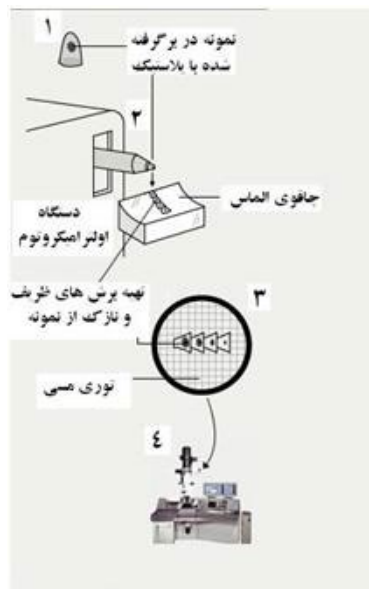


### ۴-۳-سایش یونی و اتمی

چنانچه پرتویی از یون‌ها یا اتم‌های پرانرژی به یک نمونه تابانده شود، احتمال بیرون انداختن اتم‌های نمونه وجود دارد. این فرایند که کند و پاش (sputtering) نامیده می‌شود، می‌تواند برای نازک کردن نمونه به کار رود. معمولاً از دو نوع تفنگ برای نازک کردن نمونه‌های TEM استفاده می‌شود، تعدادی از این تفنگ‌ها از گاز (معمولاً آرگون) استفاده می‌کنند و در برخی از تفنگ‌های یونی انتشار میدان از گالیم مایع استفاده می‌شود.

### ۴-۴-اولترامیکروتومی

اولترامیکروتومی، دستگاه برش زنی ظریفی است که از دستگاه‌های مورد استفاده برای مقاطع بافت‌ها جهت بررسی در میکروسکوپ بیولوژیکی، توسعه یافته است. در اولترامیکروتومی نمونه‌ای با سطح کمتر از  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  که کاملاً ثابت شده است از مقابل یک کارد با شیشه یا الماس ثابت عبور می‌کند (شکل ۹). این روش را می‌توان علاوه بر مقاطع بافت، برای بسیاری دیگری از نمونه‌ها نیز به کار برد. این روش به صورت گسترده‌ای برای تهیه نمونه‌های پلیمری برای TEM به کار می‌رود و استفاده از آن برای نمونه‌های فلزی رو به افزایش است. به منظور تثبیت نمونه در حین برش، در بسیاری از موارد لازم است تا نمونه در رزین قرار داده شود. بنابراین ممکن است تهیه یک مقطع نازک زمان نسبتاً زیادی بگیرد [۱].



شکل ۹- آماده‌سازی نمونه با استفاده از اولترامیکروتوم [۶].

### ۴-۵- استفاده از رپلیکا



روش دیگری که برای بررسی نمونه‌های بیولوژیکی و غیربیولوژیکی در TEM وجود دارد شامل تهیه رپلیکا از سطح نمونه است. به جای اینکه تمام نمونه تا حد شفافیت در مقابل الکترون، نازک شود می‌توان اینکار را با نشانیدن یک لایه نازک از کربن یا چند ماده دیگر در خلاء انجام داد. کربن اتمی را می‌توان از بوجود آوردن قوس الکتریکی بین دو میله کربنی یا کندوپاشی از یک بلوک کربنی، به دست آورد. کربن اتمی که به این صورت تولید شده روی تمام سطوح محفظه خلاء که در دید مستقیم منع باشد، از جمله نمونه، نشانده می‌شود. پس از تشکیل یک لایه نازک، این فرآیند متوقف می‌شود. می‌توان با تقسیم این لایه به قطعات حدود ۱ میلی‌متر مربع یا بزرگ‌تر و شناور کردن آن در مایع، آن را از سطح نمونه جدا کرده و برای بررسی در یک میکروسکوپ روی نگهدارنده قرار دارد. با اختلاف ضخامت کربن نشانده شده روی سطوح مختلف یا با لایه نشانی مجدد یک فلز سنگین (نظیر پلاتین) تحت زاویه نسبت به سطح، می‌توان ساختار نمونه را آشکار نمود. این تکنیک تقریباً به صورت کامل توسط میکروسکوپ پروبی روبشی که سطوح را سریع‌تر، دقیق‌تر و مستقیماً بررسی می‌کند، کنار گذاشته شده است؛ اما رپلیکای استخراجی که از مشتقات این روش است هنوز به صورت گسترده‌ای استفاده می‌شود. اگر نمونه حاوی ذرات ریز فاز ثانویه قابل آشکار شدن توسط آن باشد، می‌توان این ذرات را با استفاده از نمونه بر روی رپلیکا استخراج نمود. بنابراین رپلیکای استخراجی حاوی اطلاعاتی درباره اندازه، شکل و توزیع ذرات در نمونه اصلی خواهد بود [۱].

## ۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در مقاله حاضر به بررسی نحوه تصویرسازی و استنتاج نتایج در میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری پرداخته شده است. بر این اساس جهت تصویرسازی از روش‌های تصاویر زمینه روشن و تصاویر زمینه تاریک استفاده می‌شود. هم‌چنین جهت بررسی نتایج مربوط به الکترون‌های پراش یافته از الگوهای پراش استفاده می‌شود. از سوی دیگر نیز باید برای دستیابی به نتایج مطلوب نمونه مورد بررسی تحت شرایط آماده‌سازی اولیه قرار گیرد که این تکنیک‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند. تکنیک‌های دسته اول شامل کاهش ضخامت نمونه توسط روش‌های شیمیایی یا مکانیکی تا باقی ماندن یک نمونه نازک است. تکنیک‌های دسته دوم شامل برش نمونه در امتداد صفحات کریستالوگرافی به گونه‌ای که یک نمونه بسیار نازک تا بخش بسیار نازکی از نمونه حاصل شود.

## ۶- منابع و مراجع

۱. پیروز مرعشی، سعید کاویانی، حسین سرپولکی و علیرضا ذوالفقاری، اصول و کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های نوین آنالیز ابزار شناسایی دنیای نانو، چاپ اول، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۳.
۲. مرتضی رزم آرا، مبانی و کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های آنالیز پیشرفته، مشهد، ارسلان، ۱۳۸۴.



۳. X. Sauvage, P. Jessner, F. Vurpillot, R. Pippan, Scripta Mater ۵۸ (۲۰۰۸) ۱۱۲۵-۱۱۲۸.

۴. <http://homepages.abdn.ac.uk/j.skakle/pages/cdiff/indexx.htm>.

۵. <http://www.ammrf.org.au/myscope/tem/background/concepts/imagegeneration/diffractionimages.php>.

۶. <http://www.nanoclub.ir/index.php/articles/show/۱۳۳>.

## کاربردهای فناوری نانو

روش‌های تصفیه پساب (۲)

کاربرد فناوری نانو در تصفیه خاک‌های آلوده

نانوزنراتور

دارورسانی با هدف‌گیری غیرفعال: راه‌کاری برای درمان انواع سرطان‌ها

باتری لیتیم-یون



## روش‌های تصفیه پساب (۲)

### چکیده

در دهه‌های اخیر، دسترسی به آب پاکیزه و همین‌طور جلوگیری از آلوده شدن محیط زیست توسط پساب‌های صنعتی، تبدیل به معضلات مهم بشر شده است. روش‌های سنتی تصفیه آب و پساب توانایی حذف برخی آلاینده‌ها را نداشته و همچنین هزینه زیادی دارد. فناوری نانو با بهره‌گیری از خواص ویژه نانوساختارها، روش‌های نوینی



برای تصفیه پساب‌ها ارائه می‌دهد؛ روش‌هایی که در عین توانمندی، هزینه پایینی دارند. در این مقاله به بررسی دو روش متداول در فناوری نانو برای تصفیه پساب پرداخته شده است؛ نانوجاذب‌ها و نانوفیلتراسیون.

**کلمات کلیدی:** نانو جاذب – نانوفیلتراسیون – تصفیه پساب

## ۱- مقدمه

روش‌های سنتی تصفیه پساب، توانایی حذف برخی آلاینده‌های آلی، معدنی و فلزات سنگین را ندارند. همچنین این روش‌ها نیاز به فضای زیادی دارند و هزینه‌های بالایی را به دنبال خواهند داشت. نانوساختارها به دلیل سطح ویژه بالا که ناشی از اندازه کوچک آنهاست، قابلیت زیادی در جذب آلاینده‌ها دارند. بعلاوه فیلترهای تولید شده با منافذ در ابعاد نانو، توانایی ممانعت از عبور کوچکترین آلاینده‌ها را دارند. در مقاله قبل، روش تصفیه پساب با استفاده از فوتوکاتالیست‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در این مقاله به بررسی نانوجاذب‌ها و روش‌های نانوفیلتراسیون پرداخته خواهد شد.

## ۲- نانوجاذب‌ها<sup>۵۷</sup>

جذب<sup>۵۸</sup> فرایندی است که در آن یک ماده طی برهمکنش‌های فیزیکی یا شیمیایی به ماده دیگری به نام جاذب، جذب می‌شود. جاذب‌ها معمولاً در تصفیه و خالص‌سازی آب برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از پساب مورد استفاده قرار می‌گیرند. به طور کلی فرایند جذب آلاینده‌ها بر روی سطح جاذب در سه مرحله اتفاق می‌افتد.

- انتقال آلاینده از پساب به سطح جاذب
- جذب شدن بر روی سطح جاذب
- انتقال آلاینده به درون جاذب

نانوذرات دو خاصیت مهم دارند که آنها را به جاذب‌های مفیدی تبدیل می‌کند. نانومواد سطح ویژه‌ی بیشتری نسبت به مواد بالک دارند و می‌توان آنها را با گروه‌های عاملی متنوع عامل‌دار نمود تا به طور انتخابی آلاینده‌های موردنظر را جذب کنند. بعلاوه، نانوجاذب‌ها تخلخل‌های نانومقیاس دارند که به جذب آلاینده‌ها کمک شایانی می‌کند. همچنین می‌توان آلاینده‌ها را از نانوجاذب‌ها جدا کرده و مجدداً از آنها استفاده کرد یا به عبارتی دیگر آنها را بازیابی نمود. برای مثال مشاهده شده است که نانوساختارهای خودآرایی شده اکسید آهن توانایی جذب یون‌های فلزات سنگین و رنگ‌های آلی موجود در پساب را دارند [۱]. از آنجا که نانوذرات می‌توانند خاصیت مغناطیسی

<sup>۵۷</sup>nanosorbents

<sup>۵۸</sup>sorption





داشته باشند، می‌توان به راحتی آنها را با استفاده از روش جداسازی مغناطیسی از آب خارج کرد و با استفاده از احتراق کاتالیستی<sup>۵۹</sup> در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس جاذب مغناطیسی را بازیابی کرد. احتراق کاتالیستی فرایندی است که طی آن با دادن حرارت کافی به سیستم، کاتالیست قادر است ماده مورد نظر را اکسید کند. در ادامه به برخی از جاذب‌های متداول اشاره شده است.

## ۱-۲ نانوجاذب‌های کربنی

نانومواد کربنی به طور گسترده برای جذب آلاینده‌های آلی و معدنی موجود در پساب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. جدا از این نانومواد، کربن فعال<sup>۶۰</sup> به دلیل ظرفیت جذب بالا، پایداری حرارتی بالا، مقاومت بالا نسبت به هدررفت سایشی و هزینه کم معروف‌ترین ماده برای جذب آلاینده‌هاست. از کربن فعال گرانولی برای حذف آلاینده‌های آلی متنوع و مواد متعفن از آب استفاده شده است [۲]. در پژوهشی جذب بنزن و تولوئن از پساب صنعتی با استفاده از کربن فعال مورد بررسی قرار گرفته و ظرفیت جذب ۴۵۰ میلی‌گرم بنزن بر گرم آب و ۷۰۰ میلی‌گرم تولوئن بر گرم آب گزارش شده است [۳]. همچنین مشاهده شده است که کربن فعال توانایی جذب یون فلزات سنگین مانند جیوه، نیکل، کبالت، کادمیوم، مس، سرب و کروم ۳ و ۴ ظرفیتی را نیز دارد [۴].

نانولوله‌های کربنی گروه دیگری از نانوجاذب‌های کربنی هستند. به دلیل سطح ویژه‌ی زیاد و پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و به طور خاص، قابلیت عامل‌دار کردن سطح نانولوله‌های کربنی، این نانوساختارها یکی از قوی‌ترین جاذب‌ها به شمار می‌روند [۵]. در پژوهشی جذب ۲-دی‌کلرو بنزن به همراه سرب و کادمیوم از آب مورد بررسی قرار گرفت. جذب این آلاینده‌ها وابسته به مورفولوژی و وضعیت سطح نانولوله‌های کربنی است [۶]. نقص‌ها و پستی بلندی‌های سطح نانولوله‌های کربنی برای جذب بهتر آلاینده‌ها لازم است [۷]. در شکل ۱ تاثیر عملیات‌های مختلف و عامل‌دار شدن بر روی میزان جذب نانولوله نشان داده شده است. هنگامی که عوامل سطحی قطبی بر روی نانولوله قرار می‌گیرند، آلاینده‌های آلی دوقطبی با بازده بیشتری جذب می‌شوند. در صورتی که از نانولوله عامل‌دار نشده برای جذب استفاده شود، آلاینده‌های دوقطبی با بازده کمتری جذب می‌شوند اما بازده جذب آلاینده‌های غیرقطبی افزایش می‌یابد.

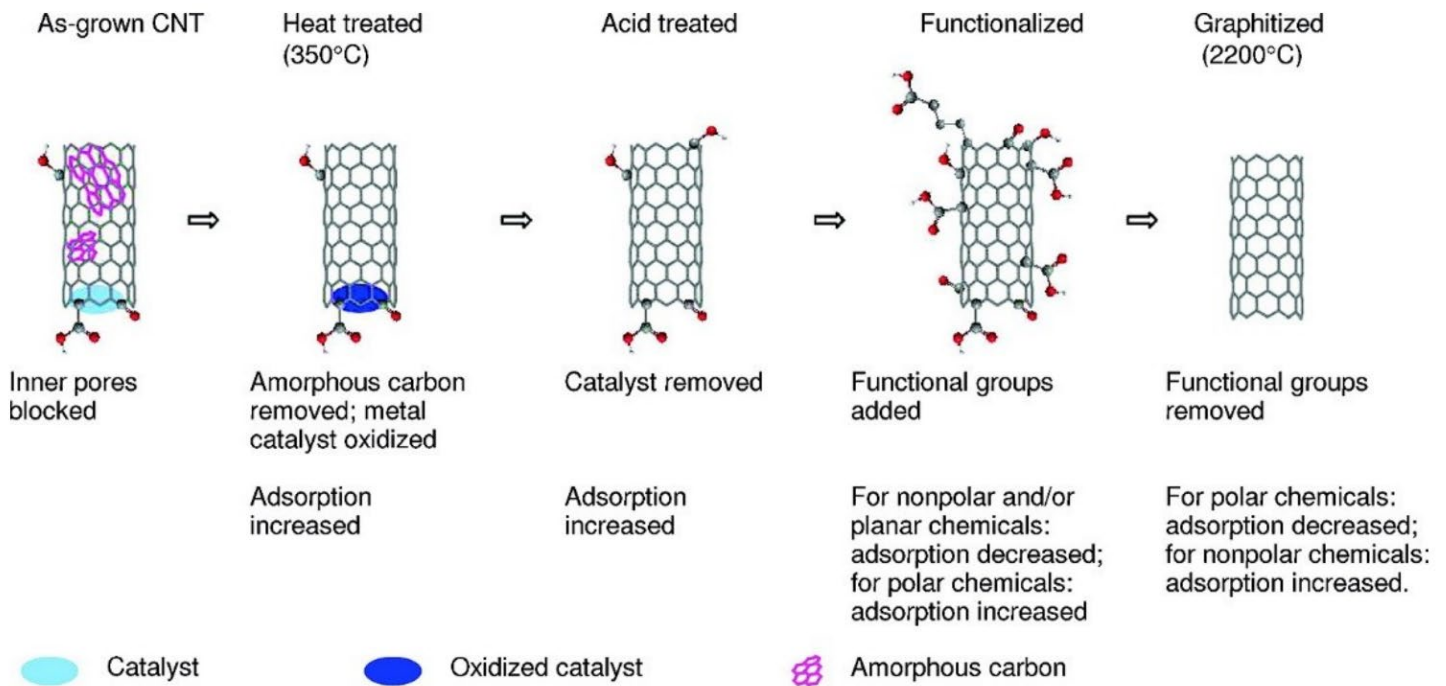
نرخ جذب و ظرفیت جذب نانولوله‌های کربنی و کربن فعال بالاست و هر دو از پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی برخوردارند که آنها را برای تصفیه پساب مناسب می‌سازد. با این وجود، جدایش کامل نانولوله‌های کربنی و پودر کربن فعال از آب به دلیل اندازه بسیار کوچک آنها دشوار است. برای حل این مشکل می‌توان از نانوذرات مغناطیسی

<sup>۵۹</sup>Catalytic combustion

<sup>۶۰</sup> Activated carbon



با نانولوله‌های کربنی یا کربن فعال استفاده کرد و آنها را به سادگی با استفاده از میدان مغناطیسی از آب خارج نمود [۸].



تأثیر عملیات‌های مختلف و عامل‌دار کردن نانولوله بر روی جذب آن [۴۳]

## ۲-۲ جاذب‌های زیستی

در برخی پساب‌ها مشاهده می‌شود که آلاینده‌های آلی با غلظت پایین در حد پیکوگرم یا نانوگرم بر لیتر را نمی‌توان به طور کامل از آب حذف کرد [۹]. برای حذف این آلاینده‌ها، جاذب‌های زیستی که از مواد بیولوژیک مشتق می‌شوند موثر هستند. جاذب‌های زیستی خواص مفیدی دارند از جمله هزینه پایین، بازده بالا، عدم نیاز به افزودن ماده مغذی و قابلیت بازیابی. در پژوهشی از یک زمینه دی‌ان‌ای (DNA) برای حذف انتخابی مشتقات دی‌اکسید استفاده شد. بازیابی زمینه دی‌ان‌ای به سادگی و با شستشو توسط هگزان انجام می‌شود [۱۰]. تحقیقات متعددی بر روی زیست‌جاذب‌های حاوی تری‌ولین<sup>۶۱</sup> برای حذف آلاینده‌های آلی انجام شده است [۱۱]. مزیت استفاده از

<sup>۶۱</sup>Triolein



جاذب‌های حاوی تریولین ظرفیت جذب بالای آن و انحلال و نفوذپذیری پایین به دلیل جرم مولکولی بالای آن است.

جاذب‌های زیستی برای حذف یون‌های فلزات سنگین نیز استفاده می‌شوند. جاذب‌های پایه کیتوسان<sup>۶۲</sup> بازده بالایی در جذب فلزات سنگین از خود نشان داده‌اند. جذب فلزات در کیتوسان از طریق واکنش کی‌لیت<sup>۶۳</sup> شدن روی گروه‌های آمینواسید کیتوسان انجام می‌شود [۱۲]. کی‌لیت شدن واکنشی است که در آن مولکول‌ها با یون‌های فلزی پیوند برقرار می‌کنند. این واکنش شامل تشکیل دو یا چند پیوند داتیو مجزا بین یک لیگاند و یک اتم است. به این لیگاندها کی‌لیت یا عوامل کی‌لیت شدن<sup>۶۴</sup> می‌گویند.

### ۲-۳ نانوجاذب‌های اکسیدفلزی

اکسیدهای متداولی که به عنوان جاذب استفاده می‌شوند عبارتند از اکسیدهای آهن، منگنز، سیلیسیم، تیتانیوم و تنگستن. مانند سایر جاذب‌ها از مزایای کم هزینه بودن و قابلیت عاملدار شدن برای جذب هدفمند برخوردارند. نانوجاذب‌های پایه اکسید آهن می‌توانند برای حذف آلاینده‌های متعدد آلی از پساب مورد استفاده قرار گیرند [۱۳]. به دلیل خواص مغناطیسی نانوذرات اکسید آهن، نانوجاذب‌های برپایه آن را می‌توان به راحتی با استفاده از میدان مغناطیسی از فاز مایع جداسازی کرد [۱۴].

از نانوجاذب لایه‌ای (هیدروکسید آلومینیوم-روی) برای حذف آلاینده‌های آلی از پساب شرکت‌های نساجی که عمدتاً شامل رنگ‌های آلی هستند می‌توان استفاده کرد [۱۵]. بازده جذب یون‌های سرب بیش از آنکه تابع رفتار الکترواستاتیک نانوجاذب‌ها باشد، متأثر از فعل و انفعالات شیمیایی است. از این رو اکسیدهای منگنز در مقایسه با اکسیدهای آهن، بازده جذب بالاتری از سرب را نشان می‌دهند. [۱۶]. همینطور درباره جذب یوروپیوم توسط نانوذرات اکسید آلومینیوم، جذب این نانوذرات شدیداً وابسته به مقدار pH بوده و مستقل از قدرت یونی است. [۱۷].

### ۲-۴ زئولیت‌ها<sup>۶۵</sup>

زئولیت‌ها سطح ویژه بالا و ظرفیت تبادل یونی بالایی دارند که آنها را به جاذبی قوی برای تصفیه آب تبدیل می‌کند. اکثر زئولیت‌ها طبیعی هستند و همچنین می‌توان آنها را بصورت تجاری نیز تولید نمود. در پژوهشی از زئولیت اصلاح شده با هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم<sup>۶۶</sup> برای جذب مشتقات فنولی در آب استفاده شد. مولکول‌های HDTMA در سطح زئولیت تشکیل یک لایه دوگانه مایسلی می‌دهند و منجر به افزایش ظرفیت جذب زئولیت

<sup>۶۲</sup>Chitosan

<sup>۶۳</sup>Chelation

<sup>۶۴</sup>Chelating agent

<sup>۶۵</sup>Zeolites

<sup>۶۶</sup>Hexadecyltrimethylammonium(HDTMA)



می‌شوند [۱۸]. در پژوهشی دیگر از ژئولیت اصلاح شده با آمیزه‌ای از باکتری‌ها برای تجزیه‌ی پیریدین<sup>۶۷</sup> و کوئینولین<sup>۶۸</sup> استفاده شد. تجزیه زیستی این دو ماده منجر به تولید یون آمونیوم در آب می‌شود که توسط ژئولیت جذب می‌شود. بنابراین تجزیه‌ی پیریدین و کوئینولین و به طور همزمان جذب آمونیوم در ژئولیت‌های اصلاح شده با باکتری‌ها رخ می‌دهد [۱۹].

از ژئولیت‌ها برای جذب یون‌های فلزات سنگین نیز استفاده می‌شود. در پژوهشی جذب سرب و کادمیوم با استفاده از دو ژئولیت طبیعی کابازیت<sup>۶۹</sup> و کلینوپتیلولیت<sup>۷۰</sup> مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از این دو ژئولیت که قبل از فرایند جذب در محول سدیم هیدروکسید قرار گرفتند، سرب و کادمیوم تا ۹۹ درصد از پساب حذف شدند [۲۰]. تخلخل بالای ژئولیت‌ها باعث افزایش ظرفیت جذب آنها می‌شود؛ و خاصیت فوتوکاتالیستی برخی از آنها به کاهش ظرفیت بالای فلزات سنگین و کاهش سمیت آنها کمک می‌کند.

## ۵-۲ نانوذرات آهن صفر ظرفیتی<sup>۷۱</sup>

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی ماده‌ای است که برای حذف انواع آلاینده‌های آلی و معدنی از آب مورد استفاده است. به دلیل انرژی سطحی بالای این نانوذرات، به شدت واکنش‌پذیر و ناپایدار هستند. به همین دلیل روش‌های متعددی برای افزایش پایداری آنها مورد مطالعه قرار گرفته است؛ مانند اصلاح سطحی این نانوذرات، تشکیل امولسیون از این نانوذرات برای بهبود امتزاج‌پذیری، تشکیل ترکیب بین فلزی برای واکنش‌پذیری بهتر و قرار گرفتن بر روی بستر کربنی برای پخش یکنواخت در مایع. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی می‌توانند یون فلزات سنگین مانند مس و نقره را احیا کنند و همچنین قادرند برخی از آنان مانند روی و کادمیوم را مستقیماً جذب سطحی کرده و تحرک آنها را از بین ببرند. بعلاوه خاصیت مغناطیسی این نانوذرات به جدایش آسان آنها از سیال کمک می‌کند. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی توانایی بالایی در جذب و رسوب‌دهی یون‌های آرسنیک<sup>۳</sup> و<sup>۵</sup> ظرفیتی از خود نشان می‌دهند. جذب این یون‌ها از طریق برهمکنش ضعیف الکترواستاتیک بین یون‌ها و مکان‌های اتصال روی نانوذره است [۲۱]. در پژوهشی از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی کپسوله شده در کیتوسان برای حذف آرسنیک از پساب استفاده شده است و مشاهده شده که در طیف وسیعی از pH (از ۲ تا ۹)، آنیون‌هایی مانند سولفات، فسفات و سیلیکات تأثیری در قدرت جذب آرسنیک بر روی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی ندارند و آرسنیک تقریباً به طور

<sup>۶۷</sup>Pyridine

<sup>۶۸</sup>Quinolone

<sup>۶۹</sup>Chabazite

<sup>۷۰</sup>Clinoptilolite

<sup>۷۱</sup>Nano zero valent iron (nZVI)

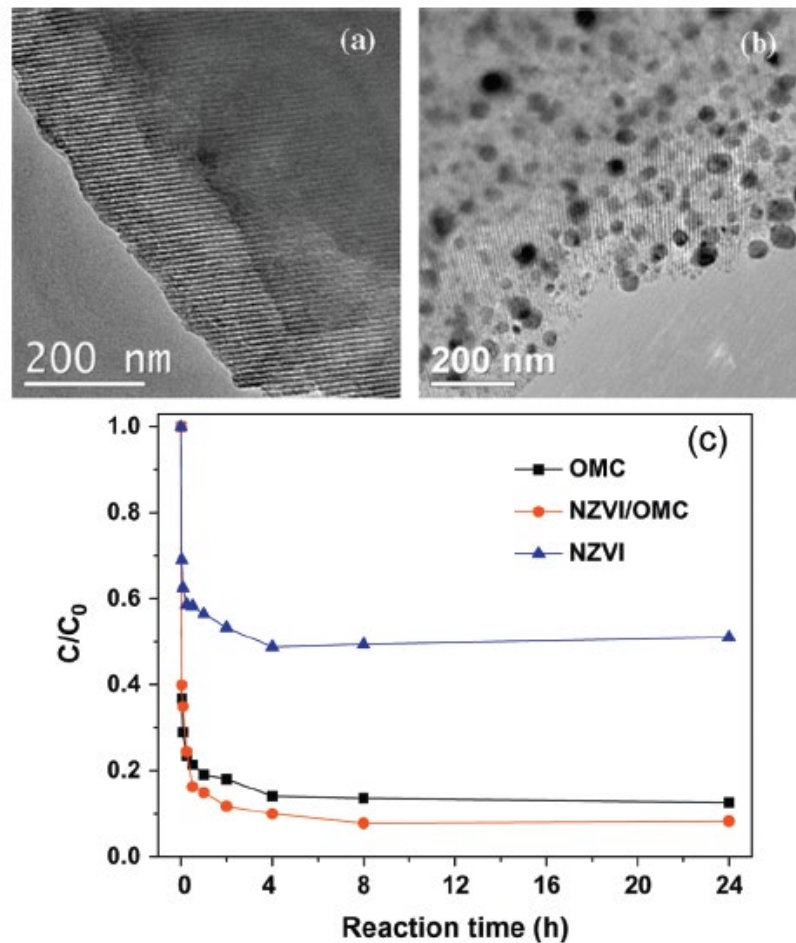


کامل از پساب حذف می‌شود [۲۲]. به جز آرسنیک، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی برای حذف یون فلزات مختلف از پساب مانند کروم، مس، سرب، باریم و کبالت استفاده می‌شود. بعلاوه این نانوذرات توانایی حذف یا بازیابی یون فلزات حل شده در پساب مانند کروم ۶ ظرفیتی یا اورانیوم ۶ ظرفیتی را دارند [۲۳] و همچنین در برابر سایر آلاینده‌های آلی و معدنی موثر واقع می‌شوند. در شکل ۲ جذب نیتروبنزن بر روی کربن مزومتخلخل، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و کامپوزیت این دو ماده مقایسه شده است. در (پ) مشخص است که کامپوزیت این دو ماده نسبت به هر کدام از آنها عملکرد بهتری در جذب نشان داده است.

## ۶-۲ هیدروژل‌ها<sup>۷۲</sup>

هیدروژل‌ها جاذب‌های بسیار قوی برای حذف فلزات سنگین از پساب هستند. قدرت جذب بالای آنها به دلیل شبکه سه بعدی و قابلیت قرار گرفتن گروه‌های عاملی متنوع بر روی آنهاست [۲۴]. هیدروژل‌ها توانایی جذب مقدار زیادی آب را دارند؛ به دلیل خواص ذاتی از جمله اتصالات عرضی میان زنجیره‌های شبکه، انعطاف‌پذیری زنجیره‌ها و حجم آزاد بالا. با این وجود مشکل اصلی استفاده عملی از هیدروژل‌ها، استحکام مکانیکی پایین این مواد است. برای حل این مشکل می‌توان از اضافه کردن ترکیبات آبریز به ساختار هیدروژل استفاده کرد [۲۵].

<sup>۷۲</sup>Hydrogels



شکل ۲. الف) تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری کربن مزومتخلخل و ب) کامپوزیت کربن مزومتخلخل و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پ) نسبت غلظت آلاینده به غلظت اولیه بر حسب زمان برای هر کدام از جاذب‌ها [۲۳]

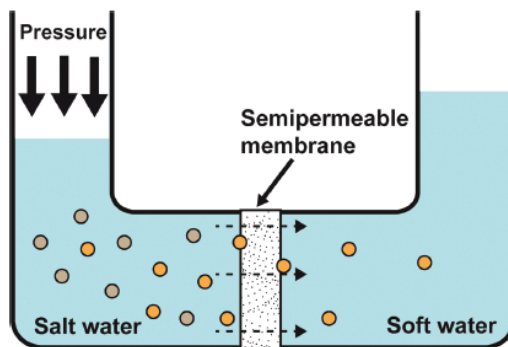
برای حذف یون فلزات سنگین از پساب‌ها می‌توان از نانوکامپوزیت‌های پلیمری در قالب هیدروژل استفاده کرد. این نانوکامپوزیت‌ها توانایی متورم شدن در محیط آبی را دارند و بنابراین ظرفیت جذب بالایی را خواهند داشت [۲۶]. هیدروژل‌های تشکیل شده از آکرلیک، وینیلیک و سایر گروه‌های مونومری مانند آکرلیک اسید، آکریل آمید، هیدروکسیل اتیل متاآکریل آمید، وینیل پیریدین و ... برای جذب فلزات سنگین و برخی دیگر از گونه‌های حل شونده، بازده بالایی از خود نشان داده‌اند [۲۷]. در پژوهشی ابرجاذب هیدروژلی (NIPAAm/DAPB/AA) آمفوتری با استفاده از فرایند میکروامولسیون معکوس سنتز شدند و توانستند یون‌های سرب و جیوه دوظرفیتی را از آب حذف کنند. نانوذرات هیدروژل استفاده شده اندازه ۳۰ تا ۴۰ نانومتری داشتند و همچنین مشاهده شده است که بازده جذب یون‌های سرب بیشتر از جذب یون‌های جیوه برای این نوع از هیدروژل است [۲۸].



### ۳- نانوفیلتراسیون<sup>۷۳</sup>

فیلتراسیون یکی از متداول‌ترین و مهم‌ترین گام‌ها در تصفیه آب و پساب است که با استفاده از یک فیلتر یا غشا، بخش جامد را از مایع جدا می‌کند. نانوفیلتراسیون یک تکنیک جداسازی غشایی است که نیروی محرکه آن را فشار تامین می‌کند. این روش در حال گسترش برای تصفیه آب و پساب است؛ زیرا قابلیت دفع مواد براساس بارالکتریکی و نرخ تراوایی بالایی دارد. با توجه به اینکه در مقایسه با فرایند اسمز معکوس (۲۰ تا ۱۰۰ اتمسفر)، فشار کمتری برای نانوفیلتراسیون لازم است (۷ تا ۳۰ اتمسفر)، این روش به دلیل بهینه بودن به لحاظ مصرف انرژی مورد استقبال قرار گرفته است [۲۹].

ویژگی‌های غشای استفاده شده در نانوفیلتراسیون مابین غشای غیرمتخلخل اسمز معکوس و غشای متخلخل اولترافیلتراسیون قرار دارد. همچنین عبور مواد از غشا در فرایند نانوفیلتراسیون از طریق مکانیزم نفوذ محلول صورت می‌گیرد. بعلاوه، برخی غشاهای نانوفیلتراسیون بار سطحی ثابتی دارند که منجر به فیلتراسیون انتخابی ترکیبات، در کنار فیلتراسیون فیزیکی می‌شوند. فرایند کاهش سختی آب با استفاده از نانوفیلتراسیون به‌طور شماتیک در شکل ۳ نشان داده شده است. اندازه تخلخل‌های غشای نانوفیلتراسیون بسیار کوچک (معمولاً بین ۱ تا ۵ نانومتر) هستند و اکثر حل‌شونده‌ها به‌طور موثری توسط غشا جداسازی می‌شوند. با این حال، بارسطحی غشا به یون‌های تک ظرفیتی موجود در آب سخت اجازه عبور از فیلتر را می‌دهد در حالیکه یون‌های چندظرفیتی باقی می‌مانند. برای گونه‌های بدون بار الکتریکی، مکانیزم محدودیت اندازه غالب است و ذرات بر اساس اندازه شان می‌تواند از غشا عبور کنند؛ اما در گونه‌های باردار، هر دو مکانیزم محدودیت اندازه و برهمکنش الکترواستاتیک وجود دارند [۳۰]. امروزه از تکنیک نانوفیلتراسیون برای تصفیه پساب در صنایع مختلفی همچون نساجی، داروسازی، صنایع لبنی، پتروشیمی و ... استفاده می‌شود. به دلیل مکانیزم منحصربفرد و در دسترس بودن انواع غشاهای نانوفیلتراسیون برای حذف اکثر آلاینده‌های آلی و معدنی می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد. در ساخت



شکل ۳. فرایند کاهش سختی آب [۴۴]

<sup>۷۳</sup>Nanofiltration



غشاهای نانوفیلتراسیون معمولاً از پلیمرها استفاده می‌شود؛ زیرا روش تهیه آنها آسان است، انعطاف‌پذیری آنها بالاست و هزینه آن پایین است. اما غشاهای پلیمری پایداری شیمیایی پایین و عمر کوتاهی دارند [۳۱]. در سوی دیگر، غشاهای ساخته شده از سرامیک‌های معدنی پایداری شیمیایی و حرارتی بالاتر و در نتیجه عمر بیشتری دارند اما عیب آنها هزینه‌ی بالای تولید و کمبود انعطاف است. نانومواد می‌توانند در تولید غشاهای نانوفیلتراسیون نقش موثری ایفا کنند؛ به طوریکه هزینه تولید غشا را کاهش داده و انعطاف آن را افزایش دهند. در ادامه کاربرد برخی نانو ساختارها در فرایند نانوفیلتراسیون شرح داده شده است.

### ۱-۳ نانو ساختارهای کربنی

نانو ساختارهای کربنی به دلیل سادگی تولید، پایداری مکانیکی زیاد و توانایی بالا در جلوگیری از عبور آلاینده‌ها<sup>۷۴</sup>، در بسیاری از غشاها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. غشاهای مبتنی بر نانولوله‌های کربنی تراوایی بالا و همچنین نرخ بالا در جلوگیری از عبور آلاینده‌ها<sup>۷۵</sup> دارند [۳۲]. قطر پایین تخلخل نانولوله‌های کربنی (بین ۱ تا ۱۰ نانومتر) تنها به آب اجازه عبور می‌دهد و از گذشتن سایر آلاینده‌های شیمیایی و زیستی جلوگیری می‌کند. مهم‌ترین مزیت غشاهای مبتنی بر نانولوله این است که آنها مانند سرامیک‌ها مستحکم و همانند پلیمرها انعطاف‌پذیرند. بعلاوه تراوایی آب از طریق نانولوله‌های کربنی بسیار زیاد است [۳۳]. در پژوهشی با استفاده از نانولوله‌های کربنی، غشایی با قطر تخلخل ۱ نانومتر تولید شده است. در مقایسه با سایر غشاهای تجاری در دسترس، این غشا تا سه برابر قدرت بیشتری در جلوگیری از عبور رنگ‌های آلی از خود نشان داده است [۳۴]. همچنین غشاهای مبتنی بر نانولوله‌ها توانایی فیلتر کردن باکتری‌هایی مانند اشرشیا کلای را نیز دارند [۳۵]. به جز قابلیت فیلتر کردن مواد بر اساس اندازه آنها، نانولوله‌ها توانایی بالایی در جذب آلاینده‌های شیمیایی و زیستی متنوع دارند. در پژوهشی از کامپوزیت نانولوله/سرامیک برای فیلتراسیون استفاده شد و حذف ۹۸ درصدی قارچ‌ها و تقریباً ۱۰۰ درصدی یون فلزات

<sup>۷۴</sup>Rejecton ability

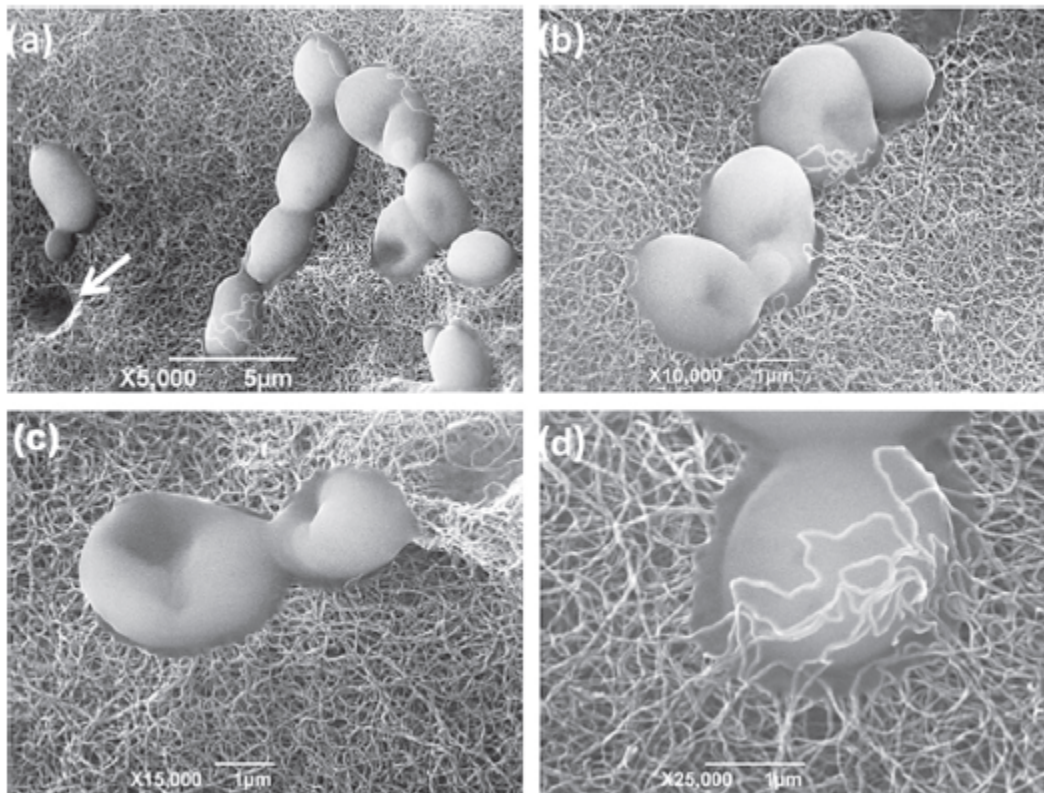
<sup>۷۵</sup>Rejection rate of the contaminants





سنگین را به دنبال داشت [۳۶]. در شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سلول‌های قارچ به دام انداخته شده در زمینه کامپوزیت نانولوله/سرامیک نشان داده شده است.

صفحات دوبعدی گرافن با ضخامت تک اتم نیز می‌توانند به عنوان غشای نانوفیلتراسیون استفاده شوند. تولید گرافن نسبت به نانولوله ارزان‌تر است و پایداری شیمیایی و حرارتی مشابه با آن دارد در حالیکه انعطاف بیشتری نسبت به نانولوله از خود نشان می‌دهد. غشاهای ساخته شده از گرافن قادر به فیلتر کردن رنگ‌های آلی و سایر نانوذرات است [۳۷]. غشاهای مبتنی بر گرافن می‌توانند برای خالص‌سازی آب نیز مورد استفاده قرار گیرند. با



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فیلتر کامپوزیتی نانولوله / سرامیک [۳۶]

استفاده از غشایی ساخته شده از گرافن با ضخامت ۲۲ تا ۵۳ نانومتر، درصد بالایی از رنگ‌های آلی موجود در آب فیلتر شدند اما توانایی این غشا در برابر مواد یونی چندان بالانبوده است [۳۸]. در پژوهشی دیگر از اکسید گرافن برای تولید غشا با ضخامت میکرومتری استفاده شده و مشاهده شده این غشا توانایی سد کردن عبور هر نوع مایع، بخار یا گاز به جز آب را دارد [۳۹].

۲-۳ اکسیدهای فلزی



اکسیدهای فلزی دسته دیگری از مواد مقرون به صرفه برای تولید نانوفیلترها هستند. بعلاوه اینکه اکثر آنها در حضور تابش از خود خاصیت فوتوکاتالیستی نشان می‌دهند که این خاصیت منجر می‌شود غشاهای تولید شده از آنها بتوانند انواع آلاینده‌های آلی و معدنی و همچنین میکروب‌ها را از پساب حذف کنند و غشا به جای اینکه صرفاً مانعی فیزیکی باشد، نقشی فعال در حذف آلاینده‌ها ایفا کند. در پژوهشی از نانوسیم‌های دی‌اکسید تیتانیوم برای ساخت غشا استفاده شده و حذف اسیدهای هیومیک و مواد آلی در آن مورد بررسی قرار گرفته است. با ترکیب خاصیت فیلتراسیون و فوتوکاتالیستی این نانوذرات، حدود ۱۰۰ درصد اسیدهای هیومیک و بیش از ۹۰ درصد مواد آلی موجود تحت تابش فرابنفش حذف شده‌اند [۴۰]. همچنین برای افزایش نرخ ممانعت عبور می‌توان از کامپوزیت این نانوذرات با نانوذرات آلومینا گاما استفاده کرد. برای افزایش مقاومت به خوردگی غشاهای مبتنی بر نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید می‌توان به آنها نانوذرات زیرکونیوم دی‌اکسید را اضافه نمود. با افزودن این نانوذرات، غشا قابلیت پایداری در گستره وسیعی از pH (۱ تا ۱۳) را دارد [۴۱]. در پژوهشی پس از افزودن نانوذرات اکسیدروی به غشای ساخته شده از پلی فنیل سولفون، شار آب عبوری از ۷۶ به ۱۰۷ لیتر بر مترمربع ساعت بار رسید. علت اصلی افزایش شار عبوری، افزایش آبدوستی غشا به دلیل حضور نانوذرات اکسیدروی می‌باشد. با این وجود افزودن این نانوذرات تغییری در فرایند فیلتراسیون اعمال نکرده است.

### ۳-۳ زئولیت‌ها

زئولیت‌ها بلورهای آلومینوسیلیکات هستند که در دسته مواد میکرومتخلخل طبقه‌بندی می‌شوند و قطر تخلخل آنها از مقیاس کمتر از نانومتر تا نانومتر متغیر است. به دلیل ساختار آلومینوسیلیکاتی زئولیت‌ها، این مواد پایداری حرارتی و شیمیایی بالایی دارند. از این رو این مواد بازده بالایی در کاربردهای اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون از خود نشان می‌دهند. غشاهای نانوفیلتراسیون پلی دی‌متیل سیلوکسان که با استفاده از زئولیت پر شده‌اند، غشاهای کارآمدی هستند که قادر به جداسازی انواع آلاینده‌های شیمیایی می‌باشند، پایداری شیمیایی بالایی دارند و تورم شبکه پلیمری غشا را کاهش می‌دهند. غشاهای حاوی زئولیت همپنین برای جداسازی ترکیبات فلزی و هیدروکربن‌های اشباع شده و اشباع نشده استفاده می‌شوند [۴۲].

### ۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی روش‌های جذب و نانوفیلتراسیون برای تصفیه پساب پرداخته شد. در فرایند جذب، یک ماده به طور فیزیکی یا شیمیایی بر روی ماده دیگری جذب می‌شود. از روش جذب می‌توان برای تصفیه آلاینده‌های آلی و معدنی استفاده کرد. نانومواد سطح در دسترس بیشتری نسبت به مواد بالک دارند، می‌توان آنها را عاملدار



کرد و تخلخل‌های نانومقیاس دارند که به فرایند جذب کمک می‌کند. نانوساختارهای کربنی، جاذب‌های زیستی، جاذب‌های اکسید فلزی، زئولیت‌ها، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و هیدروژل‌ها مواد متداول برای استفاده در فرایند جذب هستند. در نانوفیلتراسیون با استفاده از یک غشا که اندازه حفرات آن در ابعاد نانو است، از عبور آلاینده‌ها جلوگیری می‌شود. در این روش با توجه به بار سطحی غشا می‌توان ذرات را به طور انتخابی جداسازی کرد. در ساخت این غشاها از پلیمر یا سرامیک‌های معدنی استفاده می‌شود که هر کدام مزایا و معایبی دارند. از نانوساختارهای کربنی، اکسیدهای فلزی و زئولیت‌ها می‌توان برای ساخت غشا استفاده کرد.

## ۵- منابع

- [۱] Zhong, L. S., et al. "Self-Assembled 3D Flowerlike Iron Oxide Nanostructures and Their Application in Water Treatment." *Advanced Materials*, vol. ۱۸, no. ۱۸, John Wiley & Sons, Ltd, Sept. ۲۰۰۶, pp. ۲۴۲۶-۳۱, doi:10.1002/adma.200600504.
- [۲] Fairey, Julian L., et al. "Impact of Natural Organic Matter on Monochloramine Reduction by Granular Activated Carbon: The Role of Porosity and Electrostatic Surface Properties." *Environmental Science & Technology*, vol. ۴۰, no. ۱۳, American Chemical Society, July ۲۰۰۶, pp. ۴۲۶۸-۷۳, doi:10.1021/es060111j.
- [۳] Asenjo, Natalia G., et al. "High Performance Activated Carbon for Benzene/Toluene Adsorption from Industrial Wastewater." *Journal of Hazardous Materials*, vol. ۱۹۲, no. ۳, ۲۰۱۱, pp. ۱۵۲۵-۳۲, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.072.
- [۴] Al-Omair, M. A., and E. A. El-Sharkawy. "Removal of heavy metals via adsorption on activated carbon synthesized from solid wastes." *Environmental technology* ۲۸,۴ (۲۰۰۷): ۴۴۳-۴۵۱.
- [۵] Hu, Xiaoge, et al. "In situ synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotube/Au nanoparticle composite materials." *The Journal of Physical Chemistry B* ۱۱۰,۲ (۲۰۰۶): ۸۵۳-۸۵۷.
- [۶] Li, Y., et al. "Carbon Nanotubes - The Promising Adsorbent in Wastewater Treatment." *Journal of Physics: Conference Series*, vol. ۶۱, Apr. ۲۰۰۷, p. ۶۹۸, doi:10.1088/1742-6596/61/1/140.
- [۷] Peng, Xianjia, et al. "Adsorption of ۱,۲-Dichlorobenzene from Water to Carbon Nanotubes." *Chemical Physics Letters*, vol. ۳۷۶, no. ۱, ۲۰۰۳, pp. ۱۵۴-۵۸, doi:https://doi.org/10.1016/S0096-2614(03)00960-6.
- [۸] Gorria, Pedro, et al. "Synthesis of magnetically separable adsorbents through the incorporation of protected nickel nanoparticles in an activated carbon." *Carbon* ۴۴,۱۰ (۲۰۰۶): ۱۹۵۴-۱۹۵۷.
- [۹] Zhang, Z. L., et al. "Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China." *Chemosphere* ۵۲,۹ (۲۰۰۳): ۱۴۲۳-۱۴۳۰.
- [۱۰] Liu, Xiang Dong, et al. "Preparation and characterization of DNA hydrogel bead as selective adsorbent of dioxins." *International journal of biological macromolecules* ۳۵,۳-۴ (۲۰۰۵): ۱۹۳-۱۹۹.
- [۱۱] Ru, Jia, et al. "Removal of dieldrin from aqueous solution by a novel triolein-embedded composite adsorbent." *Journal of hazardous materials* ۱۴۱,۱ (۲۰۰۷): ۶۱-۶۹.
- [۱۲] Miretzky, P., and A. Fernandez Cirelli. "Hg (II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: a review." *Journal of hazardous materials* ۱۶۷,۱-۳ (۲۰۰۹): ۱۰-۲۳.
- [۱۳] Zhang, Shouwei, et al. "Porous Magnetic Carbon Sheets from Biomass as an Adsorbent for the Fast Removal of Organic Pollutants from Aqueous Solution." *Journal of Materials Chemistry A*, vol. ۲, no. ۱۲, The Royal Society of Chemistry, ۲۰۱۴, pp. ۴۳۹۱-۹۷, doi:10.1039/C3TA14604A.



- [۱۴] Iram, Mahmood, et al. "Adsorption and Magnetic Removal of Neutral Red Dye from Aqueous Solution Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hollow Nanospheres." *Journal of Hazardous Materials*, vol. ۱۸۱, no. ۱, ۲۰۱۰, pp. ۱۰۳۹-۵۰, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.119>.
- [۱۵] Abdolmohammad-Zadeh, Hossein, et al. "Zinc–Aluminum Layered Double Hydroxide as a Nano-Sorbent for Removal of Reactive Yellow ۸۴ Dye from Textile Wastewater Effluents." *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. ۱۰, Dec. ۲۰۱۳, doi:[10.1007/s13738-013-0200-z](https://doi.org/10.1007/s13738-013-0200-z).
- [۱۶] O'Reilly, S. E., and Michael F. Hochella. "Lead Sorption Efficiencies of Natural and Synthetic Mn and Fe-Oxides." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. ۶۷, no. ۲۳, ۲۰۰۳, pp. ۴۴۷۱-۸۷, doi:[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00413-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00413-7).
- [۱۷] Tan, Xiaoli, et al. "Effect of Soil Humic and Fulvic Acids, PH and Ionic Strength on Th(IV) Sorption to TiO<sub>2</sub> Nanoparticles." *Applied Radiation and Isotopes*, vol. ۶۵, no. ۴, ۲۰۰۷, pp. ۳۷۵-۸۱, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.10.014>.
- [۱۸] Dong, Yi, et al. "Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite." *Journal of colloid and interface science* ۳۴۸,۲ (۲۰۱۰): ۵۸۵-۵۹۰.
- [۱۹] Bai, Yaohui, et al. "Removal of pyridine and quinoline by bio-zeolite composed of mixed degrading bacteria and modified zeolite." *Journal of hazardous materials* ۱۸۱,۱-۳ (۲۰۱۰): ۹۱۶-۹۲۲.
- [۲۰] Kesraoui-Ouki, Sabeha, et al. "Effects of Conditioning and Treatment of Chabazite and Clinoptilolite Prior to Lead and Cadmium Removal." *Environmental Science & Technology*, vol. ۲۷, no. ۶, American Chemical Society, June ۱۹۹۳, pp. ۱۱۰۸-۱۱, doi:[10.1021/es00043a009](https://doi.org/10.1021/es00043a009).
- [۲۱] Li, Xiao-qin, et al. "Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects." *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. ۳۱, no. ۴, Taylor & Francis, Dec. ۲۰۰۶, pp. ۱۱۱-۲۲, doi:[10.1080/10448306.2006.1057611](https://doi.org/10.1080/10448306.2006.1057611).
- [۲۲] Gupta, Anjali, M. Yunus, and NaliniSankararamakrishnan. "Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres—A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems." *Chemosphere* ۸۶,۲ (۲۰۱۲): ۱۵۰-۱۵۵.
- [۲۳] Melitas, Nikos, et al. "Kinetics of Soluble Chromium Removal from Contaminated Water by Zerovalent Iron Media: Corrosion Inhibition and Passive Oxide Effects." *Environmental Science & Technology*, vol. ۳۵, no. ۱۹, American Chemical Society, Oct. ۲۰۰۱, pp. ۳۹۴۸-۵۳, doi:[10.1021/es001923x](https://doi.org/10.1021/es001923x).
- [۲۴] Peng XW, Zhong LX, Ren JL, Sun RC (۲۰۱۲) Highly effective adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by macroporous xylan-rich hemicelluloses-based hydrogel. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, ACS Publications ۶۰(۱۵): ۳۹۰۹-۳۹۱۶.
- [۲۵] Ju XJ, Zhang SB, Zhou MY, Xie R, Yang L, et al. (۲۰۰۹) Novel heavy-metal adsorption material: ion-recognition P (NIPAM-co-BCAm) hydrogels for removal of lead (II) ions. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier ۱۶۷: ۱۱۴-۱۱۸.
- [۲۶] Atta AM, Ismail HS, Mohamed HM, Mohamed ZM (۲۰۱۱) Acrylonitrile/acrylamidoxime/۲-acrylamido-۲-methylpropane sulfonic acid-based hydrogels: Synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library ۱۲۲(۲): ۹۹۹-۱۰۱۱.
- [۲۷] Ozay O, Ekici S, Aktas N, Sahiner N (۲۰۱۱) P (۴-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> and Th<sup>4+</sup> from aqueous environments. *Journal of Environmental Management*, Elsevier ۹۲(۱۲): ۳۱۲۱-۳۱۲۹.
- [۲۸] Mahida VP, Patel MP (۲۰۱۶) Removal of heavy metal ions from aqueous solution by superabsorbent poly (NIPAAm/DAPB/AA) amphoteric nanohydrogel. *Desalination and Water Treatment*, Taylor & Francis ۵۷(۲۹): ۱۳۷۳۳-۱۳۷۴۶.



- [۳۰] J. E. Drewes, C. L. Bellona, and P. Xu, Comparing Nanofiltration and Reverse Osmosis for Treating Recycled Water, IWA Publishing (International Water Assoc), London (۲۰۰۸).
- [۳۱] Verliefde, A. R. D., et al. "The Role of Electrostatic Interactions on the Rejection of Organic Solutes in Aqueous Solutions with Nanofiltration." *Journal of Membrane Science*, vol. ۳۲۲, no. ۱, ۲۰۰۸, pp. ۵۲-۶۶, doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.022>.
- [۳۲] Van der Bruggen, Bart, Mika Mänttari, and Marianne Nyström. "Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review." *Separation and purification technology* ۶۳,۲ (۲۰۰۸): ۲۵۱-۲۶۳.
- [۳۳] Noy, A, Park, HG, Fornasiero, F, Holt, JK, Grigoropoulos, CP & Bakajin, O ۲۰۰۷, 'Nanofluidics in carbon nanotubes', *Nano Today*, vol. ۲, no. ۶, pp. ۲۲-۲۹. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)0170-6](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)0170-6)
- [۳۴] Falk, Kerstin, et al. "Molecular Origin of Fast Water Transport in Carbon Nanotube Membranes: Superlubricity versus Curvature Dependent Friction." *Nano Letters*, vol. ۱۰, no. ۱۰, American Chemical Society, Oct. ۲۰۱۰, pp. ۴۰۶۷-۷۳, doi:[10.1021/nl1021046](https://doi.org/10.1021/nl1021046).
- [۳۵] Karan, Santanu, et al. "Ultrafast Viscous Permeation of Organic Solvents Through Diamond-Like Carbon Nanosheets." *Science*, vol. ۳۳۵, no. ۶۰۶۷, Jan. ۲۰۱۲, pp. ۴۴۴ LP - ۴۴۷, doi:[10.1126/science.1211210](https://doi.org/10.1126/science.1211210).
- [۳۶] Srivastava, A., et al. "Carbon nanotube filters." *Nature materials* ۳,۹ (۲۰۰۴): ۶۱۰-۶۱۴.
- [۳۷] Parham, Hamed, et al. "A highly efficient and versatile carbon nanotube/ceramic composite filter." *Carbon* ۵۴ (۲۰۱۳): ۲۱۵-۲۲۳.
- [۳۸] Qiu, Ling, et al. "Controllable Corrugation of Chemically Converted Graphene Sheets in Water and Potential Application for Nanofiltration." *Chemical Communications*, vol. ۴۷, no. ۲۰, The Royal Society of Chemistry, ۲۰۱۱, pp. ۵۸۱۰-۱۲, doi:[10.1039/C1CC10720H](https://doi.org/10.1039/C1CC10720H).
- [۳۹] Liu, Zheng, et al. "Wet-spun continuous graphene films." *Chemistry of Materials* ۲۶,۲۳ (۲۰۱۴): ۶۷۸۶-۶۷۹۵.
- [۴۰] Nair, R. R., et al. "Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes." *Science*, vol. ۳۳۵, no. ۶۰۶۷, Jan. ۲۰۱۲, pp. ۴۴۲ LP - ۴۴۴, doi:[10.1126/science.1211694](https://doi.org/10.1126/science.1211694).
- [۴۱] Zhang, Xiwang, et al. "TiO<sub>2</sub> nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water." *Journal of Membrane Science* ۳۱۳,۱-۲ (۲۰۰۸): ۴۴-۵۱.
- [۴۲] Gestel, Tim, et al. "ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Membranes for Nanofiltration and Pervaporation: Part ۱. Preparation and Characterization of a Corrosion-Resistant ZrO<sub>2</sub> Nanofiltration Membrane with a MWCO<۳۰۰." *Journal of Membrane Science*, vol. ۲۸۴, Nov. ۲۰۰۶, pp. ۱۲۸-۳۶, doi:[10.1016/j.memsci.2006.07.020](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.020).
- [۴۳] Gevers, Lieven EM, Ivo FJ Vankelecom, and Pierre A. Jacobs. "Solvent-resistant nanofiltration with filled polydimethylsiloxane (PDMS) membranes." *Journal of membrane science* ۲۷۸,۱-۲ (۲۰۰۶): ۱۹۹-۲۰۴.
- [۴۴] Wang, Yanqing, et al. "Environmental remediation applications of carbon nanotubes and graphene oxide: Adsorption and catalysis." *Nanomaterials* ۹,۳ (۲۰۱۹): ۴۳۹.
- [۴۵] Bora, Tanujjal, and Joydeep Dutta. "Applications of nanotechnology in wastewater treatment—a review." *Journal of nanoscience and nanotechnology* ۱۴,۱ (۲۰۱۴): ۶۱۳-۶۲۶.



## کاربرد فناوری نانو در تصفیه خاک‌های آلوده

### چکیده

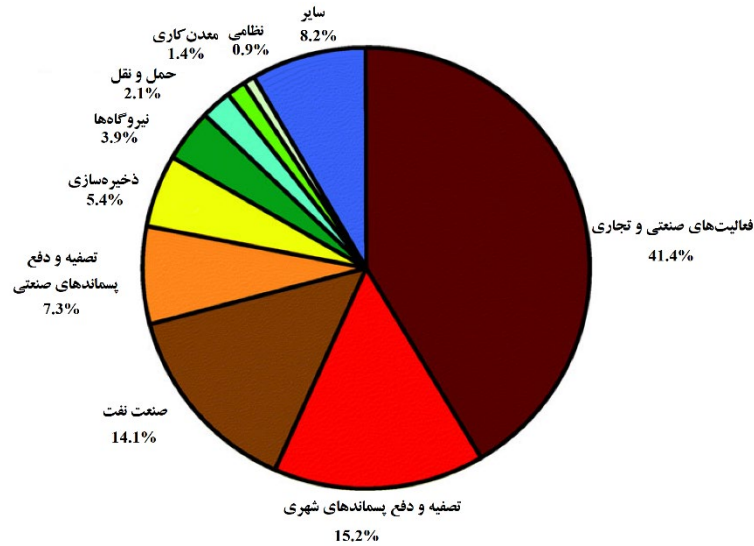
خاک نقشی اساسی در حیات انسان و سایر موجودات زنده ایفا می‌کند. در واقع، بخش مهمی از زنجیره غذایی انسان‌ها، حیوان‌ها و گیاهان از خاک تامین می‌شود. افزایش جمعیت و گسترش فعالیت‌های صنعتی، کیفیت و سلامت خاک را تهدید می‌کنند. امکان انتقال هرگونه آلودگی موجود در خاک به انسان طی زنجیره غذایی وجود دارد. بنابراین، تصفیه خاک و پاک‌سازی آن از آلاینده‌های موجود، موضوعی مهم و حیاتی است. از روش‌های مختلف صنعتی و فناوری‌های نوین مانند فناوری نانو در پاک‌سازی خاک استفاده می‌شود. استفاده از فناوری نانو مزایایی مانند بازده بالا، هزینه پایین و سازگاری با محیط‌زیست را به همراه دارد. در این مقاله، به طور اجمالی به معرفی انواع روش‌های تصفیه خاک پرداخته می‌شود و اصول و مبانی روش‌ها مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. اهمیت فناوری نانو در تصفیه خاک و نیز، کاربرد آن در تصفیه انواع آلاینده‌ها از خاک به طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

### کلمات کلیدی

تصفیه خاک، فناوری نانو، فلزات سنگین، نفت و مواد آلی.

### ۱- مقدمه

خاک یکی از منابع ارزشمند طبیعت است که حدود ۹۶ درصد غذای موردنیاز انسان را تامین می‌کند؛ بنابراین، کنترل و بهبود کیفیت آن برای حفظ سلامت انسان و محیط‌زیست بسیار حائز اهمیت است. رشد جمعیت و پیشرفت صنایع مختلف، فعالیت‌های پتروشیمی و استفاده از کودهای شیمیایی در کشاورزی طی چند دهه اخیر باعث افزایش روزافزون آلودگی خاک شده است. آلاینده‌های خاک می‌توانند مواد جامد، مایع و حتی گاز باشند که در اثر فرآیندهای مختلف با خاک مخلوط شده‌اند. از مهم‌ترین آلاینده‌های خاک می‌توان به فلزات سنگین، شبه‌فلزات، فراورده‌های نفتی و آفت‌کش‌ها اشاره کرد. امکان انتقال هرگونه آلودگی موجود در خاک به انسان طی زنجیره غذایی وجود دارد. برای مثال، پرورش گیاهان خوراکی در خاک آلوده منجر به مسمومیت انسان و بروز بیماری‌های مختلف می‌شود. شکل ۱ سهم فعالیت‌های مختلف در آلودگی خاک در بازه سال‌های ۲۰۰۶-۲۰۰۲ میلادی در اروپا را نشان می‌دهد.



شکل ۱- سهم فعالیت‌های مختلف در آلودگی خاک در بازه سال‌های ۲۰۰۶-۲۰۰۲ میلادی در اروپا [۱].

روش‌های مختلفی برای پاک‌سازی و رفع آلودگی‌های خاک پیشنهاد شده است. چالش‌های اصلی استفاده از روش‌های سنتی مانند گیاه‌پالایی<sup>۷۶</sup>، شستشوی خاک، تصفیه الکتروکینتیک و جذب در تصفیه خاک‌های آلوده شامل هزینه بالا و زمان طولانی این فرآیندها است. از طرفی، استفاده از فناوری نانو مزایایی مانند بازده بالا، هزینه پایین و سازگاری با محیط‌زیست را به همراه دارد.

## ۲- انواع روش‌های تصفیه خاک

در این بخش به‌طور خلاصه به روش‌های مختلف پاک‌سازی خاک شامل تصفیه فیزیکی، تصفیه شیمیایی و تصفیه زیستی خواهیم پرداخت.

### ۲-۱- تصفیه فیزیکی<sup>۷۷</sup>

تصفیه فیزیکی شامل روش‌های جایگزینی خاک<sup>۷۸</sup> و واجذب حرارتی<sup>۷۹</sup> است. اساس روش جایگزینی خاک، استفاده از خاک تمیز برای جایگزینی کل یا بخشی از خاک آلوده برای کاهش غلظت آلاینده‌ها در خاک و در نتیجه، اصلاح خاک است. در روش واجذب حرارتی، خاک با امواج یا حرارت مستقیم گرم می‌شود تا مواد آلاینده تبخیر شده و

<sup>۷۶</sup> Phytoremediation

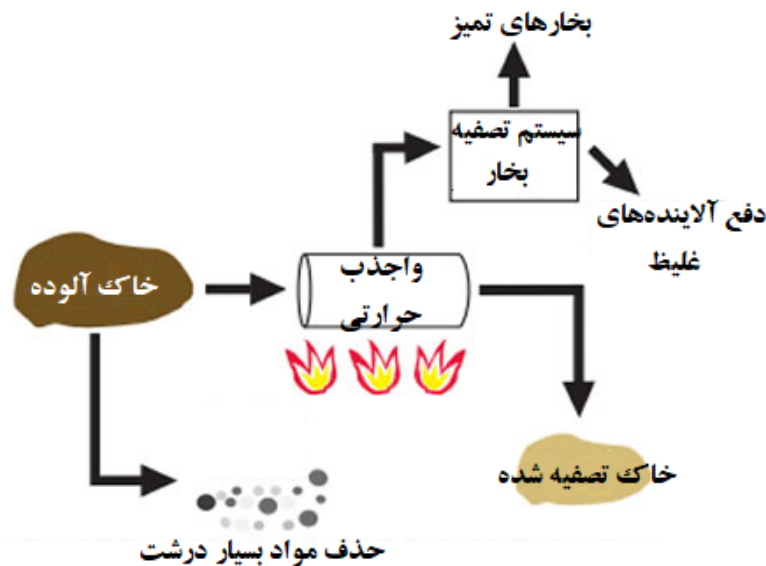
<sup>۷۷</sup> Physical remediation

<sup>۷۸</sup> Soil replacement

<sup>۷۹</sup> Thermal desorption



از خاک جدا شوند. مواد آلاینده پس از تبخیر با استفاده از یک مکنده به سیستم تصفیه گاز منتقل می‌شوند. این روش از روش‌های دوست‌دار محیط‌زیست به‌شمار می‌رود و برای حذف فلزات سنگین مانند جیوه و آرسنیک از خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل ۲ شمایی از روش واجذب حرارتی برای تصفیه خاک آلوده را نشان می‌دهد.



شکل ۲- شمایی از روش واجذب حرارتی برای تصفیه خاک آلوده.

## ۲-۲- تصفیه شیمیایی<sup>۸۰</sup>

روش تصفیه شیمیایی شامل شستشوی شیمیایی<sup>۸۱</sup>، پایدارسازی<sup>۸۲</sup> و تصفیه الکتروکینتیک<sup>۸۳</sup> است. در روش شستشوی شیمیایی، خاک آلوده توسط آب، واکنش‌گرها یا گاز شسته شده و آلاینده‌ها از خاک حذف می‌شوند. واکنش‌گرهای مورد استفاده در این روش معمولاً مواد شیمیایی هستند. نوع واکنش‌گر به کار رفته بستگی به نوع خاک، نوع و غلظت آلاینده دارد. در روش پایدارسازی، مواد واکنش‌دهنده به خاک افزوده می‌شوند و پس از واکنش با آلاینده‌ها آن‌ها را به مواد نامحلول یا بی‌تحرك تبدیل می‌کنند. هم‌چنین، این افزودنی‌ها سمیت و تحرك پذیری فلزات سنگین موجود در خاک را کاهش داده و از ورود آن‌ها به آب، ساختار گیاهان و سایر بخش‌های محیط‌زیست جلوگیری می‌کنند. در روش تصفیه الکتروکینتیک، دو الکترود به خاک وارد می‌شود. با اعمال اختلاف پتانسیل بین دو الکترود و تشکیل میدان الکتریکی، آلاینده‌ها به سمت الکترودها حرکت می‌کنند تا بار الکتریکی آن‌ها خنثی شود.

<sup>۸۰</sup> Chemical remediation

<sup>۸۱</sup> Chemical leaching

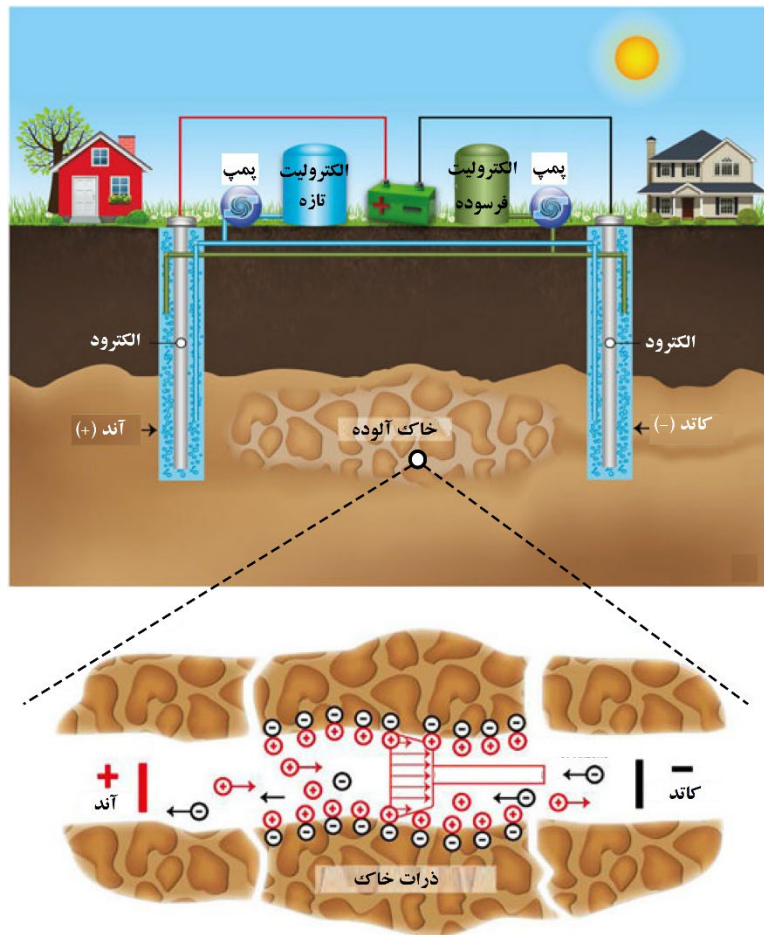
<sup>۸۲</sup> Chemical fixation

<sup>۸۳</sup> Electrokinetic remediation





پاک‌سازی هدفمند، عدم نیاز به حفاری و قابلیت استفاده در انواع خاک‌های مختلف از جمله مزایای این روش به‌شمار می‌روند. باید توجه داشت که این روش تنها توانایی جداسازی آلاینده‌های متحرک از خاک را دارد. شکل ۳ شمایی از روش تصفیه الکتروکینتیک برای حذف فلزات سنگین از خاک را نشان می‌دهد.



شکل ۳- شمایی از روش تصفیه الکتروکینتیک برای حذف فلزات سنگین از خاک [۲].

## ۲-۳- تصفیه زیستی<sup>۸۴</sup> (زیست‌پالایی)

زیست‌پالایی خاک نوع دیگری از فناوری‌ها برای حذف آلاینده‌ها خاک و بهبود کیفیت آن با استفاده از فعالیت‌های سوخت‌وساز جانوران، گیاهان و میکروب‌ها است. به بیان ساده‌تر، اساس این روش استفاده از گیاهان و میکروارگانیسم‌ها برای حذف مواد مضر موجود در خاک یا کاهش سمیت مواد شیمیایی مانند مشتقات نفتی است.

<sup>۸۴</sup> Bioremediation



در این روش میکروارگانیزم‌ها به صورت آنزیمی به آلاینده‌ها حمله کرده و آن‌ها را به مواد بی‌خطری مانند دی‌اکسید کربن و آب تبدیل می‌کنند. در این رویکرد، این موجودات از آلاینده‌ها به عنوان منبع انرژی استفاده کرده و آن‌ها جذب می‌کنند. سوخت و ساز آلاینده‌ها در بدن این موجودات باعث کاهش سمیت آلاینده‌ها یا تبدیل آن‌ها به محصولات بی‌خطر می‌شود. هم‌چنین، کاشت گیاهان در محیط خاک آلوده باعث می‌شود تا آلاینده‌ها جذب بافت شود. با حذف این گیاهان، آلودگی محیط به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. مزیت اصلی روش‌های تصفیه زیستی هزینه کم آن‌ها، و محدودیت این روش‌ها زمان‌بر بودن آن‌ها است.

### ۳- کاربرد فناوری نانو در تصفیه خاک

در سال‌های اخیر، استفاده از فناوری نانو در حوزه محیط‌زیست برای تصفیه آب و پساب، هوا و خاک بسیار مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از فناوری نانو مزایایی مانند بازده بالا، هزینه پایین و سازگاری با محیط‌زیست را به همراه دارد. نانوذرات به دلیل داشتن خواص الکتریکی، مغناطیسی و کاتالیستی منحصر به فرد، سطح ویژه و واکنش پذیری بالا موادی امیدبخش برای تصفیه خاک به شمار می‌روند. از آنجایی که برهم‌کنش بین آلاینده‌ها و نانوذرات روی سطح نانوذرات رخ می‌دهد، و با علم به این که نانوذرات سطح ویژه بسیار بالایی دارند، سرعت و بازده برهم‌کنش‌ها و حذف آلاینده‌ها بسیار افزایش می‌یابد. از طرفی، اندازه بسیار ریز نانوذرات باعث می‌شود تا آن‌ها به آسانی وارد خاک شده و آلودگی آن را به شدت کاهش دهند. هم‌چنین، امکان اصلاح سطح و یا ساختار نانوذرات برای بهبود هرچه بیش‌تر کارایی آن‌ها وجود دارد. از نانوذرات علاوه بر کاهش یا حذف آلاینده‌ها از خاک، می‌توان در تشخیص آلاینده‌ها نیز استفاده کرد.

تصفیه خاک با فناوری نانو به صورت درجا<sup>۸۵</sup> و دگرجا<sup>۸۶</sup> انجام می‌پذیرد. برای مثال، محلول کلوئیدی یا آبی حاوی نانوذرات را می‌توان با پاشش، تزریق، فشار یا استفاده از گرانش به خاک آلوده وارد کرد. پس از تزریق نانوذرات به خاک آلوده، یک ناحیه تصفیه<sup>۸۷</sup> تشکیل می‌شود.

<sup>۸۵</sup> In situ

<sup>۸۶</sup> Ex situ

<sup>۸۷</sup> Treatment zone



## ۴- مثال‌های موردی از کاربرد فناوری نانو در تصفیه خاک

### ۴-۱- فلزات سنگین

در سال‌های گذشته، ورود مقادیر زیادی از فلزات سنگین مانند آرسنیک، سرب، کادمیوم، کروم، مس، جیوه، نیکل به خاک باعث بروز مشکلات بسیاری برای سلامت انسان و سایر موجودات زنده شده است. فلزات سنگین به علت سمی بودن، زمان ماندگاری بالا در خاک و قابلیت تجمع در بافت‌های بدن انسان، جانوران و گیاهان، تهدید زیست‌محیطی بسیار جدی به‌شمار می‌روند. بنابراین، تصفیه و حذف کامل این فلزات از خاک اهمیت ویژه‌ای دارد. همان‌طور که اشاره شده، نانوفناوری توانایی منحصر به فردی در حذف فلزات سنگین از خاک دارد. اساس روش‌های زیست‌سازگار مورد استفاده برای پاک‌سازی فلزات سنگین از خاک شامل جذب<sup>۸۸</sup> آلاینده‌ها و پایدارسازی<sup>۸۹</sup> آن‌ها است.

جذب یک فرآیند سطحی برای انتقال یک مولکول از توده سیال به سطح جامد است. از دیدگاه انرژی‌تکی، جذب به دو دسته شیمیایی و فیزیکی طبقه‌بندی می‌شود. مواد جاذب، آلاینده‌ها را روی سطح بیرونی یا ساختار درونی خود جذب کرده و از محیط حذف می‌کنند. روش جذب از مزایایی مانند بازده بالا، هزینه کم و فرآیند اجرای ساده برخوردار بوده و یکی از بهترین روش‌ها برای حذف فلزات سنگین از خاک به‌شمار می‌رود. از این روش برای حذف یون‌های فلزاتی مانند مس، جیوه، کادمیوم و کروم از خاک استفاده می‌شود. باید توجه داشت که ظرفیت و سرعت جذب به ترکیب شیمیایی و اندازه جاذب بستگی دارد. اندازه کوچک و مساحت سطح بالای نانوذرات باعث افزایش چشمگیر سرعت و ظرفیت جذب در این مواد می‌شود.

از سویی دیگر، تصفیه آلاینده‌ها با استفاده از مواد واکنش‌گر با انجام واکنش‌های شیمیایی مانند اسید-باز، اکسایش-کاهش، ترسیب، تبادل یونی و واکنش‌های فوتوکاتالیستی صورت می‌گیرد. حین فرآیند تصفیه با مواد واکنش‌گر، سمیت مواد آلاینده به سرعت کاهش می‌یابد. شایان ذکر است که برخلاف تصفیه آب با فناوری نانو، تعداد نانو مواد پیشنهاد شده برای تصفیه خاک محدود بوده و بیش‌تر پژوهش‌ها در این زمینه هنوز در مقیاس آزمایشگاهی هستند.

یکی از نانو مواد پر کاربرد در تصفیه خاک، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی<sup>۹۰</sup> هستند که غیرسمی و ارزان بوده و با داشتن ساختار مولکولی منحصر به فرد و اندازه بسیار ریز و واکنش‌پذیری بالا کارآیی بالایی در حذف فلزات سنگین از خاک

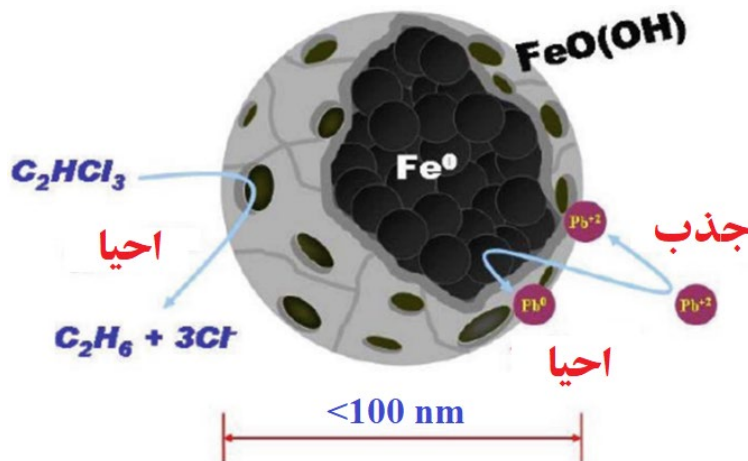
<sup>۸۸</sup> Adsorption

<sup>۸۹</sup> Immobilization

<sup>۹۰</sup> Zero-valent iron nanoparticles



دارند. واکنش پذیری این نانوذرات ۱۰۰۰-۵۰۰ برابر بیش تر پودر آهن معمولی است، بنابراین می توانند به سرعت با آلاینده های وجود واکنش داده و آن ها را از خاک حذف کنند. از طرفی، به دلیل پایداری کلوئیدی مطلوب این نانوذرات، امکان تزریق مستقیم آن ها به صورت کلوئیدی به خاک، رسوبات و سفره های آب زیرزمینی وجود دارد. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با روش های مکانوشیمیایی، هیدروترمال، الکتروشیمیایی، احیای گوتیت ( $\text{FeOOH}$ ) یا هماتیت ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) با گاز هیدروژن در دمای بالا و غیره از پیش ماده های حاوی آهن سنتز می شوند. از نانوذرات صفر ظرفیتی آهن برای حذف یون های جیوه، نیکل، کادمیوم، سرب و کروم از خاک استفاده می شوند. مکانیزم اصلی تصفیه فلزات سنگین با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، جذب و سپس احیای آن ها به یون هایی با ظرفیت و سمیت کم تر است. نوع واکنش انجام شده بین نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و فلز سنگین بستگی به پتانسیل الکترودی استاندارد فلز دارد. کادمیوم و روی که پتانسیل استاندارد منفی تری نسبت به آهن صفر ظرفیتی دارند، روی پوسته آهن جذب می شوند. از سوی دیگر، کروم، آرسنیک و مس با پتانسیل الکترودی استاندارد مثبت تر از آهن، احیا شده و سپس در خاک رسوب می کنند. سرب و نیکل که پتانسیل الکترودی استاندارد آن ها اندکی مثبت تر از آهن است، ابتدا احیا شده و سپس توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی جذب می شوند. شکل ۴ شمایی از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و مکانیزم تصفیه خاک (احیا و جذب سرب) با این نانوذرات را نشان می دهد.



شکل ۴- شمایی از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و مکانیزم تصفیه خاک (احیا و جذب سرب) با این نانوذرات [۳].

نتایج پژوهشی در این زمینه نشان می دهد که استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در روش ترکیبی الکتروکینتیک و سد فعال نفوذپذیر<sup>۹۱</sup> باعث تبدیل ۸۸ درصد از کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی می شود. مکانیزم تصفیه با

<sup>۹۱</sup> Permeable reactive barrier (PBR)



روش ترکیبی الکتروکینتیک و سد فعال نفوذپذیر مبتنی بر واکنش‌های هم‌زمان احیا فرآیندهای جذب-واجذب است. استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به جذب و احیای یون‌های کروم کمک قابل توجهی می‌کند.

مهم‌ترین محدودیت استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در تصفیه خاک، سرعت بالای اکسیداسیون روی آن به دلیل سطح ویژه بالا این نانوذرات است. به بیان ساده‌تر، لایه نازک اکسیدی تشکیل شده روی نانوذرات آهن با گذشت زمان ضخیم‌تر شده و باعث کاهش قدرت گندزدایی آن می‌شود. برای کاهش نرخ اکسیداسیون این نانوذرات می‌توان سطح آن‌ها را با برخی اکسیدهای فلزی یا فلزات نجیب اصلاح کرد. شایان توجه است که حتی با ضخیم‌تر شدن این لایه، امکان خروج الکترون‌ها از به خارج از نانوذره وجود خواهد داشت که این موضوع باعث حفظ قدرت کاهندگی (احیا) نانوذرات در طول زمان‌های طولانی می‌شود. حضور لایه اکسید آهن باعث ایجاد واکنش بین نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با ترکیبات آلی، و تخریب آلاینده‌های آلی می‌شود. تمایل بسیار زیاد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی برای تجمع و کلوخه‌ای شدن، مانعی دیگر سر راه استفاده موفقیت‌آمیز از این نانوذرات در تصفیه خاک است. برای غلبه بر این چالش، اصلاح سطح این نانوذرات با استفاده از سورفکتانت است. سورفکتانت با ایجاد دافعه فضایی باعث افزایش پایداری نانوذرات در محیط و کاهش تجمع آن‌ها می‌شود. نتایج پژوهشی در زمینه حذف کادمیوم از خاک با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نشان می‌دهد که پایداری این نانوذرات با کربوکسی‌متیل سلولز پایداری نانوذرات در کلئوئید و نفوذ آن‌ها را افزایش داده و باعث جذب مقادیر بیشتری از کادمیوم در مقایسه با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (بدون اصلاح سطح با سورفکتانت) می‌شود.

یک راه کار امیدبخش برای بهبود واکنش‌پذیری و بازده حذف فلزات سنگین از خاک با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، دوپ کردن<sup>۹۲</sup> نانوذرات با فلزی مناسب مانند پالادیوم است. در چنین شرایطی، فلز نقش کاتالیزور را ایفا کرده و باعث افزایش قابل توجه فعالیت گندزدایی نانوذرات آهن می‌شود.

با این که تزریق مستقیم نانوذرات به خاک و آب‌های زیرزمینی نگرانی‌هایی را در ارتباط با سمیت محیط‌زیست ایجاد کرده، تاکنون سمیت ناشی از استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی مشاهده نشده است. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی باعث ایجاد سمیت نمی‌شوند، اما این نانوذرات می‌توانند ذرات سمی را جذب کرده و کیلومترها با خود حمل کنند. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در تصفیه آلاینده‌های مختلف از خاک مورد استفاده قرار می‌گیرند که در ادامه به تعدادی از آن‌ها اشاره شده است:

<sup>۹۲</sup> Doping



- **مواد آلی؛** حلال‌های آلی کلردار، مواد آلی فسفردار، کلروفنول، آنتی بیوتیک‌ها، رنگ‌های آلی، آفت‌کش‌ها و نیتروآمین‌ها
- **فلزات؛** فلزات قلیایی خاکی، کروم، کبالت، مس، سرب، مولیبدن، نیکل، نقره، تکنسیوم، وانادیوم، روی، کادمیوم، آرسنیک و سلنیوم.
- **آنیون‌های غیر آلی؛** نترات، پرکلرات و برمات.

علاوه بر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، از سایر نانوذرات مانند نانوذرات سولفید آهن، اکسید آهن، گرافن و نانولوله‌های کربنی نیز در تصفیه خاک استفاده می‌شود. استفاده از نانوذرات سولفید آهن پایدار شده با کربو کسیمی متیل سلولز نتایج مطلوبی در حذف جیوه از خاک با مکانیزم جذب، ترسیب و پایدارسازی را به همراه دارد. مواد فسفات مانند فسفریک اسید و سنگ‌های فسفات کارآیی مناسبی در تصفیه خاک دارند؛ با این وجود، خواص فیزیکی و شیمیایی فسفات، کاربرد صنعتی این مواد را محدود کرده است. استفاده از نانوذرات فسفات آهن باعث نه تنها بر این محدودیت‌ها غلبه کرده، بلکه باعث کاهش خطرات زیست‌محیطی استفاده از فسفات‌ها شده است. نانوذرات اکسید آهن دوپ شده با زیر کونیوم بسیار پایدار بوده و قدرت جذب بالایی دارند. از این نانو مواد برای حذف آرسنیک و سرب از خاک استفاده می‌شود. از نانوذرات فسفات آهن برای حذف مس از خاک استفاده می‌شود. نانو ساختارهای کربنی مانند گرافن، اکسید گرافن، نانوالیاف کربنی و نانولوله‌های کربنی به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی عالی و سطح ویژه بالا از توانایی منحصر به فردی در حذف آلاینده‌ها از خاک برخوردار هستند. آلفوفان و کربن سیاه از جمله نانو موادی هستند که به ترتیب برای حذف مس و روی از خاک مورد استفاده قرار می‌گیرند.

#### ۴-۲- نفت، فرآورده‌های نفتی و مواد آلی

فرآورده‌های نفتی شامل بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین که به طور اختصاری با BTEX<sup>۹۳</sup> نشان داده می‌شوند، از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی هستند که به دلیل کندی روند تجزیه و اثرات منفی روی سلامت انسان و محیط زیست، باعث بروز مشکلات و نگرانی‌های بسیاری شده‌اند. نشت آلاینده‌ها از مخازن نفتی زیرزمینی و

<sup>۹۳</sup> Benzene, toluene, ethylbenzene and xylene



ایستگاه‌های سوخت‌گیری منجر به ورود این مواد به محیط‌زیست می‌شود. مهم‌ترین آلاینده‌های آلی خاک شامل هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای<sup>۹۴</sup> هستند.

روش‌های مختلفی برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده به ترکیبات نفتی وجود دارد. انتخاب روش یا روش‌های مناسب باید با در نظر گرفتن عمق خاک، ویژگی‌های خاک آلوده، سرعت و جهت حرکت آب در خاک، نوع و مقدار آلاینده و گستردگی آن انجام گیرد. متداول‌ترین روش‌های تصفیه این آلاینده‌ها، استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و نیز، مواد فوتوکاتالیستی برای اشباع پیوندهای دوگانه و سه‌گانه، باز کردن حلقه‌های بنزن و خنثی کردن پیوندهای ناقص است. نانوذراتی مانند تیتانیوم‌دی‌اکسید، اکسید روی و اکسید مس در صورت قرار گرفتن در معرض نور، می‌توانند یک الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت خود منتقل کرده و پیوندهای ناقص آلاینده‌ها را برطرف یا آن‌ها اشباع کنند. شایان ذکر است که علاوه بر نانوذرات، استفاده از روش تصفیه زیستی، تصفیه الکتروکینتیک و فنتون برای تصفیه آلاینده‌های نفتی و آلی نتایج مطلوبی را به همراه داشته است.

## نتیجه‌گیری

بخش مهمی از زنجیره غذایی انسان‌ها، حیوان‌ها و گیاهان از خاک تامین می‌شود. افزایش جمعیت و گسترش فعالیت‌های صنعتی، کیفیت و سلامت خاک را تهدید می‌کنند. در این مقاله، به معرفی انواع روش‌های تصفیه خاک و مبانی آن‌ها پرداخته شد. گفته شد که تصفیه فیزیکی شامل روش‌های جایگزینی خاک و واجذب حرارتی است. از طرفی، شستشوی شیمیایی، پایدارسازی و تصفیه الکتروکینتیک از جمله روش‌های تصفیه شیمیایی خاک هستند. اشاره شد که زیست‌پالایی خاک نوع دیگری از فناوری‌ها برای حذف آلاینده‌ها خاک و بهبود کیفیت آن با استفاده از فعالیت‌های سوخت‌وساز جانوران، گیاهان و میکروب‌ها است. تاکید شد که استفاده از فناوری نانو مزایایی مانند بازده بالا، هزینه پایین و سازگاری با محیط‌زیست را به همراه دارد. تاکید شد که نانوفناوری توانایی منحصربه‌فردی در حذف فلزات سنگین مانند آرسنیک، سرب، کادمیوم، کروم، مس، جیوه و نیکل از خاک دارد. اشاره شد که یکی از نانومواد پرکاربرد در تصفیه خاک، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی هستند که غیرسمی و ارزان بوده و با داشتن ساختار مولکولی منحصربه‌فرد و اندازه بسیار ریز و واکنش‌پذیری بالا کارآیی بالایی در حذف فلزات سنگین از خاک دارند. مکانیزم اصلی تصفیه فلزات سنگین با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، جذب و سپس احیای آن‌ها به یون‌هایی با ظرفیت و سمیت کم‌تر است. مهم‌ترین محدودیت استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در تصفیه خاک، سرعت بالای اکسیداسیون

<sup>۹۴</sup> Polycyclic aromatic hydrocarbon



روی آن به دلیل سطح ویژه بالا این نانوذرات است. گفته شد که یک راه کار امیدبخش برای بهبود واکنش پذیری و بازده حذف فلزات سنگین از خاک با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، دوپ کردن نانوذرات با فلزی مناسب مانند پالادیوم است. تاکید شد که علاوه بر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، از سایر نانوذرات مانند نانوذرات سولفید آهن، اکسید آهن، گرافن و نانولوله های کربنی نیز در حذف فلزات سنگین از خاک استفاده می شود. اشاره شد که متداول ترین روش های تصفیه آلاینده های نفتی و آلی، استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و نیز، مواد فوتوکاتالیستی مانند تیتانیوم دی اکسید برای اشباع پیوندهای دو گانه و سه گانه، باز کردن حلقه های بنزن و خشتی کردن پیوندهای ناقص است.

## منابع و مراجع

- [۱] Caliman, Florentina Anca, Brindusa Mihaela Robu, Camelia Smaranda, Vasile Lucian Pavel, and Maria Gavrilescu. "Soil and groundwater cleanup: benefits and limits of emerging technologies." *Clean Technologies and Environmental Policy* ۱۳, no. ۲ (۲۰۱۱): ۲۴۱-۲۶۸.
- [۲] Rosestolato, Davide, Roberto Bagatin, and Sergio Ferro. "Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular)." *Chemical Engineering Journal* ۲۶۴ (۲۰۱۵): ۱۶-۲۳.
- [۳] Gonçalves, Jorge Rodrigues, and Margarida Delgado Alves. "The soil and groundwater remediation with zero-valent iron nanoparticles." In *Electrochemically assisted remediation of contaminated soils*, pp. ۳۱۵-۳۴۱. Springer, Cham, ۲۰۲۱.
- [۴] Qian, Yuting, Caidie Qin, Mengmeng Chen, and Sijie Lin. "Nanotechnology in soil remediation— applications vs. implications." *Ecotoxicology and Environmental Safety* ۲۰۱ (۲۰۲۰): ۱۱۰۸۱۵.
- [۵] Thomé, Antônio, Krishna R. Reddy, Cleomar Reginatto, and Iziquiel Cecchin. "Review of nanotechnology for soil and groundwater remediation: Brazilian perspectives." *Water, Air, & Soil Pollution* ۲۲۶, no. ۴ (۲۰۱۵): ۱-۲۰.
- [۶] Linley, Stuart, and Neil R. Thomson. "Environmental applications of nanotechnology: nano-enabled remediation processes in water, soil and air treatment." *Water, Air, & Soil Pollution* ۲۳۲, no. ۲ (۲۰۲۱): ۱-۵۰.
- [۷] Dermont, Gérald, Mario Bergeron, Guy Mercier, and Marc Richer-Lafleche. "Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications." *Journal of hazardous materials* ۱۵۲, no. ۱ (۲۰۰۸): ۱-۳۱.
- [۸] Riser-Roberts, Eve. *Remediation of petroleum contaminated soils: biological, physical, and chemical processes*. CRC press, ۲۰۲۰.





[٩] Yao, Zhitong, Jinhui Li, Henghua Xie, and Conghai Yu. "Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals." *Procedia Environmental Sciences* ١٦ (٢٠١٢): ٧٢٢-٧٢٩.

[١٠] Zhao, Xiao, Wen Liu, Zhengqing Cai, Bing Han, Tianwei Qian, and Dongye Zhao. "An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation." *Water research* ١٠٠ (٢٠١٦): ٢٤٥-٢٦٦.

[١١] Li, Bo, Ming Li, Panpan Zhang, Yuanfeng Pan, Zhihong Huang, and Huining Xiao. "Remediation of Cd (II) ions in aqueous and soil phases using novel porous cellulose/chitosan composite spheres loaded with zero-valent iron nanoparticles." *Reactive and Functional Polymers* ١٧٣ (٢٠٢٢): ١٠٥٢١٠.



## نانوژنراتور

### چکیده

با استفاده از نانوژنراتورهایی همچون نانوسیم‌های اکسیدروی می‌توان کار مکانیکی را به انرژی الکتریکی تبدیل نمود. از این نانوژنراتورها می‌توان در مکان‌هایی همچون دست‌انداز جاده‌ها، مسیر حرکت باد یا آب و همینطور در لباس‌ها استفاده نمود. یکی از مهم‌ترین کاربردها نانوژنراتورها استفاده از آنها در تامین انرژی الکتریکی لازم برای نانوبات‌ها یا نانوسنسورهای است که در بدن کار می‌کنند. بدین صورت که با استفاده از کار مکانیکی ناشی از تنفس، ضربان قلب یا فشار خون انرژی الکتریکی لازم برای کارکرد این نانوبات‌ها یا نانوسنسورها تامین می‌شود. در این مقاله ابتدا پیزوالکتریک‌ها و کاربرد آنها معرفی شده و سپس مبانی نانوژنراتورها، مثال‌ها و کاربردهای آنها بیان شده‌اند.

**کلیدواژه‌ها:** نانوژنراتور، نانوسیم اکسید روی، پیزوالکتریک

### ۱- مقدمه

نانوژنراتور، به نانوماده‌ای گفته می‌شود که انرژی مکانیکی (معمولا) یا انرژی گرمایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. نانوژنراتورها یکی از امیدهای بشر برای تامین انرژی الکتریکی مورد نیازش به صورت پاک و تجدیدپذیر است. اما در حال حاضر بازده نانوژنراتورها پایین و قیمت تمام شده آنها بالاست و در نتیجه بیشتر تمرکز بر استفاده از آنها برای تامین انرژی لازم برای نانوبات‌هایی است که وارد بدن انسان یا سایر موجودات زنده می‌شوند. نانوژنراتورها اکثرا یک پیزوالکتریک هستند و کار مکانیکی محیط را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. در ادامه در مورد پیزوالکتریک‌ها توضیح خواهیم داد.

### ۲- خاصیت پیزوالکتریک<sup>۹۵</sup>

مواد پیزوالکتریک موادی هستند که کار مکانیکی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند و یا برعکس. دلیل این امر نامتقارن بودن سلول واحد این مواد است. به گونه‌ای که از ۳۲ دسته بلوری مختلف، ۲۱ دسته از آنها دارای سلول واحد نامتقارن هستند و از آنها ۲۰ دسته از خود خاصیت پیزوالکتریک نشان می‌دهند. به تبدیل کار مکانیکی به

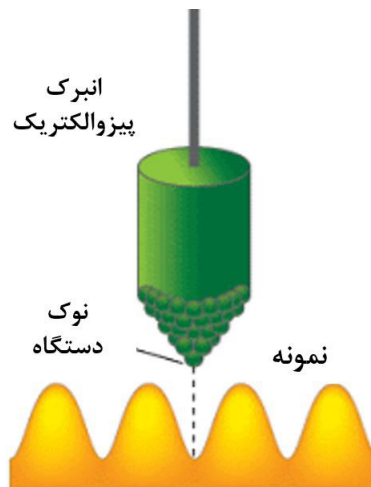
<sup>۹۵</sup> Piezoelectric



انرژی الکتریکی پیزوالکتریسیته مستقیم و به تبدیل انرژی الکتریکی به کار مکانیکی، پیزوالکتریسیته معکوس گفته می‌شود.

مواد مختلفی همچون انواع سرامیک‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌ها می‌توانند از خود خاصیت پیزوالکتریسیته نشان دهند. از جمله معروف‌ترین ساختارهای پیزوالکتریک می‌توان به اکسید روی، تیتانیات زیرکونات سرب (PZT)<sup>۹۶</sup>، استخوان، تاندون، ابریشم، دی‌ان‌ای (DNA)، کوارتز، سولفید کادمیم، تیتانیات باریم، نیتريد گالیوم و پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF)<sup>۹۷</sup> اشاره نمود.

از مواد پیزوالکتریک در کاربردهای مختلفی استفاده می‌شود. از جمله این کاربردها می‌توان به استفاده از آنها در التراسونیک جهت ایجاد موج، استفاده از آنها در سنسورهای فشاری، ضخامت یا سنسورهای موج اشاره نمود. همچنین از آنها در انبرک میکروسکوپ‌های پرابی همچون میکروسکوپ تونلی روبشی (STM)<sup>۹۸</sup> نیز برای تنظیم ارتفاع و تصویربرداری استفاده می‌شود (شکل ۱). توضیحات بیشتر نحوه عملکرد پیزوالکتریک در میکروسکوپ‌های STM در مقاله مربوطه در بخش مشخصه‌یابی آورده شده است. از جمله سایر کاربردهای آن می‌توان به جرقه‌زن فندک، موتورهای پیزوالکتریک، بازسازی بافت و استانداردسازهای فرکانس اشاره نمود. در این مقاله هدف بررسی کاربرد پیزوالکتریک‌ها به عنوان یک تولیدکننده انرژی یا همان نانوزنراتورها است [۱].



شکل ۱- استفاده از ماده پیزوالکتریک در انبرک STM

<sup>۹۶</sup> Lead zirconatetitanate

<sup>۹۷</sup> Polyvinylidene fluoride

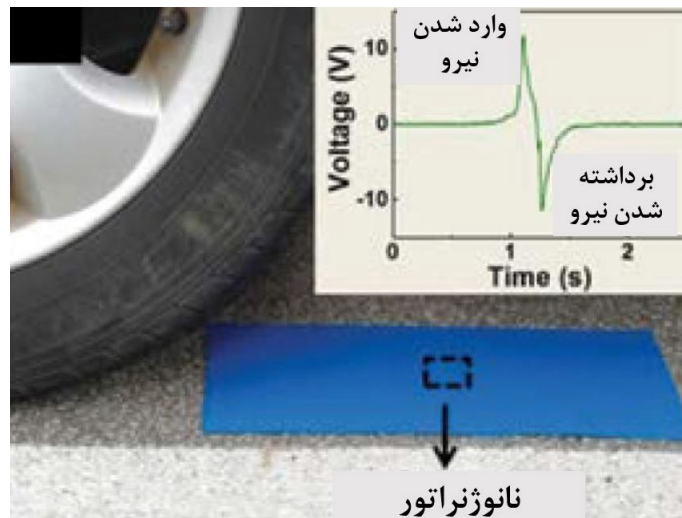
<sup>۹۸</sup> Scanning tunneling microscopy



### ۳- نانوژنراتور

معروف‌ترین نانوژنراتور نانوسیم‌های اکسیدروی هستند. با استفاده از نانوسیم‌های اکسیدروی می‌توان از حرکات مکانیکی مختلف انرژی الکتریکی تولید نمود. از جمله آنها می‌توان به تنفس انسان، ضربان قلب و فشار خون، باد، امواج دریا، حرکات انسان‌ها، حرکات خودروها و جریان هوا اشاره نمود. از انرژی الکتریکی تولید شده می‌توان در مواردی همچون تامین انرژی نانوبات‌ها در داخل بدن، سنسورهای بی‌سیم و دستگاه‌های الکترونیکی شخصی استفاده نمود.

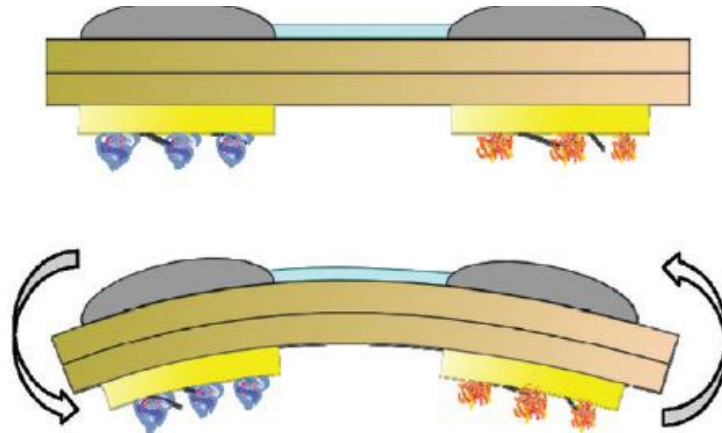
در شکل ۲، استفاده از نانوژنراتور نانوسیم اکسیدروی در تولید انرژی الکتریکی از حرکت خودروها بر روی دست انداز جاده آورده شده است. با قرارگیری این نانوژنراتورها درون دست انداز، با حرکت خودروها بر روی دست انداز به صورت پیوسته کار مکانیکی انجام می‌شود و نانوژنراتورها نیز آن را به صورت انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند [۱].



شکل ۲- استفاده از نانوسیم‌های اکسید روی به عنوان نانوژنراتور برای تولید الکتریسیته از حرکت خودروها بر روی صفحه نانوژنراتور

[۱]

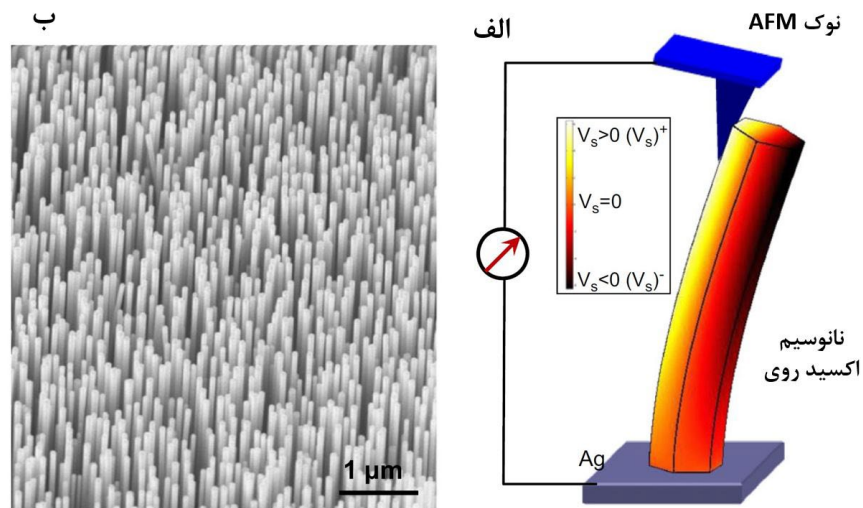
همچنین در مواردی از ترکیب نانوژنراتور با سایر ادوات الکترونیکی همچون سلول‌های خورشیدی استفاده شده است. برای مثال در شکل ۳ به صورت هیبریدی از نانوژنراتور و سلول خورشیدی در یک دستگاه استفاده شده است. در این صورت تغییرات کار مکانیکی در محیط و هم از نور خورشید به صورت همزمان می‌توان انرژی الکتریکی تولید نمود. این حالت برای سلول‌های خورشیدی منعطف که بر روی سطوح متحرک هستند مطلوب است [۲].



شکل ۳- استفاده از نانوترانزستور و سلول خورشیدی به صورت هیبریدی [۲]

### ۳-۱- بررسی نانوترانزورها

برای بررسی خاصیت پیزوالکتریک نانوسیم‌های اکسید روی می‌توان از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) در حالت تماسی استفاده نمود. در این حالت مطابق شکل ۴ نانوسیم‌ها به موازات هم بر روی یک سطح قرار دارند و نوک میکروسکوپ AFM با آنها برخورد می‌کند و باعث ایجاد کار مکانیکی در آنها می‌شود. با این کار می‌توان میزان خم شدن و انرژی الکتریکی تولید شده به وسیله آنها را محاسبه و بررسی نمود [۳].



شکل ۴- الف) ایجاد انحنا در نانوسیم اکسیدروی و بررسی انرژی الکتریکی ایجاد شده و ب) نانوسیم‌های اکسیدروی که به صورت موازی بر روی سطح رشد نموده‌اند [۳]



### ۲-۳- اثر دما بر روی عملکرد نانوذراتورها

عملکرد پیزوالکتریک‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد و تقریباً در دمایی به نام دمای کوری به صفر می‌رسد. در نتیجه باید در کاربردهایی که مدنظر است اثر دما نیز لحاظ شود و دمای کوری نانوذراتور مورد استفاده با دمای محیط مورد نظر مقایسه شود [۴].

### ۳-۳- اثر شکل بر روی خاصیت پیزوالکتریسته

بررسی‌های مختلف نشان داده است که بهترین خاصیت پیزوالکتریسته در نانوسیم‌های پیزوالکتریک همچون نانوسیم اکسیدروی مشاهده می‌شود. مطالعات نشان داده است که نانوسیم‌های پیزوالکتریک نسبت به لایه‌های نازک پیزوالکتریک می‌توانند تا ۴۰۰-۵۰۰ درصد عملکرد بهتری از خود نشان دهند. همچنین خواص مکانیکی در نانوسیم‌ها بهتر است و در نتیجه آن انعطاف‌پذیری نانوسیم‌ها بیشتر از سایر اشکال است. انعطاف‌پذیری بیشتر نیز به معنای ایجاد کرنش و کار مکانیکی بیشتر در نانوذراتور و در نتیجه آن تولید مقادیر بیشتری از الکتریسته است. همچنین نانوسیم‌ها حساسیت بیشتری به نیروهای کم دارند و با کمترین نیرو تغییر شکل مکانیکی می‌دهند و در نتیجه الکتریسته تولید می‌کنند. دلیل این امر ضخامت کم آنها و نسبت طول به عرض بسیار بالای آنها در مقایسه با سایر اشکال است [۵].

### ۴-۳- استفاده از نانوذراتورها برای تامین انرژی نانوربات‌ها

مهم‌ترین کاربرد فعلی نانوذراتورها که تحقیقات فراوانی در این زمینه در حال انجام است؛ استفاده از نانوذراتورها برای تامین انرژی الکتریکی مورد نیاز نانوربات‌هایی است که در بدن انسان یا سایر جانداران فعالیت می‌کنند. با توجه به ابعاد کوچک نانوربات‌ها، امکان استفاده از باتری بزرگ برای آنها نیست. در نتیجه مدت زمان کوتاهی درون بدن می‌توانند به فعالیت خود ادامه دهند. اما با استفاده از نانوذراتورها در کنار نانوربات‌ها، می‌توان به صورت پیوسته انرژی الکتریکی مورد نیاز آنها را تامین نمود. در بدن انسان منابع گوناگونی برای تامین کارمکانیکی نانوذراتورها وجود دارد؛ از جمله آنها می‌توان به تنفس انسان، ضربان قلب، انقباض و انبساط عضلات و جریان خون در رگ‌ها اشاره نمود. با توجه به مکان فعالیت نانوربات از هر کدام از این منابع می‌توان جهت تولید الکتریسته استفاده نمود. اصطلاحاً در این حالت گفته می‌شود که از انرژی بیومکانیکی بدن برای تولید الکتریسته استفاده شده است [۳،۵].



### ۵-۳- سایر نانومواد شناخته شده به عنوان پیزوالکتریک

در این مقاله بیشتر از نانوسیم‌های اکسیدروی به عنوان نانوزنراتور نام برده شد. دلیل این امر، قدرت پیزوالکتریکی بالای نانوسیم‌های اکسیدروی در کنار خواص مکانیکی مطلوب آنها و قیمت تمام شده مناسب آنها می‌باشد. اما از نانومواد دیگری همچون تیتانیات زیرکونات سرب ( $PZT$ )<sup>۹۹</sup>، سولفید کادمیم، تیتانیات باریوم، نیتريد گالیوم و پلی‌وینیلیدن فلوراید ( $PVDF$ )<sup>۱۰۰</sup> نیز به این منظور استفاده می‌شود. برای مثال  $PVDF$  به دلیل اینکه یک پلیمر است به تنهایی یا در کنار سایر نانوزنراتورها به وفور استفاده می‌شود. دلیل این امر این است که  $PVDF$  به خاطر خاصیت پلیمری خود دارای انعطاف پذیری بالایی است که اجازه تغییر شکل بیشتر و در نتیجه تولید انرژی الکتریکی بیشتر را می‌دهد. در این مواد نیز بهترین عملکرد متعلق به شکل نانوسیم هر کدام از آنها است [۲،۳].

### ۶-۳- روش‌های سنتز و ساخت نانوزنراتورها

برای سنتز و ساخت نانوزنراتورها از روش‌های مختلفی همچون سلژل همراه با قالب، هیدروترمال، الکتروریسی، فناوری‌های سنتزینگ، رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار و رسوب‌دهی فیزیکی فاز بخار استفاده شده است. در این روش‌ها گاهی اوقات نانوزنراتور به تنهایی به اشکال مختلف ( صفر بعدی تا سه بعدی) سنتز و استفاده شده است و گاهی دیگر به همراه سایر مواد نانوکامپوزیت آن ساخته شده است. برای مثال از نانوکامپوزیت  $PVDF$  و یک نانوزنراتور دیگر مثل نانوسیم اکسید روی استفاده شده است که در این مثال هر دو ماده پیزوالکتریک هستند [۱،۲،۳،۵].

تمرین

علاوه بر موارد گفته شده در این مقاله، به نظر شما با استفاده از نانوزنراتورها از چه منابع دیگری از کار مکانیکی می‌توان انرژی الکتریکی تولید نمود؟

### ۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

پیزوالکتریک‌ها موادی هستند که کار مکانیکی را به انرژی مکانیکی تبدیل می‌کنند یا بالعکس. نانوزنراتورهای همچون نانوسیم اکسیدروی نیز با استفاده از همین خاصیت کارهای مکانیکی مختلف را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. از مهم‌ترین کاربرد آنها تامین انرژی الکتریکی از انرژی بیومکانیکی بدن است. از این انرژی الکتریکی در

<sup>۹۹</sup> Lead zirconatetitanate

<sup>۱۰۰</sup> Polyvinylidene fluoride



نانوربات‌ها می‌توان استفاده نمود. منبع این انرژی بیومکانیکی نیز تنفس، ضربان قلب، فشار خون و یا انقباض و انقباض عضله می‌تواند باشد.

## ۵- مراجع

- [۱]. Wang, Sihong, Long Lin, and Zhong Lin Wang. "Nanoscale triboelectric-effect-enabled energy conversion for sustainably powering portable electronics." *Nano letters* ۱۲,۱۲ (۲۰۱۲): ۶۳۳۹-۶۳۴۶.
- [۲]. Hansen, Benjamin J., et al. "Hybrid nanogenerator for concurrently harvesting biomechanical and biochemical energy." *ACS nano* ۴,۷ (۲۰۱۰): ۳۶۴۷-۳۶۵۲.
- [۳]. Wang, Zhong Lin, and Jinhui Song. "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays." *Science* ۳۱۲,۵۷۷۱ (۲۰۰۶): ۲۴۲-۲۴۶.
- [۴]. Zhang, Jin, Chengyuan Wang, and Chris Bowen. "Piezoelectric effects and electromechanical theories at the nanoscale." *Nanoscale* ۶,۲۲ (۲۰۱۴): ۱۳۳۱۴-۱۳۳۲۷.
- [۵]. Wang, Xudong. "Piezoelectric nanogenerators—Harvesting ambient mechanical energy at the nanometer scale." *Nano Energy* ۱,۱ (۲۰۱۲): ۱۳-۲۴.





## دارورسانی با هدف‌گیری غیرفعال: راه‌کاری برای درمان انواع سرطان‌ها

### چکیده

ریزمحیط اطراف تومور<sup>۱۰۱</sup> (بافت سرطانی) که شامل رگ‌های خونی، فیروبلاست‌ها، زمینه خارج سلولی و غیره است، بازده دارورسانی به بافت سرطانی را به‌شدت کاهش داده و چالشی بزرگ در برابر روش‌های درمانی سنتی است. دارورسانی هدفمند یک راه‌کار عالی برای غلبه بر این چالش به‌شمار می‌رود. اصلاح سطح سیستم‌های حمل دارو با گروه عاملی پلی‌اتیلن گلیکول، باعث افزایش زیست‌سازگاری حامل دارو و مدت زمان گردش دارو در خون می‌شود. نانوحامل‌های دارو این توانایی را دارند که پس از رسیدن به شبکه مویرگی نامنظم و نفوذناپذیر اطراف سلول‌های سرطانی، بسته به اندازه و بار سطحی خود، از فواصل بین سلول‌های لایه درون‌رگی<sup>۱۰۲</sup> عبور کرده و وارد بافت تومور شوند. از آنجایی که اطراف سلول‌های سرطانی، تخلیه لنفاویک<sup>۱۰۳</sup> انجام نمی‌گیرد، ماندگاری داروها در محیط اطراف سلول‌های سرطانی افزایش می‌یابد. به این دو ویژگی که در اثر استفاده از نانوحامل‌ها در دارورسانی پدید می‌آید، «نفوذپذیری و ماندگاری پیشرفته» اطلاق می‌شود. بنابراین، می‌توان با مطالعه تفاوت دما، pH، میزان اکسیژن و اندازه منافذ مویرگی در قسمت‌های مختلف تومورها، سیستم‌های دارورسانی کارآمد متناسب با انواع تومورها طراحی کرد. این موضوع اساس طراحی نانو سیستم‌های دارورسانی با روش هدف‌گیری غیرفعال<sup>۱۰۴</sup> است. در این مقاله، به طور اجمالی به معرفی نانو سیستم‌های دارورسانی با روش هدف‌گیری غیرفعال پرداخته می‌شود و اصول و مبانی روش مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. عوامل موثر بر سازوکار هدف‌گیری غیرفعال و نیز، کارآزمایی‌های بالینی نانوحامل‌ها با هدف‌گیری غیرفعال به طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

### کلمات کلیدی

سرطان، دارورسانی، هدف‌گیری غیرفعال، نفوذپذیری و ماندگاری پیشرفته، نانوحامل.

<sup>۱۰۱</sup> Tumor microenvironment

<sup>۱۰۲</sup> Endothelium

<sup>۱۰۳</sup> Lymphatic drainage

<sup>۱۰۴</sup> Passive targeting drug delivery



## ۱- مقدمه

روش‌های هدف‌گیری و درمان سرطان به دو گروه (۱) پیام‌رسانی و (۲) تحویل هدفمند دارو طبقه‌بندی می‌شوند. روش شیمی‌درمانی و داروهای مورد استفاده در آن، با هدف‌گیری و مهار مسیرهای پیام‌رسانی که برای بقا، رشد و تقسیم سلول‌های سرطانی به کار می‌روند، و هم‌چنین، با القای مرگ سلولی برنامه‌ریزی شده (آپتوز<sup>۱۰۵</sup>)، سلول‌های سرطانی را از بین می‌برند. شایان ذکر است که بقا، رشد و تکثیر تمام سلول‌های موجود در بدن با پیام‌رسانی بین سلول‌ها صورت می‌گیرد. از آنجایی که این روش قادر نیست تا به‌طور اختصاصی فقط پیام‌رسانی بین سلول‌های سرطانی را قطع کند، بنابراین با اختلال در پیام‌رسانی، پیام‌رسانی بین سلول‌های سالم و عادی نیز قطع شده و بسیاری از سلول‌های سالم موجود در اطراف بافت تحت درمان نیز دچار مشکل می‌شوند.

سیستم‌های هدف‌گیری و تحویل دارو که به‌طور اختصاصی سلول‌های سرطانی را مورد حمله قرار می‌دهند، یکی از جدیدترین رویکردها برای درمان انواع سرطان‌ها به‌شمار می‌روند. این سیستم‌ها به‌طور چشمگیری بازده درمان سرطان را افزایش داده و عوارض جانبی شدید داروها را تا حد قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهند. در این سیستم‌ها، باید ترکیب بهینه‌ای از نانوذرات، لیگاندها و سازوکارهای درمان سرطان برای رسانش هدفمند دارو ایجاد شود. برای مطالعه بیش‌تر روی اجزای سیستم‌های دارورسانی هدفمند و غیرهدفمند به مقاله "دارورسانی هدفمند: مبانی کلی و معرفی نیروهای فیزیکی برای کارآیی بهتر" در سایت آموزشی نانو مراجعه نمایید. هدف‌گیری بافت تومور با استفاده از نانوذرات با دو روش صورت می‌گیرد:

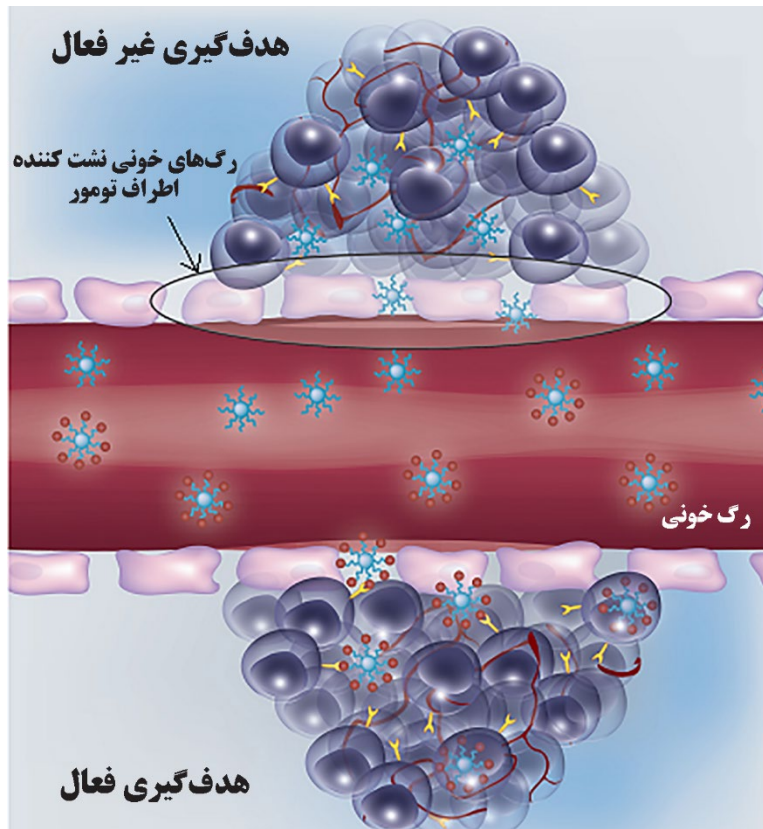
- **هدف‌گیری غیرفعال؛** این روش با بررسی ویژگی‌های ریزمحیط پیرامون بافت سرطانی، با تکیه بر اصل «نفوذپذیری و ماندگاری پیشرفته» انجام می‌گیرد. طراحی سیستم‌های دارورسانی بر اساس هدف‌گیری غیرفعال باعث تجمع غیرفعال نانوذرات در اطراف سلول‌های سرطانی می‌شود. مبانی و عوامل موثر بر این روش در ادامه به‌طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.
- **هدف‌گیری فعال<sup>۱۰۶</sup>؛** اساس این روش مبتنی بر استفاده از نانوحامل‌های متصل به لیگاندهای اختصاصی گیرنده‌های سلول‌های سرطانی و به کارگیری عوامل فیزیکی خارجی مانند میدان مغناطیسی است. به بیان دیگر، هدف‌گیری فعال مبتنی بر اتصال گیرنده-لیگاند است که تجمع انتخابی در بافت‌های سرطانی هدف را افزایش

<sup>۱۰۵</sup> Apoptosis

<sup>۱۰۶</sup> Active targeting



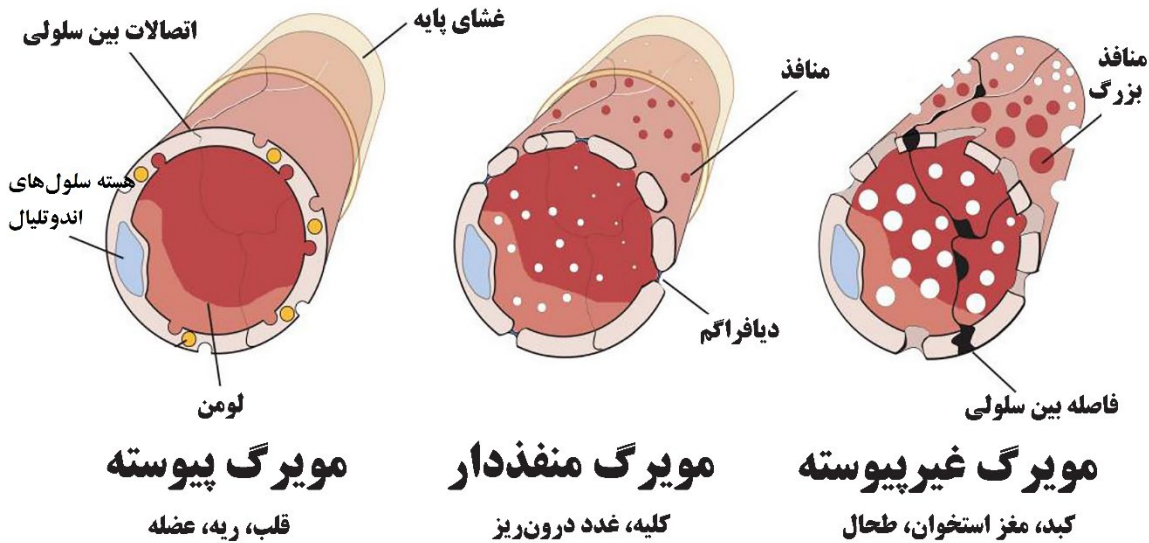
داده و بین بافت‌های سالم و بیمار تمایز قائل می‌شود. شکل ۱ شمایی از سیستم‌های دارورسانی به بافت تومور با هدف‌گیری فعال و غیرفعال را نشان می‌دهد.



شکل ۱- شمایی از سیستم‌های دارورسانی به بافت تومور با هدف‌گیری فعال و غیرفعال [۱].

## کادر آموزشی

سرخ‌رگ‌های کوچک در انشعابات ریز شبکه‌های عروقی، به مویرگ‌هایی منتهی می‌شوند که کوچک‌ترین رگ‌های بدن هستند. دیواره مویرگ‌ها بسیار نازک بوده و متشکل از یک لایه سلول‌های پهن به نام لایه درون‌رگی (اندوتلیال) است که بر روی غشای پایه قرار گرفته‌اند. مویرگ‌های مختلف، بسته به میزان اتصالات بین سلولی، به سه گروه مویرگ پیوسته، منفذدار و غیر پیوسته طبقه‌بندی می‌شوند. شمایی از انواع مویرگ‌ها در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲- شمایی از انواع مویزگ‌ها [۲].

## ۲- پیش نیازها

پیش از پرداختن به مبانی هدف‌گیری غیرفعال و عوامل موثر بر آن، ابتدا نیاز به آشنایی بیشتر با تعدادی از مفاهیم وجود دارد که در ادامه مورد بحث قرار گرفته است.

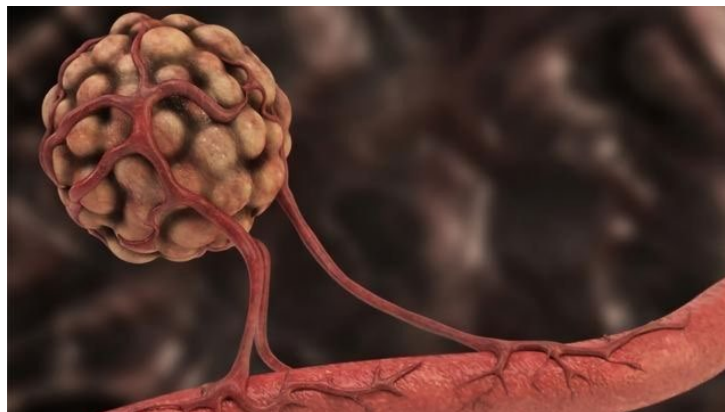
- سیستم لنفاوی (سیستم تخلیه لنفاوی)، سیستمی حیاتی در بدن است که وظیفه آن خارج کردن ضایعات سلولی، مایع‌های اضافی، ویروس‌ها و باکتری‌ها از بدن است. به بیان ساده، این سیستم عملیات پاک‌سازی در بدن انسان را برعهده دارد.
- رگ‌زایی فرآیندی فیزیولوژیکی است که در آن، رگ‌های جدید از رگ‌های موجود رشد می‌کنند. در سلول‌های سالم، رگ‌زایی برای بقا، رشد و ترمیم زخم‌ها نقش اساسی ایفا می‌کند. با این وجود، این فرآیند باعث تغییر شکل تومورها از حالت خفته به بدخیم می‌شود.
- در علم بیوشیمی، به مواد شرکت‌کننده در فرآیند سوخت‌وساز سلولی، متابولیت گفته می‌شود. متابولیت‌ها ترکیبات واسطه یا محصولات سوخت‌وساز سلول زنده هستند.
- درجه رشد تومور به سرعت رشد تومور گفته می‌شود و با اعداد ۱-۳ مشخص می‌شود. برای درجه‌بندی سرطان، از سلول‌های تومور نمونه‌برداری شده و نمونه‌ها زیر میکروسکوپ مورد بررسی قرار می‌گیرند.



- مایع بینابینی حاوی گلوکز، نمک، اسیدهای چرب و مواد معدنی مانند کلسیم است. این مایع درون سلولی داخل سلول‌های خونی قرار دارد.
- اپسونین مولکولی است که سلول‌های ایمنی را برای تجزیه آنتی‌ژن تحریک می‌کند. اپسونین می‌تواند پادتن یا پروتئین باشد.
- پگلیه کردن یا پگیلاسیون<sup>۱۰۷</sup>، به فرآیند ایجاد پیوند کووالانسی و غیر کووالانسی یا ادغام پلی‌اتیلن گلیکول به مولکول‌ها و ابرساختارهای مولکولی مانند دارو و پروتئین‌های درمانی گفته می‌شود.

### ۳- هدف‌گیری غیرفعال

اهداف اصلی استفاده از سیستم‌های دارورسانی هدفمند برای درمان سرطان شامل رهایش مستقیم دوز بالا از یک داروی ضدسرطان به محل سلول‌های سرطان، افزایش جذب دارو در سلول‌های سرطانی و کاهش جذب دارو توسط سلول‌های غیرسرطانی است. بافت تومور دارای ریزمحیط منحصر به فرد است که ساختار عروقی، مقدار اکسیژن، pH و فعالیت‌های سوخت‌وساز متفاوتی با سایر بافت‌های موجود در بدن دارد. سرعت رشد سلول‌های سرطانی بیش‌تر از سلول‌ها طبیعی بدن است. هنگامی که اندازه (حجم) بافت سرطانی به ۲-۳ میلی‌متر مکعب می‌رسد، این بافت نیاز شدیدی به اکسیژن و مواد غذایی برای رشد بیش‌تر و رگ‌زایی<sup>۱۰۸</sup> پیدا می‌کند. به بیان ساده‌تر، قبل از رشد تا حجم اشاره شده، بافت تومور این مواد را با انتشار ساده تامین می‌کند. پس از رسیدن به این اندازه، تامین اکسیژن و مواد غذایی نیازمند ایجاد رگ‌های تغذیه‌کننده جدید است. شکل ۳ شمایی از رگ‌زایی بافت تومور را نشان می‌دهد.



شکل ۳- شمایی از رگ‌زایی بافت تومور [۳].

<sup>۱۰۷</sup> PEGylation

<sup>۱۰۸</sup> Angiogenesis



علاوه بر رگ‌زایی، وضعیت کم‌اکسیژنی<sup>۱۰۹</sup> سلول‌های سرطانی باعث تحریک تجزیه قند<sup>۱۱۰</sup> (هضم گلوکز) برای تامین انرژی بیش‌تر می‌شود. تولید متابولیت‌های اسیدی حاصل از تجزیه قند مانند اسیدلاکتیک، باعث کاهش pH بافت تومور به محدوده ۶-۷ می‌شود. با علم به این که pH بافت سالم، ۷/۴ است، می‌توان از این اختلاف pH به‌وجود آمده بین بافت سالم و بافت تومور برای رهایش هدفمند دارو در بافت تومور با استفاده از نانوذرات حساس به pH مانند نانوذرات سولفانامید بهره برد.

ریزمحیط اطراف تومور (بافت سرطانی) که شامل رگ‌های خونی، فیبروبلاست‌ها، زمینه خارج سلولی و غیره است، بازده دارورسانی به بافت سرطانی را به‌شدت کاهش داده و چالشی بزرگ در برابر روش‌های درمانی سنتی است. برای مثال، هنگامی که داروی ضدسرطان وارد جریان خون می‌شود، پروتئین‌های خون به نام اپسونین<sup>۱۱۱</sup>، روی سطح دارو را پوشانده و آن را به‌عنوان یک عامل خارجی جهت فرآیند بیگانه‌خواری<sup>۱۱۲</sup> (ذره‌خواری) به اجزای سلول‌های ایمنی معرفی کرده و از رهایش دارو در بافت تومور جلوگیری می‌کنند. دارورسانی هدفمند یک راه‌کار عالی برای غلبه بر این چالش است. اصلاح سطح سیستم‌های حمل دارو با گروه عاملی پلی‌اتیلن گلیکول، باعث افزایش زیست‌سازگاری حامل دارو و مدت زمان گردش دارو در خون می‌شود. هم‌چنین، گروه عاملی پلی‌اتیلن گلیکول با ممانعت از جذب پروتئین‌های پلاسمایی، به‌عنوان نانوحامل‌های مخفی<sup>۱۱۳</sup>، از دارو در برابر حملات سیستم ایمنی بدن محافظت می‌کند. شکل ۴ شمایی از موانع سلولی، میکروسکوپی و ماکروسکوپی در دارورسانی به سلول‌های سرطانی را نشان می‌دهد.

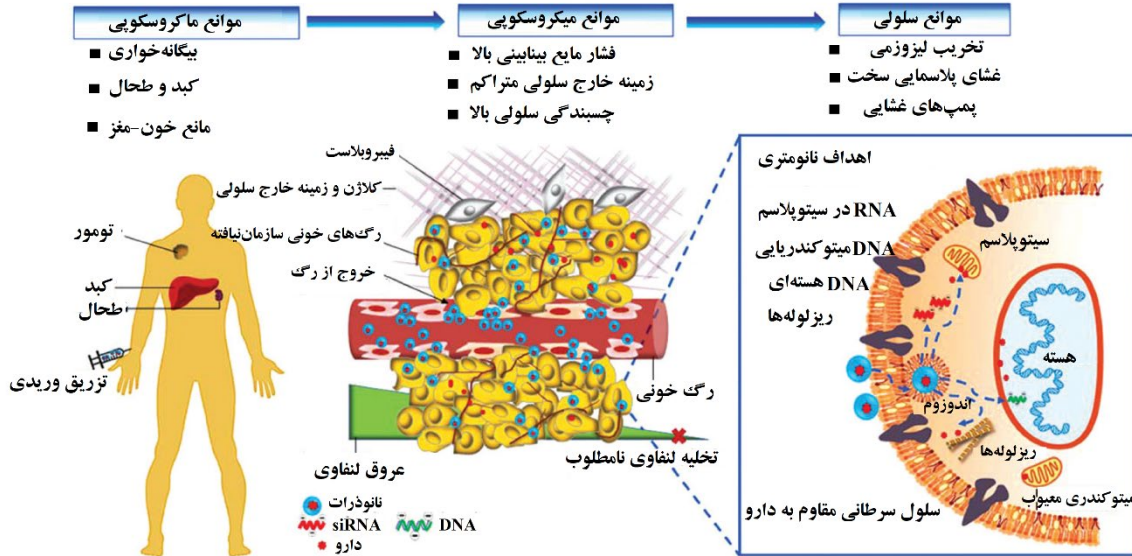
<sup>۱۰۹</sup> Hypoxic

<sup>۱۱۰</sup> *Glycolysis*

<sup>۱۱۱</sup> Opsonins

<sup>۱۱۲</sup> *Phagocytosis*

<sup>۱۱۳</sup> Stealth nanocarriers



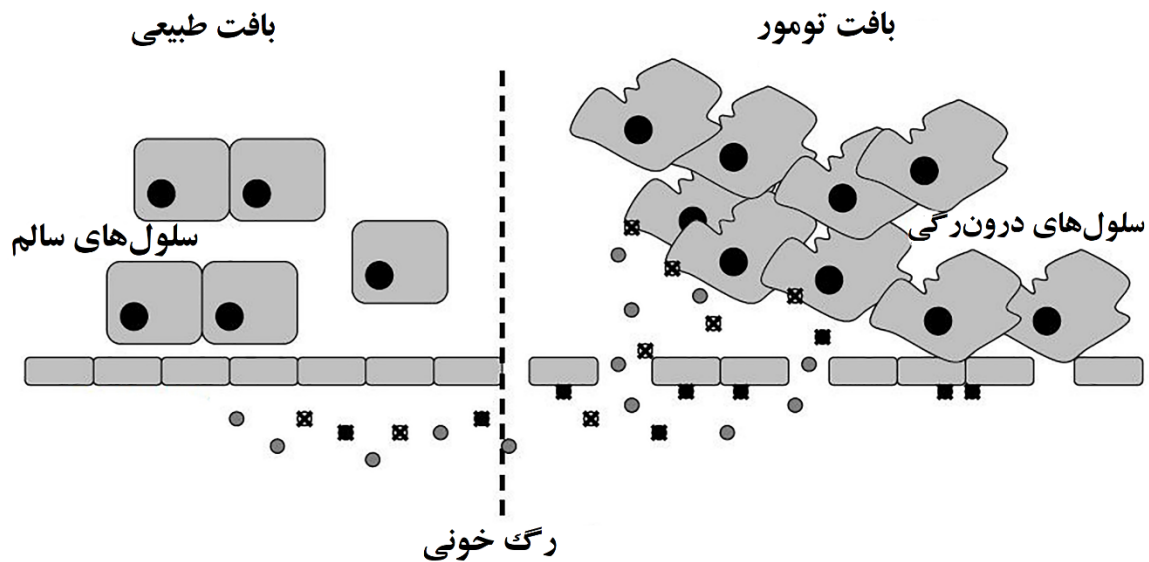
شکل ۴- شمایی از موانع سلولی، میکروسکوپی و ماکروسکوپی در دارورسانی به سلول‌های سرطانی [۴].

برای بهبود کارآیی دارورسانی هدفمند با روش هدف‌گیری غیرفعال، در نظر گرفتن ویژگی‌های فیزیولوژیکی منحصر به فرد بافت مورد نظر ضروری است. همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، استفاده از این روش باعث تجمع انتخابی دارو در اطراف بافت تومور می‌شود. بنابراین، با تطبیق ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سیستم‌های دارورسانی با شرایط ریز محیط بافت هدف می‌توان به بهبود نفوذپذیری و ماندگاری این تجمع در بافت تومور کمک کرد.

گفته شد که یکی از تفاوت‌های بافت تومور با بافت‌های عادی بدن، تفاوت pH بافت تومور به دلیل متناسب نبودن میزان اکسیژن و مواد غذایی مورد نیاز برای رشد و تکثیر این بافت با مقدار آن‌ها در گردش خون است. از طرفی، به دلیل ناکافی و نامتناسب بودن سیستم‌های پیام‌رسانی برای ایجاد و رشد رگ‌های جدید (رگ‌زایی) که معمولاً با سرعت بالایی انجام می‌گیرد، چینش سلول‌های لایه درون‌رگی در بافت تومور نامنظم‌تر بوده و اتصالات بین سلولی سست‌تر می‌شود؛ به طوری که رگ‌های نشت‌کننده با منافذ ۱۰۰ تا ۱۲۰۰ نانومتر (بسته به نوع تومور) تشکیل می‌شوند. هم‌چنین، الگوی رشد سلول‌های سرطانی در اطراف عروق سرطانی نامنظم است، به طوری که سلول‌های موجود در نزدیکی رگ‌های خونی به دلیل دریافت اکسیژن و مواد غذایی بیش‌تر، سریع‌تر از سلول‌های مرکز تومور رشد می‌کنند (شکل ۵ را ببینید). بنابراین، تحت شرایط خاص مانند التهاب و کم‌اکسیژنی در اطراف سلول‌های سرطانی، لایه متشکل از سلول‌های لایه درون‌رگی رگ‌های خونی تومور، نفوذپذیری بیشتری نسبت به رگ‌های خونی اطراف سلول‌های سالم خواهد داشت. در چنین شرایطی، ورود انتخابی نانوذرات و ماکرومولکول‌های سنگین‌تر از ۴۰ کیلودالتون از



گردش خون به سمت بافت سرطانی افزایش می‌یابد. از سویی دیگر، اطراف سلول‌های سرطانی تخلیه لنفاتیك انجام نمی‌گیرد؛ بنابراین، ماندگاری داروها در محیط اطراف سلول‌های سرطانی افزایش می‌یابد. به این دو ویژگی که در اثر استفاده از نانوحامل‌ها در دارورسانی حاصل می‌شود، «نفوذپذیری و ماندگاری پیشرفته<sup>۱۱۴</sup>» اطلاق می‌شود. نفوذپذیری و ماندگاری پیشرفته باعث تجمع نانوحامل و داروهای کپسوله‌شده در بافت تومور (بافت هدف) به دلیل اختلاف ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ریزمحیط اطراف سلول‌های سرطانی با سلول‌های عادی مانند اختلاف دما، pH، ترکیبات شیمیایی و اندازه منافذ لایه درون‌رگی عروق می‌گردد.



شکل ۵- الگوی رشد در بافت‌های طبیعی و سرطانی بدن [۵].

اثر نفوذپذیری و ماندگاری پیشرفته به خواص زیستی و ذاتی تومور مانند درجه رگ‌زایی و لنف‌زایی، درجه رشد تومور در اطراف عروق و فشار داخل تومور بستگی دارد. برای مثال، تومورهای پانکراس و پروستات، برخلاف سایر بافت‌های سرطانی درجه رگ‌زایی بسیار کمی دارند. با توجه به نشتی عروق و عدم تخلیه توسط سیستم لنفاوی، فشار مایع بینابینی در مرکز تومور نسبت به بخش‌های جانبی بالاتر است، بنابراین نفوذ و انتشار دارو به درون تومور محدود می‌شود. شایان ذکر است که نفوذپذیری عروق در بخش‌های مختلف یک بافت توموری و تومورهای مختلف، متفاوت است. با توجه به موارد اشاره شده، شناسایی جامع و دقیق ماهیت تومور پیش از طراحی یک سیستم دارورسانی

<sup>۱۱۴</sup> Enhanced permeability and retention; EPR





با هدف‌گیری غیرفعال از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. روش‌های دیگری برای هدف‌گیری غیرفعال وجود دارد که در ادامه به آن پرداخته شده است:

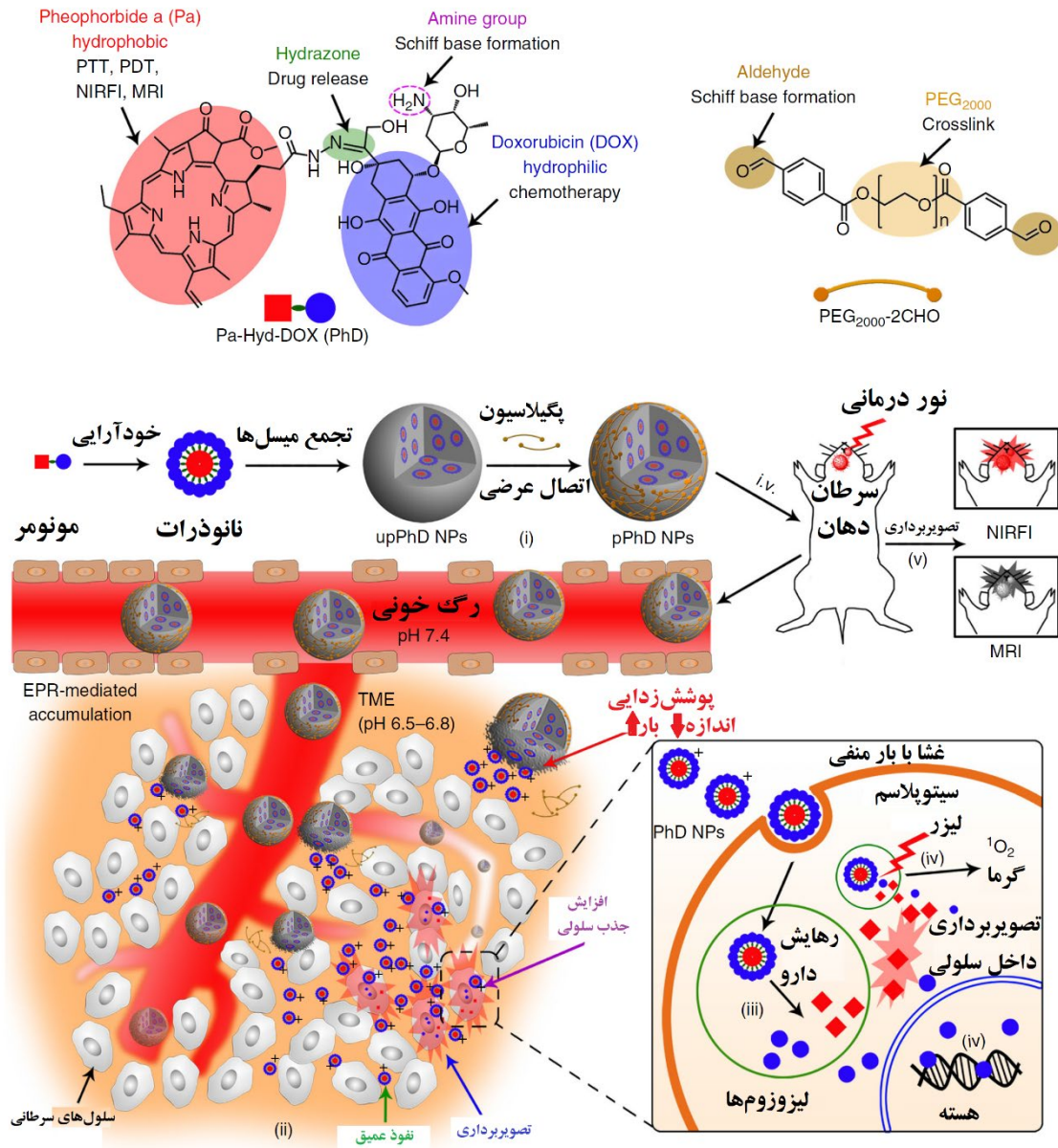
✓ **هدف‌گیری غیرفعال آنزیمی؛** در این روش حالت غیرفعال دارو در حضور یک آنزیم خاص به حالت فعال تبدیل می‌شود.

✓ **اسیدیته محیط؛** در این روش رهایش دارو در اثر تفاوت شرایط pH در بافت مورد درمان رخ می‌دهد.

✓ **تفاوت دمایی؛** در این روش درمانی، رهایش دارو به دلیل اختلاف دمای بین بافت سالم و بیمار انجام می‌پذیرد.

در پژوهشی، داروی آبدوست دوکسوروبیسین<sup>۱۱۵</sup> با گروه‌های عاملی آب‌گریز، درون نانوذراتی (نانوحامل‌هایی) که سطح آن‌ها با پوشش زیست‌سازگار پلی‌اتیلن گلیکول اصلاح شده بود، بارگذاری شد. نانوحامل‌های حاوی دارو با تزریق وریدی وارد گردش خون موش آزمایشگاهی شده و به صورت غیرفعال در محل سلول‌های سرطانی متمرکز شدند. افزایش جذب سلولی این نانوذرات، امکان رهایش دارو درون سلول‌های سرطانی را فراهم کرده و بازده فرآیند درمان را افزایش داد. شکل ۶ شمایی از فرآیند دارورسانی با هدف‌گیری غیرفعال با استفاده از داروی ضدسرطان دوکسوروبیسین که توسط نانوذرات به بافت تومور منتقل می‌شود را نشان می‌دهد.

<sup>۱۱۵</sup> Doxorubicin



شکل ۶- شمایی از فرآیند دارورسانی با هدف گیری غیرفعال با استفاده از داروی ضدسرطان دکسوروبیسین که توسط نانوذرات به بافت تومور منتقل می‌شود [۶].

#### ۴- عوامل موثر بر سازوکار هدف گیری غیرفعال

خواص زیستی و سمیت سلولی نانوحامل‌های مورد استفاده در هدف گیری غیرفعال بستگی به ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و فیزیولوژی بیماری‌شناسی<sup>۱۱۶</sup> آن‌ها دارد. ترکیب شیمیایی، اندازه ذرات و میزان بار سطحی تاثیر

<sup>۱۱۶</sup> Pathophysiology



قابل ملاحظه‌ای بر چسبندگی ذرات و برهم‌کنش آن‌ها با سلول داشته و مدت زمان گردش دارو در خون و کارایی نانوحامل‌های دارویی را تعیین می‌کنند. سیستم‌های دارورسانی با نانوحامل آب‌گریز با بار الکتریکی زیاد، با سرعت بیش‌تری اویسنیزه و حذف می‌شوند. بنابراین طراحی سیستم‌ها با سطوح آب‌دوست با بار سطحی خنثی یا کم، نتایج بهتری را در پی خواهد داشت. اندازه نانوحامل‌ها و مدت زمان گردش آن‌ها در خون از سایر عوامل موثر بر هدف‌گیری غیرفعال مبتنی بر نفوذپذیری و ماندگاری پیشرفته است. اندازه نانوذرات، اهمیت ویژه‌ای در تعیین میزان نفوذ این ذرات به بافت تومور و ماندگاری آن‌ها در بافت دارد. اندازه نانوذرات باید به گونه‌ای انتخاب شود که نفوذ ذرات به داخل بافت تومور و حفظ آن‌ها در بافت امکان‌پذیر باشد. محدوده بهینه برای اندازه نانوذرات مورد استفاده در سیستم‌های دارورسانی با هدف‌گیری غیرفعال، ۲۰۰-۲۰ نانومتر است. نانوذرات کوچک‌تر از ۲۰ نانومتر به سرعت و به راحتی از طریق شکاف‌های بزرگ موجود در لایه درون‌رگی وارد بافت تومور می‌شوند. با این وجود، ماندگاری آن‌ها درون بافت به دلیل اندازه کوچک آن‌ها بسیار دشوار است و این نانوذرات به همان راحتی که وارد بافت شده بودند، می‌توانند از آن خارج شوند. نانوذرات با اندازه ۱۰۰-۵۰ نانومتر زمان مانایی طولانی‌تری در بافت تومور دارند، بنابراین استفاده از ذرات در این محدوده اندازه، زمان کافی برای انتقال نانوذرات به بافت تومور و ماندن آن‌ها در بافت را فراهم می‌کند. در نتیجه، تجمع بیش‌تری از نانوذرات حاوی دارو در بافت تومور به وجود می‌آید. از سویی دیگر، عامل دار کردن سطح نانوذرات با پلی‌اتیلن گلیکول باعث تغییر بار سطحی و درجه هیدراسیون آن‌ها شده و از تجمع و برهم‌کنش‌های نامطلوب میان نانوذرات جلوگیری می‌کند.

## کادر آموزشی

واحد دالتون مقیاسی برای وزن اتمی نسبی است. هرچند ارجاع به جرم اتمی به جای وزن اتمی بار علمی بیش‌تری دارد، اما بر اثر کاربرد طولانی مدت از این عبارت، به نوعی مجاز شمرده شده است.

## ۵- کارآزمایی‌های بالینی نانوحامل‌ها با هدف‌گیری غیرفعال

داروی دوکسوروبیسین کپسوله‌شده در لیپوزوم‌های دارای گروه عاملی پلی‌اتیلن گلیکول، با نام‌های تجاری Doxil (محصول آمریکا) و Caelyx (محصول اروپا)، اولین داروهای عامل دار ضدسرطان بود که در اواسط قرن ۱۹ وارد بازار شد. استفاده از این فرمولاسیون باعث افزایش چشم‌گیر نیمه عمر داروی دوکسوروبیسین آزاد (بدون کپسوله شدن)



از ۱۲ دقیقه تا ۵۵ ساعت شد. محصول Myocet که حاوی دوکسوروبیسین در لیپوزوم‌های بدون عامل پلی‌اتیلن گلیکول بود، با داشتن نیمه‌عمر ۲/۵ ساعت و کاهش سمیت دارویی، اثرات ضدسرطانی بهتری از خود نشان داد. نتایج کارآزمایی‌های بالینی حاکی از سمیت قلبی و عروقی کم‌تر داروهای کپسوله شده نسبت به داروهای آزاد (در عین داشتن فرمولاسیون مشابه) بود. البته حضور طولانی‌مدت دارو در گردش خون همواره مطلوب نیست. برای مثال، اگر لیپوزوم‌هایی که برای درمان سرطان مورد استفاده قرار می‌گیرند به‌طور طولانی‌مدت در جریان خون بمانند، به‌دلیل نشت از مویرگ‌ها باعث حساسیت و واکنش‌های پوستی در دست و پا می‌شوند. تاکنون تعداد زیادی از لیپوزوم‌ها، میسل‌ها و نانوذرات پلیمری در مراحل مختلف کارآزمایی‌های بالینی مورد بررسی قرار گرفته و در برخی موارد، استفاده از آن‌ها مورد تایید قرار گرفته است. برای مطالعه بیشتر تر روی نیمه‌عمر در دارورسانی و مراحل مختلف کارآزمایی‌های بالینی به مقاله "دارورسانی هدفمند: مبانی کلی و معرفی نیروهای فیزیکی برای کارآیی بهتر" در سایت آموزشی نانو مراجعه نمایید. جدول ۱ اسامی تعدادی از نانوحامل‌ها که برای درمان انواع مختلف سرطان‌ها تحت کارآزمایی بالینی قرار گرفته‌اند را آورده است.

جدول ۱- اسامی تعدادی از نانوحامل‌ها که برای درمان انواع مختلف سرطان‌ها تحت کارآزمایی بالینی قرار گرفته‌اند.

وضعیت کارآزمایی بالینی	هدف دارو	نام تجاری	نوع نانوحامل
پذیرفته شده	سرطان تخمدان و سینه، سارکوما، کاپوسی، میلوما	Caelyx®/Doxil® (doxorubicin)	لیپوزوم
پذیرفته شده	سرطان سینه	Myocet® (doxorubicin)	
پذیرفته شده	سارکوما کاپوسی	DaunoXome® (daunorubicin)	
پذیرفته شده	لنفوما	Onco-TCS (vincristine)	
فاز ۲	سرطان تخمدان، گردن، سر، ریه	SPI-۰۷۷™ (cisplatin)	
فاز ۲-۴	سرطان پانکراس، ریه و سینه	Genexol®-PM (paclitaxel)	میسل پلیمری
فاز ۱-۲	سرطان‌های مختلف	Nanoplatin™ (cisplatin)	
پذیرفته شده	سرطان سینه	Abraxane® (paclitaxel)	ترکیب نانوذرات/پلیمر/ دارو
پذیرفته شده	هیپاتوکارسینوما	Transdrug® (doxorubicin)	



فاز ۱	سرطان پیشرفته‌ی سینه	Nanoxel® (paclitaxel)	
فاز ۲-۳	سرطان سینه، تخمدان و ریه	Xyotax® (paclitaxel)	
فاز ۲-۳	انواع سرطان‌های مختلف	Taxoprexin® (paclitaxel)	

## نتیجه‌گیری

ریزمحیط اطراف تومور (بافت سرطانی) که شامل رگ‌های خونی، فیبروبلاست‌ها، زمینه خارج سلولی و غیره است، بازده دارورسانی به بافت سرطانی را به شدت کاهش داده و چالشی بزرگ در برابر روش‌های درمانی سنتی است. دارورسانی هدفمند یک راه‌کار عالی برای غلبه بر این چالش به‌شمار می‌رود. در این مقاله، به معرفی نانوسیستم‌های دارورسانی با روش هدف‌گیری غیرفعال پرداخته شد. عوامل موثر بر سازوکار هدف‌گیری غیرفعال و نیز، کارآزمایی‌های بالینی نانوحامل‌ها با هدف‌گیری غیرفعال مورد مطالعه بحث و بررسی قرار گرفت. گفته شد که هدف‌گیری بافت تومور با استفاده از نانوذرات با دو روش فعال و غیرفعال انجام می‌پذیرد. تاکید شد که بافت تومور دارای ریزمحیط منحصر به فرد است که ساختار عروقی، مقدار اکسیژن، pH و فعالیت‌های سوخت‌وساز متفاوتی با سایر بافت‌های موجود در بدن دارد. اشاره شد که می‌توان با بهره‌گیری از تفاوت‌های موجود بین ویژگی‌های بافت تومور با بافت سالم، دارورسانی هدفمند به بافت تومور را به‌طور موفقیت‌آمیزی انجام داد. اصلاح سطح سیستم‌های حمل دارو با گروه عاملی پلی‌اتیلن گلیکول، باعث افزایش زیست‌سازگاری حامل دارو و مدت زمان گردش دارو در خون می‌شود. هم‌چنین، گروه عاملی پلی‌اتیلن گلیکول با ممانعت از جذب پروتئین‌های پلاسمایی، به‌عنوان نانوحامل‌های مخفی، از دارو در برابر حملات سیستم ایمنی بدن محافظت می‌کند. نانوحامل‌های دارو این توانایی را دارند که پس از رسیدن به شبکه مویرگی نامنظم و نفوذناپذیر اطراف سلول‌های سرطانی، بسته به اندازه و بار سطحی خود، از فواصل بین سلول‌های لایه درون‌رگی عبور کرده و وارد بافت تومور شوند. از آنجایی که اطراف سلول‌های سرطانی، تخلیه لنفاتیک انجام نمی‌گیرد، ماندگاری داروها در محیط اطراف سلول‌های سرطانی افزایش می‌یابد. تاکید شد که دو ویژگی، نفوذپذیری و ماندگاری پیشرفته، در اثر استفاده از نانوحامل‌ها در دارورسانی به‌دست می‌آید و باعث تجمع نانوحامل و داروهای کپسوله‌شده در بافت تومور می‌شود. در نهایت، گفته شد که ترکیب شیمیایی، اندازه ذرات و



میزان بار سطحی تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر چسبندگی ذرات و برهم‌کنش آن‌ها با سلول داشته و مدت زمان گردش دارو در خون و کارایی نانوحامل‌های دارویی را تعیین می‌کنند.

## منابع و مراجع

[۱] Huynh, Ngoc Trinh, Emilie Roger, Nolwenn Lautram, Jean-Pierre Benoît, and Catherine Passirani. "The rise and rise of stealth nanocarriers for cancer therapy: passive versus active targeting." *Nanomedicine* ۵, no. ۹ (۲۰۱۰): ۱۴۱۵-۱۴۳۳.

[۲] Kim, Susy M., Peggy H. Faix, and Jan E. Schnitzer. "Overcoming key biological barriers to cancer drug delivery and efficacy." *Journal of controlled release* ۲۶۷ (۲۰۱۷): ۱۵-۳۰.

[۳] <https://www.technologynetworks.com/cancer-research/articles/angiogenesis-in-cancer-۳۲۲۸۱۸>

[۴] Zhang, Rui Xue, Taksim Ahmed, Lily Yi Li, Jason Li, Azhar Z. Abbasi, and Xiao Yu Wu. "Design of nanocarriers for nanoscale drug delivery to enhance cancer treatment using hybrid polymer and lipid building blocks." *Nanoscale* ۹, no. ۴ (۲۰۱۷): ۱۳۳۴-۱۳۵۵.

[۵] Attia, Mohamed F., Nicolas Anton, Justine Wallyn, Ziad Omran, and Thierry F. Vandamme. "An overview of active and passive targeting strategies to improve the nanocarriers efficiency to tumour sites." *Journal of Pharmacy and Pharmacology* ۷۱, no. ۸ (۲۰۱۹): ۱۱۸۵-۱۱۹۸.

[۶] Xue, Xiangdong, Yee Huang, Ruonan Bo, Bei Jia, Hao Wu, Ye Yuan, Zhongling Wang et al. "Trojan Horse nanotheranostics with dual transformability and multifunctionality for highly effective cancer treatment." *Nature communications* ۹, no. ۱ (۲۰۱۸): ۱-۱۵.

[۷] Yu, Wenqi, Rui Liu, Yang Zhou, and Huile Gao. "Size-tunable strategies for a tumor targeted drug delivery system." *ACS central science* ۶, no. ۲ (۲۰۲۰): ۱۰۰-۱۱۶.

[۸] Ulbrich, Karel, Katerina Hola, Vladimir Subr, Aristides Bakandritsos, Jiri Tucek, and Radek Zboril. "Targeted drug delivery with polymers and magnetic nanoparticles: covalent and noncovalent approaches, release control, and clinical studies." *Chemical reviews* ۱۱۶, no. ۹ (۲۰۱۶): ۵۳۳۸-۵۴۳۱.

[۹] Farokhzad, Omid C., and Robert Langer. "Impact of nanotechnology on drug delivery." *ACS nano* ۳, no. ۱ (۲۰۰۹): ۱۶-۲۰.

[۱۰] Kumari, Preeti, Balaram Ghosh, and Swati Biswas. "Nanocarriers for cancer-targeted drug delivery." *Journal of drug targeting* ۲۴, no. ۳ (۲۰۱۶): ۱۷۹-۱۹۱.

[۱۱] Kudgus, Rachel A., Chad A. Walden, Renee M. McGovern, Joel M. Reid, J. David Robertson, and Priyabrata Mukherjee. "Tuning pharmacokinetics and biodistribution of a targeted drug delivery system through incorporation of a passive targeting component." *Scientific reports* ۴, no. ۱ (۲۰۱۴): ۱-۹.



[۱۲] Torchilin, Vladimir P. "Passive and active drug targeting: drug delivery to tumors as an example." *Drug delivery* (۲۰۱۰): ۳-۵۳.

## باتری لیتیم-یون

### چکیده

باتوجه به فراگیر شدن استفاده از لوازم الکترونیکی قابل حمل، توسعه باتری این دستگاه‌ها به امری ضروری تبدیل شده‌است. متداول‌ترین باتری مورد استفاده در این وسایل، باتری لیتیم-یون می‌باشد. باتری لیتیم-یون در لوازم الکترونیکی پرکاربرد مانند تلفن‌های همراه، لپ‌تاپ‌ها و... مورد استفاده است و باتوجه به اهمیت آن، پژوهش‌های زیادی بر روی آن صورت گرفته است. در این مقاله به ساختار و مکانیزم باتری‌های لیتیم-یون پرداخته شده است. همچنین نقش فناوری نانو در بهبود عملکرد هر کدام از اجزای این باتری مورد بررسی قرار گرفته‌است.

**کلمات کلیدی:** باتری لیتیم-یون، کاتد، آند، الکترولیت، نانوپوشش، نانوذرات

### ۱- مقدمه

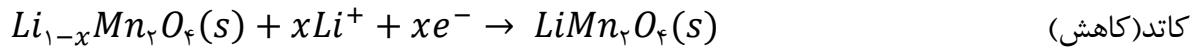
باتری لیتیم-یون متداول‌ترین باتری مورد استفاده در تلفن‌های همراه، لپ‌تاپ‌ها و سایر وسایل الکترونیکی قابل حمل می‌باشد. سازوکار کلی آن همانند دیگر باتری‌های قابل شارژ است و کاتد، آند و الکترولیت اجزای اصلی آن به شمار می‌روند. افزایش ظرفیت، ایمنی و عمر چرخه و کاهش هزینه، اهداف پژوهش‌ها و شرکت‌ها در راستای بهبود این باتری‌ها می‌باشند. نانوساختارهایی مانند نانوپوشش‌ها و نانوذرات، نقش مهمی در این زمینه ایفا می‌کنند. در مقاله "باتری‌ها و کاربرد فناوری نانو در آنها" به ساختار باتری‌ها و دو نوع باتری قلیایی و سرب-اسید پرداختیم. در این مقاله باتری لیتیم-یون و کاربردهایی که فناوری نانو در این باتری دارد، مورد بررسی قرار می‌دهیم.

### ۲- باتری لیتیم-یون

در باتری نوع دوم لیتیم-یون، اتم‌های لیتیم آند هستند و بین ورقه‌های گرافیت که با  $Li_xC_6$  نشان داده می‌شوند، قرار گرفته‌اند. کاتد اکسید فلز لیتیم مانند  $LiMn_2O_4$  یا  $LiCoO_2$  است و الکترولیت متداول در آن  $LiPF_6$  یک مولار در یک حلال آلی است. این حلال معمولاً مخلوط دی‌متیل کربنات و متیل اتیل کربنات می‌باشد. الکترون‌ها

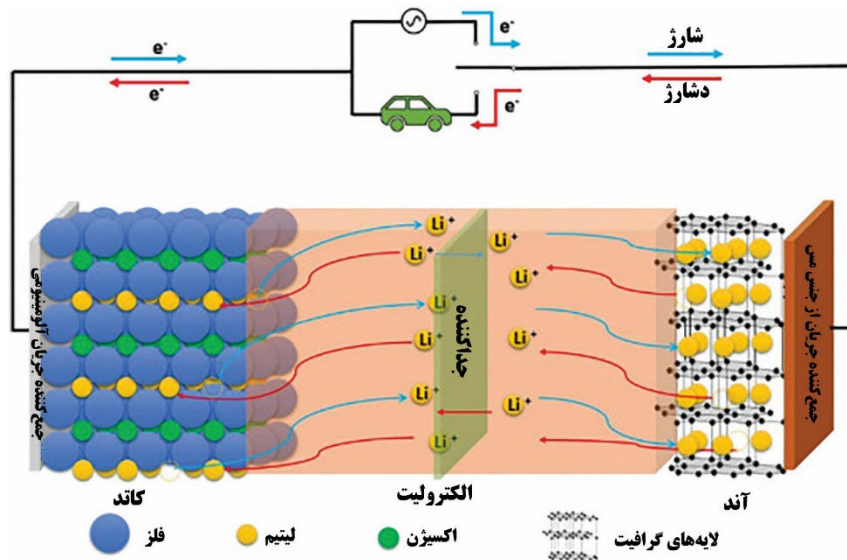


در مدار جریان پیدا می کنند در حالیکه یون لیتیم از داخل پیل از آند به کاتد حرکت می نماید و هنگام شارژ شدن برعکس می شود.



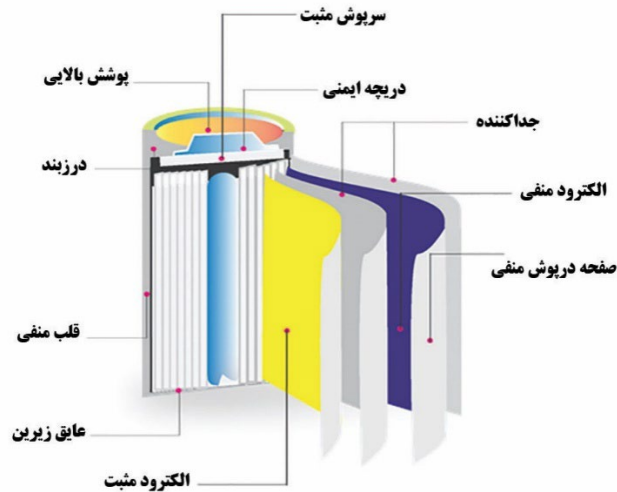
واکنش کلی  $Li_xC_6 + Li_{1-x}Mn_yO_f(s) \rightarrow LiMn_yO_f(s) + C_6(s)$

پیل (۳.۷ ولت)



شکل ۱. مکانیزم و اجزای باتری لیتیم-یون





شکل ۲. اجزای یک باتری استوانه ای لیتیم-یون

در ادامه اجزای باتری لیتیم-یون و کاربرد فناوری نانو در هر بخش را بررسی می‌کنیم.

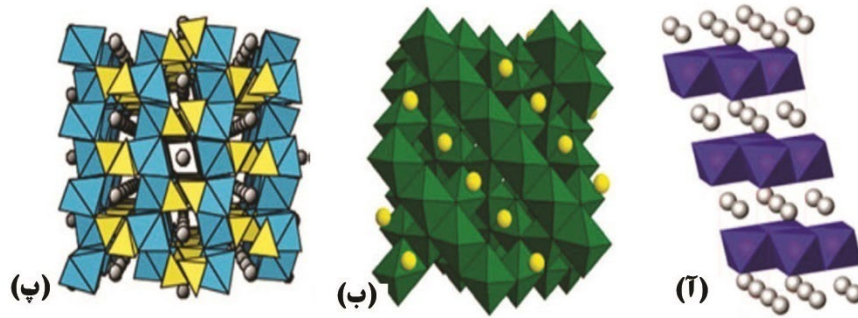
### ۳- کاتد

بطور کلی، سه نوع کاتد در باتری‌های لیتیم-یون استفاده می‌شوند. نوع اول، اکسیدهای لایه‌ای<sup>۱۱۷</sup> مانند  $LiCoO_2$  که اولین کاتدهای مورد استفاده در این گونه باتری‌ها به شمار می‌روند. اکسیدهای لایه‌ای کانال‌های دوبعدی برای نفوذ لیتیم دارند. نوع دوم، اسپینل<sup>۱۱۸</sup>ها مانند  $LiMn_2O_4$  هستند که کانال‌های نفوذ سه‌بعدی دارند. نوع سوم، اولیوین<sup>۱۱۹</sup>ها مانند  $LiFePO_4$  هستند و کانال‌های نفوذ یک بعدی دارند. شکل ۳ ساختار کریستالی هر کدام از انواع کاتدها را نشان می‌دهد [۲].

<sup>۱۱۷</sup> Layered oxides

<sup>۱۱۸</sup> Spinel

<sup>۱۱۹</sup> Olivines

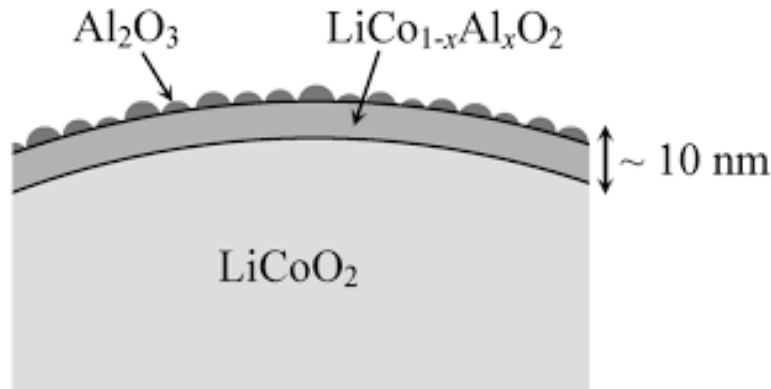


شکل ۳. ساختار کریستالی (آ) اکسیدهای لایه‌ای؛ (ب) اسپینل‌ها؛ (پ) اولیوین‌ها

### ۳-۱ اکسیدهای لایه‌ای

$LiCoO_2$  اولین اکسید لایه‌ای است که به عنوان کاتد در باتری لیتیم-یون استفاده شده است. ظرفیت آن ۱۴۰ میلی‌آمپرساعت بر گرم و ولتاژ متوسط آن ۳/۹ ولت است. در عمل، تنها نیمی از لیتیم ذخیره شده در ماده خارج می‌شود. پژوهش‌های زیادی به منظور افزایش میزان لیتیم خارج شده از کاتد و همچنین افزایش ولتاژ و عمر چرخه‌ها انجام شده است. پوشش‌دهی کاتدهایی که از اکسیدهای لایه‌ای ساخته شده‌اند با نانوپوشش‌هایی از جنس اکسید فلزات مانند آلومینیوم، قلع، تیتانیوم، زیرکونیوم و منیزیم منجر به افزایش ولتاژ و عمر چرخه‌ها می‌شود [۵-۳]. ایجاد نانوپوشش که باعث جلوگیری از تغییر ساختار کریستالی کاتد می‌شود [۶]، مانند یک مانع فیزیکی بین الکترولیت و ماده فعال عمل می‌کند و از رسیدن مقدار ناچیز هیدروژن فلوراید و آب درون الکترولیت به ماده فعال جلوگیری می‌کند [۷]. شکل ۴ نمایی از نانوپوشش بر روی کاتد را نشان می‌دهد.

شکل ۴. نمایی از نانوپوشش اکسید آلومینیوم بر روی کاتد



نانوپوشش‌های اکسید فلزی هم‌چنین می‌توانند باعث افزایش پایداری حرارتی کاتد شوند [۸]. یکی از مشکلات  $LiCoO_2$  هزینه بالای کبات می‌باشد که تولید آن به‌صورت انبوه را با چالش مواجه می‌کند. هم‌چنین کبات ماده‌ای سمی به شمار می‌رود.  $LiNiO_2$  به نسبت  $LiCoO_2$  هزینه کمتری دارد و ساختار آن مشابه  $LiCoO_2$  است.  $LiNiO_2$  نیز در ولتاژهای بالاتر از ۴/۲ ولت دچار تغییر ساختار می‌شود و عمر چرخه در آن به شدت کاهش می‌یابد. بسیاری از نانوپوشش‌های اکسید فلزی مانند دی‌اکسید زیرکونیوم باعث پایداری ساختاری  $LiNiO_2$  می‌شوند و عمر چرخه را افزایش می‌دهند [۹]. پایداری حرارتی  $LiNiO_2$  نیز با دوپ کردن و پوشش‌دهی با منیزیم بهبود پیدا می‌کند [۱۰]. دوپ کردن به معنای وارد کردن یک ماده در یک ساختار بلوری به عنوان نقص بلوری است به طوری‌که ساختار اولیه ماده دچار تغییر کلی نشود.

### ۲-۳ اسپینل‌ها

اسپینل  $LiMn_2O_4$  کانال‌های سه‌بعدی نفوذی دارند که باعث افزایش نرخ تحرک‌پذیری یون‌های لیتیم می‌شود. هم‌چنین، تولید  $LiMn_2O_4$  آسان و ارزان می‌باشد و پایداری حرارتی قابل قبولی از خود نشان می‌دهد [۱۱]. یکی از مشکلات اسپینل‌ها این است که اگر ولتاژ دشارژ از محدوده مشخصی خارج باشد، ساختار ماده تغییر می‌کند و منجر به کاهش ظرفیت باتری و کاهش طول عمر چرخه می‌شود. هم‌چنین در ولتاژهای بالا مانند یک کاتالیست عمل می‌کند و الکترولیت غیرآبی را اکسید کرده و باعث تولید فراورده‌های جانبی مضر می‌شود و دمای بالا این واکنش را تسریع می‌نماید [۱۲]. برای جلوگیری از این مشکلات لازم است تا یک لایه غیر فعال‌کننده  $^{120}$  مابین ماده و الکترولیت تشکیل شود. پوشش‌ها و دوپنت  $^{121}$  (مواد دوپ شونده)‌های مختلفی به این منظور استفاده می‌شوند؛ مانند لیتیم‌بوراکسید، سیلیسیم‌دی‌اکسید، قلع‌دی‌اکسید، اکسید منیزیم، نقره، آلومینیوم و نانولوله‌های

<sup>120</sup> Passivation layer

<sup>121</sup> Dopant



کربنی [۱۹-۱۳]. کامپوزیت  $LiMn_2O_4$  / نانولوله کربنی، ظرفیت باتری را افزایش می‌دهد و همچنین در دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر کاربرد دارد. دوپکردن آلومینیوم منجر به افزایش میانگین ظرفیت منگنز می‌شود و در دماهای بالا از کاهش بازده باتری جلوگیری می‌کند.

### ۳-۳ اولیون‌ها

اولیون‌ها مانند  $LiFePO_4$  کاتدهای بهتری نسبت به دیگر ساختارها هستند؛ زیرا عمر چرخه آنها بیشتر بوده و ایمنی استفاده از آنها بالاتر است. همچنین، آهن یکی از فراوان‌ترین عناصر پوسته زمین است و بنابراین هزینه تولید این ماده کمتر از سایر کاتدها است. عمر چرخه بیشتر و ایمنی بالاتر این ساختار نسبت به دو ساختار دیگر، به دلیل کم‌تر بودن ولتاژ کاری آن است (۳/۴ ولت). در این اختلاف پتانسیل پایین، الکترولیت‌های غیر آبی، پایدار هستند. با این وجود،  $LiFePO_4$  کانال‌های یک‌بعدی نفوذ برای یون‌ها دارد و این منجر به کاهش رسانایی یونی آن می‌شود. همچنین رسانایی الکتریکی این ماده نیز ضعیف است؛ به‌علاوه چگالی آن نیز نسبت به دو ساختار دیگر کمتر است.

به منظور بهبود رسانایی الکتریکی  $LiFePO_4$  می‌توان سطح آن را با ساختارهای کربنی پوشش‌دهی کرد [۲۰]. همچنین می‌توان با کاهش اندازه ذرات  $LiFePO_4$  رسانایی الکتریکی آن را افزایش داد. در پژوهشی نشان داده شده که استفاده از نانوصفحات  $LiFePO_4$  با ضخامت ۳۰ تا ۴۰ نانومتر با پوشش ۵ نانومتری کربن آمورف که از طریق روش سولوترمال<sup>۱۲</sup> تهیه شده‌اند، به‌طور موثری عملکرد باتری را بهبود می‌دهد زیرا باعث کاهش مسافت مورد نیاز برای نفوذ لیتیم می‌شود [۲۱]. اگرچه کاهش سایز ذرات منجر به افزایش واکنش‌پذیری آن‌ها می‌شود و می‌تواند تولید محصولات جانبی ناخواسته را به دنبال داشته باشد، استفاده از پوشش‌های کربنی نیز برای جلوگیری از این واکنش‌ها می‌تواند کمک کننده باشد. استفاده از پوشش‌های کربنی دوپ‌شده با سایر مواد نیز می‌تواند رسانایی الکتریکی را افزایش دهد. هنگامی که فسفر دوپ‌شده در کربن بر روی کاتد لایه نشانی می‌شود، مقاومت در برابر انتقال بار کاهش می‌یابد که به دلیل وجود حامل‌های فسفر می‌باشد [۲۲]. نانولوله‌های کربنی رساناهای الکتریکی بسیار مطلوب با سطح ویژه بسیار زیاد هستند. ساختار لوله‌ای آن‌ها اجازه می‌دهد تا در کاتد و آندهای فعال، نقش رسانایی یونی و الکتریکی را ایفا کنند. این کامپوزیت عملکرد بهتری در نرخ‌های بالا یا پایین C نسبت به  $LiFePO_4$  دارد [۲۳].

<sup>۱۲</sup>Solvothermal



ماده دیگری که می‌توان به کاتد اضافه کرد، گرافن می‌باشد. گرافن لایه‌لایه‌ای پیچیده شده دور  $LiFePO_4$  می‌تواند ظرفیت ۲۰۸ میلی‌آمپر ساعت بر گرم ایجاد کند. این ظرفیت بالا به علت واکنش کاهش برگشت‌پذیر بین لیتیم درون الکترولیت و صفحات گرافن است [۲۴]. روشی دیگر برای افزایش بازده باتری، تولید نانوسیم‌های  $LiFePO_4$  کپسوله شده در نانولوله‌های کربنی می‌باشد. این ساختار هسته پوسته از طریق روش سل-ژل<sup>۱۲۳</sup> تهیه می‌شود [۲۵].

#### ۴- آند

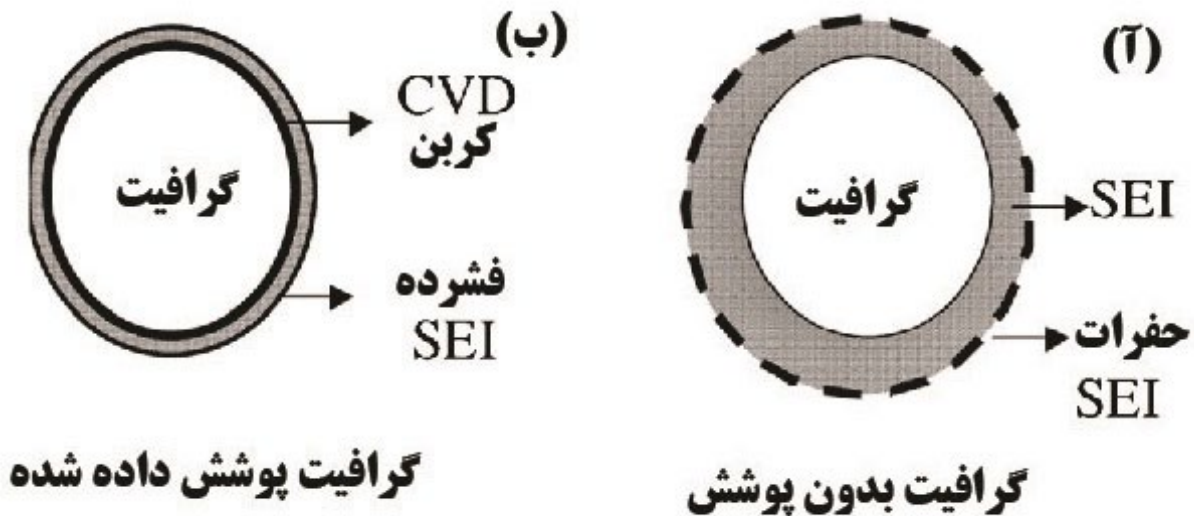
##### ۴-۱ گرافیت

گرافیت به عنوان اولین گزینه در آند باتری‌های لیتیم-یون مورد استفاده بوده است. قیمت ارزان، پایداری مکانیکی و شیمیایی و ظرفیت بالا (۳۷۲ میلی‌آمپر ساعت بر گرم) باعث شده گرافیت ماده مورد استفاده در بسیاری از آندهای باتری‌های لیتیم-یون تجاری باشد. با این وجود، گرافیت محدودیت‌هایی نیز دارد. برای مثال، الکترولیت‌های آلی متداول (اتیلن کربنات، دی‌اتیل کربنات و پروپیلن کربنات) با آند گرافیتی واکنش‌های برگشت‌ناپذیر می‌دهند و منجر به تولید فرآورده‌های جانبی ناخواسته می‌شوند. یکی از روش‌های جلوگیری از این فرایند، تشکیل الکترولیت جامد بین فازی (SEI)<sup>۱۲۴</sup> به عنوان یک نانوپوشش محافظ، از طریق احیای مولکول‌های اتیلن کربنات حین اولین چرخه است [۲۶]. (شکل ۵) این پوشش به حفاظت از گرافیت کمک می‌کند و از تغییرات شیمیایی الکترولیت جلوگیری می‌کند؛ اما نمی‌تواند به‌طور کامل سطح آند را غیرفعال کند. به همین دلیل پژوهش‌های دیگری برای حفاظت از آند گرافیتی از طریق اکسیداسیون سطحی و سایر نانوپوشش‌ها انجام شده است. در حال حاضر از سه نوع نانو پوشش استفاده می‌شود؛ کربن آمورف، فلز، اکسیدهای فلزی و پلیمر. پوشش‌های کربن آمورف معمولاً از طریق رسوبدهی گرمایی بخار<sup>۱۲۵</sup> با استفاده از پیش‌ماده‌های آلی تولید می‌شود [۲۷]. پوشش‌های فلزی و اکسید فلزی با ضخامت ۱۰ تا ۲۰ نانومتر، به‌طور موثری واکنش‌های جانبی را کاهش می‌دهند. پوشش‌های متداول این دسته عبارتند از  $Cu, Ni, Sn, Zn, Al, Ag, TiO_2, MoO_3$  [۲۸-۳۰].

<sup>۱۲۳</sup>Sol-gel

<sup>۱۲۴</sup>Solid-electrolyte interphase(SEI)

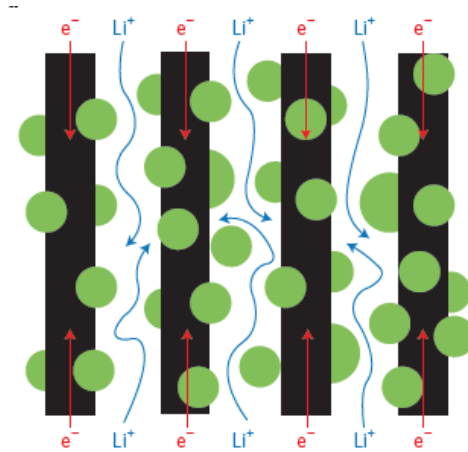
<sup>۱۲۵</sup>Thermal vapour deposition(TVD)



شکل ۵. الف) آند بدون پوشش کربنی ب) آند با پوشش کربنی

#### ۲-۴ لیتیم تیتانات

اسپینل لیتیم تیتانات ( $Li_4Ti_5O_{12}$ , LTO) می‌تواند جایگزین کارآمدی برای گرافیت باشد؛ زیرا تغییر ساختاری ندارد و به‌طور ذاتی یک آند ایمن است. اما به دلیل ساختار بلوری یکتا و گاف انرژی نسبتاً بزرگ آن (۲-۳ الکترون ولت)، دو محدودیت ایجاد می‌کند؛ پایین بودن ظرفیت آن (۱۷۵ میلی‌آمپر ساعت بر گرم) نسبت به گرافیت و رسانایی یونی و الکتریکی کمتر نسبت به گرافیت. به منظور بهبود عملکرد لیتیم تیتانات می‌توان از نانوذرات لیتیم تیتانات استفاده کرد، سطح آن را پوشش‌دهی کرد و یا نانوساختارهای لیتیم تیتانات را در یک زمینه رسانا کامپوزیت نمود. استفاده از نانوساختارهای لیتیم تیتانات در آند به طور قابل توجهی مسیر نفوذ لیتیم درون ذرات را کاهش می‌دهد و همچنین سطح الکتروود را افزایش می‌دهد که هر دو عامل منجر به افزایش جریان دستگاه می‌شوند. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای تولید انواع ساختارهای مختلف از طریق روش‌های متنوع شده است. این روش‌ها معمولاً با دوپ کردن یون‌های مختلف همراه بوده تا رسانش الکتریکی آند را افزایش دهند. پوشش‌دهی سطح LTO انتقال بار بین آند و الکتروولیت را تسهیل می‌کند و توان باتری را افزایش می‌دهد. بسیاری از پوشش‌هایی که برای گرافیت استفاده می‌شود را برای LTO نیز می‌توان استفاده کرد؛ مانند نقره، مس، کربن، قلع (IV) اکسید و ترکیبات رسانای آلی. کامپوزیت کردن LTO در زمینه رسانا منجر به افزایش رسانایی آند می‌شود. زمینه رسانا، نانوساختارهای LTO را در خود جای می‌دهد که مسیرهای کارآمد انتقال الکترون را ایجاد می‌کند (شکل ۶).



شکل ۶. حرکت بارها درون کامپوزیت تیتانیوم دی اکسید/کربن

#### ۴-۳ نانو کامپوزیت‌های سیلیکون

سیلیسیم توجه زیادی برای استفاده به عنوان آند را به خود جلب کرده است؛ زیرا ظرفیت آن برابر با ۳۵۷۲ میلی‌آمپر ساعت بر گرم است. عنصر سیلیسیم با لیتیم واکنش آلیاژی می‌دهد و ترکیبات دوتایی Li-Si را تشکیل می‌دهند. اما تغییرات فازی و حجمی مکرر منجر به کاهش ظرفیت و کاهش طول عمر چرخه می‌شود. به منظور بهبود خواص آند، از نانو ساختارهای سیلیکونی مانند نانوسیم‌ها [۳۱] یا نانولوله‌های سیلیسیم [۳۲] استفاده می‌شود. با ایجاد اتصال الکتریکی مناسب بین نانو ساختارهای سیلیکونی و الکترولیت، ظرفیت باتری به ۲۰۰۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم می‌رسد و عمر چرخه‌ها افزایش می‌یابد. در پژوهشی دیگر، نانوذرات سیلیسیم بر روی کربن دندریتی قرار گرفتند [۳۳] که در این چنین ساختارها سیلیکون و کربن گرافیتی، هر دو اجزای فعال هستند. کربن به عنوان زمینه رسانا برای انتقال موثر بار، جلوگیری از تغییرات حجمی سیلیسیم و میزبان یون لیتیم برای ظرفیت برگشت‌پذیر استفاده می‌شود. از طریق روش هیدروترمال<sup>۱۲۶</sup> و سولوترمال می‌توان نانوسیم‌های سیلیکونی را تهیه کرد و پس از پوشش‌دهی آن با کربن، ظرفیت ۱۵۰۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم بدست می‌آید [۳۴]. روش دیگر استفاده از نانوذرات صنعتی سیلیکون و کپسوله کردن آنها در پوسته‌های کربنی است. با استفاده از این روش نه تنها مشکل تغییرات حجمی برطرف می‌شود، بلکه الکترولیت جامد بین فازی پایدار تولید می‌کند که باعث افزایش عمر چرخه‌ها با ظرفیت ۱۲۰۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم می‌شود.

<sup>۱۲۶</sup>Hydrothermal



به‌طور کلی استراتژی‌هایی که برای بهبود عملکرد آند مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: طراحی نانوساختار با سطح زیاد و نفوذ بهتر لیتیم، ایجاد نانوپوشش برای جلوگیری از واکنش‌های ناخواسته، ترکیب ساختارها با مواد رسانا برای بهبود رسانش الکتریکی آند.

## ۵- الکترولیت

الکترولیت در باتری وظیفه تسهیل انتقال یون‌ها بین دو الکترود و تکمیل مدار و هم‌چنین تامین جدایش فیزیکی به منظور جلوگیری از اتصال کوتاه در مدار را دارد. الکترولیت کارآمد باید ویژگی‌های روبرو را داشته باشد: رسانایی یونی بالا در بازه دمایی ۳۰ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس و قابلیت جابجایی آنیون و کاتیون، پایداری شیمیایی، گرمایی و الکتروشیمیایی، سازگاری با سایر عناصر باتری، هزینه کم و خطرات زیست محیطی پایین. اکثر باتری‌های لیتیم-یون تجاری از الکترولیت‌های مایع استفاده می‌کنند که از یک نمک لیتیم (مانند  $LiPF_6$ ) حل شده در مخلوطی از ترکیبات کربنات‌دار (مانند اتیلن کربنات و دی‌متیل کربنات) تشکیل شده است [۳۵]. این الکترولیت‌ها از رسانایی یونی بالایی برخوردارند و پایداری شیمیایی و حرارتی زیادی دارند. اما مشکل اصلی این الکترولیت‌ها، استحکام مکانیکی ضعیف آنهاست که طراحی باتری‌ها را محدود می‌کند و اشتعال‌پذیری آن‌ها را بالا می‌برد. به همین دلیل استفاده از الکترولیت‌های جامد مانند الکترولیت‌های پلیمری توجه زیادی را به خود جلب کرده است. الکترولیت‌های جامد خواص مکانیکی بهتری دارند و ایمن‌تر هستند و می‌توان از آنها برای انواع طراحی باتری‌ها استفاده کرد. مهم‌ترین محدودیت استفاده از این الکترولیت‌ها، کم بودن رسانایی یونی آنهاست. بنابراین می‌توان گفت که مشکل الکترولیت‌های مایع، خواص مکانیکی نامطلوب و مشکل الکترولیت‌های جامد، ضعف در رسانش یونی است. با استفاده از افزودنی‌های نانوساختار می‌توان این مشکلات را برطرف کرد. به منظور افزایش رسانایی الکترولیت‌های جامد، نانوذرات سرامیکی مانند سیلیکات، آلومینیوم‌اکسید و دی‌اکسید تیتانیوم به این پلیمرها اضافه می‌شوند و رسانش یونی این الکترولیت‌ها را بهبود می‌دهند [۳۶]. هم‌چنین مشاهده شده است افزودن این نانوذرات سرامیکی به الکترولیت‌های مایع می‌تواند خواص مکانیکی آنها را بهبود بخشد. افزودن نانوذرات سیلیکات به الکترولیت مایع، الکترولیت بهبود یافته‌ای را تولید می‌کند که به آن "شن تر"<sup>۱۲۷</sup> گفته می‌شود.

## ۶- جداکننده<sup>۱۲۸</sup>

جداکننده بخشی غیر فعال در باتری است که وظیفه آن جدا کردن آند و کاتد از یکدیگر و جلوگیری از اتصال کوتاه است در حالیکه به یون‌های لیتیم اجازه عبور می‌دهد. بنابراین جداکننده ایده‌آل باید عایق باشد، استحکام مکانیکی

<sup>۱۲۷</sup>Soggy sand

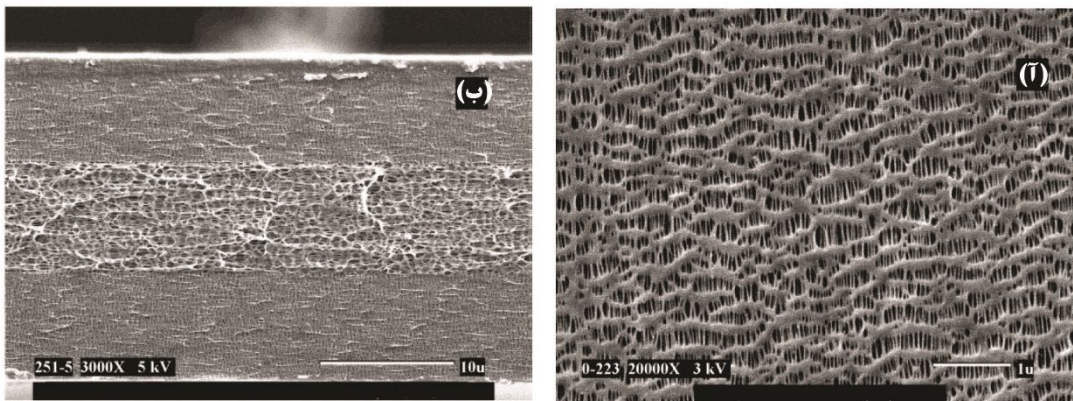
<sup>۱۲۸</sup>Separator





بالایی داشته باشد، تحت شرایط کاری باتری به لحاظ شیمیایی بی‌اثر باشد و باید در الکترولیت‌های مایع غیر آبی دارای خاصیت ترشوندگی باشد [۳۷]. متداول‌ترین جداکننده‌های باتری‌های لیتیم-یون، جداکننده‌های میکرومتخلخل می‌باشند. این جداکننده‌ها عمدتاً از پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن ساخته می‌شوند.

پایداری گرمایی، ترشوندگی و خواص مکانیکی جداکننده‌ها می‌تواند با استفاده از نانوپوشش‌ها بهبود یابد. پوشش‌دهی جداکننده‌ها با نانو ساختارهای معدنی مانند اکسید آلومینیم یا سیلیکات، یا افزودن این نانوذرات به زمینه پلیمر، باعث افزایش پایداری حرارتی، خواص مکانیکی و ترشوندگی جداکننده می‌شود [۳۸].



شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی جداکننده ساخته شده از پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن در دو بزرگنمایی متفاوت

## ۷- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

باتوجه به فراگیر شدن استفاده از لوازم الکترونیکی قابل حمل، توسعه باتری‌های این دستگاه‌ها به امری ضروری تبدیل شده است. متداول‌ترین باتری مورد استفاده در این وسایل، باتری لیتیم-یون می‌باشد. اتم‌های لیتیم آند هستند و بین ورقه‌های گرافیت که با  $Li_xC_6$  نشان داده می‌شوند، قرار گرفته‌اند. کاتد اکسید فلز لیتیم مانند  $LiMn_2O_4$  یا  $LiCoO_2$  است و الکترولیت متداول در آن  $LiPF_6$  یک مولار در یک حلال آلی است. به‌طور کلی سه نوع کاتد در این باتری‌ها استفاده می‌شوند؛ اکسیدهای لایه‌ای، اسپینل‌ها و اولیوین‌ها. گرافیت، لیتیم‌تیتانات و نانوکامپوزیت‌های سیلیکون نیز به‌عنوان آند این باتری‌ها استفاده می‌شوند. به کمک فناوری نانو می‌توان ظرفیت باتری‌ها را افزایش داد، طول عمر چرخه را بهبود بخشید، پایداری اجزای درون باتری را بیشتر کرد و ایمنی باتری را افزایش داد.



## ۸- منابع

- [۱] Silberberg, Martin S. Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change. New York: McGraw-Hill, ۲۰۱۲. Print.
- [۲] Brodd, R.J. Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology; Springer: New York, NY, USA, ۲۰۱۳.
- [۳] Cho, J.; Kim, C.S.; Yoo, S.I. Improvement of structural stability of LiCoO<sub>2</sub> cathode during electrochemical cycling by sol-gel coating of SnO<sub>2</sub>. Electrochem. Solid State Lett. ۲۰۰۰, ۳, ۳۶۲-۳۶۵.
- [۴] Chen, Z.; Dahn, J. Effect of a ZrO<sub>2</sub> coating on the structure and electrochemistry of Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> when cycled to ۴.۰ V. Electrochem. Solid State Lett. ۲۰۰۲, ۵, A۲۱۳-A۲۱۶.
- [۵] Wang, Z.; Wu, C.; Liu, L.; Wu, F.; Chen, L.; Huang, X. Electrochemical evaluation and structural characterization of commercial LiCoO<sub>2</sub> surfaces modified with MgO for lithium-ion batteries. J. Electrochem. Soc. ۲۰۰۲, ۱۴۹, A۴۶۶-A۴۷۱.
- [۶] Cho, J.; Kim, Y.J.; Park, B. Novel LiCoO<sub>2</sub> cathode material with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating for a Li ion cell. Chem. Mater. ۲۰۰۰, ۱۲, ۳۷۸۸-۳۷۹۱.
- [۷] Dahéron, L.; Dedryvere, R.; Martinez, H.; Flahaut, D.; Ménétrier, M.; Delmas, C.; Gonbeau, D. Possible explanation for the efficiency of Al-based coatings on LiCoO<sub>2</sub>: Surface properties of LiCo<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solution. Chem. Mater. ۲۰۰۹, ۲۱, ۵۶۰۷-۵۶۱۶.
- [۸] Kweon, H.J.; Park, J.; Seo, J.; Kim, G.; Jung, B.; Lim, H.S. Effects of metal oxide coatings on the thermal stability and electrical performance of LiCoO<sub>2</sub> in a Li-ion cell. J. Power Sources ۲۰۰۴, ۱۲۶, ۱۵۶-۱۶۲.
- [۹] Tan, K.; Reddy, M.; Rao, G.S.; Chowdari, B. High-performance LiCoO<sub>2</sub> by molten salt (LiNO<sub>2</sub>:LiCl) synthesis for Li-ion batteries. J. Power Sources ۲۰۰۵, ۱۴۷, ۲۴۱-۲۴۸.
- [۱۰] Cho, J.; Kim, T.-J.; Kim, Y.J.; Park, B. High-performance ZrO<sub>2</sub>-coated LiNiO<sub>2</sub> cathode material. Electrochem. Solid State Lett. ۲۰۰۱, ۴, A۱۵۹-A۱۶۱.
- [۱۱] Brodd, R.J. Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology; Springer: New York, NY, USA, ۲۰۱۳.
- [۱۲] Doughty, D.; Roth, E.P. A general discussion of Li ion battery safety. Electrochem. Soc. Interface ۲۰۱۲, ۲۱, ۳۷-۴۴.
- [۱۳] Tsunekawa, H.; Tanimoto, S.; Marubayashi, R.; Fujita, M.; Kifune, K.; Sano, M. Capacity fading of graphite electrodes due to the deposition of manganese ions on them in Li-ion batteries. J. Electrochem. Soc. ۲۰۰۲, ۱۴۹, A۱۳۲۶-A۱۳۳۱.
- [۱۴] Arumugam, D.; Kalaiganan, G.P. Synthesis and electrochemical characterizations of Nano-SiO<sub>2</sub>-coated LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials for rechargeable lithium batteries. J. Electroanal. Chem. ۲۰۰۸, ۶۲۴, ۱۹۷-۲۰۴.
- [۱۵] Wang, L.; Zhao, J.; Guo, S.; He, X.; Jiang, C.; Wan, C. Investigation of SnO<sub>2</sub>-modified LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite as cathode material for lithium-ion batteries. Int. J. Electrochem. Sci. ۲۰۱۰, ۵, ۱۱۱۳-۱۱۲۶.
- [۱۶] Gnanaraj, J.; Pol, V.; Gedanken, A.; Aurbach, D. Improving the high-temperature performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method. Electrochem. Commun. ۲۰۰۳, ۵, ۹۴۰-۹۴۵.
- [۱۷] Zhou, W.J.; He, B.L.; Li, H.L. Synthesis, structure and electrochemistry of Ag-modified LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries. Mater. Res. Bull. ۲۰۰۸, ۴۳, ۲۲۸۵-۲۲۹۴.
- [۱۸] Huang, S.; Wen, Z.; Yang, X.; Zhu, X.; Lin, B. Synthesis and the Improved High-Rate Performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag Composite Cathode for Lithium-Ion Batteries. Electrochem. Solid State Lett. ۲۰۰۶, ۹, A۴۴۳-A۴۴۷.
- [۱۹] Ding, Y.; Xie, J.; Cao, G.; Zhu, T.; Yu, H.; Zhao, X. Enhanced elevated-temperature performance of Al-doped single-crystalline LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanotubes as cathodes for lithium ion batteries. J. Phys. Chem. C ۲۰۱۱, ۱۱۵, ۹۸۲۱-۹۸۲۵.
- [۲۰] Jia, X.; Yan, C.; Chen, Z.; Wang, R.; Zhang, Q.; Guo, L.; Wei, F.; Lu, Y. Direct growth of flexible LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNT lithium-ion cathodes. Chem. Commun. ۲۰۱۱, ۴۷, ۹۶۶۹-۹۶۷۱.



[۲۰] Ravet, N.; Goodenough, J.; Besner, S.; Simoneau, M.; Hovington, P.; Armand, M. Improved iron based cathode material. In Proceedings of the 196th ECS meeting, Honolulu, HI, USA, 17-22 October 1999.

[۲۱] Saravanan, K.; Reddy, M.; Balaya, P.; Gong, H.; Chowdari, B.; Vittal, J.J. Storage performance of LiFePO<sub>4</sub> nanoplates. *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 605-610.

[۲۲] Jinli, Z.; Jiao, W.; Yuanyuan, L.; Ning, N.; Junjie, G.; Feng, Y.; Wei, L. High-performance lithium iron phosphate with phosphorus-doped carbon layers for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 2010, 3, 2043-2049.

[۲۳] Zhou, Y.; Wang, J.; Hu, Y.; O'Hayre, R.; Shao, Z. A porous LiFePO<sub>4</sub> and carbon nanotube composite. *Chem. Commun.* 2010, 46, 7101-7103.

[۲۴] Hu, L.H.; Wu, F.Y.; Lin, C.T.; Khlobystov, A.N.; Li, L.J. Graphene-modified LiFePO<sub>4</sub> cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity. *Nat. Commun.* 2013, 4, 1687.

[۲۵] Yang, J.; Wang, J.; Tang, Y.; Wang, D.; Xiao, B.; Li, X.; Li, R.; Liang, G.; Sham, T.K.; Sun, X. In situ self-catalyzed formation of core-shell LiFePO<sub>4</sub>@CNT nanowires for high rate performance lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 7306-7311.

[۲۶] Jeong, S.-K., Inaba, M., Abe, T. & Ogumi, Z. Surface film formation on graphite negative electrode in lithium-ion batteries: AFM study in an ethylene carbonate-based solution. *J. Electrochem. Soc.* 158, A989-A993 (2011).

[۲۷] Yoshio, M. *et al.* Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere. *J. Mater. Chem.* 14, 1704-1708 (2004).

[۲۸] Gao, J. *et al.* Suppression of PC decomposition at the surface of graphitic carbon by Cu coating. *Electrochem. Commun.* 8, 1726-1730 (2006)

[۲۹] Yang, L. C., Guo, W. L., Shi, Y. & Wu, Y. P. Graphite@MoO<sub>3</sub>-composite as anode material for lithium ion battery in propylene carbonate-based electrolyte. *J. Alloys Compd.* 501, 218-220 (2010).

[۳۰] Lu, W., Donepudi, V. S., Prakash, J., Liu, J. & Amine, K. Electrochemical and thermal behavior of copper coated type MAG-20 natural graphite. *Electrochim. Acta* 47, 1601-1606 (2002).

[۳۱] Hertzberg, B., Alexeev, A. & Yushin, G. Deformations in Si-Li anodes upon electrochemical alloying in nano-confined space. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 8048-8049 (2010).

[۳۲] Choi, N.-S., Yao, Y., Cui, Y. & Cho, J. One dimensional Si/Sn-based nanowires and nanotubes for lithium-ion energy storage materials. *J. Mater. Chem.* 21, 9820-9820 (2011).

[۳۳] Ma, H. *et al.* Nest-like silicon nanospheres for high-capacity lithium storage. *Adv. Mater.* 19, 4067-4070 (2007).

[۳۴] Chan, C. K., Patel, R. N., O'Connell, M. J., Korgel, B. A. & Cui, Y. Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes. *ACS Nano* 4, 1443-1450 (2010).

[۳۵] Sazhin SV, Harrup MK, Gering KL (2011) Characterization of low-flammability electrolytes for lithium-ion batteries. *J Power Sources* 196(7):3433-3438

[۳۶] Walls HJ, Riley MW, Singhal RR, Spontak RJ, Fedkiw PS, Khan SA (2003) Nanocomposite electrolytes with fumed silica and hectorites clay networks: passive versus active fillers. *AdvFunct Mater* 13(9):710-717

[۳۷] Zhang, H.; Zhou, M.Y.; Lin, C.E.; Zhu, B.K. Progress in polymeric separators for lithium ion batteries. *RSC Adv.* 2010, 0, 8984-8987.

[۳۸] Liu, H.; Xu, J.; Guo, B.; He, X. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> composite ceramic layers on performance of polypropylene separator for lithium-ion batteries. *Ceram. Int.* 2014, 40, 1410-1411.