تغییر خواص مواد در مقیاس نانو

۱- مقدمه

خواص مواد را می‌توان به دو بخش خواص فیزیکی و خواص شیمیایی تقسیم‌بندی کرد .رنگ، شفافیت، خواص الکتریکی، خواص مغناطیسی، سختی، حلالیت، نقطه ذوب و ... ویژگی‌هایی هستند که با نام خواص فیزیکی شناخته می‌شوند. سرعت واکنش، واکنش‌پذیری و .... نیز از جمله خواص شیمیایی هستند. تجربه چند هزار ساله زندگی انسان به او نشان داده که در شرایط عادی، ویژگی‌های یک ماده خاص تا حد قابل قبولی ثابت است و به این دلیل است که می‌توان مواد را از روی خواصشان شناسایی کرد.

اما خواص مواد همانند انرژی آنها در مقیاس نانو نسبت به حالت بزرگ مقیاس آنها تغییر می‌کند. این در حالی است که کوچک کردن ذرات یک تغییر فیزیکی است و انتظار نمی‌رود که با این تغییر فیزیکی، ویژگی‌های اصلی ماده تغییر کند. این امر سبب گردیده مقیاس نانو بیش از سایر مقیاس‌ها مورد توجه قرار گیرد. خواصی مانند هدایت الکتریکی، رنگ، استحکام مکانیکی و حتی وزن می‌توانند در مقیاس نانو تغییر کنند. به عنوان مثال خاصیت رسانایی فلزات کاملا شناخته شده است. با این حال فلزات می‌توانند در مقیاس نانو نیمه‌رسانا و یا حتی عایق شوند.

به غیر از تغییر خواص مواد، ویژگی های جالب توجه دیگری نیز در نانوساختارها وجود دارد. چنانچه نانومواد را می‌توان به صورت اتم به اتم و با شکل و ساختار دلخواه تولید کرد. همچنین نانومواد نسبت سطح به حجم بسیار بیشتری در مقایسه با مواد توده‌ای دارند. این خاصیت بسیار مهمی است که در تمامی فرآیندهایی که بر روی سطح مواد رخ می‌دهد (همانند واکنش‌پذیری) اهمیت فوق‌العاده‌ای دارد. پس اینگونه می‌توان نتیجه‌گیری کرد که نانو تنها به معنی هزار برابر کوچک‌تر از میکرو نیست. همچنین فناوری نانو نیز تنها امتداد فناوری میکرو به یک مقیاس کوچک‌تر نمی‌باشد. فناوری نانو یک الگوی کاملا جدید است که فرصت‌های بسیاری را برای علم محیا می‌کند.

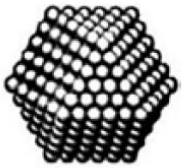
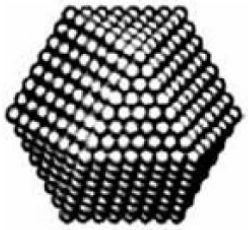
افزایش قابل ملاحظه نسبت سطح به حجم مواد و اثرات کوانتومی دلایل اصلی تغییرات خواص نانومواد هستند، به همین دلیل پیش از بررسی خواص نانومواد، به بیان اهمیت سطح در مقیاس نانو و مطالعه برخی پدیده های فیزیکی در مقیاس نانو که اساس تغییر خواص نانومواد هستند، می پردازیم. درنهایت در این فصل به صورت مفصل‌تر به برخی از تغییرات خواص نوری، حرارتی، مکانیکی و مغناطیسی مواد با کوچک‌تر شدن آنها تا ابعاد نانومتری می‌پردازیم تا بیش از پیش به پتانسیل عظیم فناوری نانو برای توسعه و ارتقای علم و فناوری پی ببرید.

۲- اهمیت سطح در دنیای نانو

چنانچه ماده‌ای با مقیاس چند ده متری را کوچک‌تر کرده و به ابعاد میلی‌متری برسانیم، هیچ تغییری در نقطه ذوب، رنگ و خواص مغناطیسی آن ایجاد نمی‌شود، اما این تغییر در هنگام کوچک‌تر کردن ماده تا ابعاد نانومتری دیده می‌شود؟! کلید حل این مساله در این جاست که تعداد اتم‌های سطحی در مواد با مقیاس‌های بزرگ‌تر از نانومتر، بسیار ناچیز است، اما با ورود به دنیای نانومتری، مقدار این اتم‌ها نسبت به کل اتم‌های ماده، بسیار زیاد می‌شود. برای بررسی دقیق‌تر و درک این موضوع، به جدول ۱ دقت کنید.

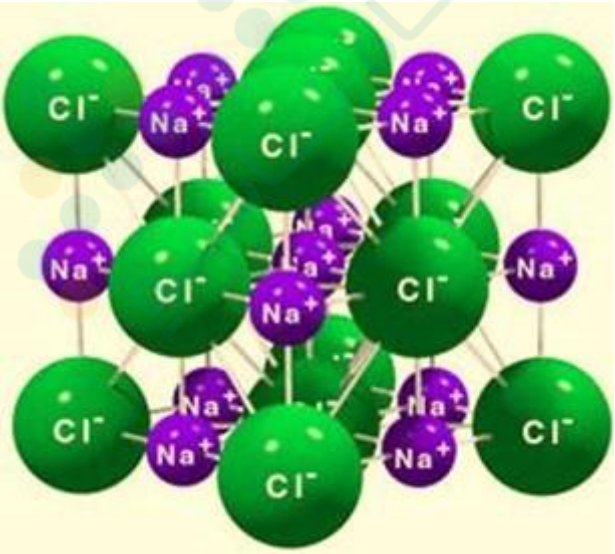
در این جدول، تعداد پوسته‌ها، شکل خوشه، تعداد اتم‌های سطحی، تعداد کل اتم‌ها و درصد اتم‌های سطحی مربوط به هر خوشه آورده شده است. این خوشه‌ها در متراکم‌ترین حالت ممکن در نظر گرفته شده‌اند. مشاهده می شود در حالتی که خوشه اتمی از یک پوسته تشکیل شده باشد، ۹۲درصد اتم‌های آن در سطح قرار دارند. اگر قطر هر اتم ۵ آنگستروم در نظر گرفته شود، قطر این خوشه برابر با ۱/۵ نانومتر است. در حالت سه پوسته‌ای و با قطر خوشه برابر با ۳/۵ نانومتر، معادل ٦۳ درصد از اتم‌ها در سطح قرار گرفته‌اند. یعنی با افزایش اندازه ذرات از ۱/۵ نانومتر به ۳/۵ نانومتر، از درصد اتم‌های سطحی به مقدار ۲۹درصد کاسته شده است. برای مقایسه، این تغییر را در هنگام گذار از حالت پنج پوسته‌ای (قطر خوشه برابر با ۵/۵ نانومتر) به حالت هفت پوسته‌ای (قطر خوشه برابر با ۷/۵ نانومتر) در نظر بگیرید. مقدار اتم‌های سطحی با کاهش ۱۰درصد از مقدار ٤٥درصد به ۳۵درصد می‌رسد. بنابراین هرچه اندازه ذرات کوچک‌تر باشد، تاثیر کاهش اندازه ذرات بر مقدار اتم‌های سطحی بیش‌تر می‌شود. با یک محاسبه ساده متوجه می‌شوید که در موادی با ابعاد میکرومتر و متر، مقدار اتم‌های سطحی نسبت به اتم‌های کل ماده، بسیار ناچیز و تقریبا برابر با صفر است. بنابراین، تاثیر این اتم‌ها بر خواص ماده بسیار ناچیز است. اما در مقیاس‌های نانومتری، درصد این اتم‌ها بسیار زیاد است و می‌توانند نقشی تعیین کننده در خواص مواد داشته باشند. به نظر می‌رسد عاملی که بسیاری از خواص نانومواد را کنترل می‌کند، رفتار اتم‌های سطحی و مقدار آنها است .

جدول ۱: درصد اتم‌های سطحی خوشه‌های اتمی با تعداد پوسته‌های متفاوت

تعداد پوسته‌های خوشه	شکل خوشه	تعداد اتم‌های سطحی	تعداد کل اتم‌ها	درصد اتم‌های سطحی
یک پوسته		۱۲	۱۳	۹۲
دو پوسته		۴۲	۵۵	۷۶
سه پوسته		۹۲	۱۴۷	۶۳
چهار پوسته		۱۶۲	۳۰۹	۶۲
پنج پوسته		۲۵۲	۵۶۱	۴۵
هفت پوسته		۴۹۲	۱۴۱۵	۳۵

در مواد بزرگ‌تر از نانومتر، تعداد اتم‌های سطحی ماده ناچیز بوده و نقش آنها در تعیین خواص مواد نادیده گرفته می‌شود. اما با کاهش اندازه ذرات و افزایش نسبت اتم‌های سطحی، نقش آنها پررنگ‌تر شده و خواص مواد دچار دگرگونی می‌شود. سوالی که پیش می‌آید این است که: اتم‌های سطحی چه ویژگی‌های متفاوتی از اتم‌های درون حجم ماده دارند؟ در حالیکه از نظر علم شیمی، از جنس همان اتم‌های داخل حجم ماده هستند. آیا محل قرار گرفتن یک اتم در ماده می‌تواند بر خواص و رفتار آن تاثیرگذار باشد؟ در یک ماده جامد، هر اتم در محل مشخصی نسبت به دیگر مواد قرار گرفته است. در مواد بلوری، با توجه به جنس ماده، فواصل بین اتم‌ها کاملا قابل محا سبه و م شخص ه ستند. در اطراف هر یک از این اتم‌ها، تعداد م شخ صی اتم دیگر با فوا صل معین قرار گرفته ا ست. این اتم با برخی از اتم‌های اطراف که کم‌ترین فا صله را با آن دارند، در ارتباط م ستقیم ا ست. طبق تعریف، تعداد این اتم‌ها را عدد هم سایگی، عدد هم‌آرایی یا عدد کوئوردینا سیون می‌گویند. عدد کوئوردینا سیون که برای ساختارهای بلوری به کار می‌رود، عبارت است از تعداد اتم‌هایی که نزدیک‌ترین فاصله را با یک اتم دارند. به طور مثال، این عدد برای اتم سدیم در بلور نمک طعام، ٦ است که نشان می‌دهد هر اتم سدیم، توسط ٦ اتم کلر احاطه شده است .

در بلور نمک طعام (شکل ۱) عدد همسایگی برای اتم‌های سدیم و کلر برابر با ٦ است. اما نکته‌ای وجود دارد که باید به آن توجه کرد. یک بلور نمک طعام، اندازه محدودی دارد. یک وجه این بلور را در نظر بگیرید، آیا تعداد نزدیک‌ترین همسایه‌های اتم های موجود روی این سطح، برابر با ٦ است؟ این اتم‌ها تنها از یک طرف با دیگر اتم‌های بلور در ارتباط هستند .اگر یک بلور نمک طعام در حالت کاملا ایده‌آل و کامل (بدون نقص) در نظر گرفته شود، نزدیک‌ترین همسایه‌های اتم مستقر روی وجه، برابر با ۵، برای اتم مستقر روی یال، برابر با ٤ و برای اتم موجود در رأس این مکعب، برابر با ۳ است (شکل ۱).



شکل ۱ :بلور نمک طعام

بنابراین، در مسیر رسیدن به پاسخ پرسش فوق، این نتیجه حاصل شد که عدد همسایگی اتم‌های سطحی ماده با دیگر اتم‌های آن متفاوت است. اگر عدد همسایگی بر خواص اتم تاثیرگذار باشد، در مواد نانومتری وخوشه‌های اتمی که تعداد بسیار زیادی از اتم‌ها بر روی سطح ماده قرار دارند یا به عبارتی نسبت سطح به حجم بسیار بیشتر از مواد بزرگ‌تر است، این تاثیر باید چشم‌گیرتر باشد

یکی از ویژگی های مهم نانومواد، افزایش واکنش پذیری شیمیایی آنها نسبت به مواد توده ای است. آیا می‌توان این افزایش را به افزایش میزان اتم‌های سطحی نسبت داد؟ برای روشن‌تر شدن موضوع، مثالی را که در کتاب"نانو از نو" آورده شده است، بیان می‌کنیم .تصور کنید که در زنگ تفریح به همراه دوستان خود در حیاط مدرسه ایستاده‌اید. هنگامی‌که زنگ به صدا در می‌آید، هر یک از شما تلاش می‌کند تا به سمت کلاس برود. در این شرایط آیا رفتار شما با بقیه دوستانتان یکسان است؟ اگر شما در میان حلقه دوستانتان ایستاده باشید، ابتدا باید صبر کنید تا اطرافیانتان حلقه را ترک کنند و سپس شما بتوانید راهی به بیرون بیابید. بر عکس، دوست شما که در اطراف این جمع ایستاده است، می‌تواند به راحتی و با آزادی عمل بیشتری این حلقه را ترک کند. این رفتاری است که در اتم‌های یک ماده جامد نیز دیده می‌شود.

در واقع اتم‌های سطح ماده آزادی عمل بیشتری نسبت به اتم‌های داخل حجم دارند. همان‌گونه که در بخش‌های قبلی گفته شد، ارتباط ماده با محیط پیرامونش، از طریق محل تماس ماده با این محیط، یا همان سطح ماده است. بنابراین به راحتی می‌توان دریافت که اتم‌های سطحی ماده، واکنش‌پذیری بیشتری دارند. جدای از آزادی عمل بیشتر اتم‌های سطحی، اتم‌هایی که در داخل ماده هستند به دلیل عدد همسایگی بیشتر (تعداد اتم‌های اطراف آنها بیشتر است)، ظرفیتشان کامل است و تمایلی به انجام واکنش ندارند. اما اتم‌هایی که روی سطح هستند به دلیل اینکه با تعداد اتم‌های کم‌تری در ارتباط هستند، ممکن است تعدادی پیوند ناقص یا کامل نشده داشته باشند، بنابراین واکنش‌پذیری آنها نسبت به اتم‌های داخل ماده بیشتر است. بنابراین هنگامی‌که اندازه ذرات تشکیل دهنده ماده تا جایی کوچک شوند که نسبت سطح به حجم افزایش چشمگیری داشته باشد، واکنش‌پذیری ماده نیز بسیار افزایش خواهد یافت.

۳- فیزیک در مقیاس نانو

نانومواد از لحاظ ابعاد و اندازه به اتم‌های منفرد و مولکول‌ها نزدیک‌تر هستند تا به اجسام توده‌ای. در نتیجه برای توضیح رفتار آنها نیاز است تا نه از فیزیک کلاسیک بلکه از مکانیک کوانتومی استفاده کنیم. شاید این عبارت برای برخی از شما ناآشنا باشد. به بیان کلی مکانیک کوانتومی مدلی علمی است که برای توصیف سرعت و انرژی اتم‌ها و الکترون‌ها توسعه یافته است. از آنجا که مکانیک کوانتومی مبحث گسترده‌ای است و برای درک بهتر آن نیاز به آشنایی بیشتر دانش‌آموزان با مفاهیم فیزیکی است، در این بخش نمی‌خواهیم به شرح مکانیک کوانتوم و بیان جزئیات آن بپردازیم و تنها به بیان مهم‌ترین اثرات کوانتومی و خواص فیزیکی مرتبط با جهان نانو اکتفا می‌کنیم. این اثرات به صورت بسیار خلاصه به شرح زیر معرفی شده‌اند. شاید در این مرحله از فرآیند یادگیری علم نانو، درک کامل برخی از آنها دشوار به نظر برسد. صبر داشته باشید. با اثرات این پدیده‌ها در آینده بیشتر آشنا خواهید شد.

الف–به دلیل اندازه بسیار کوچک نانومواد، جرم آنها بسیار کم بوده و در نتیجه اثر نیروی گرانشی قابل صرف نظر کردن است. لذا در تعیین رفتار اتم‌ها و مولکول‌ها، اثر نیروهای الکترومغناطیسی غالب است. یکی از مباحث جالب توجه در مکانیک کوانتومی پدیده دوگانگی موج و ذره است. برای اجسام با جرم بسیار کم همانند الکترون‌ها، بیشتر رفتار موجی مطرح است. در نتیجه الکترون‌ها رفتار موجی از خود نشان داده و موقعیتشان از طریق یک تابع موج (احتمال) نشان داده می‌شود.

ب- یکی از نتایج مکانیک کوانتومی، **پدیده تونل‌زنی** است. در پدیده های فیزیک کلاسیک، یک جسم تنها زمانی می تواند از یک سد (سد پتانسیل) عبور کند که انرژی کافی برای پریدن از آن سد را داشته باشد. بنابراین اگر جسمی انرژی کم‌تری از میزان کافی برای پریدن از روی مانع را داشته باشد، احتمال حضور آن جسم در آن سوی مانع صفر است. اما در فیزیک کوانتومی یک ذره با انرژی کم‌تر از انرژی مورد نیاز برای پریدن از یک مانع، احتمال کمی دارد که آن سوی مانع دیده شود! به صورت تمثیلی می‌توان اینگونه تصور کرد که ذره از طریق یک تونل مجازی از مانع عبور می‌کند (شکل ۲ را مشاهده کنید). باید به این نکته توجه کرد که شرط لازم برای وقوع پدیده تونل‌زنی آن است که ضخامت مانع باید نزدیک به طول موج ذره باشد. در نتیجه این پدیده تنها در ابعاد نانومتری روی می‌دهد. در واقع پدیده تونل‌زنی نفوذ یک الکترون به یک منطقه انرژی است که از لحاظ کلاسیک ممنوع است.

پدیده تونل‌زنی پایه یکی از مهم‌ترین ابزارهای تصویربرداری از سطح مواد نانوساختار به نام میکروسکوپ تونلی روبشی یا STM است. از این دستگاه به منظور تولید ابزارهای نانومتری نیز استفاده می شود. با این میکرو سکوپ در فصل معرفی تجهیزات نانو بیشتر آشنا خواهید شد.

شکل ۲: نمای شماتیک از پدیده تونل‌زنی

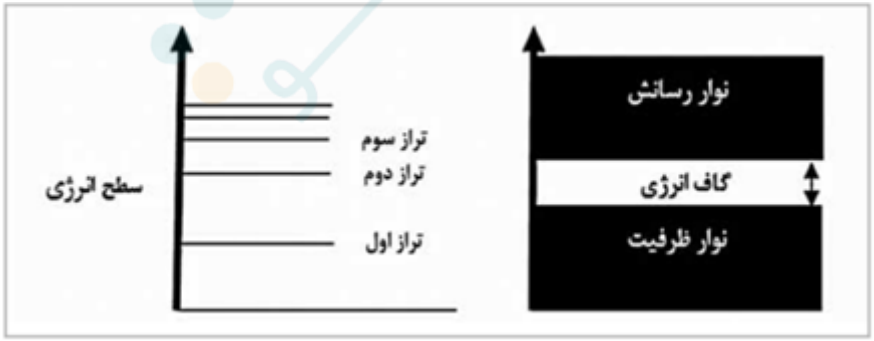
ج- محدودیت کوانتومی: در یک نانوماده همچون نانو ساختارهای فلزی، آزادی حرکت الکترون‌ها در فضا برخلاف مواد معمول توده‌ای محدود شده است.

د- حرکت تصادفی مولکولی: مولکول‌ها به واسطه‌ی انرژی سینتیکی خود حرکت می‌کنند. این پدیده را حرکت تصادفی مولکولی می‌نامند. در مقیاس ماکرو سکوپی این حرکت در مقایسه با اندازه مواد بسیار کوچک است و در نتیجه بر چگونگی حرکت مواد اثری ندارد. با این حال در مقیاس نانومتری این حرکت در مقیاسی نزدیک به اندازه ذرات است و در نتیجه اثر مهمی در رفتار نانوذرات دارد.

ه- کوانتیده شدن انرژی: الکترون‌ها تنها می‌توانند در ترازهای انرژی مشخص و جداگانه حرکت کنند. نقاط کوانتومی نانومواد هستند که این پدیده را به خوبی نشان می‌دهند. برای درک بهتر این پدیده که از جالب توجه‌ترین پدیده‌های ناشی از کوچک‌تر شدن مواد تا ابعاد نانومتری است، به مبحث زیر توجه کنید.

کوانتوم در لغت به معنی گسسته است. در فیزیک کمیت به دو دسته پیوسته و گسسته (کوانتومی) تقسیم می‌شوند. کمیات پیوسته هر مقدار عددی را می‌توانند داشته باشند، مانند قد و وزن افراد اما کمیت‌های گسسته تنها مقادیر خاصی می‌توانند داشته باشند، مانند تعداد افراد یک کلاس. از کمیت‌های فیزیکی پیوسته می‌توان به سرعت، نیرو، اصطکاک و ... و از کمیت‌های فیزیکی گسسته می‌توان به بار الکتریکی که مضرب صحیحی از بار الکتریکی یک الکترون است، اشاره کرد.

هر ماده‌ای که اطراف ما وجود دارد یک ساختار انرژی منحصر به فرد برای الکترون‌ها دارد و ساختار انرژی مواد مختلف با یکدیگر متفاوت است. از کتاب شیمی دبیرستان خود با ساختار اتم‌ها و کوانتیده شدن انرژی الکترون‌ها آشنا شده‌اید. در یک اتم، الکترون‌ها تنها می‌توانند اوربیتال‌های اتمی معینی را همراه با ترازهای انرژی گسسته اشغال کنند. اگر چندین اتم در کنار هم قرار گیرند تا یک مولکول تشکیل شود، به دلیل تاثیر هسته‌های هر اتم بر الکترون‌های تمامی اتم‌ها و اصل طرد پائولی، اوربیتال‌های اتمی شان شکافته می‌شود. هنگامی که تعداد بسیار زیادی از اتم‌ها جهت تشکیل بلور کنار هم قرار می‌گیرند، تعداد اوربیتال‌ها فوق‌العاده زیاد شده و در نتیجه ترازهای انرژی‌شان به همدیگر نزدیک می‌شود. به طوری که ترازهای انرژی به صورت پیوسته به نظر می‌رسد. در این حالت به جای تراز انرژی، باندها یا نوارهای انرژی الکترونی مجاز به وجود می‌آید. بین این باندها گاف‌های ممنوعه قرار داشته که الکترون‌های مشابه با ترازهای گسسته در اتم نمی‌توانند در این گاف قرار گیرد. در مواد ماکروسکوپی و معمولی متشکل از نوارهای انرژی است (شکل ۳) در اتم‌های مختلف فاصله بین ترازها با یکدیگر متفاوت است و در موارد معمولی پهنای باندهای انرژی و پهنای منطقه ممنوعه (گاف انرژی) با یکدیگر متفاوت است.



شکل ۳: ساختار انرژی اتم‌ها (سمت چپ) و مواد نیمه رسانا (سمت راست)

بسیاری از خواص مواد تابع ساختار انرژی آن است و با تغییر ساختار انرژی، خواص نیز تغییر می‌کند، برای مثال برای ساخت دیود ها معمولا در مواد نیمه رسانای معمولی، اتم‌های ناخالصی وارد می‌کنند. ورود اتم‌های ناخالصی به ساختار باعث تغییر ساختار انرژی و کم شدن گاف انرژی می‌شود که تغییرات خواص الکتریکی را به همراه دارد.

در فیزیکی که در ابعاد معمولی وجود دارد و به عنوان فیزیک کلاسیک معروف است، فرض بر این است که انرژی و اکثر کمیت‌ها، مقادیری پیو سته بوده و هر مقداری می‌توانند دا شته با شند. برای مثال انرژی جنب شی یک انسان در حال حرکت می‌تواند ۱، ۵/۱، ۷/۲ و یا هر مقدار دیگری بر حسب واحد انرژی باشد. حال فرض کنید می‌خواهیم یک ماده معمولی با ابعاد مشخص را ریز کرده و به ابعاد نانو برسانیم. هنگامی که یک ماده ریز می‌شود، در واقع اتم‌های آن کاهش می‌یابد. اتمی که از ماده جدا می‌شود، تراز انرژی مربوط به آن نیز از ساختار نواری جدا می‌گردد. زیر یک اندازه مشخص (که این مقدار خیلی کم‌تر از 100نانومتر است) تعداد اتم‌ها و ترازهای انرژی به قدری کم می‌شود که دوباره نوارهای انرژی به تراز انرژی تبدیل می‌شوند، یعنی ترازها از یکدیگر جدا شده و نوارها حذف می شوند. پس با ریز شدن و رسیدن به ابعاد نانو علاوه بر افزایش بسیار زیاد سطح نسبت به حجم، نوارهای انرژی الکترونی نیز دچار گسستگی می‌شوند. حال دیگر کمیتی مانند انرژی یک الکترون هر مقداری نمی‌تواند داشته باشد و باید انرژی آن به اندازه ترازهای انرژی با شد. از این رو به فیزیکی که در این ابعاد (ابعاد نانو) و ابعاد زیر آن یعنی ابعاد مولکولی و اتمی صادق است، فیزیک کوانتوم یا فیزیک گسستگی می‌گویند. در شکل ٤ نحوه تبدیل نوار به تراز نشان داده شده است. به دلیل گسسته بودن ترازهای انرژی نانوذرات و شباهت این ساختار آنها به اتم‌ها، به نانوذرات «اتم‌های مصنوعی» یا «ابر اتم» نیز گفته می‌شود.

شکل ٤: الف – ساختار انرژی یک ماده معمولی به شکل نواری شکل ، ب) ساختار انرژی نانوذرات بزرگ (شامل ۱۰۰ اتم) ، ج) ساختار انرژی نانوذرات کوچک (شامل 3اتم)

برخی از تغییر خواص در ابعاد نانو مانند افزایش جذب امواج الکترومغناطیس و یا تغییر رنگ مواد نیمه رسانا با گسسته شدن ترازهای انرژی توجیه می شود. در بخش‌های آینده و در مباحث تغییر خواص نوری نانوذرات و به خصوص فصل نانوالکترونیک بیشتر به این پدیده در مقیاس نانو می‌پردازیم. به این مجموعه پدیده‌های فیزیکی در مواد نانومقیاس، اثرات کوانتومی می‌گویند که یکی از دلایل اصلی تغییر خواص مواد در این مقیاس است. در بخش‌های آینده با پدیده مهم دیگری آشنا می‌شوید که در کنار اثرات کوانتومی توجیه‌گر تغییرات رفتار مواد نانومتری هستند.

منبع: کتاب مجموعه مقالات باشگاه نانو

باشگاه نانو