

دکتر محمد مسعود محبی،
نویسنده مسئول مقاله، عضو
هیئت علمی دانشگاه بین المللی
امام خمینی

ساخت پوشش‌های مزوسیلیس به روش خودآرایی القاشده با تبخیر؛ مرواری بر ساز و کار، عوامل مؤثر و قابلیت‌ها

فاطمه حسن آقائی، محمد مسعود محبی*

گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین

چکیده: لایه‌های نازک مزوسیلیس دارای اهمیت و کاربرد زیادی در حوزه‌های مختلف هستند. کنترل شکل، اندازه و میزان تخلخل‌های پوشش‌ها، نقش مهمی در عملکرد این پوشش در کاربردهای مختلف ایفا می‌کند. به‌منظور دستیابی به ویژگی‌های موردنظر، به کارگیری روش‌های مناسب اهمیت بسیاری دارد. در میان روش‌های مختلفی که برای ساخت پوشش‌های مزوسیلیس مورد استفاده قرار می‌گیرند، پرکاربردترین روش، روش خودآرایی القاشده با تبخیر است. امکان به کارگیری انواع عوامل فعال سطحی برای ایجاد تخلخل، ساخت انواع پوشش با ویژگی‌های مختلف، قابلیت اعمال پوشش بر انواع زیرلایه با شکل و جنس‌های گوناگون (فلزی، سرامیکی و پلیمری) از جمله مزایای این روش هستند. مهم‌ترین بخش روش خودآرایی القاشده با تبخیر، آماده‌سازی محلول است و برای این کار نیاز است واکنش‌های صورت گرفته، مراحل آن و نقش هر یک از اجزا به خوبی شناخته شود. در این مقاله مرواری به روش خودآرایی القاشده با تبخیر برای ساخت پوشش‌های مزوسیلیس، عوامل مؤثر بر آن و مهم‌ترین قابلیت‌های این روش پرداخته می‌شود.

کلمات کلیدی: مزوسیلیس، پوشش، تخلخل، خودآرایی

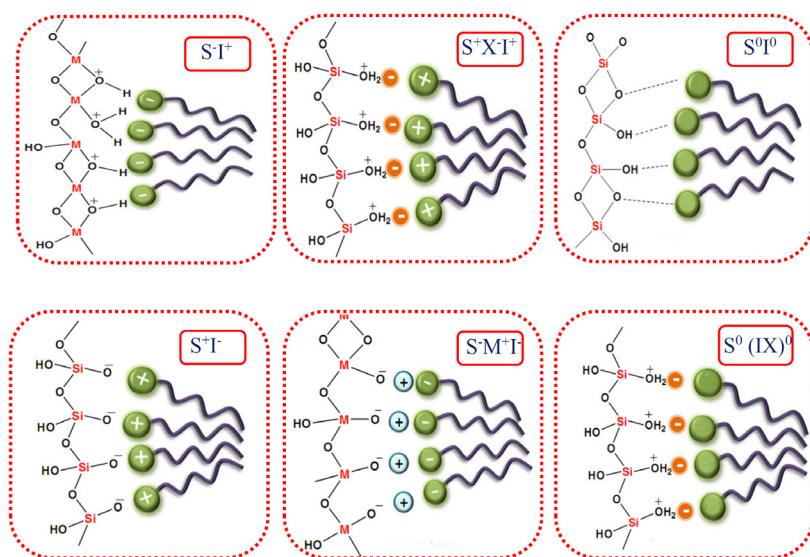
۱- مقدمه

در میان اشکال مختلف مزوسیلیس که شامل نانو ذرات، پوشش‌ها و لایه‌های نازک، قطعات یکپارچه و ساختارهای هسته-پوسته هستند، لایه‌های نازک مزوسیلیس دارای اهمیت و کاربرد زیادی در حوزه‌های مختلف می‌باشند [۱]. کنترل شکل، اندازه و میزان تخلخل‌های پوشش‌های ساخته شده، نقش مهمی در عملکرد این پوشش‌ها در کاربردهای مختلف ایفا می‌کند [۲]. به عنوان مثال این پوشش‌ها با دارا بودن توزیع باریکی از اندازه‌ی تخلخل‌ها و قابلیت کنترل دقیق شکل آن‌ها، گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان بستر کشیارها و حسگرهای شیمیایی نظیر Hg^{+} هستند [۳]. ویژگی قابل کنترل دیگر این پوشش‌ها، میزان تخلخل‌های آن‌هاست؛ به طوری که وجود تخلخل‌های زیاد آن‌ها باعث کاربرد این پوشش‌ها به عنوان یک پوشش با ضریب دیالکتریک کم در مدارهای مجتمع شده است [۴]. همچنین پایداری حرارتی و سازگاری ترکیب آن با زیرلایه سیلیکونی، از ویژگی‌های مناسب دیگر این پوشش در این کاربرد است [۵]. این پوشش‌ها با دارا بودن ویژگی‌هایی مانند قابلیت جذب و بارگیری مقادیر نسبتاً زیادی از مولکول‌های زیست‌فعال [۶] و قابلیت غربال مولکولی در پژوهشی نیز کاربرد فراوانی پیدا کرده‌اند که اصلی‌ترین کاربرد آن‌ها در سامانه‌های رهایش آهسته دارو است [۷]. به‌منظور دستیابی به ویژگی‌های موردنظر، استفاده از یک روش ساخت مناسب اهمیت بسیاری دارد. با وجود اینکه روش‌های مختلفی برای ساخت پوشش‌های مزوسیلیس وجود دارد، اما این روش‌ها دارای معایبی هستند [۸]. برخی از این روش‌ها زمان بر بوده و نیاز به اعمال شرایط خاصی دارند [۹]. علاوه بر این در برخی از روش‌ها، بخشی از محصول نهایی به صورت پودر بوده و این عامل کاربرد پوشش‌ها را مختل می‌کند [۱۰]. پرکاربردترین روش ساخت پوشش‌های مزومتخخل، روش خودآرایی القاشده با تبخیر (Evaporation Induced Self-Assembly)

است. از مزایای این روش می‌توان به امکان به کارگیری انواع عوامل فعال سطحی برای ایجاد تخلخل، ساخت انواع پوشش با ویژگی‌های متنوع [۱۱]، قابلیت اعمال پوشش بر انواع زیرلایه با شکل و جنس‌های گوناگون (فلزی، سرامیکی و پلیمری) و ساخت پوشش‌های عامل دارشده اشاره کرد [۱۲]. این مقاله روش ساده، سریع و پرکاربرد خودآرایی القاشه با تبخیر و قابلیت‌های مهم آن را توصیف می‌کند.

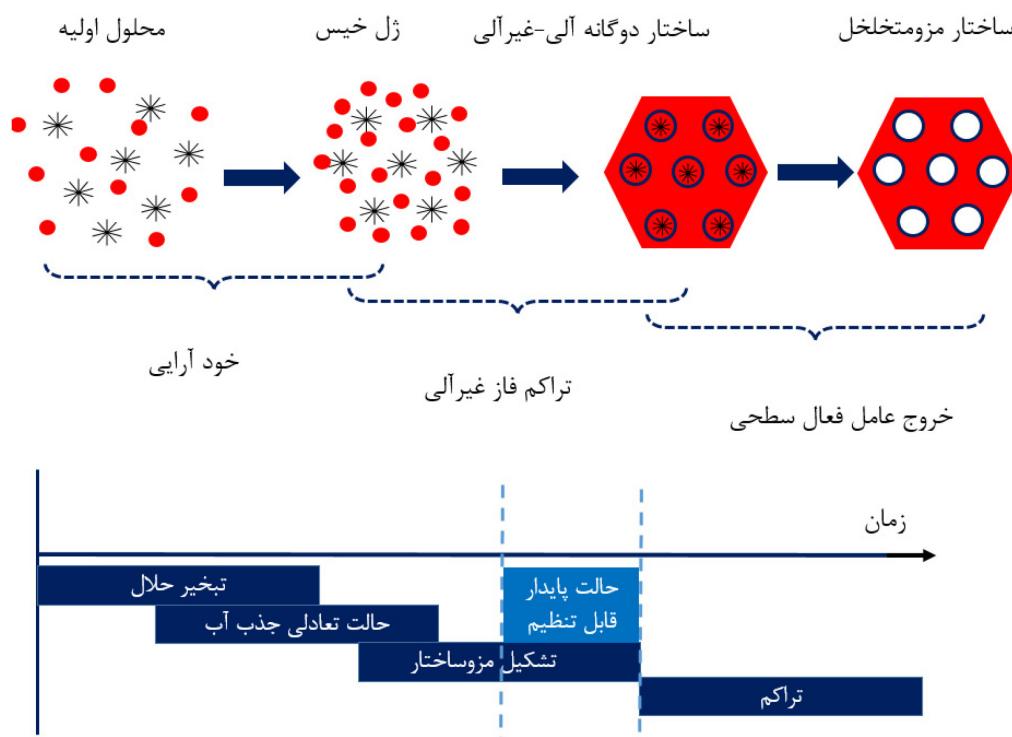
۲- معرفی روش خودآرایی القاشه با تبخیر

خودآرایی به معنای آرایش خود به خودی مواد به کمک برهم‌کنش‌های غیرکوالانت (مانند پیوند هیدروژنی، نیروی واندروالس، نیروی الکترواستاتیک و موارد دیگر) است [۱۳]. در روش خودآرایی القاشه با تبخیر، لایه‌های نازک مزوسیلیس به کمک خودآرایی پیش‌ماده سیلیس-عامل فعال سطحی تهیه می‌شوند. عوامل فعال سطحی، مولکول‌های آمفیفیلیک هستند. این بدين معنی است که این مولکول‌ها از دو بخش سر آب‌دوست و دم آب‌گریز تشکیل شده‌اند و به دلیل وجود این خاصیت، هنگامی که در محیط‌های آبی یا روغنی قرار می‌گیرند، جهت کاهش انرژی آزادشان در کنار هم تجمع یافته و ساختارهای منظمی به نام میسل را تشکیل می‌دهند [۱۴]. تشکیل میسل همراه با پدیده افزایش غلظت است؛ به طوری که پیش از اینکه غلظت مولکول‌های عامل فعال سطحی به غلظت بحرانی برسد، مولکول‌ها به صورت مجزا در محلول وجود دارند. با افزایش غلظت و رسیدن به غلظت بحرانی که در این روش در اثر تبخیر حلال اتفاق می‌افتد، میسل‌ها تشکیل می‌شوند. این میسل‌ها به عنوان یک شابلون ابر مولکول برای پیش‌ماده‌های معدنی عمل می‌کنند و به آن‌ها متصل می‌شوند [۱۵]. در این روش پوشش‌های مزوسیلیس در اثر تبخیر حلال در یک محلول ساخته می‌شوند. در این محلول هنگامی که حلال تبخیر می‌شود، عامل فعال سطحی به صورت کاملاً خود به خودی منظم شده و بین الیگومر سیلیکایی و میسل اتصال ایجاد می‌شود. تشکیل مزوساختارها بر پایه‌ی برهم‌کنش میان عامل فعال سطحی-پیش‌ماده غیرآلی است. در هنگام تشکیل میسل، سر آب‌دوست مولکول عامل فعال سطحی به سمت محیط آبی و دم آب‌گریز آن به سمت داخل میسل قرار می‌گیرد [۱۶]. بسته به نوع عامل فعال سطحی و pH محیط، شش نوع برهم‌کنش کلی میان عامل فعال سطحی (S) و پیش‌ماده غیرآلی (A) وجود دارد که توسط پیوندهای الکترواستاتیک یا هیدروژنی انجام می‌شود. این برهم‌کنش‌ها می‌توانند مستقیم باشند و یا در مواردی که بار الکتریکی عامل فعال سطحی و پیش‌ماده غیرآلی یکسان است، در حضور یون‌های واسطه (X یا M) انجام شوند (شکل ۱). مسیر S^+X^- در محیط اسیدی و در حضور آنیون‌های هالوژنی (X^- ; $X=Cl, Br$) صورت می‌گیرد و مسیر A^-M^+ نیز در محیط بازی و در حضور کاتیون‌های قلیایی تحقق می‌یابد. مسیرهای دیگری نیز با برهم‌کنش‌های مسیر خنثی برای مواد فعال سطحی غیر یونی پیشنهاد شده است که بیان کننده برهم‌کنش اصلی بین عامل فعال سطحی و جزء غیرآلی توسط پیوند هیدروژنی است و با نماد S^0A^0 و $S^0(X)^0$ نمایش داده می‌شوند [۱۷].



شکل ۱- انواع برهم‌کنش‌های میان میسل و پیش‌ماده سیلیکا [۱۷]

با تبخیر حلال و رسیدن به غلظت مشخص، میسل‌ها به شکل‌های کروی و میله‌ای درمی‌آیند و با کنار هم قرار گرفتن میسل‌ها، فاز بلور-مایع به وجود می‌آید [۱۸]. اتفاقات انجام‌شده در این روش بر مبنای تبخیر حلال به سه مرحله زمانی تقسیم‌بندی می‌شود. در مرحله نخست اتانول به سرعت تبخیر می‌شود. در بازه میانی، سرعت تبخیر اتانول کمتر می‌شود و آب شروع به جدا شدن از ساختار می‌کند. در انتهای نیز اتانول به صورت کامل تبخیر شده و آب جذب می‌شود. در نتیجه ساختار شروع به متراکم شدن می‌کند [۱۹]. عملیات حرارتی باعث متراکم شدن و پایداری ساختار شده و با خروج عامل فعال سطحی پوشش‌های مزوسیلیس شکل می‌گیرد. روندی از مراحل انجام‌شده در شکل (۲) دیده می‌شود.

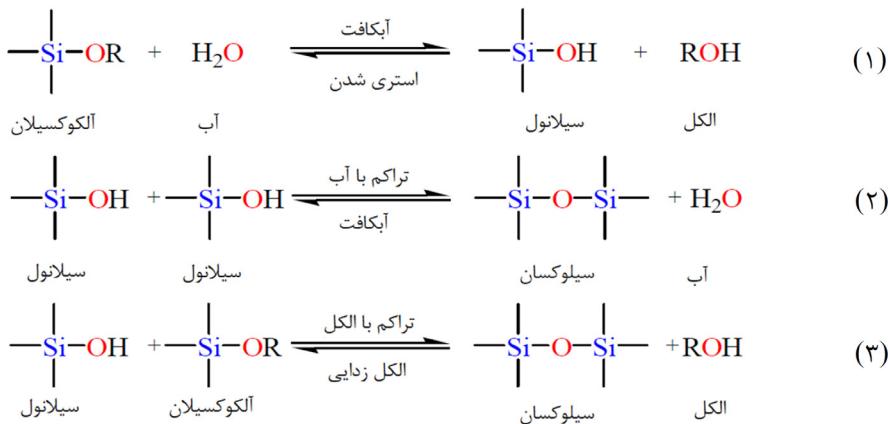


شکل ۲- مراحل روش خودآرایی القاشهه با تبخیر [۱۹].

۱-۲-آماده‌سازی محلول

نخستین گام در این روش، تهیه یک محلول رقیق مواد اولیه است. به منظور افزایش میل ترکیبی سرآبدوست این مواد با پیش‌ماده سیلیکایی، بهتر است پیش‌ماده تحت واکنش آبکافت قرار گیرد. بنابراین روش سل-زل با امکان کنترل بسیار خوب خواص ماده و تکرارپذیری زیاد برای این کار انتخاب می‌شود [۲۰]. اساساً در یک واکنش سل-زل، پیش‌ماده مورد نظر که معمولاً یک آلکوکسیدی فلزی است، در آب یا الکل حل شده و یک محلول همگن به دست می‌آید و به یک شبکه غیرآلی تبدیل می‌شود. معادلات ۱ تا ۳ واکنش‌های انجام‌شده را نشان می‌دهد.

جالش بزرگی که در این روش وجود دارد این است که خودآرایی مولکول‌های عامل فعال سطحی باید پیش از اینکه تراکم فاز غیرآلی آن را متوقف کند، به پایان برسد. به همین دلیل نیاز است واکنش آبکافت به صورت کامل انجام شود و تا حد امکان سرعت واکنش تراکم آهسته باشد [۲۱]. واکنش آبکافت شامل حمله اکسیژن موجود در آب به اتم Si است و در آن گروه OR پیش‌ماده با گروه OH موجود در آب جایگزین می‌شود. لازم به ذکر است که در حضور حلال‌های مانند اتانول این واکنش آسان‌تر انجام می‌شود. در واقع پیش از اینکه واکنش آبکافت اتفاق بیفتد، باید پیش‌ماده و آب به صورت همگن درآیند؛ اما این دو ماده امتراج‌ناپذیر بوده و از الکل‌ها به عنوان حلال استفاده می‌شود. آبکافت در حضور کشیار با سرعت پیش‌تر و به طور کامل انجام می‌شود [۲۲].



۲-۲- اعمال پوشش

در ساخت پوشش‌های مزوسیلیس، لایه‌نشانی محلول نیز به عنوان یک گام مهم شناخته شده و تأثیر زیادی در شکل‌گیری یک ساختار منظم دارد. در این مرحله خودآرایی و متراکم شدن اولیه اتفاق می‌افتد. نکته مهمی که در روش خودآرایی القا شده با تبخیر وجود دارد، این است که ساختار تخلخل‌ها و بافت پوشش تشکیل شده، به شدت متأثر از شرایط تبخیر حلال است. به همین دلیل روش‌هایی مختص از افسانه به علت تبخیر سریع حلال، کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. لایه‌نشانی محلول می‌تواند به روش‌های مختلفی انجام شود که در میان این روش‌ها، روش پوشش‌دهی فربری و پوشش‌دهی چرخی رایج‌تر هستند [۲۴-۲۳]. در روش پوشش‌دهی فربری زیرلایه وارد محلول شده و سپس با یک سرعت ثابت و مشخصی از آن خارج می‌شود. هنگامی که زیرلایه خارج می‌شود، حلال تبخیر شده و غلظت عامل فعال سطحی به بالاتر از غلظت بحرانی رسیده و پس از تشکیل میسل، شروع به تشکیل فاز بلور-مایع می‌کند. ضخامت پوشش تشکیل شده در این روش، وابسته به سرعت خروج زیرلایه از محلول، گرانروی، چگالی محلول و کشش سطحی است [۲۵].

در روش پوشش‌دهی چرخی چند قطره از محلول بر زیرلایه ریخته شده و سپس تحت یک سرعت زاویه‌ای ثابت شروع به چرخش می‌کند و بدین ترتیب به علت وارد شدن نیروی مرکزگیری، محلول به صورت یکنواخت روی زیرلایه پخش می‌شود [۲۶]. در این روش علاوه بر اینکه سرعت چرخش بر ضخامت پوشش تشکیل شده تأثیر می‌گذارد، بر تشکیل ساختار مزو-تخلخل نیز مؤثر است. در سرعت‌های پایین‌تر، سرعت تبخیر کم بوده و کنترل شکل‌ها راحت‌تر انجام می‌شود. زمان چرخش نیز عامل تأثیرگذار دیگری است؛ به طوری که زمان‌های طولانی منجر به پیدایش نظم بیشتر می‌شود [۲۷]. در شکل ۳ (الف) تأثیر زمان چرخش بر روی میزان نظم دیده می‌شود.

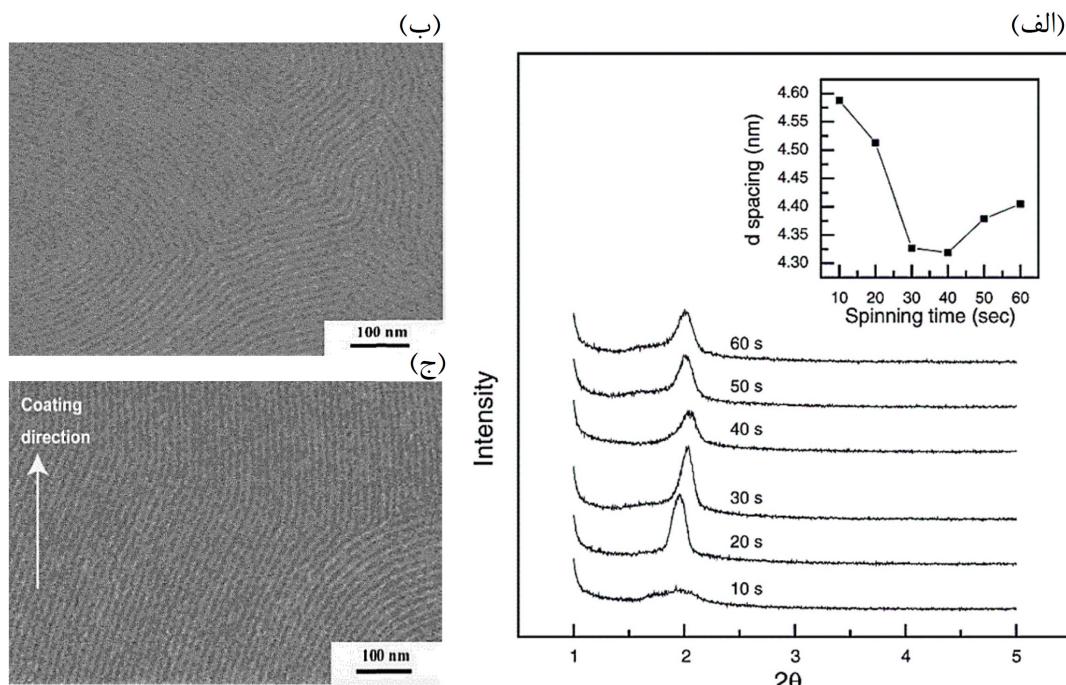
علی‌رغم اینکه این دو روش لایه‌نشانی هدف واحدی دارند، ویژگی‌های پوشش لایه‌نشانی شده با آن‌ها، با یکدیگر متفاوت است. به عنوان مثال پوشش‌های لایه‌نشانی شده به روش پوشش‌دهی چرخی، از نظر ضخامت و صافی سطح یکنواخت‌تر بوده و در مقابل هم راستایی تخلخل‌ها پوشش‌های تهیه شده به روش فربری، بیشتر از روش چرخی است (شکل ۳ (ب) و (ج)) [۲۸].

۲-۳- خروج عامل فعال سطحی

با توجه به این که فرآیند خودآرایی در دمای اتاق و شرایط اسیدی انجام می‌شود، معمولاً مقداری از گروه‌های سیلانول واکنش نکرده باقی می‌ماند و در هنگام خروج از ساختار حدود ۲۰ درصد انقباض ایجاد می‌کنند. این انقباض زیاد ممکن است باعث ایجاد ترک نیز بشود؛ بنابراین پیش از اینکه عامل فعال سطحی خارج شود، معمولاً یک مرحله خشکایش در دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. با این کار آب و اتانول باقی‌مانده خارج شده و تراکم ساختار بیشتر می‌شود [۲۹]. آخرین مرحله از ساخت پوشش‌های مزوسیلیس خروج عامل فعال سطحی است که به عنوان یک گام مهم در ایجاد یک ساختار مستحکم شناخته می‌شود. برای این کار روش‌های مختلفی وجود دارد که در همه‌ی آن‌ها هدف این است که عامل فعال سطحی به طور کامل حذف شود و در طی فرآیند آسیبی به زیرلایه وارد نشود. برخی مهم‌ترین این روش‌ها در ادامه معرف شوند [۳۰].

رایج‌ترین روش برای حذف عامل فعال سطحی، کلسینه کردن است. در این روش زیرلایه پوشش داده شده تا دمای ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به آرامی حرارت داده می‌شود تا مواد آلی تجزیه شوند. این روش ساده بوده و منجر به خروج کامل مواد آلی می‌شود [۳۱؛ ۳۲]. اما در مقابل روش کندی بوده و هر دوره استفاده آن بین ۴ تا ۱۲ ساعت به طول می‌انجامد. یکی از مشکلات دیگر این روش ایجاد تنفس حرارتی بین زیرلایه و پوشش تشکیل شده است که می‌تواند باعث جدا شدن پوشش از زیرلایه شود [۳۲].

یک روش جایگزین برای حذف عامل فعال سطحی، انحلال آن در یک حلال مناسب است. از آنجایی که اتصال عامل فعال سطحی و سیلیکا به کمک پیوندهای هیدروژنی و الکتروستاتیک انجام می‌شود، روش انحلال عامل فعال سطحی در یک حلال مناسب نیز، به عنوان روشی برای خروج عامل فعال سطحی پیشنهاد می‌شود. برای این کار از حللهای مختلفی مانند اتانول، آب اکسیژن و سولفوریک اسید استفاده می‌شود که رایج‌ترین آنها اتانول خالص یا ترکیبی از اتانول و اسید است. در این روش پوشش ایجادشده برای یک مدت نسبتاً طولانی (حدود ۲۴ تا ۴۸ ساعت) در یکی از محلولهای ذکر شده قرار داده می‌شود [۳۳]. در این روش انقباضی که در روش کلسینه کردن وجود دارد، کمتر دیده می‌شود و امکان عامل دار کردن سطح نیز وجود دارد. بازده این روش وابسته به ساختار عامل فعال سطحی است و ۱۰ تا ۸۰ درصد عامل فعال سطحی خارج می‌شود. از مشکلات این روش می‌توان به باقی ماندن عامل فعال سطحی در ساختار و ایجاد تغییر در ساختار تخلخل اشاره کرد [۳۴].



شکل ۳- تأثیر پارامترهای پوشش دهنده بر ویژگی‌های پوشش (الف) تأثیر زمان چرخش در روش پوشش دهنی چرخشی بر روی میزان نظم (ب) هم‌استایی تخلخل‌ها در روش پوشش دهنی چرخشی (ج) هم‌استایی تخلخل‌ها در روش پوشش دهنی فربوری [۲۷-۲۸].

استفاده از پرتو فرابنفش نیز روش دیگری است که برای حذف عامل فعال سطحی استفاده می‌شود. در این روش اشعه با طول موج مشخص به مدت طولانی به نمونه تابیده شده و در طی آن رادیکال آزاد اکسیژن، با عامل فعال سطحی ترکیب شده و آن را می‌سوزاند و محصول آن به کمک پمپ خلا خارج می‌شود [۳۵]. در این روش در مقایسه با روش کلسینه کردن، به دمای کمتری نیاز است و منجر به خروج همه‌ی عامل فعال سطحی می‌شود. قابل ذکر است که در برخی از موارد، استحکام مکانیکی پوشش از روش کلسینه کردن کمتر است [۳۶].

روش‌هایی مانند استفاده از ماکروبوی [۳۷]، حرارت دهنی در خلا [۳۸]، روش دومرحله‌ای حرارت دهنی و خروج حلال [۳۹] از جمله روش‌های دیگری هستند که برای حذف عامل فعال سطحی استفاده می‌شوند. در جدول (۱) مزایا و معایب این روش‌ها مقایسه شده‌اند.

جدول ۱- مقایسه روش‌های رایج خروج عامل فعال سطحی

نام روش	مزایا	معایب
کلسینه کردن	ساده، در دسترس بودن، خروج کامل ایجاد تنفس حرارتی، پر هزینه، مصرف انرژی زیاد	عامل فعال سطحی
خروج به کمک حلال	بازیافت عامل فعال سطحی، امکان زمان طولانی، عدم خروج کامل عامل فعال سطحی	عامل دار کردن پوشش
استفاده از پرتو فرابنفش	استفاده برای زیرلايهای فلزی زمان طولانی، در دسترس نبودن	

۳- عوامل مؤثر بر فرآیند خودآرایی القاشده با تبخیر

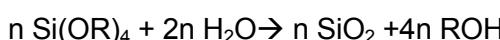
فرآیند خودآرایی القاشده توسط تبخیر شده یک فرآیند به ظاهر ساده است ولی در عمل به عوامل زیادی وابسته بوده و کنترل هم‌زمان شرایط سیستمیکی و ترمودینامیکی بسیار مشکل است [۴۰]. مهم‌ترین بخش روش خودآرایی القاشده با تبخیر، آماده‌سازی محلول است و برای این کار نیاز است واکنش‌های صورت گرفته، مراحل آن و نقش هر یک از اجزا به خوبی شناخته شود. در انجام این فرآیند عواملی مثل نسبت آب به پیش‌ماده، غلظت کنشیار، دمای واکنش، نوع حلال تأثیر بیش‌تری داشته و ممکن است عوامل دیگر هم بر انجام آن مؤثر باشد [۴۱]. در ادامه مهم‌ترین عوامل مؤثر بر روش سل-ژل توضیح داده می‌شود.

۳-۱- کنشیار

در روش سل-ژل از دو نوع کنشیار اسیدی یا بازی استفاده می‌شود. pH محیط واکنش تأثیر زیادی روی فرآیند سل-ژل دارد و ویژگی‌های نهایی را تعیین می‌کند. در حضور اسید گروه OR به سرعت پروتونه شده و با ایجاد بار مثبت چگالی الکترونی Si کم شده و برای حمله آب آماده می‌شود. بدین ترتیب سرعت واکنش زیاد می‌شود. این واکنش در حضور کنشیار اسیدی در مقایسه با کنشیار بازی با سرعت بیش‌تر و به صورت کامل انجام می‌شود. در pH های کمتر از ۲ (نقطه ایزو الکتریک صفر) بار سطح ذرات و سرعت حرکت ذرات ایجادشده صفر است. در واقع هیچ دافعه‌ای وجود ندارد و رشد و کلوخه‌ای شدن با هم رخ می‌دهد و حتی ممکن است این مراحل غیرقابل تشخیص باشند. چون در این مرحله انحلال پذیری ذرات ایجادشده کم است، رشد ذرات متوقف شده و سل شفاف می‌تواند تا چندین روز در دمای اتاق پایدار باشد [۴۲-۴۳]. در pH های بازی واکنش بسپارش همراه با جوانهزنی است و تراکم و رشد ذرات، بیش‌تر از کلوخه‌ای شدن است. در این محدوده pH سیلیکا به سرعت متراکم شده و به صورت ژل درمی‌آید. در حالی که اگر سرعت تراکم زیاد باشد، زمان کم بوده و پیش از تشکیل مزوساختار، ساختار سیلیکایی صلب می‌شود [۴۴]. در شکل (۴) اثر pH بر سرعت واکنش نشان داده شده است. در ساخت پوشش‌های مزوسیلیس معمولاً از هیدروکلریک اسید استفاده می‌شود. این اسید کاملاً تبخیر شده و به عنوان ناخالصی باقی نمی‌ماند [۴۵].

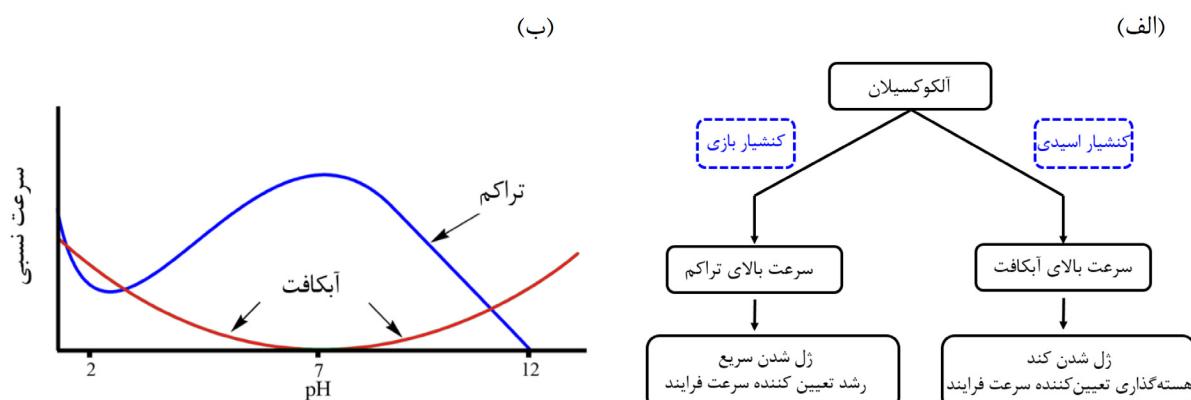
۳-۲- نسبت آب به آلکوکسیدی

نسبت آب به آلکوکسیدی عامل دیگری است که در سرعت واکنش آبکافت مؤثر است. به دست آوردن میزان آب لازم با توجه به میزان Si تشکیل شده تعیین می‌شود. هر چه این میزان کمتر باشد، سرعت واکنش کمتر می‌شود. طبق رابطه (۴) برای داشتن یک سل پایدار، نسبت بهینه آب و پیش ماده ۲ به ۱ است. این نسبت می‌تواند تا ۵ هم افزایش یابد و با این کار زمان واکنش کاهش می‌یابد.



برخی از عوامل مانند نوع و میزان حلال و نوع پیش‌ماده سیلیکا نیز می‌توانند بر روند واکنش آبکافت مؤثر باشند. حلال‌ها می‌توانند سرعت ژل شدن را کنترل کنند؛ به طوری که در نسبت ثابت پیش‌ماده سیلیکا و آب، با افزایش میزان اتانول زمان ژل شدن افزایش می‌یابد. استفاده از ترا اتیل اورتوسیلیکات نیز به دلیل کمتر بودن نرخ واکنش آبکافت و شناخته شده بودن واکنش‌های این

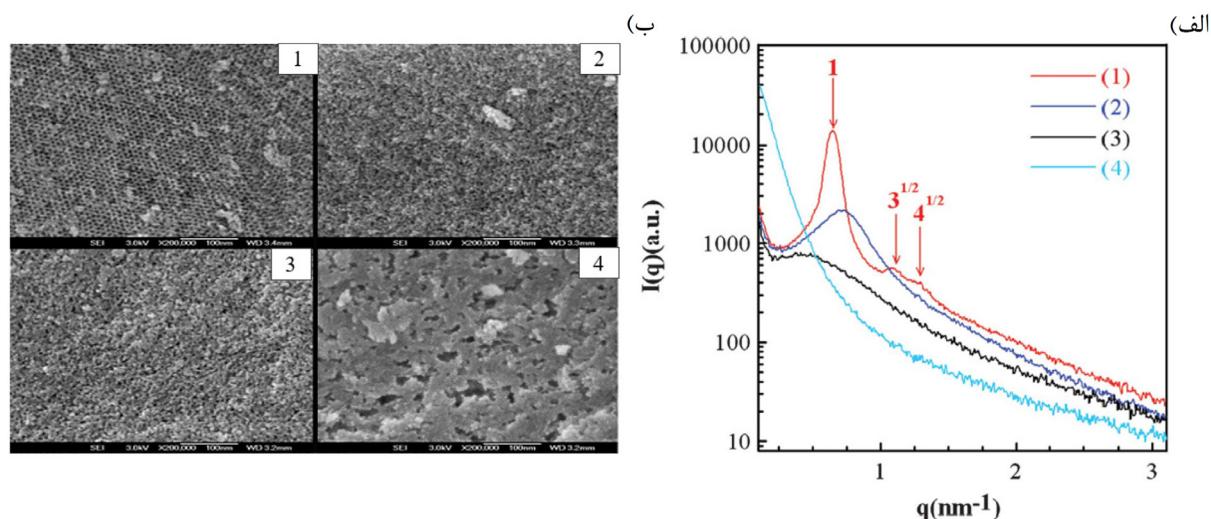
پیش‌ماده، به مواد دیگر ترجیح داده می‌شود [۴۷].



شکل ۴- تأثیر نوع کنشیار بر روند هیدرولیز و تراکم (الف) نمایش الگو وار و (ب) نمودار سرعت نسبی واکنش هیدرولیز و تراکم با تغییر pH محیط واکنش [۴۶].

۳-۳- حلal

همان طور که از اسم این روش بر می‌آید، شرایط تبخیر نقش بسیار مهمی در شکل‌گیری ساختار دارد. رسیدن غلظت عامل فعال سطحی به غلظت بحرانی تابع تبخیر حلال است و سرعت تبخیر حلال زمان لازم برای تشکیل ساختار را مشخص می‌کند [۴۸]. برای انتخاب یک حلال مناسب، طول زنجیره آلکیل و نقطه‌جوش آن، قطبی بودن و میزان ترکنندگی زیرلایه از جمله عوامل مهمی هستند که باید به آن‌ها توجه شود. حلال باید بتواند همه اجزا را در خود حل کند و باعث ایجاد جدایش فازی نشود. حلال‌های الكلی با دارا بودن ویژگی‌های ذکر شده، انتخاب مناسبی برای استفاده در این روش هستند. در میان این حلال‌ها نیز باید به فشار بخار آن‌ها توجه شود. هر چه طول زنجیره هیدروکربنی بزرگ‌تر باشد، سرعت تبخیر حلال بیشتر است. وقتی سرعت تبخیر زیاد باشد، فرصت برای تشکیل ساختار کم بوده و نظم کمتری در ساختار مشاهده می‌شود [۴۹]. در شکل (۵) تأثیر نوع حلال بر میزان نظم و ریزساختار پوشش مشاهده می‌شود.



شکل ۵- تأثیر نوع حلال بر روی ویژگی‌های پوشش (الف) میزان نظم و ب) ریزساختار پوشش (۱: متانول ۲: اتانول ۳: پروپانول ۴: بوتانول) [۴۹].

مهم‌ترین عوامل مؤثر مرور شدند؛ اما عوامل دیگری نیز می‌توانند بر روی این فرایند مؤثر باشند. دما نیز روی فرآیند خودداری اثر می‌گذارد و این فرایند در دمای اتاق آسان‌تر انجام می‌شود. اثرات دما در این فرایند به سه صورت در نظر گرفته می‌شود [۵۰]:

- ۱-تأثیر بر تبخیر حلال
- ۲-تأثیر بر فرآیند خودآرایی
- ۳-تأثیر بر ژل شدن ترکیب

علاوه بر این خواص عوامل فعال سطحی نیز وابسته به داماست. به عنوان مثال در پلورونیک‌ها، وقتی دما زیاد می‌شود، پلیمر به آرامی آب‌گریزتر می‌شود و در نهایت به نقطه ابری شدن می‌رسد. نقطه ابری شدن دمایی است که در آن جدایش فازی رخ می‌دهد و پلورونیک خواص خودش را از دست می‌دهد [۵۱]. برای ساخت پوشش‌های مزوسیلیس از پیش ماده آلکوکسیدی استفاده می‌شود. دلایلی مختلفی برای استفاده گسترده از TEOS به عنوان پیش ماده می‌توان برشمرد که از جمله آن‌ها به شناخته شده بودن خواص و واکنش‌های این پیش ماده در دمایها و pH های مختلف، کمتر بودن نرخ واکنش آبکافت، کمتر بودن سمیت آن نسبت به پیش‌ماده‌های دیگر مانند TMOS، موجود بودن این پیش ماده در خلوص بالا و قیمت پایین اشاره کرد. [۵۲]. در جدول (۲) اثر کلی عوامل مختلف به صورت خلاصه نشان داده شده است.

جدول ۲-تأثیر عوامل مختلف در فرآیند خودآرایی القاشه با تبخیر

پارامتر	سل-ژل	خودآرایی
میزان آب	پایداری سل	شكل تخلخل
pH	سرعت واکنش آبکافت و تراکم	به هم پیوستگی ساختار
حلال	پایداری سل	میزان نظم
دما	استحکام ساختار	ساختار ماده فعال سطحی
عامل فعال سطحی	-	شكل و اندازه تخلخل
رطوبت	-	شكل تخلخل
زمان پیرسازی	پایداری سل	شكل تخلخل

۴- عوامل مؤثر بر نوع نظم ساختار

مهم‌ترین ویژگی روش خودآرایی القاشه با تبخیر ایجاد ساختارهای متنوع است. حال باید دید که چه عواملی بر روی نوع ساختار تأثیر می‌گذارند. در ادامه مهم‌ترین عوامل مؤثر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۴-۱- نوع عامل فعال سطحی

عوامل فعال سطحی مولکول‌هایی با ساختار دوبخشی هستند که یک بخش مولکول آبدوست و بخش دیگر آب‌گریز است. به علت داشتن این ویژگی، این مولکول‌ها تمایل به جذب در سطح و فصل مشترک مواد دارند و در کاربردهای مختلفی استفاده می‌شوند. عوامل فعال سطحی در غلظت‌های بسیار کم در محلول به شکل تک‌پار هستند. هنگامی که مقدار عامل فعال سطحی در فصل مشترک به اشباع برسد، عامل فعال سطحی باقی‌مانده به شکل آرایش خاصی به نام میسل درمی‌آید. میسل تراکم مولکول‌های عوامل فعال سطحی پخش شده در یک مایع کلوبئیدی است. در یک حلal آبی سر آبدوست ماده فعال سطحی در تماس با حلal و دم آب‌گریز در مرکز میسل یک توده تشکیل می‌دهد. به غلطی از عامل فعال سطحی که در آن غلظت میسل شکل می‌گیرد، غلظت بحرانی میسل (CMC) گفته می‌شود. از دیگر ویژگی‌های مهم عوامل فعال سطحی می‌توان به بار الکتریکی سر آبدوست و طول زنجیره هیدروکربنی اشاره کرد. عوامل فعال سطحی بر مبنای بار موجود در سر آبدوستشان به چهار گروه آنیونی، کاتیونی، غیر یونی و دوگانه تقسیم می‌شوند که عوامل فعال سطحی دوگانه عموماً در ساخت مواد مزومتخلخل استفاده نمی‌شوند [۵۳]. اساس ساخت مواد مزومتخلخل بر پایه خودآرایی میسل‌ها بوده و از این‌رو مهم‌ترین عامل مؤثر بر اندازه و شکل تخلخل‌ها، نوع و میزان عامل فعال سطحی است. نوع عامل فعال سطحی تعیین‌کننده اندازه تخلخل بوده و مقدار آن نیز شکل تخلخل را تعیین می‌کند. بدین ترتیب که با افزایش وزن مولکولی عامل فعال سطحی، اندازه تخلخل افزایش می‌یابد. از پرکاربردترین عوامل فعال سطحی

مورد استفاده در ساخت پوشش‌های مزوسیلیس، می‌توان به بسپارهای ناهمگن غیر یونی که تحت عنوان تجاری پلورونیک‌ها EO=ethylene oxide, PO=propylene oxide متفاوت و نسبت‌های مختلف با خش آب‌گریز وجود دارند که این نسبت‌های مختلف منجر به ایجاد ساختارهای با اندازه تخلخل و ساختارهای گوناگون می‌شود [۵۴]. به عنوان مثال هر چه نسبت با خش آب‌گریز به با خش آب‌دوست بیشتر باشد، اندازه تخلخل بزرگ‌تر می‌شود [۵۵]. در جدول (۳) مثالی از انواع عوامل فعال سطحی و اندازه تخلخل‌های ایجاد شده دیده می‌شود.

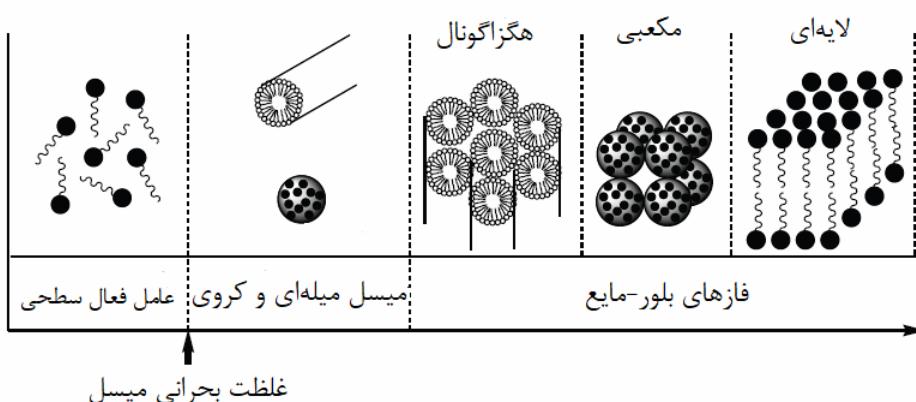
جدول ۳- تأثیر نوع عامل فعال سطحی بر اندازه و شکل تخلخل

اندازه تخلخل	ساختار مولکولی یک نمونه	نوع عامل فعال سطحی
۲-۴ نانومتر		عوامل فعال سطحی کاتیونی
۵-۱۰ نانومتر		عوامل فعال سطحی غیر یونی (مانند پلورونیک‌ها)
۳-۵ نانومتر		عوامل فعال سطحی غیر یونی (سایر گروه)

همان‌طور که گفته شد، با افزایش غلظت عامل فعال سطحی، می‌سیل‌ها تشکیل می‌شوند. برای اینکه انرژی برهمنش حلال-عامل فعال سطحی کاهش یابد، ابتدا می‌سیل‌های کروی شکل گرفته و به صورت منفرد در محلول پخش می‌شوند. با افزایش بیشتر غلظت، این بار می‌سیل‌های کروی در کنار هم تجمع کرده و می‌سیل میله‌ای را ایجاد می‌کنند. همان‌طور که در شکل (۶) دیده می‌شود، با ادامه روند افزایش غلظت، می‌سیل‌ها فازهای بلور-مایع با آرایش هگزاگونال را تشکیل می‌دهند. به همین ترتیب ساختارهای مکعبی و لایه‌ای نیز شکل می‌گیرند. نحوه‌ی جهت‌گیری می‌سیل‌ها در ساختارهای بلور-مایع به کمک ضریب تراکم (ϕ) که به ویژگی‌های ساختاری عامل فعال سطحی بستگی دارد، تعیین می‌شود. این ضریب به صورت رابطه (۱) تعریف می‌شود.

$$\phi = V/a_0^3 \quad (1)$$

در این رابطه V برابر با حجم دم آب‌گریز، a_0 سطح مؤثر سر آب‌دوست و انشان‌دهنده طول دم آب‌گریز است. به‌طور کلی، هر چه ضریب تراکم یک عامل فعال سطحی بیشتر باشد، ساختار به سمت آرایشی با انحنای کمتر متمایل می‌شود. به عنوان مثال هنگامی که ضریب تراکم برابر با $1/3$ باشد، یک ساختار مکعبی و با ضریب تراکم $1/2$ ساختار هگزاگونال دو بعدی شکل می‌گیرد. بدین ترتیب با تغییر میزان عامل فعال سطحی در یک محلول، می‌توان ساختارهای مختلفی ایجاد کرد [۵۶].



شکل ۶- تغییر آرایش می‌سیل‌ها با افزایش غلظت عامل فعال سطحی [۵۷].

۴-۲-مدت زمان پیرسازی

پس از اینکه محلول مورد نظر به دقت آماده شد، باید زمان کافی برای پیرسازی نیز در نظر گرفته شود. این عامل تأثیر زیادی در ساختار نهایی خواهد داشت. پیرسازی منجر به کامل شدن واکنش‌های آبکافت و تراکم الیگومرهاست سیلیکا شده و در طی این فرآیند بلوک‌های نانو سایز شکل می‌گیرند. این بلوک‌ها بسته به ترکیب و pH سل، به شکل‌های کروی یا رشته‌ای به وجود می‌آیند. اندازه این اجزا به صورت تابعی از زمان افزایش می‌باشد. چون اندازه این اجزا نقش مهمی در تشکیل مژوساختار دارد، برای هر ترکیب یک زمان پیرسازی بحرانی وجود دارد. زمان‌های پیرسازی طولانی منجر به افزایش اندازه الیگومرها شده که ممکن است این اندازه متناسب با اندازه لازم برای قرارگیری در فصل مشترک فاز بلور-مایع نباشد. از طرفی اگر این زمان خیلی کوتاه باشد، ساختار شکل نخواهد گرفت [۵۸].

زمان پیرسازی بر اتحانی میسل نیز می‌تواند تأثیر داشته باشد. با افزایش زمان پیرسازی، الیگومر سیلیکایی بیشتر رشد می‌کند و تعداد گروه‌های سیلانول کاهش می‌باشد. با این کار موقعیت لازم برای ایجاد پیوند هیدروژنی نیز کم می‌شود و نظم کم می‌شود. همچنین با کاهش بار سیلیکا، اتحانی میسل نیز تغییر می‌کند و تمایل به ساختارهای دوبعدی بیشتر می‌شود. ممکن است در زمان‌های پیرسازی طولانی، نوع نظم نیز تغییر کند. [۵۹] البته با توجه به تغییرات پیوسته شرایط محلول، تعیین زمان بهینه کار مشکلی است. وقتی پیرسازی خیلی طولانی شود، گرانزوی افزایش یافته و تشکیل مژوساختار مشکل می‌شود. از طرفی اگر سیلیکا به طور کامل آبکافت نشده باشد، سیلیکایی باقی‌مانده می‌تواند باعث تخرب ساختار شود [۶۰].

۴-۳-رطوبت محیط

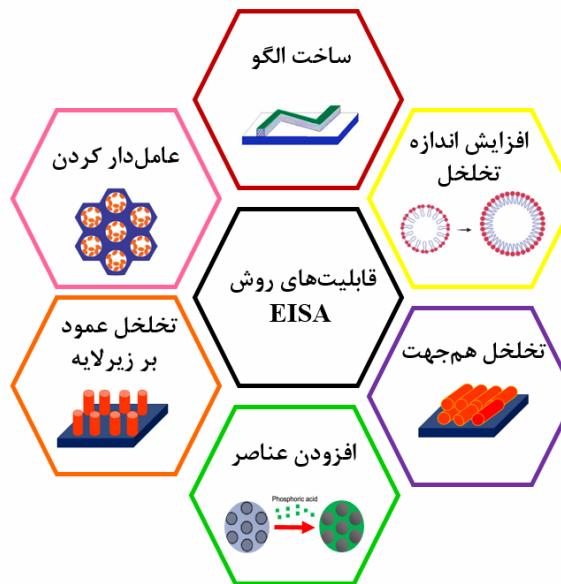
یکی از عوامل مؤثر بر ضریب تراکم عامل فعال سطحی، نسبت آب موجود در هنگام تشکیل میسل است. برای کنترل واکنش آبکافت و تراکم آب میزان حداکثر آب در تهییه محلول استفاده می‌شود و مابقی آب لازم برای تغییر اتحانی میسل‌ها، از طریق رطوبت اعمال شده در حین پوشش دهی تأمین می‌شود. در لحظات اولی که پوشش اعمال می‌شود، تبخیر حلال بسیار سریع است. در مرحله حالت پایدار، تعادلی بین نفوذ مولکول‌های آب و پوشش ایجاد می‌شود؛ بنابراین تغییر شرایط نفوذ مولکول‌های آب که در اثر اعمال رطوبت ایجاد می‌شود، باعث تغییر ضریب تراکم و به تبع آن شکل تخلخل خواهد شد [۶۱].

۴-۴-pH

در رابطه با تأثیر غلظت اسید، سه دیدگاه متفاوت وجود دارد. وقتی غلظت اسید بیشتر می‌شود، برهمکنش‌های قوی‌تری بین میسل‌ها و سیلیکا ایجاد می‌شود و تمایل به تشکیل ساختار هگزاگونال دوبعدی افزایش پیدا می‌کند [۶۲]. محققان دیگر عقیده دارند در غلظت‌های خیلی کم اسید، ساختار هگزاگونال سه‌بعدی و مکعبی شکل می‌گیرد. احتمالاً تغییر غلظت اسید منجر به تغییر میزان پروتونه شدن اتانول می‌شود و این امر روی پروتونه شدن سیلیکا نیز تأثیر می‌گذارد. وقتی میزان اسید زیاد شود، اتانول بیشتر پروتونه می‌شود و تعادل بار سیلیکا نیز تغییر می‌کند [۶۳]. عده‌ای دیگر نیز بر این باور هستند که با افزایش غلظت یون H^+ ، سرآب دوست عامل فعال سطحی به میزان بیشتری آب دوست می‌شود و با این کار ضریب تراکم عامل فعال سطحی کاهش می‌باشد؛ بنابراین تغییر این ضریب باعث تغییر شکل تخلخل‌ها می‌شود. وقتی میزان اسید خیلی زیاد باشد، سرعت ژل شدن زیاد شده و اجازه حرکت و تشکیل میسل به عامل فعال سطحی داده نمی‌شود [۶۴].

۵-قابلیت‌های روش خودآرایی القاشه با تبخیر

با پیشرفت کاربردهای پوشش مژوسیلیس، نیاز به ویژگی‌های خاص در آن‌ها بیشتر می‌شود. قابلیت کنترل ویژگی‌های تخلخل در پوشش‌های مژوسیلیس محدود به کنترل شکل و اندازه تخلخل نبوده و راه‌های متنوعی برای تغییر برخی از ویژگی‌ها و خواص پوشش وجود دارد. شکل (۷) مهم‌ترین قابلیت‌های روش خودآرایی القاشه با تبخیر را نشان می‌دهد.



شکل ۷- انواع قابلیت‌های روش خودآرایی القاشه‌ده با تبخیر

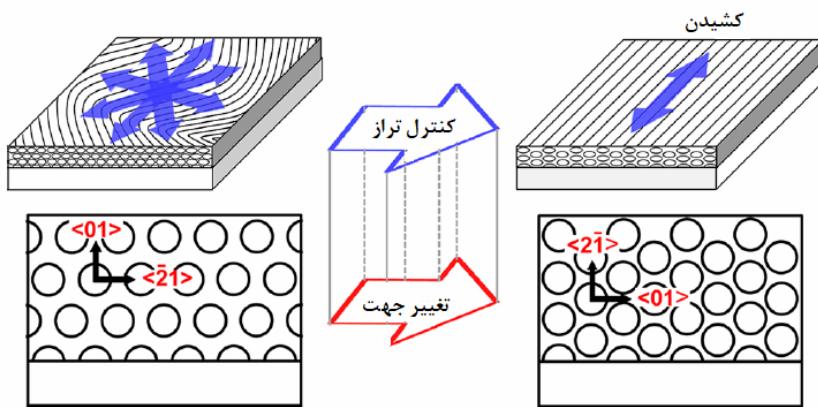
۱-۵- ساخت تخلخل‌های عمود بر زیرلايه

در برخی از کاربردهای پوشش مزوسیلیس مانند غشاء‌ها، وجود تخلخل‌های عمود بر زیرلايه به شدت احساس می‌شود. روش خودآرایی القاشه‌ده با تبخیر در حالت معمول، به دلیل نیاز به انرژی بالا برای این کار مناسب نبوده و پژوهشگران روش‌های دیگری مانند اعمال میدان الکتریکی، اعمال میدان مغناطیسی، اصلاح سطح زیرلايه، استفاده از میسل‌های پیش‌ساخته و موارد دیگر را برای رسیدن به این هدف ارائه نمودند [۶۵-۶۶]. با انجام پژوهش‌های بیشتر مشخص شد که در صورت اعمال برخی اصلاحات، در روش خودآرایی القاشه‌ده با تبخیر نیز می‌توان به تخلخل‌های عمود بر زیرلايه دست یافت. برخی از عوامل فعال سطحی مانند عوامل فعال سطحی کاتیونی و عوامل فعال سطحی Gemini، ویژگی‌های بهتری از خود نشان می‌دهند [۶۷]. در این روش عامل فعال سطحی توسط برخی بعضی از نقاط فعال شده سطح جذب می‌شود و سپس خودآرایی انجام شده و جهت‌یابی در جهت عمود پی گرفته می‌شود [۶۸]. از ساختار آلومینی اندایز شده نیز برای رشد کانال‌های عمودی استفاده می‌شود. روش دیگر برای ایجاد تخلخل‌های عمود بر زیرلايه، استفاده از مواد آلی در حین سنتر است. در روش‌های معمول، جهت‌گیری ترجیحی میسل در جهت کاهش انرژی آزاد سیستم و به موازات زیرلايه است. در این روش از یک ترکیب هیدروکربنی مانند دکان یا مواد دیگر استفاده می‌شود. [۶۹]

۲-۵- ساخت تخلخل‌های هم‌راستا

یکی از مواردی که ممکن است در پوشش‌های مزوسیلیس به عنوان عیب تلقی شود، هم‌جهت نبودن تخلخل‌ها است. پوشش‌های معمولی که به روش‌های پوشش‌دهی چرخشی و فروبزی ساخته می‌شوند، به دلیل اینکه جهت‌گیری تصادفی دارند، در برخی از کاربردها مانند میزان مولکول‌ها مناسب نیستند [۷۰]. در برخی از زیرلايه‌ها مانند سیلیکون تک‌بلور، میکا و گرافیت کانال‌ها تا حدودی هم‌جهت می‌شوند ولی در زیرلايه‌های دیگر نیاز است از روش‌های خاصی استفاده شود. یکی از این روش‌ها، استفاده از پلیمرهای دارای ساختار خطی مانند پلی‌آمید است.

بدین منظور ابتدا پلی‌آمید به ضخامت حدود ۱۰ نانومتر روی زیرلايه پوشش داده می‌شود و تحت کشش قرار می‌گیرند. سپس پوشش‌دهی بر روی لایه پلیمری انجام می‌شود [۷۱]. این ماده دارای گروه‌های عاملی هگزامتیل در سطح خود بوده و باعث برهمکنش بیش‌تر ماده فعال سطحی و سطح و به دنبال آن هم‌جهت شدن کانال‌ها می‌شود. علاوه بر زیرلايه‌های سرامیکی، این روش قابلیت استفاده در انواع زیرلايه‌های پلیمری و فلزی را نیز دارد [۷۲]. شکل (۸) نحوه هم‌جهت شدن ساختار را نشان می‌دهد.



شکل ۸- نحوه هم‌جهت شدن تخلخل‌ها در روش استفاده از پلیمر [۷۲].

روش دیگر هم‌جهت کردن تخلخل‌ها، وارد کردن محلول در کانال‌های از پیش تعییه شده است. پس از ریختن محلول در قالب موردنظر، یک شیشه نازک در یک زاویه مشخص به صورت مورب و در فاصله چند صد میکرومتری از زیرلایه حرکت می‌کند تا سل کاملاً پخش شود. هر چه این فاصله نزدیک‌تر باشد، تبخیر با سرعت بیشتر انجام می‌شود و ساختار منظم‌تر خواهد بود [۷۳].

۵-۳- ایجاد ساختارهای الگو دار

پوشش‌های مزوسیلیس به دلیل کاربردهای زیادی که در حسگرها، عایق‌های الکترونیکی و کاربردهای نوری دارند، ساخت الگو در این‌ها اهمیت زیادی پیدا کرده است. پوشش‌هایی که به روش معمول ساخته می‌شوند، به علت اتصال ضعیف میسل‌ها و سیلیس، در فرآیند ساخت الگو دوام نمی‌آورند و از بین می‌روند. یک راه حل این مشکل، به کارگیری روش فاز بخار است. در این روش همه مواد موردنیاز برای ساخت پوشش به جز پیش ماده سیلیس با هم مخلوط شده و بر زیرلایه مورد نظر پوشش‌دهی می‌شوند. سپس در محفظه‌ی حاوی بخار TEOS قرار داده می‌شود. بدین ترتیب با نفوذ مولکول‌های سیلیکا ساختار متراکم می‌شود [۷۴]. یکی دیگر از روش‌های ساخت، روش قالب‌گیری ریز در حفرات است. در این روش ابتدا یک آرایه منظم حفرات با شکل موردنظر ساخته شده و سپس محلول در آن وارد می‌شود و تراکم به کمک تابش پرتو فرابنفش انجام می‌شود. چالش اصلی در این روش‌ها، خروج ماده فعال سطحی بدون هیچ‌گونه آسیب به زیرلایه است. دمای بالا به مواد پلیمری، مس و طلا موجود در مدارها آسیب وارد کرده و حتی ممکن است باعث از بین رفتن نظم شود [۷۵].

۵-۴- ساخت پوشش‌های عامل‌دار

واردکردن گروه‌های عاملی می‌تواند خواص سطحی مثل آب‌دوستی و آب‌گریزی، بیوند با مولکول‌های دیگر و برخی از خواص بالک مانند خواص مکانیکی و نوری را تعییر دهد. در کاربردهایی مانند عایق‌های الکترونیکی، حسگرها و جاذب‌ها نیاز به عامل‌دار کردن سطح بیشتر از کاربردهای دیگر احساس می‌شود [۷۶]. به طور کلی دو روش برای عامل‌دار کردن پوشش‌های مزوسیلیس وجود دارد: ۱-عملیات سطحی پس از ساخت پوشش که در این روش مولکول هدف در سطح بیرونی تخلخل قرار می‌گیرد. ۲-روش عامل‌دار کردن درجا که مولکول در سطح درونی تخلخل قرار می‌گیرد.

در روش اول میزان مولکول قرارگرفته محدود بوده و یک توزیع نسبتاً ناهمگن از گروه‌های عاملی در سطح به وجود می‌آید. هم‌چنین این روش باعث کاهش اندازه تخلخل نیز می‌شود. برای این کار، ابتدا پوشش به روش‌های معمول ساخته شده و پس از یک مرحله عملیات حرارتی، در معرض حالت مایع یا بخار ماده حاوی گروه‌های عاملی مورد نظر قرار می‌گیرد. البته در این روش پایداری کافی وجود نداشته و نیاز است طی یک مرحله عملیات حرارتی در دمای بالاتر، تراکم ساختار افزایش یابد. مشکل این روش امکان از بین رفتن گروه‌های عاملی ایجاد شده در دمای بالاست. در روش درجا که رایج‌ترین روش ساخت پوشش‌های عامل‌دار شده است، به جای پیش‌ماده آلکوکسیدی، از پیش‌ماده‌های حاوی گروه‌های عاملی مورد نظر استفاده می‌شود. تنوع پیش‌ماده‌های حاوی گروه‌های عاملی زیاد بوده و امکان ایجاد انواع گروه‌های عاملی به صورت همگن وجود دارد [۷۷].

۵-۵-وارد کردن عناصر مختلف در ساختار

یکی از چالش‌های موجود در پوشش مزوسیلیس، افزودن یون‌هایی مانند کلسیم، فسفات و برهمنکنش آن‌ها با ساختار است. به عنوان مثال عنصر فسفر به دلیل نقش مهم در پوشش‌های زیست فعال مورد استفاده در بدن انسان و هادی‌های پروتونی، می‌تواند وارد ساختار شود. برای وارد کردن این یون، از فسفریک اسید استفاده می‌شود که این ماده به دو روش پوشش دهنده بر روی پوشش اولیه و یا با جایگزینی این اسید با هیدروکلریک اسید وارد ساختار خواهد شد [۷۸].

۶-۵-افزایش اندازه تخلخل

در برخی از کاربردها مانند داروسانی، حسگرها و ساختارهای میزبان گاهی نیاز است اندازه تخلخل افزایش یابد. این کار با استفاده از مواد فعال سطحی معمول میسر نبوده و از روش‌های خاصی برای افزایش اندازه تخلخل استفاده می‌شود که عبارت‌اند از:

- ۱-عملیات پس از تهییه پوشش
- ۲-استفاده از ماده فعال سطحی با زنجیره هیدروکربنی طویل
- ۳-استفاده از پلیمرهایی با ساختار دو بلوکی
- ۴-استفاده از عوامل متورم کننده میسل که شامل انواع هیدروکربن‌های حلقوی و خطی، پلی پروپیلن اکسید و مواد دیگر هستند [۷۹].
- ۵-ترکیب دو عامل فعال سطحی

در این میان روش چهارم، پرکاربردترین روش است. نقش عوامل متورم کننده میسل، افزایش بخش آب‌گیریز ماده فعال سطحی و در نتیجه افزایش دهنده اندازه تخلخل است. در هنگام استفاده از این مواد باید به خاطر داشت که استفاده از این مواد ممکن است باعث کاهش نظم ساختار و در مواردی باعث تغییر شکل تخلخل‌ها شود. نکته مهم دیگر، انتخاب عامل متورم کننده میسل مناسب برای هر ماده فعال سطحی است. چون برخی از عوامل فعال سطحی تمایل بیشتری برای وارد کردن این مواد به ساختار خود دارند و برخی نیز ممکن است هیچ برهمنکنشی با این مواد نداشته باشند [۸۰].

۶-نتیجه‌گیری

روش خودآرایی القا شده با تبخیر به عنوان یک روش ساده و با قابلیت ایجاد ساختارهای متنوع شناخته شده است. در این روش عوامل قابل کنترل زیادی وجود دارند که می‌توانند پوشش‌هایی با ویژگی‌های جدید ایجاد کنند و کاربردهای فراوانی را برای آن‌ها به ارمغان آورند. به رغم اینکه تلاش‌های بسیاری برای ایجاد خواص جدید انجام شده است، به نظر می‌رسد اصلاح مراحل مختلف فرآیند کمتر مورد توجه قرار گرفته است. به طوری که گزارشی از صنعتی شدن این روش دیده نشده است. یکی از مشکلات این روش، لزوم استفاده از پیش‌ماده‌های آلکوکسیدی است. استفاده از پیش‌ماده‌های ارزان قیمت مانند سبوس برنج یا سیلیکات‌های سدیم که در ساخت نانو ذرات استفاده می‌شوند، در این روش کاربرد پیدا نکرده و این روش را به یک روش نسبتاً پر هزینه تبدیل کرده‌اند. این مواد تمایل به تشکیل ترکیبات پیچیده دارند که ممکن است برهمنکنش ماده فعال سطحی با پیش‌ماده و به دنبال آن ایجاد ساختار منظم را مختل کنند. به نظر می‌رسد در آینده این موضوع بیشتر مورد توجه پژوهشگران قرار گیرد و توسعه یابد. استفاده از الکل در مقیاس صنعتی نیز اندکی مشکل‌ساز بوده و به علت خطر آتش‌سوزی، بهتر است کمتر استفاده شود. امروزه پژوهش‌هایی در رابطه با حذف الکل یا کاهش آن در حال انجام بوده و احتمالاً در آینده روش‌های اینم و در عین حال سریع برای ساخت پوشش‌های مزوسیلیس با ویژگی‌های مورد انتظار توسعه داده خواهند شد. این موضوع از مسائل قابل توجه پژوهشگران بوده و با توجه به وسعت کاربردهای قابل تصویر، به نظر می‌رسد در سال‌های آینده توجه بیشتری را به خود جلب خواهد نمود.

۷-مراجع

- [1] Alberius PCA, Frindell KL, Hayward RC, Kramer EJ, Stucky GD, Chmelka BF. General predictive syntheses of cubic, hexagonal, and lamellar silica and Titania mesostructured thin films. *Chem Mater*. 2002; 14(8):3284–3294.



- [2] Fritz-Popovski G, Morak R, Sharifi P, Amenitsch H, Paris O. Pore shape and sorption behavior in mesoporous ordered silica films. *J Appl Crystallogr.* 2016; 49(5):1713–1720.
- [3] Bellino MG, Regazzoni AE, Soler-Illia GJAA. Amylase-Functionalized mesoporous silica thin films as robust biocatalyst platforms. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2010; 2(2):360–365.
- [4] Maruo T, Tanaka S, Hillhouse HW, Nishiyama N, Egashira Y, Ueyama K. Disordered mesoporous silica low-k thin films prepared by vapor deposition into a triblock copolymer template film. *Thin Solid Films.* 2008; 516(15):4771–4776.
- [5] Farrell RA, Cherkaoui K, Petkov N, Amenitsch H, Holmes JD, Hurley PK, et al. Physical and electrical properties of low dielectric constant self-assembled mesoporous silica thin films. *Microelectron Reliab.* 2007; 47(4-5 SPEC. ISS.): 759–763.
- [6] Yamada T, Zhou HS, Uchida H, Tomita M, Ueno Y, Honma I, et al. Application of a cubic-like mesoporous silica film to a surface photo voltage gas sensing system. *Microporous Mesoporous Mater.* 2002; 54(3):269–276.
- [7] Ehlert N, Badar M, Christel A, Lohmeier SJ, Luessenhop T, Stieve M, et al. Mesoporous silica coatings for controlled release of the antibiotic ciprofloxacin from implants. *J Mater Chem.* 2011; 21(3):752–760.
- [8] Edler KJ, Roser SJ. Growth and characterization of mesoporous silica films. *Int Rev Phys Chem.* 2001; 20(3):387–466.
- [9] Kimura T. Evaporation-induced Self-assembly Process Controlled for Obtaining Highly Ordered Mesoporous Materials with Demanded Morphologies. *Chem Rec.* 2016; 16(1):445–457.
- [10] Teng Z, Zheng G, Dou Y, Li W, Mou CY, Zhang X, et al. Highly ordered mesoporous silica films with perpendicular mesochannels by a simple stöber-solution growth approach. *Angew Chemie - Int Ed.* 2012; 51(9):2173–2177.
- [11] Innocenzi P, Malfatti L. Mesoporous thin films: Properties and applications. *Chem Soc Rev.* 2013; 42(9):4198–4216.
- [12] Chen JY, Pan FM, Chang L, Cho AT, Chao KJ. Thermal stability of trimethylsilylated mesoporous silica thin films as the ultralow-k dielectric for copper interconnects. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanom Struct.* 2005; 23(5):2034.
- [13] Brinker CJ, Lu Y, Sellinger A, Fan H. Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy. *Adv Mater.* 1999; 11(7):579–585.
- [14] Feng D, Wei J, Wang M, Yue Q, Deng Y, Asiri AM, et al. Advances in Mesoporous Thin Films via Self-Assembly Process. *Adv Porous Mater.* 2013; 1(2):164–186.
- [15] Innocenzi P, Malfatti L, Soler-Illia GJAA. Hierarchical mesoporous films: From self-assembly to porosity with different length scales. Vol. 23, *Chemistry of Materials.* 2011. p. 2501–2509.
- [16] Grosso D, Babonneau F, Soler-Illia GJ d. AA, Albouy PA, Amenitsch H. Phase transformation during cubic mesostructured silica film formation. *Chem Commun.* 2002; 2(7):748–749.
- [17] Pal N, Bhaumik A. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic-inorganic hybrid and purely organic solids. Vols. 189–190, *Advances in Colloid and Interface Science.* 2013. p. 21–41.
- [18] Hayward C, R., Alberius, P.C.A, Kramer E.J, Chmelka B. F .Thin films of bicontinuous cubic mesostructured silica templated by a nonionic surfactant, *Langmuir*, 2004 ;20 (2): 5998-6004.
- [19] Grosso D, Boissière C, Nicole L, Sanchez C. Preparation, treatment and characterization of nanocrystalline mesoporous ordered layers. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2006. 141–54.
- [20] Maranhão SLA, Cides da Silva LC, Michels AF, Horowitz F, Matos JR, Fantini MCA. Structure and Morphology of SBA-15 Thin Films on Different Substrates. *Brazilian J Phys.* 2014; 44(4):346–355.
- [21] Innocenzi P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: A spectra-microstructure overview. *J Non Cryst Solids.* 2003; 316(2–3):309–319.
- [22] Soler-Illia GJAA, Innocenzi P. Mesoporous hybrid thin films: The physics and chemistry beneath. *Chem - A Eur J.* 2006; 12(17):4478–4494.
- [23] Ogawa M. Mesoporous Silica Layer: Preparation and Opportunity. Vol. 17, *Chemical Record.* 2017. p. 217–32.

- [24] Nishiyama N, Tanaka S, Egashira Y, Oku Y, Ueyama K. Enhancement of structural stability of mesoporous silica thin films prepared by spin-coating. *Chem Mater.* 2002; 14(10):4229–4234.
- [25] Hoffmann F, Cornelius M, Morell J, Fröba M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. Vol. 45, *Angewandte Chemie - International Edition*. 2006. p. 3216–3251.
- [26] Jung SB, Ha TJ, Park HH. Control of wall thickness in the formation of ordered mesoporous silica films. *Thin Solid Films.* 2007; 515(16 SPEC. ISS.): 6521–6525.
- [27] Pan JH, Lee WI. Selective control of cubic and hexagonal mesophases for Titania and silica thin films with spin-coating. *New J Chem.* 2005; 29(6):841–846.
- [28] Jung SB, Ha TJ, Park HH. Roughness and pore structure control of ordered mesoporous silica films for the enhancement of electrical properties. *J Appl Phys.* 2007; 101.(۲)
- [29] Feng P, Bu X, Pine DJ. Control of pore sizes in mesoporous silica templated by liquid crystals in block copolymer-co-surfactant-water systems. *Langmuir.* 2000; 16(12):5304–5310.
- [30] Schulz-Ekloff G, Rathouský J, Zukal A. Controlling of morphology and characterization of pore structure of ordered mesoporous silicas. *Microporous Mesoporous Mater.* 1999; 27(2–3):273–285.
- [31] Chua Y, Lin CXC, Kleitz F, Smart S. Mesoporous organosilica membranes: Effects of pore geometry and calcination conditions on the membrane distillation performance for desalination. *Desalination.* 2015; 370:53–62.
- [32] Hu Y, Peng Y, Brousseau L, Bouamrani A, Liu X, Ferrari M. Nanotexture optimization by oxygen plasma of mesoporous silica thin film for enrichment of low molecular weight peptides captured from human serum. *Sci China Chem.* 2010; 53(11):2257–2264.
- [33] Hua Z Le, Shi JL, Wang L, Zhang WH. Preparation of mesoporous silica films on a glass slide: Surfactant template removal by solvent extraction. *J Non Cryst Solids.* 2001; 292(1–3):177–183.
- [34] Sibeaud M, Croutxé-Barghorn C, Rigolet S, Michelin L, Lebeau B, Vidal L, et al. Scaling-up of mesoporous silica films via an eco-efficient UV processing method. Part 2: Photo induced calcination. *Microporous Mesoporous Mater.* 2018; 267:235–241.
- [35] Recloux I, Mouanga M, Druart ME, Paint Y, Olivier MG. Silica mesoporous thin films as containers for benzotriazole for corrosion protection of 2024 aluminium alloys. *Appl Surf Sci.* 2015; 346:124–133.
- [36] Chemin N, Klotz M, Rouessac V, Ayral A, Barthel E. Mechanical properties of mesoporous silica thin films: Effect of the surfactant removal processes. In: *Thin Solid Films.* 2006. p. 210–213.
- [37] Johansson EM, Galarneau A, Cambon H, Di Renzo F, Ryoo R, Choi M, et al. Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica. *New J Chem [Internet].* 2015; 12(1):73–79.
- [38] Glazneva TS, Rebrov E V., Schouten JC, Paukshtis EA, Ismagilov ZR. Synthesis and characterization of mesoporous silica thin films as a catalyst support on a titanium substrate. *Thin Solid Films.* 2007; 515(16 SPEC. ISS.): 6391–6394.
- [39] Muraza O, Rebrov E V., Khimyak T, Johnson BFG, Kooyman PJ, Lafont U, et al. Preparation and characterization of bimetallic catalysts supported on mesoporous silica films. In: *Studies in Surface Science and Catalysis.* 2006. p. 167–174.
- [40] Lee UH, Yang JH, Lee HJ, Park JY, Lee KR, Kwon YU. Facile and adaptable synthesis method of mesostructured silica thin films. *J Mater Chem.* 2008; 18(16):1881–188.
- [41] Jeffrey Brinker, C. and George W. Scherer. *Sol-Gel science the physics and chemistry of sol-gel processing*, New York: Academic press. 1990.
- [42] Boffa V, Elshof JE te. Blank DHA. Preparation of templated mesoporous silica membranes on macroporous α -alumina supports via direct coating of thixotropic polymeric sols. *Microporous Mesoporous Mater.* 2007; 100(1–3):173–82.
- [43] Johansson EM, Galarneau A, Cambon H, Di Renzo F, Ryoo R, Choi M, et al. Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica. *New J Chem.* 2015; 12(1):73–9.
- [44] Hussain GNA, Shirakawa H, Nix WD, Clemens BM. Single layer mesoporous silica thin films as templates for metallic nanoscale arrays. *J Appl Phys.* 2006; 100.(۱)
- [45] Ku, A.Y, Taylor T.S and Loureiro M.S .Mesoporous silica composites containing multiple regions with distinct pore size and complex pore organization. *Journal of the American Chemical Society.*2005; 127(8): 6934-6935.

- [46] ALOthman ZA. A Review] : Fundamental Aspects of Silicate. *Materials (Basel)*. 2012; 5:2874–902.
- [47] Klotz M, Ayral A, Guizard C, Cot L. Synthesis conditions for hexagonal mesoporous silica layers. *J Mater Chem*. 2000; 10(3):663–9.
- [48] Lu Y, Ganguli R, Drewien CA, Anderson MT, Jeffrey Brinker C, Gong W, et al. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating. *Nature*. 1997; 389(6649):364–8.
- [49] Lee, Y.F, Chang K.H, Chu C.Y, Chena H.L, Hu. C.H. Microstructure tuning of mesoporous silica prepared by evaporation-induced self-assembly processes: interactions among solvent evaporation, micelle formation/packing and sol condensation", *RSC Advance*.2011; 1, 401-407.
- [50] Nagamine S, Endo A, Nakaiwa M, Nakane T, Kurumada Kichi, Tanigaki M. Synthesis of submillimeter-thick films of surfactant templated mesoporous silica. *Microporous Mesoporous Mater*. 2001; 43(2):181–9.
- [51] Farrell RA, Cherkaoui K, Petkov N, Amenitsch H, Holmes JD, Hurley PK, et al. Physical and electrical properties of low dielectric constant self-assembled mesoporous silica thin films. *Microelectron Reliab*. 2007; 47(4-5 SPEC. ISS.): 759–63.
- [52] Davis, M. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*. 2002; 417, 813–821.
- [53] Holmberg, K., Jonsson B, Kronberg B, Bjorn Lindman .Surfactants and Polymers in Aqueous Solution (2 th edn), New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.
- [54] Flodström K, Alfredsson V. Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica. *Microporous Mesoporous Mater*. 2003; 59 (2–3):167–76.
- [55] Zhou B, Qi N, Wang B, Chen ZQ. Effect of swelling agent on the pore structure of SBA-15 studied by positron annihilation. *Appl Surf Sci*. 2019.
- [56] Israelachvili JN, Mitchell DJ, Ninham BW. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphilic into micelles and bilayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. 1976.
- [57] Broekhoff JCP. Mesopore determination from nitrogen sorption isotherms: Fundamentals, scope, limitations. *Stud Surf Sci Catal*. 1979.
- [58] Campbell R, Bakker MG, Havilla G, Montoya V, Kenik EA, Shamsuzzoh M. Preparation of mesoporous silica templated metal nanowire films on foamed nickel substrates. *Microporous Mesoporous Mater*. 2006; 97 (1–3):114–21.
- [59] Zhang X, Wu W, Wang J, Liu C. Effects of sol aging on mesoporous silica thin films organization. *Thin Solid Films*. 2007; 515 (23):8376–80.
- [60] Dong Z, Shi Y, Fu Z, Yang W. Synthesis of mesoporous silica from poly(ethylene oxide)/polystyrene copolymers: Influence of block architecture and each copolymer block on porous size. *J Nanosci Nanotechnol*. 2013; 13(10):6967–77.
- [61] Boissiere C, Grosso D, Lepoutre S, Nicole L, Bruneau AB, Sanchez C. Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *Langmuir*. 2005; 21(26):12362–71.
- [62] Brunet-Bruneau A, Bourgeois A, Cagnol F, Grosso D, Sanchez C, Rivory J. An in situ study of mesostructured CTAB-silica film formation using infrared ellipsometry: Evolution of water content. In: *Thin Solid Films*. 2004.
- [63] Zhao D, Yang P, Margolese DI, Chmelka BF, Stucky GD. Synthesis of continuous mesoporous silica thin films with three-dimensional accessible pore structures. *Chem Commun*. 1998; (22):2499–500.
- [64] Alonso B, Balkenende AR, Albouy PA, Durand D, Babonneau F. Directing role of pH and ethanol vapor on the formation of 2D or 3D mesostructured silica and hybrid organo-silica thin films. *New J Chem*. 2002; 26(10):1270–2.
- [65] Yamauchi Y, Sawada M, Komatsu M, Sugiyama A, Osaka T, Hirota N, et al. Magnetically induced orientation of mesochannels in mesoporous silica films at 30 Tesla. *Chem - An Asian J*. 2007; 2(12):1505–12.
- [66] Naik SP, Ogura M, Sasakura H, Yamaguchi Y, Sasaki Y, Okubo T. Phase and orientation control of mesoporous silica thin film via phase transformation. In: *Thin Solid Films*. 2006. p. 11–7.
- [67] Platschek B, Petkov N, Himsl D, Zimdars S, Li Z, Köhn R, et al. Vertical columnar block-copolymer-templated mesoporous silica via confined phase transformation. *J Am Chem Soc*. 2008; 130(51):17362–71.

- [68] Cheyssac P, Klotz M, Søndergård E, Sterligov VA. Scattering properties of ordered mesoporous silica films. *Opt Commun.* 2005; 252(4–6):344–54.
- [69] Kao KC, Lin CH, Chen TY, Liu YH, Mou CY. A General Method for Growing Large Area Mesoporous Silica Thin Films on Flat Substrates with Perpendicular Nano channels. *J Am Chem Soc.* 2015; 137(11):3779–82.
- [70] Fukuoka A, Miyata H, Kuroda K. Alignment control of a cyanine dye using a mesoporous silica film with uniaxially aligned mesochannels. *Chem Commun.* 2003; (2):284–5.
- [71] Miyata H, Kawashima Y, Itoh M, Watanabe M. Preparation of a mesoporous silica film with a strictly aligned porous structure through a sol-gel process. *Chem Mater.* 2005; 17(21):5323–7.
- [72] Miyata H, Kuroda K. Formation of a continuous mesoporous silica film with fully aligned mesochannels on a glass substrate. *Chem Mater.* 2000; 12(1):49–54.
- [73] Cho W, Kim T, Char K, Soles CL. A facile method for the preferential alignment of mesochannels in silica films by solution flow. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010; 131(1–3):136–40.
- [74] Klichko Y, Khashab NM, Yang YW, Angelos S, Stoddart JF, Zink JL. Improving pore exposure in mesoporous silica films for mechanized control of the pores. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010; 132(3):435–41.
- [75] Hozumi A, Kimura T. Rapid micro patterning of mesoporous silica film by site-selective low-energy electron beam irradiation. *Langmuir.* 2008; 24(19):11141–6.
- [76] Robertson C, Lodge AW, Basa P, Carravetta M, Hector AL, Kashtiban RJ, et al. Surface modification and porosimetry of vertically aligned hexagonal mesoporous silica films. *RSC Adv.* 2016; 6(114):113432–41.
- [77] Ha TJ, Park HH, Jung SB, Ryu H, Yu BG. Investigation of the effect of calcination temperature on HMDS-treated ordered mesoporous silica film. *J Colloid Interface Sci.* 2008; 326(1):186–90.
- [78] Tagaya M, Kobayashi K, Nishikawa M. Additive effect of phosphoric acid on phosphorus-containing mesoporous silica film formation. *Mater Lett.* 2016; 164:651–4.
- [79] Hwang YK, Patil KR, Jhung SH, Chang JS, Ko YJ, Park SE. Control of pore size and condensation rate of cubic mesoporous silica thin films using a swelling agent. *Microporous Mesoporous Mater.* 2005; 78(2–3):245–53.
- [80] Kruk, Michal. Access to ultra large-pore ordered mesoporous materials through selection of surfactant/swelling-agent micellar templates. *Accounts of Chemical Research.* 2011; 45(5): 1678–1687