

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشکده علوم
گروه فیزیک
گرایش حالت جامد

ساخت نانو ذرات مغناطیسی و تعیین تاثیر آنها بر روی خواص نانولوله های کربنی

از

محمد حسن رمضان زاده

استاد راهنما

دکتر مجید سیفی

شهریور ۱۳۹۱

**تقدیم به پدر مهربان و مادر فداکارم که عاشقانه برای رشد و تعالی من تلاش کردند و پیر شدند تا من
جوان شوم.....**

با تشکر از زحمات استاد عزیزم جناب آقای دکتر مجید سیفی که تا پایان پروژه همواره مرا به سمت تلاش و کسب روزافزون دانش روز رهنمون بودند و همچنین سرکار خانم هدی حکمت آرا که از مشاوره ایشان در تمام مراحل کار تحقیقاتی بهره مند گردیدم.

فهرست مطالب :

فصل اول :

- مقدمه ۱
- ۱-۱ خواص نانوذرات ۲
- ۱-۲ نانوذرات مغناطیسی ۷

فصل دوم :

- نانولوله های کربنی ۱۴
- ۲-۱ انواع نانولوله های کربنی ۱۵
- ۲-۲ خواص نانولوله ها ۱۸
- ۲-۳ نواقص ۱۹
- ۲-۴ تولید طبیعی و اتفاقی نانولوله ها ۱۹
- ۲-۵ کاربردهای نانولوله ها ۲۰

فصل سوم :

- ۳-۱ تاریخچه ۲۵
- ۳-۲ روش های مختلف سنتز نانوذرات مغناطیسی ۲۸
- ۳-۳ روش مورد استفاده در این تحقیق ۲۹
- ۳-۴ سورفکتانت ها ۲۹
- ۳-۵ روش های آزمایشگاهی ۳۳
- ۳-۶ تصاویر شماتیک گیراندازی یون های آهن در پایدارکننده ها ۳۴
- ۳-۷ عامل دار کردن نانولوله های کربنی چند دیواره ۳۵
- ۳-۸ پوشاندن نانولوله های عامل دار توسط نانوذرات اکسید آهن ۳۶

فصل چهارم :

- ۴-۱ مشخصه یابی نمونه های سنتز شده نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن ۳۷

۳۷ FT-IR طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ
۴۱ TEM تصویر میکروسکوپ الکترونی
۴۴ XRD پراش پرتو ایکس
۴۸ VSM مغناطیس سنج ارتعاشی
۵۲ ۲-۴ مشخصه یابی نانولوله های کربنی خالص، عامل دار و پوشانده شده با نانوذرات اکسید آهن
۵۲ ۱-۲-۴ الگوی پراش پرتو X و تفسیر آن (XRD)
۵۴ FT-IR طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ
۵۵ TEM میکروسکوپ الکترونی عبوری
۵۶ ۴-۲-۴ اندازه گیری رسانندگی الکتریکی
۶۲ VSM مغناطش سنج ارتعاشی
۶۴ ۵-۲-۴ رسانندگی حرارتی
۶۷ بحث و نتیجه گیری

فهرست جدول ها :

- جدول (۱-۱) خواص فیزیکی و مغناطیسی اکسیدهای آهن ۱۰
- جدول (۱-۴) گزارش اندازه ذرات نمونه های ۱ تا ۶ ۴۴
- جدول (۲-۴) مقادیر مولفه های مغناطیسی نمونه های ۱ تا ۶ ۵۲
- جدول (۳-۴) مقادیر $FWHM$ و $Height$ نمونه نانولوله های کربنی پوشیده شده با نانوذرات مگنتایت ۵۲
- جدول (۴-۴) مقادیر جریان الکتریکی را بر حسب ولتاژ های مختلف دو سر هر کدام از سه نمونه ۵۷
- جدول (۵-۴) مقاومت ویژه نانولوله های کربنی چند دیواره بسته، باز و پوشیده شده ۶۰
- جدول (۶-۴) پارامترهای مغناطیسی نانولوله های بسته، باز و پوشیده شده ۶۳
- جدول (۷-۴) داده های مربوط به رسانندگی حرارتی نمونه ها ۶۵

فهرست شکل ها :

- شکل (۱-۱) طرح شماتیک وابستگی خواص مختلف نانومواد با اندازه ذرات ۲
- شکل (۲-۱) مقایسه ترازهای الکترونی و دانسیته حالت ها به عنوان تابعی از اندازه ذرات در ذرات نیمه هادی و فلز ۳
- شکل (۳-۱) طرح شماتیکی از چهار نوع معمولی از مواد مغناطیسی ۵
- شکل (۴-۱) منحنی هیستریزیس یک ماده فرومغناطیس ۶
- شکل (۵-۱) ساختارهای بلوری (الف) هماتیت و (ب) مگنتایت ۱۱
- شکل (۶-۱) حوزه های مغناطیسی در مواد بالک ۱۲
- شکل (۷-۱) همخطی گشتاورهای مغناطیسی اتمی ویژه در انواع مختلف مواد ۱۲
- شکل (۸-۱) مغناطش M به صورت تابعی از یک میدان مغناطیسی اعمال شده ۱۳
- شکل (۱-۲) الف- مولکول های فولرین ب- ساختار های آرمچیر، زیگزاگ، چیرال ۱۴
- شکل (۲-۲) ساختار گسترده نانولوله های کربنی آرمچیر ۱۶
- شکل (۳-۲) ساختار گسترده نانولوله های کربنی زیگزاگ ۱۶
- شکل (۴-۲) ساختار گسترده نانولوله های کربنی چیرال ۱۷
- شکل (۱-۳) مقایسه مقالات چاپ شده (به روز) درباره سنتز نانوذرات اکسید آهن در سه شاخه مختلف ۲۶
- شکل (۲-۳) طرح شماتیک احاطه کردن ذرات توسط پایدارکننده ها ۳۰
- شکل (۳-۳) طرح شماتیک CTAB ۳۱
- شکل (۴-۳) طرح شماتیک SDS ۳۲
- شکل (۵-۳) مدل توپ-میله ای بخشی از ساختار بلوری SDS ۳۲
- شکل (۶-۳) طرح شماتیک Triton X-100 ۳۳
- شکل (۷-۳) گیراندازی یون های آهن در پایدارکننده آنیونی CTAB ۳۴
- شکل (۸-۳) گیراندازی یون های آهن در پایدارکننده خنثی TritonX-100 ۳۴

- شکل (۳-۹) گیراندازی یون های آهن در پایدارکننده کاتیونی SDS ۳۵
- شکل (۴-۱) نمودار FT-IR مربوط به نمونه ۱ ۳۸
- شکل (۴-۲) نمودار FT-IR مربوط به نمونه ۲ ۳۸
- شکل (۴-۳) نمودار FT-IR مربوط به نمونه ۳ ۳۹
- شکل (۴-۴) نمودار FT-IR مربوط به نمونه ۴ ۳۹
- شکل (۴-۵) نمودار FT-IR مربوط به نمونه ۵ ۴۰
- شکل (۴-۶) نمودار FT-IR مربوط به نمونه ۶ ۴۰
- شکل (۴-۷الف) تصویر TEM نمونه سنتز شده با CTAB (نمونه ۱) ۴۱
- شکل (۴-۷ب) تصویر TEM نمونه سنتز شده با CTAB (نمونه ۱) ۴۲
- شکل (۴-۷پ) تصویر TEM نمونه سنتز شده با CTAB (نمونه ۱) ۴۲
- شکل (۴-۷ت) تصویر TEM نمونه سنتز شده با CTAB (نمونه ۱) ۴۳
- شکل (۴-۷ث) تصویر TEM نمونه سنتز شده با CTAB (نمونه ۱) ۴۳
- شکل (۴-۸) طرح XRD نمونه مربوط به CTAB با نسبت ۱/۱ ۴۵
- شکل (۴-۹) طرح XRD نمونه مربوط به CTAB با نسبت ۱/۲ ۴۵
- شکل (۴-۱۰) طرح XRD نمونه مربوط به SDS با نسبت ۱/۱ ۴۶
- شکل (۴-۱۱) طرح XRD نمونه مربوط به SDS با نسبت ۱/۲ ۴۶
- شکل (۴-۱۲) طرح XRD نمونه مربوط به Triton X-100 با نسبت ۱/۱ ۴۷
- شکل (۴-۱۳) طرح XRD نمونه مربوط به Triton X-100 با نسبت ۱/۲ ۴۷
- شکل (۴-۱۴) نمودار مغناطیسی مربوط به CTAB نسبت (1/1) ۴۹
- شکل (۴-۱۵) نمودار مغناطیسی مربوط به CTAB نسبت (1/2) ۴۹
- شکل (۴-۱۶) نمودار مغناطیسی مربوط به SDS نسبت (1/1) ۵۰
- شکل (۴-۱۷) نمودار مغناطیسی مربوط به SDS نسبت (1/2) ۵۰
- شکل (۴-۱۸) نمودار مغناطیسی مربوط به Triton X-100 نسبت (1/1) ۵۱

- شکل (۴-۱۸) نمودار مغناطیسی مربوط به Triton X-100 نسبت (1/1) ۵۱
- شکل (۴-۲۰) تصویر XRD نانولوله چنددیواره ۵۳
- شکل (۴-۲۱) تصویر XRD نانولوله چنددیواره پوشیده شده با نانوذرات اکسید آهن ۵۳
- شکل (۴-۲۲) طیف FT-IR (الف) نانولوله خالص ب) نانولوله پوشیده شده با نانوذرات اکسید آهن ۵۴
- شکل (۴-۲۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی نانولوله های پوشیده شده با نانوذرات اکسید آهن ۵۵
- شکل (۴-۲۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی نانولوله های پوشیده شده با نانوذرات اکسید آهن ۵۵
- شکل (۴-۲۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی نانولوله های پوشیده شده با نانوذرات اکسید آهن ۵۶
- شکل (۴-۲۶) طرح شماتیک قرار گرفتن نمونه پودری در مدار DC ۵۷
- شکل (۴-۲۷) نمودار I-V نانولوله های کربنی چند دیواره خالص ۵۸
- شکل (۴-۲۸) نمودار I-V نانولوله های کربنی چند دیواره عامل دار ۵۸
- شکل (۴-۲۹) نمودار I-V نانولوله های کربنی چند دیواره پوشیده شده با نانوذرات اکسید آهن ۵۹
- شکل (۴-۳۰) نمودار I-V نانولوله های بسته، باز و پوشیده شده ۵۹
- شکل (۴-۳۱) نمودار مقاومت ویژه بر حسب ولتاژ نانولوله ها در بازه کمتر از یک ولت ۶۱
- شکل (۴-۳۲) نمودار مقاومت ویژه بر حسب ولتاژ نانولوله ها در بازه یک تا هفت ولت ۶۱
- شکل (۴-۳۳) منحنی مغناطش MWCNT خالص ۶۲
- شکل (۴-۳۴) منحنی مغناطش MWCNT عامل دار ۶۲
- شکل (۴-۳۵) منحنی مغناطش MWCNT پوشیده شده با نانوذرات اکسید آهن ۶۳
- شکل (۴-۳۶) طرح شماتیک نمونه ۶۵
- شکل (۴-۳۷) مقایسه هدایت حرارتی نانولوله خالص، باز شده و پوشیده شده ۶۶

ساخت نانو ذرات مغناطیسی و تعیین تاثیر آنها بر روی خواص نانولوله های کربنی
محمد حسن رمضان زاده

نانوذرات مغناطیسی کلرید آهن با استفاده از روش همرسوبی^۱ ساخته شدند. برای کسب نتایج بهتر، در دمای اتاق کلرید آهن^۳ به سورفکتانت های مختلف با نسبت های متفاوت یون های فلزی به پایدار کننده اضافه شد. برای نشان دادن حضور نانوذرات، ساختار و ریخت شناسی آنها، نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^۲، پراش پرتو ایکس (XRD)^۳ و طیف فرسرخ تبدیلی فوریه (FT-IR)^۴ مشخصه یابی شدند. همچنین اندازه گیری های مغناطیسی روی نمونه ها به وسیله VSM^۵ انجام شد. برای نشان دادن تاثیر سورفکتانت بر توزیع اندازه و ساختار بلوری نانوذرات تولیدی، از سورفکتانت های دارای انواع مختلف بار استفاده شد که عبارتند از: سورفکتانت کاتیونی CTAB^۶، سورفکتانت آنیونی SDS^۷ و سورفکتانت خنثی Triton X-100. نتایج نشان داد با استفاده از سورفکتانت کاتیونی CTAB کوچکترین اندازه از نانوذرات سنتز شد و همچنین این دسته از نانوذرات، باریکترین توزیع اندازه را دارا هستند و نیز خاصیت بلوری منظم تری (ساختار چندبلوری)^۸ نسبت به سایر نمونه های تولید شده دارند. اکسید آهن با مقیاس نانو، یک ماده مغناطیسی مهم و یک کاتالیست بسیار موثر می باشد. به منظور ترکیب فواید نانولوله های کربنی چند دیواره و نانوذرات اکسید آهن، روش های مختلفی اتخاذ شده است. در این کار تحقیقاتی، ما می خواهیم از روش همرسوبی، نانولوله های کربنی چند دیواره را با نانوذرات اکسید آهن Fe₃O₄ پوشش دهیم و تغییرات اعمال شده بر روی خواص مغناطیسی، الکتریکی و حرارتی نانولوله های کربنی پوشش یافته بررسی کنیم.

کلمات کلیدی :

نانوذرات مغناطیسی، پایدار کننده، سوپراپارامغناطیس، نانولوله های کربنی

^۱ Co-precipitation

^۲ Transmission electron microscopy

^۳ X-ray diffraction

^۴ Fourier transform infra red spectrum

^۵ Vibrating sample magnetometer

^۶ Cetyl trimethyl ammonium bromide

^۷ Sodium dodecyl sulphate

^۸ Polycrystalline structure

Abstract :

The production of magnetic nanoparticles and study their effect on the properties of carbon nanotubes

Mohammad Hassan Ramezan zadeh

Magnetic Iron oxide nanoparticles were prepared by Co-precipitation method. In order to gain good results, in room temperature, FeCl_3 was added to different surfactants with various ratios of metal ion/surfactant. To display the presence of nanoparticles and their structure and morphology, the samples were characterized by Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infra red spectrum (FT-IR). Also, magnetic measurements on samples were done by Vibrating sample magnetometer (VSM). To show the effect of surfactant on size distribution and crystalline structure of produced nanoparticles, different surfactants with various electrical charges include cationic CTAB¹, anionic SDS² and neutral Triton X-100. The results showed that using CTAB makes the sizes smaller than other surfactants, narrower distribution of nanoparticles and also more ordered crystalline property (Polycrystalline structure). Iron oxide with nano scale, is an important magnetic material and an very effective catalyst. In order to combine the utilities of multiwalled carbon nanotubes and Iron oxide nanoparticles, different methods are used. In this investigation, we want to cover the multiwalled carbon nanotubes by Fe_3O_4 nanoparticles using Co-precipitation method. We study the change of magnetic, electric and thermal properties of carbon nanotubes.

Keywords :

Magnetic nanoparticles, Surfactant, Super paramagnetic, Carbon nanotubes

¹ Cetyl trimethyl ammonium bromide

² Sodium dodecyl sulphate

مقدمه :

نانو ذرات، قطعات بسیار ریز جامدی هستند که از ده ها و هزاران اتم تشکیل شده و حداقل در یک بعد اندازه ای کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند. در ۱۰ تا ۱۵ سال گذشته، پیشرفت در فناوری نانو همراه با روش های جدید برای ساخت، مطالعه و اصلاح نانو ذرات و نانو ساختارها بوده است. تغییر خواص ساختارهای تهیه شده توسط تغییر اندازه و شکل نانو ذرات، به طور دلخواه امکان پذیر است. واژه خوشه^۱ بیشتر برای ذراتی که شامل تعداد کمی از اتم ها هستند استفاده می شود که می توانند از قواعد آماری نیز پیروی کنند. اما نانوذره به تعداد اتم های کلوخه شده بیشتری اطلاق می گردد. واژه نقاط کوانتومی^۲ برای ذرات و جزایر نیمه هادی استفاده می شود. تعداد زیادی از واژه های مختلف مانند نانوبلور، نانوفاز، نانو سیستم، نانو ساختار، نانوکامپوزیت و ... در علم نانو به وجود آمده است که هر یک دارای تعاریف مشخص منفردی است. به طور مثال نانو ساختار، نانوذرات کلوخه شده با اندازه مشخصی است که پیوندهایی بین آنها وجود دارد. واکنش مواد شیمیایی در سیستم های با حجم محدود را می توان در واژه نانورآکتور طبقه بندی کرد. نانوکامپوزیت، سیستمی متشکل از نانوذرات است که توسط ماده ای ثانویه در کنار یکدیگر قرار گرفته اند و یک نمونه ماکروسکوپی که را تشکیل داده است. در این نمونه ها، واکنش های بین ذرات بسیار قوی است [۱].

مطالعه بر روی اتم ها، نانوذرات و نانوخوشه های عناصر مختلف جدول تناوبی نشان می دهد که اندازه ذرات در محدوده کمتر از 100nm بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی ذرات تاثیر به سزایی دارد که میزان تاثیر آن وابسته به تعداد اتم ها و یا مولکول های موجود در ذره است. می توان اثرات اندازه ذرات را به دو دسته تقسیم کرد: اثرات داخلی^۳ و اثرات خارجی^۴. اثرات داخلی بستگی به تغییرات خاصی در حالت توده ای و خواص سطح ذرات منفرد و یا مجموعه ای از ذرات خود آرا دارد. برخی از مولکول ها و ساختارها به طور طبیعی تمایل دارند که با ایجاد پیوندهای شیمیایی و فیزیکی، خود را به شکل منظمی سازماندهی کرده، و به صورت ساختارهای بزرگتری در ابعاد نانو، شکل دهند. بنابراین خود آرای^۵ به صورت بردن اتم ها یا مولکول های مشخص روی یک سطح معین یا آرایش یافتن و منظم شدن خود به خودی مولکول ها تعریف می شود. در واقع وابسته به نوع اتم ها و نیز نوع ساختار آنها در ساختمان نانو مواد است. اثرات خارجی در واقع پاسخ اندازه ذره، به واکنش ها و فعالیت ها و نیروهای زمینه و محیط پیرامون ذرات است. آزمایش های بیشتر در مورد اثرات خارجی اندازه ذرات، مشکلات بسیاری را در مورد خواص ساختاری و الکترونیکی نانوخوشه ها حل کرده است. این خواص عبارتند از: فعالیت شیمیایی، ساختار بلوری، پیوندهای انرژی بین اتم ها در یک ذره و نیز پیوندهای بین ذرات. نقطه ذوب و خواص نوری نیز می توانند تحت تاثیر اندازه و شکل ذرات قرار بگیرند. وابستگی آرایش فضایی ترازهای الکترونی تحت عنوان "اثرات کوانتومی اندازه ذرات" بیان می شود^۶. شکل (۱-۱) نمودار تغییرات نانو مواد نسبت به اندازه آنها را نمایش می دهد. در این شکل مشخص شده است که هر یک از خواص تا چه محدوده ای با کاهش اندازه

^۱ Cluster

^۲ Quantum Dots

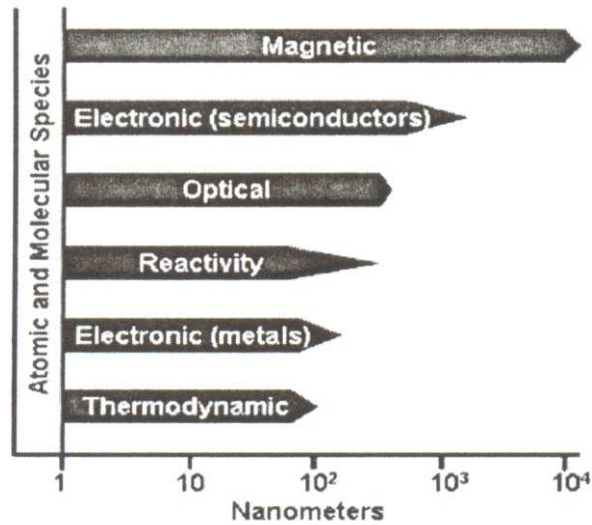
^۳ Internal effects

^۴ External effects

^۵ Self-Assembly

^۶ Quantum size effect

ذره تغییر می کند. همچنین در این شکل نشان داده شده است که خواص الکترونی نیمه هادی ها نسبت به فلزات در گستره بیشتری از اندازه ذرات تغییر می کند.



شکل (۱-۱) طرح شماتیک وابستگی خواص مختلف نانومواد با اندازه ذرات [۲]

۱-۱-۱ خواص نانوذرات :

۱-۱-۱-۱ خواص گرمایی :

خواص گرمایی مواد یکی از مهمترین خواص فیزیکی مواد است. امروزه مطالعه خواص گرمایی نانوساختارها و نانومواد بیشتر بر روی دمای ذوب، ترمودینامیک و سینتیک گذارهای نانوبلور - مایع و گذار نانوبلور آمورف، سینتیک رشد دانه ها، گرمای ویژه نانوساختارها و آنتالپی برای سطح و یا بین سطوح متمرکز است. از آنجایی که خواص گرمایی شدیداً به اندازه ذرات وابسته است (به خصوص هنگامی که قطر ذرات کمتر از 100nm باشد)، در نتیجه آنالیز گرمایی نانومواد، برای درک چگونگی تغییر خواص ترمودینامیکی با اندازه ذرات بسیار مهم و ضروری است. اکثر خواص گرمایی نانومواد و نانوساختارها را می توان توسط تکنیک های آنالیز گرمایی بررسی و مشاهده کرد. بنابراین آنالیز گرمایی به طور گسترده ای برای مطالعه نانومواد و نانوساختارها به کار می رود. این تحقیقات توسط تئوری های سینتیک و ترمودینامیک علم مواد کامل تر می شود. گرماسنج های مختلفی برای اندازه گیری خواص ترمودینامیک مواد وجود دارد. مانند گرماسنج آدیاباتیک^۱، گرماسنج قطره ای^۲، گرماسنج شناور^۳، گرماسنج تلفیقی^۴ تلفیقی^۴. اکثر گرماسنج های تجاری برای مطالعه خواص گرمایی نانومواد، گرماسنج پیمایشی دیفرانسیلی^۵ (DSC) است. استفاده از این نوع دستگاه به دلیل اندازه گیری های بسیار صحیح و دقیق آن است. همچنین محدوده دمایی آن که معمولاً بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین است، برای بیشتر نمونه ها مناسب می باشد. هنگامی که دمای بالاتری (>1000k) نیاز است، می توان از آنالیز گرمایی دیفرانسیلی (DTA)^۶ استفاده کرد. این دستگاه از صحت کمتری برخوردار است و ظرفیت گرمایی مواد را نیز نمی تواند

^۱ Adiabatic calorimeter

^۲ Drop calorimeter

^۳ Levitation calorimeter

^۴ Modulation calorimeter

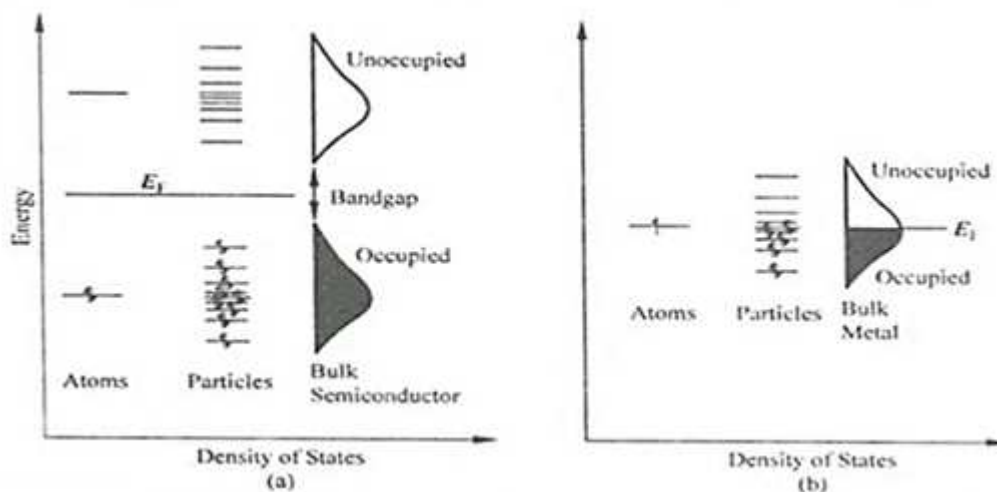
^۵ Differential Scanning Calorimeter

^۶ Differential Thermal Analyzer

با صحت مناسبی اندازه گیری کند. نکته مهمی که قابل توجه است این است که با کاهش اندازه ذرات فلزی، نقطه ذوب ذرات ممکن است حتی تا چند صد درجه کاهش یابد. کاهش شدید نقطه ذوب نسبت به کاهش اندازه ذرات فلزی می تواند انعکاسی از فعالیت و انتخاب پذیری آنها باشد. این وابستگی توسط دو مدل توضیح داده می شود. یکی از آنها از مفاهیم ترمودینامیکی استفاده می کند، در حالی که مدل دوم بر روی ارتعاشات اتمی بحث می کند. با کوچکتر شدن ذرات تا حد نانومتر، مکانیزم های دیگری در انتقال حرارت و رفتار حرارت نانو سیال ها پیشنهاد شده است، از جمله حرکت براونی نانوذرات و اختلاط سیال ناشی از برهم زنی در اطراف نانوذرات، لایه ای شدن مولکولهای سیال در سطح حائل میان نانوذرات و سیال پایه، مکانیزم های بالستیک و پخش انتقال فونون در ذرات جامد، و خوشه ای شدن نانوذرات (جمع شدن نانوذرات به صورت فشرده در کنار هم).

۱-۱-۲ خواص الکترونی :

شبهات ها و تفاوت های نانوذرات فلزی و نیمه هادی بسیار جالب است. شبهات بین آنها این است که در اندازه های بسیار کوچک اثرات کوانتومی از خود نشان می دهند و تفاوت بین آنها این است که اثرات کوانتومی در ذرات فلزی بسیار کوچکتر از ذرات نیمه هادی است. این تفاوت به دلیل تفاوت در ساختار الکترونی آنهاست (شکل ۱-۲). هنگامی که اندازه ذرات افزایش می یابد، پیوندهای مرکزی قبل از پیوندهای لبه ای گسترش می یابند. در نانوذرات نیمه هادی تراز فرمی به تراز ظرفیت و تراز هدایت تقسیم می شود و لبه های پیوند انرژی کمی دارند. بنابراین برانگیختگی نوری لبه پیوند وابستگی شدیدی به اندازه ذرات دارد. اما در ذرات فلزی تراز هدایت نیمه پر است و تراز فرمی تا نیمه های تراز هدایت کشیده شده است. در نتیجه انرژی نسبی تراز حتی در ذرات بسیار کوچک نیز تقریباً به اندازه تراز فرمی است. بنابراین اثرات کوانتومی در فلزات نسبت به نیمه هادی ها، فقط در ذرات بسیار بسیار کوچک دیده می شود. این نکته مطالعه مستقیم ترازهای انرژی را در فلزات بسیار مشکل می کند و پیشنهاد می شود از تکنیک های محاسباتی برای این منظور استفاده شود. البته باید اشاره کرد که ناهمگنی توزیع اندازه ذرات و نیز ناخالصی سطح آنها، بررسی های آزمایشگاهی را مشکل تر می کند.



شکل (۱-۲) مقایسه ترازهای الکترونی و دانسته حالت ها به عنوان تابعی از اندازه ذرات در ذرات نیمه هادی و فلز [۳]

۱-۱-۳ فوتولومینسانس (PL)^۱:

بسیاری از سیستم های شیمیایی، فوتولومینسان هستند. بدین معنی که این سیستمها یا مولکولها می توانند تابش الکترومغناطیس را جذب کنند و به وسیله آن برانگیخته شوند. منظور از برانگیختگی آن است که الکترونهايي از لایه ظرفیت یا الکترونهايي که در پیوند بین اتمها در مولکول شرکت دارند، انرژی مربوط به تابش الکترومغناطیس را جذب کرده و به سطوح انرژی بالاتر بروند. وقتی الکترونی به سطح انرژی بالاتر می رود، ناپایدار است و تمایل دارد آن انرژی را که گرفته پس داده و به حالت قبل خود برگردد. وقتی الکترون به حالت پایدار خود برمی گردد، تابشی از خود نشر می کند. طول موج این تابش یا برابر طول موج تابشی است که به وسیله آن برانگیخته شده بوده یا از آن کوتاهتر است. به هر حال این عمل را فوتولومینسانس گویند. دو نوع فوتولومینسانس وجود دارد که عبارتند از فسفرسانس و فلوتورسانس. در فلوتورسانس، اتم یا مولکول بلافاصله بعد از جذب تابشی که آن را برانگیخته کرده، و بلافاصله بعد از اینکه آن تابش قطع شد، شروع به تابش می کند. اما در فسفرسانس، معمولاً یک مدت زمان کوتاهی بین قطع تابش برانگیخته کننده و شروع تابش نشر شده به وسیله سیستم، وجود دارد. یعنی بلافاصله بعد از اینکه تابش برانگیخته کننده را قطع کردیم، الکترون به وضعیت اولش باز نمی گردد، بلکه یک مدت زمانی طول می کشد که نشر صورت گیرد. برخی از تحقیقات نانوذرات نیمه هادی بر روی خواص فوتوکاتالیزوری آنها و کاربرد آن در تبدیل انرژی خورشیدی و پاکیزه سازی محیط زیست متمرکز شده است. فوجی شیمای^۲ و هوندا^۳ خواص فوتوکاتالیزوری الکتروکاتالیزور TiO_2 را در سال ۱۹۷۲ کشف کردند. اغلب ذرات نیمه هادی فوتوکاتالیزور مانند ZnO و TiO_2 به دلیل قدرت اکسیدکنندگی و غیرسمی بودن آن بسیار اهمیت دارند. تکنیک فوتولومینسانس (PL) کاربرد گسترده ای در بررسی ساختار و خواص سایت های فعال بر روی سطح اکسید فلزات و زئولیت ها دارد. زیرا این روش بسیار حساس بوده و غیر مخرب می باشد. همچنین می توان از این تکنیک برای درک فرآیندهای سطحی فوتوکاتالیزوری بهره برد و اطلاعات ارزشمندی در مورد جاهای اکسیژن، نواقص سطحی و الکترون خواهی تله های حامل بار، مهاجرت و انتقال آنها به دست آورد.

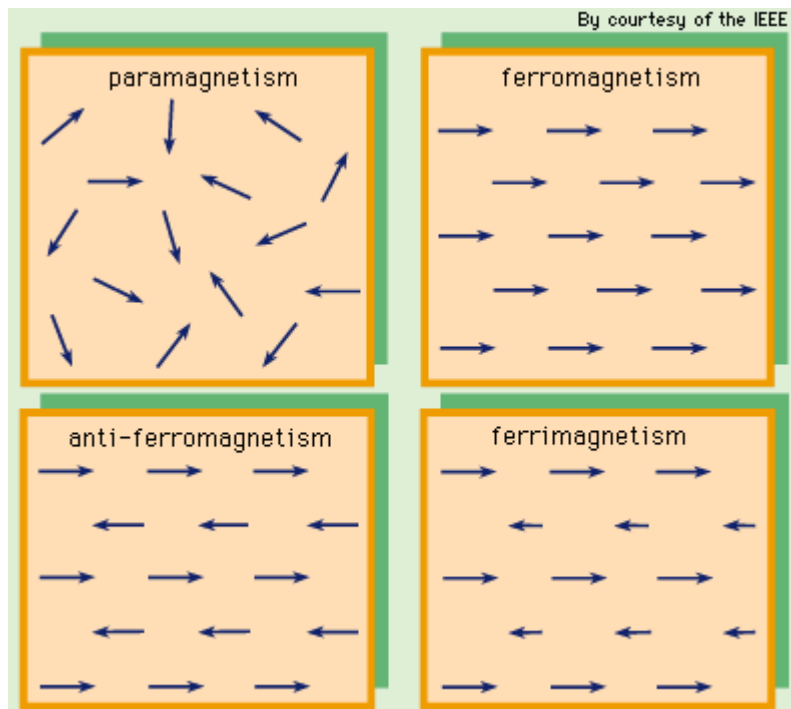
۱-۱-۴ خواص مغناطیسی:

مواد مغناطیسی بیشتر از چهار هزار سال است که یکی از جالب ترین موضوعات مورد علاقه انسان است. در جوامع بزرگ به طور روزانه مواد مغناطیسی مانند دیسک های کامپیوتری، کارت های اعتباری، اسپیکرها، خنک کننده ها، درهای خودکار و بسیاری از وسایل دیگر دیده می شود. انواع مواد مغناطیسی عبارتند از: دیامغناطیس، پارامغناطیس و فرومغناطیس. همچنین فرومغناطیس خود به دو دسته کوچکتر تقسیم می شود که عبارتند از: آنتی فرومغناطیس و فری مغناطیس. در شکل (۱-۳) طرح شماتیکی از این مواد را نشان می دهد.

^۱ Photoluminescence

^۲ Fujishima

^۳ Honda

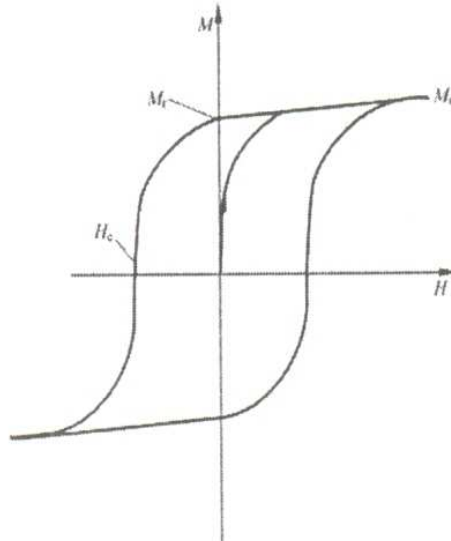


شکل (۳-۱) طرح شماتیکی از چهار نوع معمولی از مواد مغناطیسی [۴]

هنگامی که گشتاورهای مغناطیسی به طور تصادفی نسبت به هم قرار گرفته باشند، گشتاور مغناطیسی خالص بلور، صفر است. این حالت پارامغناطیس نامیده می شود. اما بلور فرومغناطیس، گشتاور مغناطیسی خالصی دارد. بلور فری مغناطیس نیز دارای گشتاور خالص مغناطیسی است با این تفاوت که حوزه های مغناطیسی در جهت مخالف یکدیگرند. یکی از حوزه ها از دیگری بزرگتر است و در نتیجه گشتاور مغناطیسی خالصی در نهایت وجود خواهد داشت. اما بلور آنتی فرومغناطیس، حوزه های مغناطیسی کاملاً هم اندازه و مخالف جهت هم دارد. دو خاصیت مهم و کلیدی مواد مغناطیسی دمای کوری و هیستریز مغناطیسی است. جفت شدگی تبادل و بنابراین انرژی تبدلی هایزنبرگ^۱ مستقیماً با دمای کوری (T_C) مواد فرو و فری مغناطیس در ارتباط است. در کمتر از دمای T_C ، ممان مغناطیسی همان جهت کریستالوگرافی ویژه محور صفر این مواد است. ترجیح داده می شود که این محور، محور آسان بلور مغناطیسی نامیده شود. این محور در نتیجه جفت شدگی این اسپین الکترون و ممتوم زوایای اوربیتال ایجاد می شود. به دلیل وجود محور آسان، با به کار بردن میدان مغناطیسی خارجی، تشکیل بلور مواد را کنترل می کنند. به طور کمی، اندازه گیری حلقه هیستریز خواص مغناطیسی جالبی را در مواد مغناطیسی آشکار می کند. یک حلقه هیستریز را می توان با قراردادن نمونه در یک مغناطیس سنج و پاسخ ماده (M و σ) به میدان مغناطیسی اعمالی (H) اندازه گیری کرد. چندین کمیت ممکن است از روی حلقه هیستریز به دست آید. اشباع مغناطیسی (M_S) یا اشباع مغناطیسی ویژه (σ_S) مواردی هستند که مقدار مغناطیس شدگی را وقتی که همه دو قطبی ها در جهت میدان مغناطیسی اعمالی مرتب شده اند نشان می دهد. مغناطیس باقیمانده (M_F) مغناطیس شدگی نمونه در میدان مغناطیسی صفر است و نیروی بازدارندگی (H_C)، نیرویی از میدان مغناطیسی است که برای تغییر مغناطیس شدگی باقیمانده نیاز است. تغییر بایاس میدان (H_E)، مقدار جابه جایی از مرکز حلقه هیستریز را نشان می دهد. شکل (۴-۱) منحنی مغناطیس ماده فرومغناطیس می باشد. تغییرات مغناطیس کل نمونه M بر حسب شدت میدان DC اعمالی H نشان داده شده است. ابتدا وقتی میدان اعمالی افزایش می یابد، M هم افزایش می یابد تا جایی که به نقطه اشباع M_S برسد. وقتی میدان

^۱ Heisenberg

اعمالی از نقطه اشباع کاهش یابد، M به همان مقدار اولیه اش نمی رسد، بلکه در نقطه بالاتری از میدان کاهش یافته قرار می گیرد. این وضعیت "پسماند" نامیده می شود و به این دلیل رخ می دهد که حوزه هایی که با افزایش میدان همسو شده اند، با کاهش آن به جهتگیری اصلی خود باز نمی گردند. وقتی که میدان مغناطیسی اعمالی H به صفر می رسد، آهنربا هنوز مغناطیسی دارد که مغناطش پسماند M_r نام دارد. همان طور که شکل (۴-۱) نشان می دهد، برای از بین بردن مغناطش پسماند باید میدان H_c در خلاف جهت میدان اولیه اعمال شود. این میدان، میدان وادارنده نامیده می شود و موجب چرخش حوزه ها و برگشت آنها به موقعیت های اصلی شان می شود. خواص منحنی مغناطش یک ماده فرومغناطیس، نقطه اتکایی قوی برای به کارگیری مواد مغناطیسی است.



شکل (۴-۱) منحنی هیستریزس یک ماده فرومغناطیس [۵]

در اصل خواص مغناطیسی مواد می تواند از طریق جفت شدگی های مغناطیسی درک و کنترل شود و چنین جفت شدگی هایی رابطه نزدیکی با نوع ترکیب شیمیایی و ساختار مغناطیسی مواد دارد. اگرچه هنوز رابطه دقیق بین خواص مغناطیسی مواد، ترکیب شیمیایی آنها و ساختارهای بلورین آنها در سطح اتمی مشخص نیست، فاکتورهای مختلفی بر درک صحیح چگونگی تغییر حوزه های مغناطیسی در سطح اتمی توسط میدان های خارجی اعمالی و نیز خواص مغناطیسی و جفت شدگی مغناطیسی در سطح اتمی وجود دارد. ساختار نانوذرات مغناطیسی، شامل حوزه های مغناطیسی یکتایی است. ساختارهای چند حوزه ای به دلیل اندازه کوچک آنها از نظر انرژی غیرمطلوب است. بدون حضور دیوارهای حوزه ها، جفت شدگی مغناطیسی تراز اتمی مستقیماً با خواص مغناطیسی نانوذرات در ارتباط است. نانوذرات مغناطیسی به دلیل کاهش حوزه های مغناطیسی و در نتیجه ایجاد خاصیت سوپرپارامغناطیس، آینده درخشانی دارند. اگرچه نانوذرات هنوز خاصیت مغناطیسی کمی دارند، هر ذره مانند یک اتم پارامغناطیس عمل می کند، اما گشتاور مغناطیسی بزرگی دارد. چنین رفتاری، سوپرپارامغناطیس نامیده می شود. در ماده سوپرپارامغناطیس، جهت مغناطیسی نانوذرات به جای جهت خاصی، سریعاً در حال تغییر است. هنگامی که اندازه بلور تا حد چند نانومتر کاهش می یابد، سه فاکتور بسیار مهم است: اثر حجمی، اتم های سطحی و اثر آنیزوتروپی شکل. به دلیل تغییرات حجم دو گذار بحرانی در نانوبلورهای بحرانی رخ می دهد: ۱- گذار ذرات تک حوزه ای به ذرات چند حوزه ای ۲- گذار از فرومغناطیس به

سوپرپارامغناطیس. هر دو گذار بر روی وادارندگی^۱ ذرات تاثیرگذار است. هنگامی که اندازه ذرات در مقیاس نانو قرار می گیرد، درصد اتم های سطحی افزایش می یابد. تقارن اتم های سطحی متفاوت از اتم های درونی است و بنابراین ساختار الکترونی و در نتیجه خواص مغناطیسی آنها از اتم های درون کریستال متفاوت است. به این ترتیب تمام خواص مغناطیسی نانومواد تحت تاثیر اندازه آنها قرار می گیرد. در میان خواص مغناطیسی، وادارندگی از تغییر اندازه ذرات، بیشترین تاثیر را می پذیرد. برای ذرات کروی، با کاهش اندازه دانه ها، وادارندگی تا رسیدن به یک بیشینه افزایش می یابد. اندازه ذره (R_m) با بیشینه وادارندگی مرتبط است که با تغییر سیستم نانومواد، وادارندگی نیز تغییر می کند. در اکثر آلیاژها، R_m از چند ده تا چند صد نانومتر متغیر است. بیشینه وادارندگی به اندازه دانه ها در جایی که نانوذرات تک حوزه شوند، وابسته است. خاصیت سوپرپارامغناطیس هنگامی که مغناطیس مواد مغناطیسی به تعادل می رسد رخ می دهد. بنابراین یک ماده سوپرپارامغناطیس هیچ نمودار هیستریزیسی ندارد و میدان وادارندگی آن صفر است. اندازه ذرات فاکتوری است که نقش مهمی را در رسیدن به این حالت بازی می کند. هنگامی که اندازه بلور در محدوده میکرومتر و یا بزرگتر از آن است، مغناطش مواد به اندازه بلور وابسته نیست.

۱-۱-۵ پارامتر ثابت شبکه :

پارامتر ثابت شبکه نیز به اندازه ذرات بستگی دارد. می توان این وابستگی را به وسیله HETEM بررسی نمود. با کاهش اندازه ذرات، فاصله بین اتم ها کاهش می باشد. میزان تغییر پارامتر شبکه نسبت به اندازه ذرات به فعالیت شیمیایی نانوذرات وابسته است.

۱-۲ نانوذرات مغناطیسی^۲ :

می دانیم که همه ی مواد در مقیاس نانو، خواصی متفاوت از خود بروز می دهند. مواد مغناطیسی نیز از این قاعده مستثنی نیستند. در واقع؛ خاصیت مغناطیسی از جمله خواصی است که به مقدار بسیار زیادی به اندازه ی ذره وابسته است. به عنوان مثال، در مواد فرومغناطیس وقتی اندازه ی ذره از یک حوزه ی مغناطیسی منفرد کوچک تر گردد، پدیده ی سوپرپارامغناطیس به وقوع می پیوندد. نانوذرات سوپرپارامغناطیس می توانند کاربردهای بالقوه ی زیادی در فرسپالها، تصویرسازی های رنگی، سردسازی مغناطیسی، سم زدایی از سیال های بیولوژیکی، انتقال کنترل شده ی داروهای ضد سرطان، MRI و جداسازی های سلولی مغناطیسی داشته باشند. هر ماده ی مغناطیس در حالت توده، از حوزه های مغناطیسی تشکیل شده است. هر حوزه حاوی هزاران اتم است که در آن جهت چرخش الکترون ها یکسان و ممان های مغناطیسی به صورت موازی جهت یافته اند. اما جهت چرخش الکترون هر حوزه با حوزه های دیگر متفاوت است. هر گاه، یک میدان مغناطیسی بزرگ، تمام حوزه های مغناطیسی را هم جهت کند، تغییر فاز مغناطیسی رخ داده و مغناطش به حد اشباع می رسد. هر چه تعداد حوزه ها کم تر باشد، نیرو و میدان کمتری نیز برای هم جهت ساختن حوزه ها مورد نیاز است، و چنانچه ماده ای تنها دارای یک حوزه باشد، بنابراین نیازی به هم جهت کردن آن با دیگر حوزه ها نخواهد بود. از آنجا که قطر این حوزه ها در محدوده یک تا چند هزار نانومتر است، هر ذره ای که تنها شامل یک حوزه باشد، می تواند نانوذره به شمار رود. نانوذرات مغناطیسی دارای تعداد حوزه های کمی هستند و مغناطش آن ها ساده تر می باشد. از طرف دیگر، بر اساس قانون

^۱ Coercivity

^۲ Magnetic nanoparticles

دوم ترمودینامیک "بی نظمی در یک سیستم منزوی، در یک فرآیند خودبه خودی، افزایش می‌یابد." بنابراین، موادی که از حالت طبیعی خارج می‌شوند، تمایل شدیدی برای برگشت به وضعیت طبیعی خود را دارند و مغناطش مثالی در این مورد است. اما چون نانوذرات مغناطیسی نیاز به نیروی زیادی برای مغناطش ندارند، خیلی از حالت طبیعی فاصله نمی‌گیرند و پس از مغناطیس شدن تمایل چندانی برای از دست دادن خاصیت مغناطیسی و بازگشت به وضعیت اولیه را ندارند [۶]. علاقه به مواد نانو در دهه های اخیر به دلیل کاربردهای زیادی که در زمینه های گوناگون از قبیل ذخیره مغناطیسی اطلاعات، حسگرها، کاتالیست‌ها و بیوداروها، افزایش یافته است [۷-۱۰]. نانوذرات مغناطیسی می‌توانند از طریق کنترل میدان مغناطیسی آهنربای الکترومغناطیسی یا دائمی، به مولکول های هدف خاصیت مغناطیسی بدهند. خواص مغناطیسی مواد نانو، نه فقط به اندازه ذرات بستگی دارد، بلکه همچنین به یکنواختی اندازه، تبلور و لیگاند پوششی بستگی دارد [۱۱]. در نتیجه طراحی روش های سنتز برای کنترل اندازه، یکنواختی و تبلور از اهمیت زیادی در کاربرد این ذرات مغناطیسی دارد [۱۲-۱۵]. به وسیله پوشش^۱ می‌توان از خوشه ای شدن نانوذرات مغناطیسی جلوگیری کرد، لایه ای از پایدارکننده می‌تواند برهم کنش بین نانوذرات را از طریق تغییر قدرت برهم کنش دوقطبی کاهش دهد. برای این منظور انواع مختلف پایدارکننده های پوششی شامل SDS، CTAB و Triton X-100 به کار رفته اند. جنبه دیگری که به کاهش اندازه این دانه های ریز مغناطیسی بستگی دارد، کاهش مغناطش اشباع است که در نانوذرات، کوچکتر از مقدار توده ای هم ارز آنها می باشد [۱۶]. معمولاً با افزایش نسبت سطح به حجم، مغناطش اشباع کمترین مقدار را دارد [۱۷]. هرچه مقدار مغناطش اشباع بیشتر باشد، ماده برای کاربردهای عملی مناسبتر بوده و اهمیت بیشتری دارد. از این رو، مهم است بدانیم که مغناطش اشباع چگونه با سیستم نانوذرات افزایش می‌یابد تا آن را برای کاربردهای عملی ارزشمند کند. در مواد مغناطیسی، مولکول ها و اتم های سازنده ی آن خاصیت مغناطیسی دارند. به بیان ساده تر عناصری مانند آهن، نیکل، کبالت و آلیاژهای آنها که توسط آهن ربا جذب می‌گردد، مواد مغناطیسی نامیده می‌شوند. طبقه بندی مواد مغناطیسی بر اساس پذیرفتاری مغناطیسی (X) (قابلیت مغناطیسی شدن مواد) انجام می‌شود. بر این اساس مواد را به سه گروه فرومغناطیس، پارامغناطیس و دیامغناطیس دسته بندی می‌کنند [۱۸]. در مواد دیامغناطیس برآیند گشتاور دوقطبی مغناطیسی صفر است و در حضور میدان مغناطیسی، گشتاور دوقطبی در آنها القا می‌شود؛ اما جهت دو قطبی های القا شده بر خلاف جهت میدان خارجی است که باعث می‌شود ماده ی دیامغناطیس از میدان خارجی دفع شود، با حذف میدان مغناطیسی خارجی، خاصیت مغناطیسی این مواد از بین می‌رود. پذیرفتاری مغناطیسی این مواد خیلی کم (در حدود 10^{-6} تا 10^{-4}) می باشد. تمام گازها به غیر از اکسیژن، آب، نقره، طلا، مس، الماس، گرانیت، بیسموت و بسیاری از ترکیبات آلی دیامغناطیس هستند. در مواد پارامغناطیس، دو قطبی های مغناطیسی دارای سمت گیری مشخص و منظمی نیستند؛ در نتیجه این مواد به خودی خود خاصیت مغناطیسی ندارند. این مواد هنگامیکه در حضور میدان مغناطیسی قرار گیرند، دو قطبی های مغناطیسی آنها در جهت میدان اعمال شده منظم می‌شوند. با حذف میدان خارجی دو قطبی های مغناطیسی دوباره به سرعت به آرایش نامنظم قبلی برمی‌گردند. به این ترتیب مواد پارامغناطیس تنها در حضور میدان مغناطیسی خارجی قوی خاصیت مغناطیسی پیدا می‌کنند. پذیرفتاری مغناطیسی این مواد مثبت است (در حدود 10^{-6} تا 10^{-1}). منگنز، پلاتین، آلومینیم، فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی، اکسیژن و نیتروژن پارامغناطیس هستند. مواد فرومغناطیس مانند پارامغناطیس ها هستند و مشابه آن مجموعه ای از دوقطبی های مغناطیسی در یک جهت و راستا قرار دارند که به آنها حوزه های مغناطیسی می‌گویند. اما خود این حوزه ها در راستا

^۱ Coating