

وزارت علوم، تحقیقات فناوری

دانشگاه بین‌المللی امام خمینی



IMAM KHOMEINI
INTERNATIONAL UNIVERSITY

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

ساخت و مشخصه یابی فلوریدهای قلیایی خاکی به صورت توده ای و نانو

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته فیزیک گرایش حالت جامد

نگارش

مریم قمی گیلوایی

اساتید راهنما

دکتر محمد رضا خانلری

دکتر شهریار غمامی

شهریور ۱۳۹۰

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

در دهه اخیر تغییر در خواص شیمیایی و فیزیکی مواد در بعد نانو توجه زیادی را به خود جلب کرده و نتایج کاربردی زیادی را در زمینه‌های گوناگون، ارائه نموده است. در این تحقیق نانو ذرات فلورید کلسیم و فلورید کلسیم آلاینده با سریم به روش شیمیایی هم‌رسوبی تهیه شده و سپس مشخصه یابی نانو ذرات، توسط پراش پرتو ایکس، طیف جذب ماورا بنفش، تبدیل فوریه مادون قرمز، فوتولومینسانس و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج طیف پراش پرتو ایکس نشان داد، افزایش تراکم یون سریم، موجب ازدیاد نقایص ساختاری در بلور می‌شود. همچنین طیف نشری فوتولومینسانس فلورید کلسیم آلاینده دو قله را در ناحیه UVB، ناشی از گذارهای الکترونی اتم سریم نشان می‌دهد.

تأثیر اثر بازپخت نیز روی خواص ساختاری و اپتیکی فلورید کلسیم آلاینده با سریم مورد بررسی قرار گرفت. به منظور مقایسه نمونه‌های تازه بدست آمده و باز پخت شده، طیف پراش پرتو ایکس (XRD)، جذب اپتیکی (UV) و طیف نشری فوتولومینسانس (PL) مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت. با کمک الگوی پراش پرتو ایکس مشخص شد که افزایش دمای بازپخت، موجب رشد و بزرگ شدن اندازه ذرت می‌شود. طیف جذب اپتیکی نشان داد با افزایش دمای بازپخت، لبه جذب اپتیکی در طول موج‌های بزرگتر قرار می‌گیرد. همچنین از طیف PL نمونه‌ها مشخص گردید که شدت قله‌های ایجاد شده در ۳۱۶ و ۳۳۷ نانومتر ناشی از وجود سریم قویاً وابسته به شرایط و دمای بازپخت قبل از طیف نگاری می‌باشند.

کلمات کلیدی: نانو ذرات، فلورید کلسیم، یون خاک نادر، هم رسوبی، مشخصه یابی، لومینسانس

۱..... مقدمه

فصل اول: مروری بر نانو فناوری و معرفی پودر فلورید کلسیم

۱-۱- تعریف نانو فناوری ۳

۱-۲- تعریف نانو ذرات ۳

۱-۳- تعریف نانوساختار ۴

۱-۴- تاریخچه نانو ذرات ۴

۱-۵- انواع نانو ذرات ۵

۱-۵-۱- نانو ذرات نیمه رسانا ۵

۱-۵-۲- نانو ذرات سرامیکی ۵

۱-۵-۳- نانو ذرات فلزی ۶

۱-۶- روشهای تولید ۶

۱-۶-۱- فرایندهای حالت جامد ۶

۱-۶-۲- چگالش بخار و انواع آن ۷

۱-۶-۳- سنتز شیمیایی (شیمی تر) ۸

۱-۶-۳-۱- روش سل-ژل ۹

۱-۶-۳-۲- روش هیدروترمال ۱۱

۱-۶-۳-۳- روش میکروامولسیون ۱۲

۱-۶-۳-۴- روش شیمیایی هم رسوبی ۱۳

۱-۶-۴- تهیه نانو ذرات به روش التراسونیک ۱۵

۱-۷- تاثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند هم رسوبی ۱۶

۱-۸- معماری نانومقیاس ۱۸

۱-۹- خواص نانو ذرات ۱۹

۱-۱۰- خواص الکترونیکی ۲۱

۱-۱۱- خواص شیمیایی ۲۱

۱-۱۲- خواص کوانتومی ۲۲

۱-۱۳- خواص مغناطیسی ۲۲

- ۱۴-۱- معرفی پودر فلورید کلسیم و کاربردهای آن..... ۲۳
- ۱۵-۱- مدل های نقایص ویژه درهالیدهای قلیایی خاکی ۲۷
- ۱-۱۵-۱- مراکز الکترون در هالیدهای قلیایی خاکی ۲۷
- ۱۵-۲- مراکز گیر اندازی حفره ۲۹
- ۱۶-۱- مراکز ناخالصی ۲۹
- ۱۷-۱- کاربرد نقایص در تجهیزات کاربردی ۳۰

فصل دوم: تکنیک های طیف سنجی و آنالیز مواد

- ۱-۲- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)..... ۳۵
- ۲-۲- طیف سنجی ماوراء بنفش و مرئی ۳۷
- ۱-۲-۲- مروری بر مفاهیم جذب اپتیکی در نارساهاای دارای ناخالصی ۴۰
- ۲-۲-۲- جذب دو فوتونی ۴۲
- ۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۴۳
- ۱-۳-۲- کاربردهای میکروسکوپ الکترونی روبشی ۴۵
- ۴-۲- الگوی پراش اشعه ایکس ۴۵
- ۱-۴-۲- تعیین اندازه بلورک ها ۴۶
- ۵-۲- طیف سنجی فوتولومینسانس ۴۸
- ۱-۵-۲- انواع لومینسانس ۴۸
- ۲-۵-۲- نمودار مختصات آرایشی ۵۰
- ۳-۵-۲- معادله Smakula و عدد f ۵۱
- ۴-۵-۲- طیف جذبی و ساختار ارتعاشی ۵۳
- ۵-۵-۲- نمودار گذارهای الکترونی فلئورسانس و فسفرسانس ۵۴
- ۶-۵-۲- جنبه عملی فوتولومینسانس ۵۶

فصل سوم: مروری بر منابع فلوریدهای قلیایی خاکی - اثر بازپخت

- ۱-۳- مشخصه یابی نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ ۵۸
- ۲-۳- مشخصه یابی نانو ذرات CaF_2 آلاینده با Yb ۶۰
- ۳-۳- مشخصه یابی نانوذرات $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ ۶۲

۶۵	۴-۳-۴- مشخصه یابی نانوذرات $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{3+}$
۶۷	۳-۵- خواص لومینسانسی بلور تودهای فلورید کلسیم آلاینده با یون خاکی نادر.....
۷۰	۳-۶- مشخصات لومینسانسی CaF_2 طبیعی آلاینده شده با یونهای خاکی نادر.....
۷۲	۳-۷- بررسی خواص لومینسانسی تک بلور فلورید کلسیم با درصد آلاینده‌گی زیاد سریم.....
۷۳	۳-۸- نواقص ساختاری.....
۷۳	۳-۸-۱- نقایص نقطه ای.....
۷۴	۳-۸-۲- نقایص خطی.....
۷۵	۳-۸-۳- نقایص سطحی.....
۷۷	۳-۸-۴- نقایص حجمی.....
۷۷	۳-۹- بازپخت.....

فصل چهارم: کار تجربی

۸۰	۴-۱- روش انجام آزمایش.....
۸۰	۴-۱-۱- تهیه فلورید کلسیم CaF_2
۸۱	۴-۱-۲- تهیه فلورید کلسیم CaF_2 آلاینده:.....
۸۳	۴-۲- مشخصه یابی نانو ذرات تازه تولید شده.....
۸۳	۴-۲-۱- طیف پراش اشعه ایکس (XRD).....
۸۷	۴-۲-۲- طیف سنجی ماوراءبنفش (UV/VIS).....
۹۰	۴-۲-۳- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR).....
۹۲	۴-۲-۴- طیف سنجی فوتولومینسانس (PL).....
۹۶	۴-۲-۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۹۸	۴-۳- مشخصه یابی نانو ذرات باز پخت شده.....
۹۸	۴-۳-۱- مقایسه طیف پراش اشعه ایکس (XRD).....
۹۹	۴-۳-۲- مقایسه طیف سنجی ماوراءبنفش (UV/VIS).....
۱۰۰	۴-۳-۳- مقایسه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR).....
۱۰۱	۴-۳-۴- مقایسه طیف سنجی فوتولومینسانس (PL).....
۱۰۲	۴-۳-۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....

فصل پنجم: نتایج و پیشنهادات

۱۰۴	نتایج
۱۰۵	پیشنهادات
۱۰۶	منابع

- جدول ۱-۱: بیان برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانو ذرات ۱۹
- جدول ۱-۲: پارامترهای فیزیکی فلورید کلسیم (CaF_2) ۲۴
- جدول ۱-۳: کران‌های عبور در محدوده مادون قرمز ۳۳
- جدول ۳-۱: انرژی تهییج، طول موج گسیل و طول عمر لومینسانس نمونه آلاینده ۷۲
- جدول ۴-۱: مقادیر مواد شیمیایی مورد نیاز جهت سنتز $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$ ۸۲
- جدول ۴-۲: مقایسه اندازه ذرات و ثابت شبکه نمونه‌های آلاینده با درصد آلایندهگی متفاوت ۸۶
- جدول ۴-۳: گاف انرژی CaF_2 و $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ ۸۹
- جدول ۴-۴: میانگین اندازه نانو ذرات فلورید کلسیم و فلورید کلسیم آلاینده ۹۷
- جدول ۴-۵: اندازه نانوذرات در دماهای بازپخت متفاوت ۹۹
- جدول ۴-۶: گاف انرژی نانو ذرات بازپخت شده ($\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ (1%)) ۱۰۰
- شکل ۱-۱: شمایی از فرایند خردایش ۶
- شکل ۱-۲: شمایی از فرایند چگالش از فاز بخار ۷
- شکل ۱-۳: شماتیک از فرایند سل-ژل برای تولید نانو مواد ۱۱
- شکل ۱-۴: هرم جنبه‌های علمی مرتبط با رسوب دادن از محلول‌های آبی ۱۵
- شکل ۱-۵: بیان ساده‌ای از فرایند تولید پودر به روش بالا به پایین و پایین به بالا با ذکر روشهای مطرح ۱۸
- شکل ۱-۶: پودر فلورید کلسیم ۲۳
- شکل ۱-۷: سلول واحد ساختار بلوری فلوریت ۲۴
- شکل ۱-۸: ساختار مکعبی $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ ۲۵
- شکل ۱-۹: نقایص ساده جای خالی هالوزن در هالیدهای قلیایی خاکی: ۲۶
- شکل ۱-۱۰: یک نمایش قطاعی از سه مرکز F چیده شده در صفحه (111) ۲۶
- شکل ۱-۱۱: دو چیدمان امکان پذیر از چهار مرکز F جهت تشکیل شدن مراکز N ۲۶
- شکل ۱-۱۲: مدل‌های مربوط به مراکز V_k و H ۲۸
- شکل ۱-۱۳: طیف جذب قبل و بعد از نوشتن در یک ماده فوتوکرومیک ۳۰
- شکل ۱-۱۴: شماتیک دو تراز انرژی که فوتوکرومیزم را ایجاد می کنند ۳۰
- شکل ۱-۱۵: منحنی جذب $\text{CaF}_2:\text{CeF}_2$ در دمای ۷۸K بعد از تابش با نور فرا بنفش A، ۳۱
- شکل ۱-۱۶: منحنی‌های جذب فوتو کرومیک $\text{CaF}_2:\text{CeO}_2$ ۳۲
- شکل ۱-۲: (الف) ارتعاش کششی متقارن (ب) نامتقارن در مولکول ۳۵
- شکل ۲-۲: ناحیه مادون قرمز در طیف الکترومغناطیس ۳۶
- شکل ۲-۳: نواحی مختلف زیرقرمز ارتعاشی انواع پیوندها ۳۷
- شکل ۲-۴: عبور باریکه نور از میان یک محیط جاذب ۳۹
- شکل ۲-۵: گذارهای اپتیکی مجاز بین ترازهای انرژی یک نارسانا شامل ترازهای نقایص ۴۰
- شکل ۲-۶: طیف جذب اکسیتون اکسید مس ۴۱
- شکل ۲-۷: مثالهایی از گذارهای اکسیتونی یک و دو فوتونی ۴۳
- شکل ۲-۸: شماتیک از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی ۴۴
- شکل ۲-۹: پراش پرتو ایکس توسط یک بلور ۴۶
- شکل ۲-۱۰: پهنای پیک در نصف ارتفاع ۴۷
- شکل ۲-۱۱: مثالهایی از نمودار E بر حسب K برای نتایج جذب اپتیکی ۴۹

- شکل ۲-۱۲: نمودار مختصات آرایشی ۵۰
- شکل ۲-۱۳: منحنی انرژی پتانسیل حالت پایه و برانگیخته ۵۴
- شکل ۲-۱۴: نمودار انرژی فلورسانس یک جسم لومینوفور ۵۵
- شکل ۲-۱۵: نمودار گذارهای الکترونی در عمل فسفرسانس ۵۵
- شکل ۲-۱۶: چیدمان یک طیف سنج فوتولومینسانس ۵۶
- شکل ۳-۱: الگوهای پراش فلورید کلسیم و فلورید کلسیم آلاینده شده ۵۹
- شکل ۳-۲: تصویر TEM و توزیع اندازه نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ ۵۹
- شکل ۳-۳: (a) طیف لومینسانس و (b) و زمان واپاشی لومینسانس حالت $^0\text{D}_5$ مربوط به $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ ۵۹
- شکل ۳-۴: دیاگرام XRD فلورید کلسیم آلاینده شده با یتربیم به روش مایسل معکوس ۶۱
- شکل ۳-۵: توزیع اندازه ذرات به دست آمده با استفاده از روش های متفاوت ۶۱
- شکل ۳-۶: طیف عبوری مادون قرمز ذرات سنتز شده به روش هم رسوبی، قبل و بعد از بازپخت ۶۲
- شکل ۳-۷: طرحهای XRD نمونه های تهیه شده با (a) تابش صوتی، (b) همزدن ۶۳
- شکل ۳-۸: (a,b) تصاویر SEM مربوط به $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ با بزرگنمایی متفاوت تهیه شده به روش ۶۳
- شکل ۳-۹: تصاویر SEM با بزرگنمایی متفاوت در نانوکریستال $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ تهیه شده به روش همزدن ۶۴
- شکل ۳-۱۰: طیف گسیل نانوبلورهای $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ تهیه شده با (a) تابش صوتی، (b) همزدن ۶۵
- شکل ۳-۱۱: طیف های XRD نانو ذرات SrF_2 با درصد آلاینده های متفاوت Eu^{3+} ۶۵
- شکل ۳-۱۲: (a) تصویر SEM نانو کرات $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{3+}$ (b) هیستوگرام توزیع اندازه ذرات ۶۶
- شکل ۳-۱۳: طیف نشری نانو کرات SrF_2 با درصد آلاینده های متفاوت Eu^{3+} ۶۶
- شکل ۳-۱۴: وابستگی شدت لومینسانس به تراکم ناخالصی در نانو ذرات $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{3+}$ ۶۷
- شکل ۳-۱۵: تک بلور فلورید کلسیم آلاینده با یون خاک نادر ۶۷
- شکل ۳-۱۶: طیف جذب یون های Er^{3+} و $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ در فلورید کلسیم در دمای اتاق ۶۸
- شکل ۳-۱۷: طیف نشری مادون قرمز Er^{3+} و $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ آلاینده شده در CaF_2 ۶۸
- شکل ۳-۱۸: زوج یونها در آلاینده های مشترک Y, Tm در CaF_2 ۶۹
- شکل ۳-۱۹: طیف گسیل تک بلورهای فلورید کلسیم آلاینده با درصدهای متفاوت آلاینده های ۶۹
- شکل ۳-۲۰: (a) طیف گسیل کریستال فلورید کلسیم آلاینده شده با Pr^{3+} ، (b) طیف جذب کریستال آلاینده با Pr^{3+} حدود 450 nm ۷۰
- شکل ۳-۲۱: طیف تهییج و گسیل فلوریت طبیعی آلاینده شده با Ce^{3+} و Eu^{2+} ۷۱
- شکل ۳-۲۲: شماتیک ترازهای انرژی Ce^{3+} در یک بلور مکعبی ۷۱
- شکل ۳-۲۳: طیف تهییج (خط پیوسته) و گسیل (خط چین) CaF_2 خالص، (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$ ۷۲
- $x=0/35$ در دمای 90 K ۷۲
- شکل ۳-۲۴: نقایص نقطه ای، الف) جای خالی، ب) اتم بین نشینی، ج) اتم جانشینی کوچک، د) اتم جانشینی بزرگ، ه) نقص فرنکل و ی) نقص شاتکی ۷۴
- شکل ۳-۲۵: الف) یک نابجایی لبه ای، ب) طرز شکل گیری نابجایی پیچشی ۷۵
- شکل ۳-۲۶: اتم های نزدیک مرز دانه ها ۷۶
- شکل ۳-۲۷: بلور در اثر دوقلوبی تغییر شکل داده است. ۷۶
- شکل ۳-۲۸: طرحوارهای از مراحل اصلی فرایند بازپخت (a) حالت تغییر شکل یافته (b) بازبایی شده (c) تبلور مجدد جزئی (d) تبلور مجدد کامل (e) دانه رشد یافته (f) رشد دانه غیر نرمال ۷۸
- شکل ۴-۱: طیف پراش پرتو ایکس CaF_2 ۸۳
- شکل ۴-۲: طیف پراش پرتو ایکس $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ (1%) ۸۴
- شکل ۴-۳: مقایسه طیف پراش پرتو ایکس CaF_2 و $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ (1%) ۸۵
- شکل ۴-۴: مقایسه طیف XRD نمونه های آلاینده با درصدهای متفاوت ۸۵

- شکل ۴-۵: رابطه بین فاصله صفحات (۱۱۱) و غلظت یون آلاینده شده سریم..... ۸۶
- شکل ۴-۶: تصویر دستگاه طیف سنجی UV موجود در دانشگاه بین المللی امام خمینی(ره)..... ۸۷
- شکل ۴-۷: طیف جذب اپتیکی نانو ذرات CaF_2 ۸۸
- شکل ۴-۸: طیف جذب اپتیکی نانو ذرات CaF_2 آلاینده با یک درصد سریم..... ۸۸
- شکل ۴-۹: مقایسه طیفهای جذبی فلورید کلسیم آلاینده با درصد آلایندهگی متفاوت..... ۸۹
- شکل ۴-۱۰: تصویر دستگاه طیف سنجی فرورسرخ FTIR موجود در دانشگاه بین المللی امام خمینی(ره)..... ۹۰
- شکل ۴-۱۱: طیف FTIR نانو ذرات CaF_2 ۹۰
- شکل ۴-۱۲: طیف FTIR نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}(1\%)$ ۹۱
- شکل ۴-۱۳: تصویر دستگاه اسپکتروفوتومتر فلورسانس موجود در دانشگاه الزهراء..... ۹۲
- شکل ۴-۱۴: طیف گسیل فوتولومینسانس نانو ذرات $\lambda_{ex}=218\text{nm}, \text{CaF}_2$ ۹۲
- شکل ۴-۱۵: طیف گسیل فوتولومینسانس نانو ذرات $\lambda_{ex}=218\text{nm}, \text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}(1\%)$ ۹۳
- شکل ۴-۱۶: طیف گسیل فوتولومینسانس نانو ذرات $\lambda_{ex}=254\text{nm}, \text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}(1\%)$ ۹۴
- شکل ۴-۱۷: طیف گسیل فوتولومینسانس فلورید کلسیم آلاینده با درصد آلایندهگی متفاوت، $\lambda_{ex}=254\text{nm}$ ۹۵
- شکل ۴-۱۸: طرح شماتیک مکانهای یونهای سریم در بلور فلورید کلسیم..... ۹۶
- شکل ۴-۱۹: تصویر SEM نانو ذرات CaF_2 با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰..... ۹۶
- شکل ۴-۲۰: تصویر SEM نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}(1\%)$ با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰..... ۹۶
- شکل ۴-۲۱: تصویر SEM نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}(5\%)$ با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰..... ۹۷
- شکل ۴-۲۲: تصویر SEM نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}(10\%)$ با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰..... ۹۷
- شکل ۴-۲۳: مقایسه طرح XRD فلورید کلسیم آلاینده با سریم(یک درصد) در دماهای بازپخت مختلف..... ۹۸
- شکل ۴-۲۴: مقایسه طیف جذب اپتیکی نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}(1\%)$ در دماهای بازپخت متفاوت..... ۹۹
- شکل ۴-۲۵: مقایسه طیف FTIR نانو ذرات فلورید کلسیم آلاینده با سریم (یک درصد) در دماهای بازپخت مختلف..... ۱۰۰
- شکل ۴-۲۶: مقایسه طیف نشری فوتولومینسانس نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}(1\%)$ در دماهای بازپخت متفاوت..... ۱۰۱
- شکل ۴-۲۷: تصویر SEM نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}(1\%)$ بازپخت شده در دمای 400°C ۱۰۲
- شکل ۴-۲۸: تصویر SEM نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}(1\%)$ بازپخت شده در دمای 500°C ۱۰۳
- شکل ۴-۲۹: تصویر SEM نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}(1\%)$ بازپخت شده در دمای 600°C ۱۰۳
- شکل ۴-۳۰: میانگین اندازه نانو ذرات فلورید کلسیم آلاینده با سریم (یک درصد) در دماهای بازپخت مختلف..... ۱۰۳

مقدمه

پودر فلورید کلسیم، پودری سفید رنگ با دانسیته ای حدود 2.9 g/cm^3 ، نقطه ذوب 1420 درجه سانتیگراد و نقطه جوش برابر 2533 درجه سانتیگراد است.

فلورید کلسیم از لحاظ بلوری دارای ساختار فلوریت است. یون کلسیم (Ca^{2+}) دارای عدد همسایگی ۸ است بدین صورت که هر یون کلسیم با ۸ یون فلور دارای اتصال به صورت انتقال جفت الکترون بوده و هر یون فلور بوسیله ۴ یون کلسیم احاطه شده است.

فلورید کلسیم کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف دارد. یکی از کاربردهای مهم این ترکیب، استفاده از آن در فرآیند تولید فلورین و اسید فلوریدریک می باشد. از موارد استفاده دیگر می توان به کاربرد آن در صنایع شیشه به عنوان مات کننده و کمک ذوب اشاره کرد. همچنین از فلورید کلسیم در ترمولومینسانس نیز استفاده می شود. در اینجا برای بالا بردن حساسیت، به این ماده ناخالصی هایی می افزایند.

یکی از مهمترین کاربردهای مهم پودر فلورید کلسیم در صنعت اندازه گیری پرتو یا به عبارتی پرتوسنجی است. تولید این پودر همانند بسیاری از پودرهای سرامیکی به روش های گوناگونی امکان پذیر است. عواملی چون اندازه و شکل ذرات، خلوص و یکنواختی پودر، از جمله مواردی است که برای دستیابی بهینه به آنها باید روش شیمیایی انتخاب گردد.

روش های عمده تولید شامل؛ روش های هم رسوبی، روش مکانیکی، خالص سازی و میکرومولوسیون می شود. هر یک از این روش ها بسته به نوع و هزینه مواد اولیه مورد مصرف و پارامترهای موثر و مکانیزم های موجود در واکنش ها کاربردهای متفاوتی دارند که امکان بررسی و انتخاب صحیح هر یک از آنها را میسازد.

روش هم رسوبی یکی از روش های شناخته شده برای تولید نانو ذرات فلورید کلسیم است که معمولاً ابزار لازم برای انجام آن بسیار ساده بوده و در هر آزمایشگاهی یافت می شود، ولی مراحل مختلف هم رسوبی شامل متغیرهای زیادی است که هر یک می توانند بر فرآیند رسوب دهی تاثیر گذار باشند.

در دهه های اخیر، با توجه به خواص فوق العاده ای که مواد نانومتری از خود نشان داده اند، رسیدن به ذرات ریزتر و دست یابی به تکنولوژی نانو تقریباً هدف اکثر پروژه های تحقیقاتی بوده و می باشد. در این پروژه نیز سعی شده با استفاده از ارزان ترین تجهیزات و امکانات موجود در دانشگاه، نانو پودرهای فلورید کلسیم ساخته شود و همچنین به منظور ارتقای خواص اپتیکی از

جمله خاصیت لومینسانسی این ماده، نانو پودر فلورید کلسیم آلاینده با یون خاک نادر(سریم) نیز تهیه گردید.

از این رو ابتدا در فصل اول به مروری بر فناوری نانو و روش‌های ساخت نانو ذرات و ویژگی‌های آن و در ادامه به معرفی نانو پودر فلورید کلسیم و کاربردهای آن و در فصل دوم به بیان روش‌های آنالیز و طیف سنجی نانو پودرها می‌پردازیم.

فصل سوم به معرفی روش‌های سنتز فلوریدهای قلیایی حاکی ناآلاینده و آلاینده و نتایج مشخصه یابی به دست آمده از آنها با استفاده از طیف‌های به دست آمده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس، جذب ماوراءبنفش، فوتولومینسانس، تبدیل فوریه مادون قرمز، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اختصاص دارد.

در فصل چهارم به بررسی کار تجربی تهیه نانو پودرهای فلورید کلسیم و فلورید کلسیم آلاینده با سریم به روش هم‌رسوبی پرداخته و سپس ساختار و خواص فیزیکی نانو ذرات به دست آمده، توسط الگوی پراش پرتو X، طیف UV/VIS، طیف PL، FTIR و تصاویر SEM مشخصه یابی شده‌اند و در ادامه اثر بازپخت روی نانو پودر فلورید کلسیم آلاینده مورد بررسی قرار می‌گیرد.

در فصل پنجم نیز نتایج حاصل از تحقیق و پیشنهاداتی برای فعالیت‌های آینده بیان شده است.

فصل اول

مروری بر فناوری نانو
و معرفی پودر فلورید کلسیم

۱-۱- تعریف نانو فناوری

نانو فناوری، فناوری نوظهور و یکی از اجزای کلیدی پیشرفت‌های فنی قرن حاضر است. تولید کارآمد مواد، دستگاه‌ها و سیستم‌ها با کنترل ماده در مقیاس طولی نانومتر و بهره‌برداری از خواص آن، پدیده‌ای است نوظهوری که در مقیاس نانو توسعه یافته است و شکل جدیدی از ساخت مواد به وسیله کنترل و دستکاری واحدهای ساختاری آنها، در مقیاس نانو می‌باشند. یکی از ویژگی‌های مهم نانو فناوری جنبه چند رشته‌ای بودن آن است. مفهوم چند رشته‌ای، در نانو فناوری بدین معناست که نیروی کار نانو فناوری باید دارای بینش وسیعی از مفاهیم زیست‌شناسی، فیزیک، شیمی، اصول مهندسی طراحی کنترل فرایند و محصولات باشد. برای درک مفاهیم پایه‌ای و تدوین قوانین در مقیاس نانو تقریباً به تمامی علوم نیاز است. به‌عنوان مثال، علم زیست‌شناسی به دو دلیل مورد نیاز است: اول آنکه محصولات نانو فناوری به شدت از سیستم‌های زیستی تبعیت می‌کنند؛ و دوم آن که محصولات نانو کاربردهای چشمگیری در زیست پزشکی دارند. علم شیمی مورد نیاز است؛ زیرا روش‌های پیوند مولکول‌ها با همدیگر و چگونگی ترکیب مواد را به ما می‌آموزد. اصل چند رشته‌ای بودن نانو فناوری بیانگر این حقیقت است که این علم، رشته جدیدی نیست، بلکه رویکرد جدید در تمام رشته‌هاست و تمام عرصه‌های مختلف علم و فناوری را دربر می‌گیرد [۲۱].

۱-۲- تعریف نانو ذرات

اولین و مهمترین عنصر پایه، نانو ذره است. یک نانو ذره، به ذره‌ای گفته می‌شود که اندازه‌ای بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر داشته باشد. نانو ذرات از طیف وسیعی از مواد ساخته می‌شوند. با توجه به تعریف نانو ذرات ممکن است این ذهنیت بوجود آید که این ذرات با چنین اندازه‌ای در هوا معلق خواهند ماند. اما در واقع چنین نیست و نیروهای الکتروستاتیکی بین این ذرات، آنها را در کنار هم قرار می‌دهد. با توجه به تعریف نانوذرات، یکی از سوال‌های مهم در تولید مواد نانو این است که، آرایش هندسی و پایداری اتم‌ها با تغییر اندازه ذرات چه تغییری می‌کند؟ اولین اثر کاهش اندازه ذرات، افزایش سطح است. افزایش نسبت سطح به حجم نانو ذرات باعث می‌شود که اتم‌های واقع در سطح نسبت به اتم‌های درون حجم، اثر بسیار بیشتری بر خواص فیزیکی داشته باشند. این ویژگی، واکنش‌پذیری نانو ذرات را به شدت افزایش می‌دهد، به گونه‌ای که این ذرات به شدت تمایل به آگلومره یا کلوخه‌ای شدن دارند. به عنوان مثال در مورد نانو ذرات فلزی، به محض قرار گرفتن در هوا به سرعت اکسید می‌شوند [۳].

۳-۱- تعریف نانو ساختار

نانو ساختارها طبق تعریف، به مواد و ساختارهایی گفته می‌شود که در یکی از رده بندی‌های زیر قرار بگیرند [۴].

نانو ساختارهای دو بعدی: به مواد و ساختارهایی گفته می‌شود که دارای یک بعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد، مانند لایه‌های نازک.

نانو ساختارهای یک بعدی: به مواد و ساختارهایی اطلاق می‌شود که دو بعد از سه بعد آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد، نانو سیم‌ها و نانو لوله‌ها

نانو ساختارهای صفر بعدی: ساختارهایی که هر سه بعد آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد. مانند نانو ذرات، نانو پودرها و نانو خوشه‌ها.

۴-۱- تاریخچه نانو ذرات

نانو ذرات از زمان‌های بسیار دور مورد استفاده قرار گرفته است. شاید اولین استفاده آنها در لعاب چینی و سرامیک‌های تزئینی سلسله‌های ابتدایی چین (قرن ۴ و ۵ میلادی) بوده است. در یک جام رومی، موسوم به جام لیکرگوس از نانو ذرات طلا استفاده شده است، تا رنگ‌های متفاوتی از جام بر حسب نحوه تابش نور پدید آید. البته علت چنین اثراتی برای سازندگان آنها ناشناخته بوده است. کربن سیاه مشهورترین مثال از نانو ذراتی است که دهها سال به طور انبوه تولید شده است و در تایرهای اتومبیل به منظور افزایش طول عمر آنها به کار رفته است. گذشته از آن در دهه ۱۹۳۰ برای اولین بار روش‌های فن‌آوری بخار جهت تولید نانو ذرات بلوری استفاده گردید. در سالهای اخیر پیشرفت‌های بسیار بزرگی در زمینه امکان ساخت نانو ذرات از مواد گوناگون و کنترل شدید بر روی اندازه، ترکیب و یکنواختی آنها صورت گرفته است [۱].

استفاده از کاتالیست‌های با ساختار نانو متری از حدود ۷۰ سال پیش آغاز گردید. در اوایل دهه ۱۹۴۰ ذرات نانومتری تبخیر و ته نشین شده سیلیکا ساخته شد و به عنوان جایگزینی برای ذرات کربن سیاه برای مقاوم سازی لاستیک به مصرف رسید. در دهه ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ پودرهای نانومتری فلزات برای ذخیره اطلاعات بر روی نوار ساخته شد [۵].

۵-۱- انواع نانو ذرات

نانو ذرات در حال حاضر بصورت طیف وسیعی از مواد ساخته می‌شوند که رایج‌ترین آنها نانو ذرات نیمه‌رسانا، سرامیکی و نانو ذرات فلزی می‌باشند.

۱-۵-۱- نانو ذرات نیمه رسانا

نقطه کوانتومی یک ناحیه مجزا از بلور نیمه‌رسانا است که الکترون‌ها، حفره‌ها یا هر دو آنها را در سه بعد در بر می‌گیرد. این ناحیه چند نانومتر تا چند صد نانومتر را شامل می‌شود. در نقاط کوانتومی الکترون‌ها درست مثل وضعیت یک اتم موقعیت‌های گسسته‌ای از انرژی را اشغال می‌کنند. به همین علت به آنها لفظ اتم‌های مصنوعی نیز اطلاق می‌شود. در مقایسه با سیم‌های کوانتومی که در دو بعد و لایه‌های کوانتومی که در یک بعد نانو هستند، نقاط کوانتومی نانوساختارهای صفر بعدی هستند. همچنین این ترکیب‌ها به دلیل بازده کوانتومی بالا در مصارف اپتیکی کاربرد زیادی دارند [۶].

۱-۵-۲- نانو ذرات سرامیکی

معمول‌ترین نانو ذرات، نانو ذرات سرامیکی هستند که به سرامیک‌های فلزی، اکسید فلزی، نظیر اکسید تیتانیم، روی، آلومینیوم و آهن و نانو ذرات سیلیکاتی (سیلیکات‌ها یا اکسیدهای سیلیکون نیز سرامیک هستند که عموماً به شکل ذرات نانو مقیاس خاک‌رس هستند) تقسیم می‌شوند. نانو ذرات سرامیکی فلزی یا اکسید فلزی تمایل به داشتن اندازه یکسانی در هر سه بعد، از دو یا سه نانومتر تا ۱۰۰ نانومتر دارند که به وسیله نیروهای الکتروستاتیک به یکدیگر چسبیده و به شکل پودر بسیار ریزی رسوب می‌کنند. نانو ذرات سیلیکاتی ذراتی با ضخامت تقریباً ۱ نانومتر و پهنای ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر هستند. نانو ذرات سرامیکی عموماً از فرایندهای حالت جامد به دست می‌آیند [۱].

۱-۵-۳- نانو ذرات فلزی

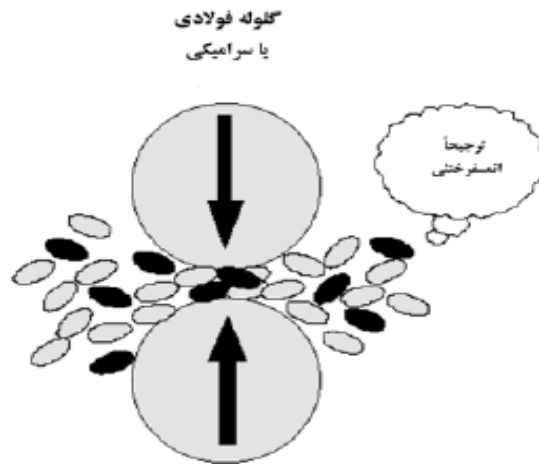
طبق تعریف کلی نانو ذرات فلزی، ذرات فلزی به ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشند. نانو ذرات فلزی عموماً با استفاده از روش‌های چگالش بخار و سیم انفجاری بدست می‌آیند [۱].

۱-۶-۱- روش‌های تولید

برای تولید نانو ذرات روش‌های متنوعی وجود دارد. این روش‌ها اساساً به سه گروه تقسیم می‌شوند: فرایندهای حالت جامد (نظیر آسیاب کردن)، چگالش از یک بخار و سنتز شیمیایی. پس از تولید می‌توان ذرات را بسته به نوع کاربردشان مثلاً با مواد آب دوست یا آب گریز پوشاند.

۱-۶-۱- فرایندهای حالت جامد

از روش آسیاب یا پودر کردن می‌توان برای ایجاد نانو ذرات استفاده نمود. خواص نانوذرات حاصل تحت تاثیر نوع ماده آسیاب شونده، زمان آسیاب و محیط اتمسفری آن قرار می‌گیرد. به دلیل سهولت و تجهیزات نسبتاً ارزان قیمت (در مقیاس آزمایشگاهی) و قابلیت سنتز اکثر مواد، این روش کاربرد فراوانی دارد. در عین حال می‌توان این روش را به‌سادگی برای تولید در مقیاس صنعتی به کار گرفت. عمده محدودیت‌های این روش، آلودگی ناشی از محیط و اتمسفر آسیاب و نیز متراکم شدن و آگلومره شدن ذرات در حین آسیاب است.

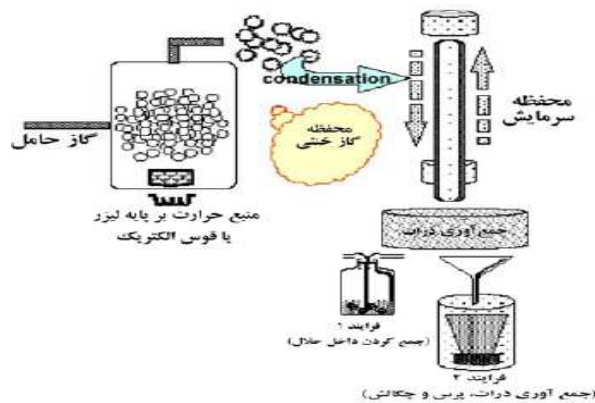


شکل ۱-۱: شمایی از فرایند خردایش

در این فرایند معمولاً از آسیاب‌های ماهواره‌ای با انرژی بالا، استفاده می‌شود. نانوذرات براساس تنش‌های برشی وارده بر ذرات تولید می‌شوند. انرژی دستگاه از طریق گلوله‌های آسیاب به ذرات وارد می‌شود. میزان انرژی به سرعت لغزش، اندازه و تعداد گلوله‌ها، نسبت وزنی گلوله به پودر، زمان آسیاب و اتمسفر آسیاب بستگی دارد. به طور مثال بیان شده که آسیاب در محیط مایعات سرمازا سبب افزایش تردی پودر می‌شود. از سوی دیگر از اکسید شدن ذرات حساس به اکسیداسیون باید جلوگیری شود، به همین منظور تولید برخی مواد به خصوص مواد غیراکسیدی در اتمسفر خاصی صورت می‌پذیرد. در صورتیکه انرژی به میزان کافی وجود داشته باشد، می‌توان کامپوزیت همگنی از اجزاء مختلف را در ابعاد نانومتری تهیه کرد. براساس انرژی آسیاب و نیز ترمودینامیک واکنش‌های رخ داده، مواد به صورت بلوری و یا آمورف و تک فاز و یا چند فاز سنتز می‌شوند. در این روش برای خردایش از مواد دارای سختی بالا مانند ZrO_2 و Al_2O_3 به عنوان گلوله استفاده می‌شود [۱].

۱-۶-۲- چگالش بخار و انواع آن

از این روش برای ایجاد نانو ذرات سرامیکی فلزی و اکسید فلزی استفاده می‌شود. این روش شامل تبخیر یک فلز جامد و سپس چگالش سریع آن برای تشکیل خوشه‌های نانومتری است که به صورت پودر ته نشین می‌شوند. از روش‌های مختلفی می‌توان برای تبخیر فلز استفاده نمود. در هنگام ایجاد نانو ذرات فلزی برای جلوگیری از اکسایش از گازهای بی‌اثر استفاده می‌شود، حال آنکه برای تولید نانو ذرات سرامیکی اکسید فلزی از اکسیژن هوا استفاده می‌شود. مهمترین مزیت این روش، میزان آلودگی پایین است. در نهایت اندازه ذره با تغییر پارامترهایی نظیر دما و محیط گاز و سرعت تبخیر کنترل می‌شود.



شکل ۱-۲: شمایی از فرایند چگالش از فاز بخار

یک روش که شاید در اصل، چگالش بخار نباشد روش سیم انفجاری است که به وسیله آرگونوئید^۱ استفاده می‌شود. از آنجا که سیم فلزی در اثر انفجار به خوشه‌های فلزی تبدیل می‌شود برقی با ولتاژ بالا به آن اعمال می‌شود (مشابه دمیدن با یک مفتول به درون حباب شیشه‌ای مذاب). این کار در یک گاز بی‌اثر انجام می‌شود که سریعاً ذرات را فرو می‌نشاند.

نوع دیگری از روش چگالش بخار، روش تبخیر در خلأ بر روی مایعات روان^۲ است. در این روش از فیلم نازکی از مواد نسبتاً ویسکوز یک روغن یا پلیمر در یک استوانه دوار استفاده می‌شود. در این دستگاه، خلأ ایجاد می‌شود و فلز مورد نظر در خلأ تبخیر یا پراکنده می‌شود. ذرات معلق که در مایع تشکیل می‌شوند، می‌توانند به اشکال مختلفی رشد یابند. هر دو حالت مایع و گاز در یک رآکتور قرار داده می‌شود. بر حسب پارامترهای مختلف (مثل نسبت گاز به مایع، نحوه افزایش گاز و مایع، دما و زمان حرارت‌دهی)، اشکال مختلفی از ذرات را می‌توان تولید کرد.

^۱-Argonide

^۲-Vaccum Evaporation on Running Liquids

همسان بودن نانو ذرات در برخی از کاربردها از اهمیت زیادی برخوردار است؛ مثلاً جهت استفاده از نانو ذرات در دیسک‌های ذخیره داده‌ها، لازم است همه آنها هم اندازه باشند. همچنین با پوشش دادن یکی از آنها با چندین ذره، خوشه‌ای از ذرات را می‌توان سنتز نمود [۸ و ۷].

۱-۶-۳- سنتز شیمیایی (شیمی تر)

عمدتاً استفاده از روش سنتز شیمیایی شامل رشد نانو ذرات در یک محیط مایع، حاوی انواع واکنشگرهاست. این روش شامل روش شیمی کلوییدی، روش‌های هیدروترمال، هم‌رسوبی، میکروامولسیون، سل-ژل و سایر فرآیندهای رسوبی می‌باشد. محلول یون‌های مختلف به نسبت‌های دقیق با هم آمیخته می‌شوند و تحت شرایط کنترل شده حرارت، دما و فشار قرار می‌گیرند تا ترکیب‌های مجزایی شکل گرفته و از محلول رسوب نمایند. این رسوب‌ها از طریق صاف کردن، جمع‌آوری شده یا با پاشیدن محلول در محیط گرم خشک می‌شوند.

مزیت این فرآیند آن است که ترکیبات گسترده‌ای شامل مواد آلی، غیرآلی و برخی فلزات را با دستگاه‌های ارزان قیمت و مقادیر مشخص می‌توان ساخت. مزیت مهم دیگر این روش، توانایی کنترل اندازه ذرات و تولید مواد با توزیع تک اندازه^۳ و با کیفیت بالا است [۹].

روش سل-ژل نمونه‌چنین روشی است. از این روش برای ایجاد نقاط کوانتومی نیز استفاده می‌شود. بطور کلی برای کنترل شکل نهایی ذرات، روش‌های شیمیایی بهتر از روش‌های چگالش بخار هستند. در روش‌های شیمیایی، اندازه ذرات را می‌توان با توقف فرایند در هنگامی که اندازه مطلوب به دست آمد با انتخاب مواد شیمیایی تشکیل دهنده ذرات پایدار و یا توقف رشد در یک اندازه خاص، کنترل نمود.

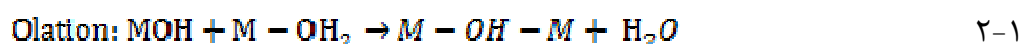
۱-۶-۳-۱- روش سل-ژل

روش سل-ژل برای تولید نانو ذرات سرامیکی و اکسید فلزی همگن با خلوص بالا به کار می‌رود. این روش شامل تشکیل یک سوسپانسیون کلوییدی (سل) است که متعاقباً به ژل ویسکوز یا مواد جامد تبدیل می‌شود. پراکنده شدن ذرات با اندازه‌های کمتر از ۱۰۰ نانومتر در داخل ماتریس پیوسته سیال را اصطلاحاً سل یا کلوئید گویند. Ebelman اولین ژل سیلیکا را در سال ۱۸۴۶ تولید کرد و Cossa در سال ۱۸۷۰ ژل آلومینا را تولید کرد. بعدها ژل‌های زیرکونیوم، سیلیسیوم، بور و دیگر سرامیک‌ها با این روش تولید گردید. در این روش مواد واکنش دهنده که همان فلزات پیش‌ساز هستند، ابتدا هیدرولیز می‌شوند. این ترکیب متعاقباً چگال شده و واکنش پلیمریزاسیون رخ می‌دهد [۱۰].

آلکوکسیدهای فلزی، ترکیب‌های فلز-آلی هستند که دارای لیگاندهای آلی چسبیده به اتم‌های فلزی هستند. این‌ها نتیجه واکنش مستقیم یا غیر مستقیم بین فلز M و الکل ROH هستند. مثال‌هایی از این مواد، اتوکسیدها و متوکسیدها می‌باشند. مطابق واکنش ۱-۱ طی هیدرولیز، لیگاندهای هیدروکسی (OH) جایگزین گروه‌های آلکوکسی (OR) می‌شوند [۱۱].



چگالش بعدی باعث حذف آب و الکل برای تولید پیوندهای اکسید فلزی یا هیدروکسید فلزی می‌شود. چگالش وقتی اتفاق می‌افتد که حد اقل یک لیگاند هیدروکسید توسط کاتیون فلزی جذب شود. این عمل می‌تواند طی واکنش‌های اولاسیون یا اکسولاسیون انجام گیرد. مطابق واکنش ۱-۲ اولاسیون به واکنشی گفته می‌شود که طی آن، هیدروکسید یک پل (M-OH-M) بین دو کاتیون فلزی برقرار می‌کند، در حالیکه اوکسولاسیون شامل تشکیل پل‌های (M-O-M) بین دو کاتیون فلزی است (واکنش ۱-۳ و ۱-۴).



پل‌های M-OH-M یا M-O-M بین دو اتم فلزی منجر به شکل‌گیری ترکیبات اسیدی یا هیدروکسیدی چگال می‌شوند.

حذف حلال و گرم کردن از مراحل مهم در متراکم کردن ژل هستند. چنانچه حلال در شرایط اتمسفری از ژل تبخیر شود، بسته به تنش سطحی حلال، تنش بزرگی در شبکه ژل بوجود می‌آید، این منجر به انقباض شدید و شکسته شدن ژل در خلال فرایند خشک کردن می‌شود. به فرآورده سخت، شیشه‌ای و متخلخل به دست آمده پس از خشک کردن زروژل گفته می‌شود. در مواردی که مایع درون ژل در بالاتر از درجه حرارت و فشار بحرانی در اتوکلاو حذف شود، تنش داخلی فرآورده نیز ناچیز می‌گردد. فرآورده به دست آمده از این طریق را ائروژل می‌نامند. ائروژل در اصل ماده‌ای آمورف است و دارای خواص منحصر به فردی از جمله سطح آزاد زیاد، تخلخل زیاد، چگالی پایین و هدایت الکتریکی کم می‌باشد [۱۲].

فرآیند سل - ژل می‌تواند بوسیله یک مجموعه از مراحل مجزا انجام شود:

مرحله ۱: تشکیل محلول پایدار آلکوکسیدی یا پیش ماده فلز محلول (سل).

مرحله ۲: ژلاتینه شدن که از تشکیل یک شبکه الکلی (ژل) بوسیله چند بار چگالش یا پلی استریفیکیشن بوجود می‌آید و منجر به افزایش چشمگیری در گرانشی محلول می‌گردد و در شرایط ایده‌آل، ژل در این مرحله حالت خمیری شکل می‌گیرد.