

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شهید بهشتی

دانشکده علوم

گروه فیزیک

گرایش اتمی مولکولی

پایان نامه کارشناسی ارشد

محاسبه اندازه نانوذرات فلز و نیمرسانا
به وسیله طیف جذبی

دفتر اطلاعات آزمون علمی
شعبه سراسر

استاد راهنما:

۱۳۸۷ / ۱ / ۲۱

خانم دکتر نسترن منصور

نگارش:

سمیه باسط

آذرماه ۱۳۸۶

۱۵۲۴۷۵



دانشگاه شهید بهشتی

بسمه تعالی

« صور جلسه دفاع پایان نامه دانشجویان دوره کارشناسی ارشد »

تهران ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳ اوین

تلفن: ۲۹۹۰۱

بازگشت به مجوز دفاع شماره ۸۶/۸/۳۰ مورخ ۲۰۰/۲۹۱۲/ت/د مورخ ۸۶/۸/۳۰ جلسه هیأت
داوران ارزیابی پایان نامه خانم سمیه باسط به شماره شناسنامه ۱۲۹ صادره از اصفهان
متولد ۱۳۶۱ دانشجوی دوره کارشناسی ارشد ناپیوسته رشته فیزیک - اتمی مولکولی

با عنوان:

محاسبه اندازه نانو ذرات فلز و نیمه رسانا به وسیله طیف جذبی

به راهنمایی:

دکتر نسترن منصوری

طبق دعوت قبلی در تاریخ ۱۳۸۶/۹/۱۲ تشکیل گردید و براساس رأی هیأت داوری و با
عنایت به ماده ۲۰ آئین نامه کارشناسی ارشد مورخ ۷۵/۱۰/۲۵ پایان نامه مزبور با
نمره - ۱۸۱ و درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

۱- استاد راهنما: خانم دکتر نسترن منصور

۲- استاد مشاور: -----

۳- استاد داور: آقای دکتر ماهیار نوشیروانی

۴- استاد داور و نماینده تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر فرشاد ابراهیمی

۵- معاون تحصیلات تکمیلی دانشکده: آقای دکتر خسرو جدیدی

تشکر و قدردانی

با سپاس از عنایت بیکران خداوند که جز استعانت از در گاهش پناهی ندارم، در آستانه فصلی دیگر از دفتر زندگی خود را رهین منت عزیزانی می دانم که خالصانه و بی دریغ یاریم نموده اند: استاد گرانقدر و دلسوزم سرکار خانم دکتر نسترن منصور که عنایت و راهنمایی استادانه ایشان در تک تک مراحل این کار شوق و امید ممارست را در دلم زنده کرد، جناب آقای کریم زاده که تجارب و اطلاعات بی دریغشان چه در زمینه کار آزمایشگاهی و چه در راستای مسائل تئوری رهگشای سیر فکری و تجربی من بود، سرکار خانم هدی آل علی که علاوه بر زحمت تهیه تصاویر TEM با اطلاعات خوب و راهگشایشان یاریم کردند، دوستان خوب و ارجمندم در گروه شیمی: سرکار خانم مهتاب پیروزمند و طوبی هموله که برای تهیه طیفهای جذبی و تکمیل اطلاعات کمک و راهنمایی ام نمودند، و همسر دلسوزم که همواره تحت هر شرایطی همراه و حامی بی مضایغه من بود.

چکیده

محور اصلی این پایان نامه سعی بر محاسبه اندازه نانوذرات کلوییدی فلز و نیمرسانا دارد. از آنجا که روشهای مرسوم اندازه گیری شعاع نانوذرات غالباً هزینه بر و وقتگیر بوده و خطای غیر قابل کنترلی دارد، بوسیله مدل‌های تئوری ارائه شده برای نانوذرات و طیف جذبی آنها که با دستگاه طیفسنجی مرئی-فرابنفش (UV-vis) تهیه شده، در پی ارائه روش ساده تر و کم هزینه تری برای محاسبه شعاع ذرات هستیم، که نتایج بدست آمده از این روش سازگاری خوبی با نتایج حاصل از تصاویر بدست آمده به کمک میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) نشان داده است. برای نانوذرات فلزی مدل تئوری مای و برای نانوذرات نیمرسانا از مدل جرم مؤثر استفاده شده است. در تئوری مای با برازش لورنتزی و اندازه گیری پهنای پیک نمودار طیف جذبی نانوذرات کلوییدی نقره، اندازه ذرات مشخص می شود. محل پیک با تساوی قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نانوذرات نقره و دو برابر تابع دی الکتریک محلول بکار رفته بدست می آید که این مهم اطلاعاتی پیرامون گذار بین ترازوی در تابع دی الکتریک نانوذرات نقره بدست می دهد. در مدل جرم مؤثر نیز با اندازه گیری میزان جابجایی گاف انرژی نانوذرات نیمرسانای سولفید کادمیم نسبت به حالت توده به کمک طیف جذبی آن، اندازه نانوذرات مشخص می شود زیرا این جابجایی گاف انرژی، شدیداً تابع اندازه نانوذرات است. علاوه بر مزیت کم هزینه و سهل الوصول بودن، با این روش قادر به پیش بینی پارامترهای اثر گذار بر روند شکل گیری نانوذرات می باشیم، بطوریکه با کنترل این پارامترها می توان ذراتی با خلوص و اندازه مورد نظر بدست آورد. برای ساخت محلول کلوییدی این نانوذرات، از روش کندگی با لیزر پالسی بدلیل مزایای کارساز آن استفاده شده است.

فهرست مطالب :

- فصل ۱: انواع روشهای اندازه گیری و تعیین مشخصات نانوذرات..... ۱
- مقدمه : اهمیت نانوذرات و اندازه گیری آنها..... ۱
- ۲-۱ طبقه بندی روشها براساس نحوه عملکرد..... ۳
- ۱-۲-۱ روشهای شامل پراش..... ۳
- پراش اشعه X..... ۴
- ۲-۲-۱ روشهای میکروسکوپی..... ۵
- میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)..... ۵
- میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM)..... ۶
- ۳-۲-۱ روش های طیف سنج اپتیکی..... ۸
- مشخصه یابی به کمک طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)..... ۸
- مشخصه یابی به کمک طیف سنج رامان..... ۹
- ۴-۲-۱ طیف سنج عبورنوری (مرئی - فرابنفش)..... ۱۰
- فصل ۲: ویژگی اپتیکی نانوذرات فلز و نیمرسانا..... ۱۲
- ۱-۲ استفاده از تئوری مای برای مطالعه خواص نوری نانوذرات..... ۱۲
- ۱-۱-۲ مدل فلزات با الکترون آزاد..... ۱۹
- ۲-۱-۲ گذار بین ترازی..... ۲۱
- ۲-۲ بررسی رابطه اندازه و شکل نانوذرات فلز با طیف جذبی..... ۲۳
- ۳-۲ کاربرد تئوری مای در برازش اندازه نانوذرات فلزی..... ۲۶
- ۴-۲ اثر اندازه بر خواص نانوذرات نیمرسانا..... ۲۸
- ۱-۴-۲ نانوذرات و محدودیتهای کوانتومی..... ۲۸
- ۲-۴-۲ مدل جرم مؤثر..... ۳۰
- ۳-۴-۲ بررسی رابطه اندازه نانوذرات نیمرسانا با طیف جذبی..... ۳۴
- فصل ۳: نتایج تجربی: محاسبه سایز نانوذرات نقره و سولفات کادمیم به کمک طیف جذبی..... ۳۵
- ۱-۳ مقدمه: بررسی روشهای ساخت نانوذرات..... ۳۵
- ۲-۳ کندگی هدف با لیزر پالسی و شکل گیری نانوذرات..... ۳۶
- ۳-۳ محاسبه اندازه نانوذرات نقره ساخته شده با لیزر پالسی (Nd-YAG) در محیط مایع و بررسی پایداری آن..... ۴۱
- ۴-۳ محاسبه گذار بین ترازای تابع دی الکترونیک نانوذرات نقره..... ۴۵
- ۵-۳ محاسبه اندازه نانوذرات سولفید کادمیم..... ۴۹

فصل ۴: نتیجه گیری

- ۵۱.....اهمیت کاربرد نانوذرات نقره و بررسی عوامل اثر گذار در اندازه و پایداری آنها
- ۵۲.....۱-۴ مقدمه: کاربردهای پزشکی و صنعتی نانوذرات نقره
- ۵۳.....۲-۴ بررسی مکانیزم کندگی و پارامترهای مؤثر در کنترل اندازه ذرات
- ۵۳.....۱-۲-۴ بررسی اثر محلول بر ساخت و پایداری نانوذرات
- ۵۸.....۲-۲-۴ اثر انرژی پالس لیزر
- ۶۰.....۳-۲-۴ اثر طول موج و توان پالس لیزر
- ۶۲.....۴-۲-۴ اثر دما
- ۶۳.....۵-۲-۴ اثر نرخ تکرار و طول زمانی پالس لیزر
- ۶۴.....جمع بندی کلی مطالب
- ۶۵.....پیوست الف
- ۶۶.....پیوست ب
- ۶۸.....پیوست ج

فصل اول

انواع روشهای اندازه گیری و تعیین مشخصات نانوذرات

۱-۱ مقدمه : اهمیت نانوذرات و اندازه گیری آنها

درفازنانوساختاری، ماده خصوصیات متفاوتی نسبت به توده از خود نشان می دهد. امروزه نانوذرات به علت خواص الکتریکی و اپتیکی مورد توجه گسترده قرار دارند [۶-۱۰]. نانوذرات فلزی دارای خواص اپتیکی جالبی در محدوده ۶۰ نانومتر هستند [۷-۱۰]. بررسی خواص اپتیکی ذرات کوچک فلزی از دیر باز مورد توجه بوده و به زمان تولید تجاری شیشه رنگی بر می گردد [۳۵].

در سال ۱۸۵۷ میلادی Faraday مقاله مشهور خود را در زمینه خواص محلولهای کلوئیدی طلا ارائه کرد [۳۶]. آنچه منجر به تحقیق او در این زمینه شد، بر همکنش بخصوص نور با ذرات فلزی است که سبب می شود محلول کلوئیدی به رنگها گوناگون دیده شود. پژوهشهای اولیه در زمینه کلوئیدهای طلا و نقره زمینه گسترش دانش در حوزه کلوئیدها را فراهم آورد.

در سال ۱۹۰۸، مای^۱ و دیبای^۲ اولین مدل تئوری توصیف کننده بر هم کنش خطی ذرات کوچک فلزی با یک میدان الکترومغناطیسی را ارائه کردند [۳۷]. محور اصلی این فصل پیرامون بررسی روشهای اندازه گیری نانوذرات می باشد، با ارائه تئوریهای [۳۸ و ۴۹] که در فصل بعد به آن می پردازیم و به کمک طیفهای جذبی تهیه شده از نانوذرات کلوئیدی در فصل تجربی، در سدد یافتن به صرفه ترین روش محاسبه ابعاد نانوذرات می باشیم. هر ماده ای طیف منحصر به خود را دارد که با افزایش اندازه نانوذرات پیک آن بسمت طول موجهای بلندتر انتقال قرمز^۳ دارد، با توجه به همین انتقال می توان میزان رشد نانوذرات را بررسی کرد [۱۹-۱۷ و ۴۷-۵۰ و ۱۱].

ضمن کنترل پارامترهای اثر گذار بر روند شکل گیری آنها می توان اندازه آنها را تحت کنترل درآورد [۶۸ و ۶۹ و ۹۵-۹۲].

یکی از دلایل جذابیت نانو ذرات، پیشرفت تکنولوژی و بحث کنترل ساختار مواد و خصوصیات آنها در ابعاد بسیار کوچک است. مواد نانوذره ای در اکثر موارد خصوصیات فیزیکی منحصر به فردی از خود نشان می دهند. دنیای مواد نانومتری شامل انواع گوناگونی از ساختارهای جالب توجه از نظر کاربردهای عملی و پدیده های فیزیکی است. نانوذرات یکی از مهمترین و در عین حال ساده ترین ساختارهای این مجموعه به شمار می رود. در این راستا

^۱. Mie

^۲. Debye

^۳. Read Shift

نانوذرات فلزی، به دلیل رفتار اپتیکی و الکترونیکی جالب، متفاوت با توده و قابل کنترل بسیار مورد توجه هستند. از طرفی نیمرساناهای یک بعدی و صفر بعدی (نقاط کوانتومی) از خود پرتو دهی^۴ متفاوت از توده نشان می دهند. این پرتو دهی کاملاً به اندازه آنها بستگی دارد و به عنوان کاربردی مهم در ابزار الکترو اپتیکی در نظر گرفته می شود. اکثر نقاط کوانتومی نیمرسانا از ترکیبات گروههای دو و شش جدول مندلیف هستند. این ذرات دارای گاف انرژی مستقیمی بوده و کاربردهای فراوان دارند.

بطور کلی، پیشرفت تکنولوژی در این راستا و درک ما از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوذرات به توزیع اندازه و شکل این ذرات بستگی دارد. اهمیت مواد نانو ساختاری اینست که در این مقیاس مواد خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی از توده ماده از خود نشان می دهند. علاوه بر تفاوت خواص باتوده در این حوزه ویژگیهای ماده به شدت وابسته به اندازه و شکل آنها می شود [۳۹ و ۴۰].

با توجه به این موضوع با استفاده از تغییراتی در شکل و اندازه ساختارها می توان به موادی با خواص جدید دست یافت. ساخت مواد با خواص جدید و تا حد زیادی قابل کنترل، می تواند کاربرد آنها در بهبود کیفیت تولیدات کنونی و تکوین فناوریهای نوین بر پایه مواد نانو ساختاری را فراهم نماید.

گسترش و پیشرفت ابزارهای جدید اندازه گیری و مشخصه یابی و فناوری آنها برای رشد بیشتر علم نانو، مهم و اساسی است. در علوم مختلف رشته های مهندسی و پزشکی، موضوع اندازه گیری و مشخصه یابی از اهمیت بالایی برخوردار است. بعنوان مثال برای شناسایی مواد اولیه و ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی مواد، نوع و شکل توزیع اندازه ذرات، ساختار بلورین و مانند آن در ماهیت و خصوصیات محصول اثر دارند. در نتیجه هرچه دستگاههای اندازه گیری و تعیین مشخصات قویتری در اختیار باشد، کنترل بر ساخت با دقت بیشتری صورت می گیرد، ضمن اینکه برای مطالعه در ساختارهای ریز (نظیر میکرو و نانو متری) نیاز بیشتری به ابزارهای شناسایی و آنالیز وجود دارد. در ادامه با توجه به اهمیت دستگاهها و روشهای اندازه گیری و تعیین مشخصات، مهمترین آنها را بررسی می کنیم [۶۹]، در ضمن با شرح میزان عدم قطعیت، محدودیتهای و معایب روشهای مرسوم به اهمیت استفاده از طیف جذبی نانوذرات، در این زمینه می پردازیم.

^۴. Luminescence

۱-۲ طبقه بندی روشهای اندازه گیری بر اساس نحوه عملکرد آن

۱-۲-۱ روشهای شامل پراش

پراش یکی از خصوصیات تابش الکترومغناطیسی است که باعث انحراف تابش در حین عبور از یک روزنه یا لبه است، با کاهش ابعاد روزنه نسبت به طول موج اشعه الکترومغناطیسی اثرات پراش اشعه بیشتر خواهد شد. با استفاده از پراش اشعه ایکس، الکترونها و نوترونها (در اثر برخورد آنها با ماده) می توان ابعاد بلور را اندازه گیری کرد، مرسوم ترین این روش شامل XRD می باشد.

پراش اشعه X (XRD)

پرتو X در طیف الکترومغناطیسی در محدوده بین پرتو γ و پرتو فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این پرتو می توان اطلاعاتی در خصوص ساختار و جنس ماده بدست آورد، از این رو روشهای پرتو X در شیمی تجزیه کاربردهای فراوانی دارند [۱۲].

اگر یک دسته الکترون سریع و پراثری به یک هدف فلزی در یک لوله تخلیه برخورد کند، الکترونها در این برخورد سرعت خود را از دست داده و قسمتی از انرژی جنبشی آنها به پرتو X تبدیل می شود، پرتو حاصل که بصورت یک طیف پیوسته ظاهر می شود دارای حداقل طول موج یا حداکثر فرکانس است که به حداکثر انرژی الکترونها وابسته بوده و از رابطه زیر پیروی می کند:

$$Ve = hv_{\max} = hc / \lambda_{\min} \quad (1-1)$$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{Ve} = \frac{1240(\text{nm})}{E(\text{eV})} \quad (2-1)$$

که در آن V ولتاژ سرعت دهنده در طول لوله، e بار الکترون، h ثابت پلانک، c سرعت نور و ν فرکانس است [۱۳].

با این روش طول موجهای مختلف را می توان جدا ساخته و اندازه گیری کرد. چون طول موجهای پرتو X با فواصل بین اتمها در مواد بلوری برابری می کند، بنابراین مواد بلوری برای پرتو X نقش توری را بازی می کند. طبق رابطه براگ^۵ پدیده بازتابش و تداخل سازنده طول موجها با رابطه زیر بیان می شود:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3-1)$$

^۵.Brage

این رابطه گویای این مطلب است که قله پرتو بازتابش شده از دو سطح مختلف بلورها به ازاء زوایای خاصی رخ می دهد. از تک بلورهای با ساختار هندسی مشخص می توان بعنوان تکفام ساز پرتو X استفاده کرد. طرح پراش ایجاد شده توسط یک جسم بلوری برای شناسایی آن جسم بکار می رود. در بلورشناسی، طرحهای حاصل از تعداد زیادی اتم در جهت‌های مختلف می تواند جزئیات طرح ساختمانی اتمهای بلور را نشان دهد و بنابراین می توان اطلاعات دقیقی در مورد شکل ساختمانی ترکیب بدست آورد.

تعیین اندازه نانوذرات با روش XRD

برای استفاده از روش XRD در تعیین اندازه ذرات (حتی ذرات نانومتری) محاسبه مقدار عرض پیک ماکزیمم در نصف ارتفاعش^۱ (موجود در طرح بدست آمده از ذرات) ضروری است.

طرح شماتیک آن در شکل (۱-۱) آمده است:

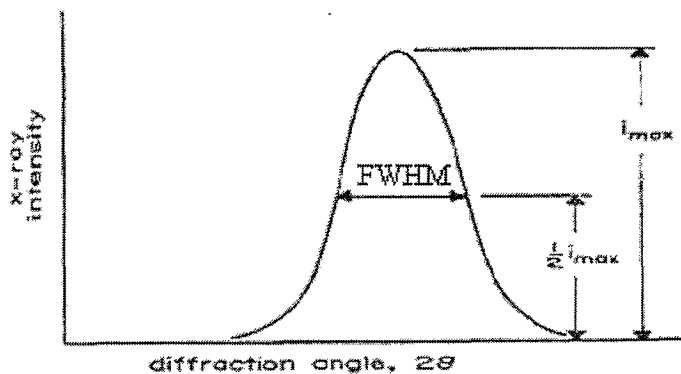
D: قطر ذره

λ : طول موج اشعه ایکس

$$D = \frac{0.93\lambda}{B \cos \theta_B}$$

B: پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع

θ_B : زاویه پراکندگی است که به ازاء آن پیک ماکزیمم شکل گرفته است.



شکل (۱-۱) نمایش پهنای پیک در نصف ماکزیمم

عمده کاربردهای XRD عبارتند از:

- ۱- اندازه گیری میانگین فواصل بین لایه های سری اتمها
- ۲- تعیین موقعیت تک بلور یا دانه و ترتیب اتمها
- ۳- فهم ساختار بلوری مواد ناشناخته.
- ۴- تعیین مشخصات پارامتر شبکه، اندازه و شکل دانه، کرنش، ترکیب فاز و تنش داخلی مناطق بلوری کوچک.

^۱. Full Width Half of Maximum

۵- تعیین اندازه دانه های نانومتری تحت شرایط خاص به کمک رابطه شرر.

۶- تشخیص بلورهای فلزی وموقعیت آنها .

۷- ضخامت سنجی فیلم های نازک و چند لایه.

هرچند این روش برای اندازه گیری ابعاد نانوذرات مناسب به نظر می رسد اما در کنار محدودیتهایش که آنرا منحصر به ساختارهای تک بلوری می کند، خطای اندازه گیری نیز در آن محسوس است و ما در سدد پیدا کردن روش مناسبتری برای محاسبه ابعاد نانوذرات هستیم.

۱-۲-۲ روشهای میکروسکوپی

با استفاده از روشهای میکروسکوپی، تصاویری با بزرگنمایی بسیار بالا از ماده بدست می آید. قدرت تفکیک تصاویر میکروسکوپیکی براساس کمترین قدرت تمرکز اشعه محدود می شود. بعنوان مثال با استفاده از میکروسکوپیهای نوری با قدرت تفکیک حدود یک میکرومتر و با استفاده از میکروسکوپیهای الکترونی و یونی با قدرت تفکیک بالا در حدود یک آنگستروم قابل دسترس است. از میان روشهای موجود به ذکر محاسن و معایب چند نمونه که در اندازه گیری ابعاد نانوذرات کاربردی ترند می پردازیم:

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۷

این دستگاه به کمک منبع الکترونی (تفنگ الکترون) که معمولاً از نوع انتشار جملهو یونیکی فیلمان یا رشته تنگستن است، به سطح نمونه پرتوالکترونی می تانوار. معمولاً الکترونها بین ۳۰eV-۱ شتاب داده می شوند، سپس دو یا سه عدسی متمرکز کننده پرتوالکترونی را بار یک می کند و تاحدی که در موقع برخورد با نمونه قطر آن حدوداً بین ۱۰-۲ nm است. استفاده عمومی از SEM عبارتست از تصویر گرفتن از سطوح در بزرگنمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیک ۳ تا ۱۰۰ نانومتر (بسته به نمونه)، مشاهده حوزه ها^۸ در مواد فرومغناطیس (در صورت مجهز بودن به آشکار ساز back scatter)، مشاهده مرزدانه در نمونه های حکاکی نشده، ارزیابی جهت بلورینگی دانه ها با قطرهایی به کوچکی ۲ تا ۱۰ میکرومتر. همچنین با اصلاح مناسب میکروسکوپ می توان از آن برای کنترل کیفیت و بررسی عیوب قطعات نیمرسانا استفاده کرد.

^۷ . Scanning Electron Microscopy

^۸ . Domains

ضمن بررسی های انجام شده استفاده از این روش برای محاسبه ابعاد نانوذرات خطای زیادی نسبت به روشهای مرسوم دیگر دارد [۱۴]، همچنین کیفیت تصاویر سطوح تخت در بزرگنمایی کمتر از ۳۰۰ تا ۴۰۰ برابر به خوبی میکروسکوپ الکترون عبوری نیست.

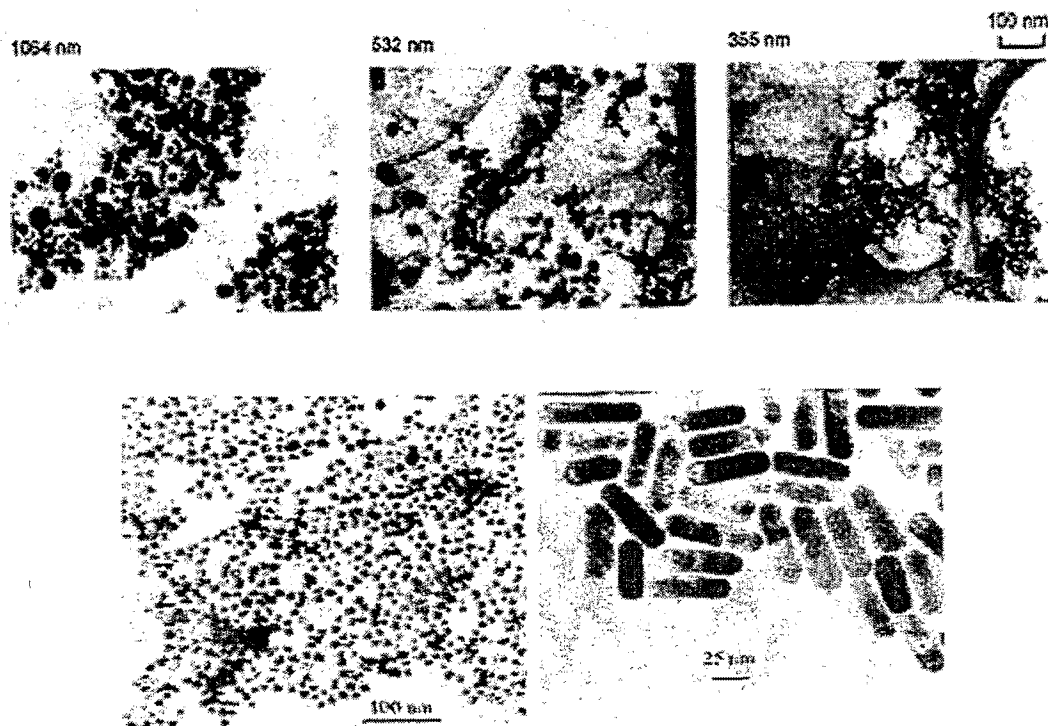
میکروسکوپ عبوری الکترونی (TEM)^۹

خواص مواد نانومتری بشدت تابع شکل و اندازه آنها می باشد، بنابراین بررسی شکل، اندازه، و آرایش مواد نانوساختاری به درک پدیده های موجود کمک شایانی می کند.

برخی روشهای اندازه گیری ذرات، شکل و اندازه ذرات را بطور مستقیم نمی دهد. برای مثال از پراش اشعه X برای محاسبه اندازه نانوذرات استفاده می شود که برای اندازه های خیلی کوچک دارای خطای قابل ملاحظه ای نسبت به مقادیر واقعی است، ضمن اینکه این روش برای نانوذرات غیر بلوری نیز مناسب نیست.

از طیف نور عبوری مواد نانوساختاری نیز می توان برای تعیین اندازه ذرات استفاده کرد، اما این روش اندازه گیری تاحدی پیچیده می باشد. لذا میکروسکوپ الکترونی عبوری یکی از مهمترین و پرکاربردترین دستگاههایی است که مورد استفاده قرار می گیرد. در اغلب مطالعات انجام شده بر روی مواد نانوساختاری، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (HRTEM, TEM) استفاده شده است. این روش شکل و اندازه ذرات را با دقت حدود چند دهم نانومتر بدست می دهد. در میکروسکوپ الکترونی با استفاده از پراش الکترون و سایر سازوکارهای موجود در برخورد الکترون با ماده برخی ویژگیهای دیگر مواد نانوساختاری مانند بلورینگی و ترکیب شیمیایی را نیز می توان بدست آورد. محدودیت این روش این است که تصویری که از مجموعه نانوذرات می گیرد بصورت دوبعدی می باشد و ضمناً برای آماده سازی هر نمونه برای گرفتن تصویر، نیاز به صرف زمان و هزینه زیادی است. در آنالیز شیمیایی در میکروسکوپ الکترونی، هرگاه الکترونیایی با انرژی بالا به یک نمونه جامد برخورد کند، موجب تولید اشعه ایکس منحصر به اتمهای موجود در آن نمونه می شود.

^۹. Transmission Electron Microscopy



شکل (۱-۲) تصاویر TEM نانوذرات طلا (پایین) و نقره (بالا).

در بحث تشکیل تصویر در SEM, TEM این پرتوهای ایکس نادیده گرفته می شوند. هرچند حجم عظیمی از اطلاعات صرف نظر می شود با این حال در دهه ۱۹۵۰ دانشمندان با تعمق در این نکته میکروسکوپیهای الکترونی را بطور فزاینده ای برای میکروآنالیز مورد استفاده قرار داده اند. اندازه گیری طول موج یا انرژی هر پرتو X منتشر نشده امکان شناسایی عناصر حاضر در نمونه یا انجام آنالیز کیفی را می دهد. اندازه گیری تعداد هر نوع پرتو X منتشر شده در هر ثانیه، تعیین مقدار حضور عنصر در نمونه یا انجام آنالیز کمی را امکان پذیر می سازد. البته شرایط لازم برای نمونه و دستگاه جهت آنالیز کمی به گونه ای است که گذر از مرحله آنالیز کیفی به کمی به آسانی میسر نخواهد بود.

بدین معنا که آنالیز می تواند تنها روی بخش بسیار کوچکی از یک نمونه بسیار بزرگ انجام شود. از آنجا که این امر با روشهای معمولی طیف نگاری و شیمیایی میسر نیست، میکروآنالیز در میکروسکوپیهای الکترونی بصورت ابزار مهمی برای تشخیص خصوصیات انواع جامد در آمده است. جدول زیر برای مقایسه دقت روشهای اندازه گیری فوق برای ذرات اکسید تیتانیوم گونه A ارائه شده است، ابعاد حقیقی ذرات بر مبنای اطلاعات TEM کنار آنها درج شده است [۱۴]. خطای روش XRD در مقایسه با روشهای میکروسکوپی مشخص است (از آنجا که

نانوذرات میل شدیدی به چسبیدن به یکدیگر و لخته شدن دارند خطای این روشها ناشی از عدم تشخیص ذرات منفرد است).

جدول (۱-۱) مقایسه روشهای اندازه گیری مرسوم نانوذرات [۱۴]

Particle	TEM	SEM	XRD
A3.8	3.8	3.94	9.22
A4.9	4.9	5	10.71
A5.7	5.7	5.53	11.55
A12	12	10.56	15.1
A17	17	16.95	-
A20	20	20.06	17.07
A29	29	28.05	24.3

۱-۲-۳ روشهای طیف سنجی اپتیکی

استفاده از جذب، نشر و یا پراش امواج الکترومغناطیسی توسط اتمها و مولکولها در اندازه گیری و تعیین مشخصات، را طیف سنجی اپتیکی گویند. برهمکنش تابش با ماده می تواند منجر به تغییر جهت تابش و یا تغییر در سطوح انرژی اتمها و یا مولکولها گردد، انتقال از تراز بالای انرژی به ترازهای پایینتر، نشر، و انتقال به تراز بالاتر جذب نامیده می شود. تغییر جهت تابش در اثر برخورد با ماده نیز منجر به پراش تابش می گردد. برهم کنش نور با ماده در ناحیه زیر قرمز می تواند به دو صورت جذب و پراکنندگی انجام گیرد. این دو پدیده اساس شناسایی و اندازه گیری ترکیبات به دو روش طیف سنجی جذبی زیر قرمز و پراکنندگی رامان را تشکیل می دهد که به بررسی آنها می پردازیم.

مشخصه یابی با طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش های ارتعاشی مولکولها و یونهای چند اتمی صورت می گیرد. این روش قوی و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه گیری ترکیبات دارای پیوند شیمیایی و عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی بکار می رود. زیرا طیف این ترکیبات بسیار پیچیده و پر از پیکهای ماکزیمم و مینیمم است که می تواند برای اهداف مقایسه ای بکار گرفته شود. برهمکنش تابش مادون قرمز با یک نمونه باعث تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکولهای آن می شود، و روش مناسبی برای شناسایی گروههای عاملی و ساختار مولکولی است. شرط جذب انرژی مادون قرمز توسط مولکول اینست که گشتاور دوقطبی در حین ارتعاش تغییر

کند. در طیف الکترومغناطیس ناحیه بین $400 - 0.8 \mu m$ مربوط به ناحیه مادون قرمز است و ناحیه ای که جهت تجزیه شیمیایی بکار می رود $50 - 0.8$ میکرومتر است. برای شناسایی یک نمونه مجهول، نوع گروههای عاملی و پیوندهای موجود در مولکول آن طیف مادون قرمز نمونه را رسم کرده و با مراجعه به جداول موجود که موقعیت ارتعاشهای مختلف ویا طیف IR اجسام را نشان می دهد، طول موج یا عدد موج گروهها یا پیوندها را مشخص می کنند.

ویژگی FTIR اینست که تمام طول موجهای ناحیه طیفی مورد نظر در یک زمان به نمونه تابیده می شود، درحالیکه در روشهای معمولی نورسنجی تنها بخش کوچکی از طول موجها در یک زمان به نمونه می رسند. بنابراین سرعت قدرت تفکیک و نسبت سیگنال به نویز در روش تبدیل فوریه برتری قابل ملاحظه ای نسبت به روش معمول IR دارد. برخی اطلاعات که عموماً از این روش بدست می آید عبارتست از شناسایی کیفی و کمی ترکیبات آلی حاوی نانوذرات و تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در مولکولهای آن.

مشخصه یابی نانوذرات با طیف سنجی رامان (RAMAN)

پیشرفت تکنیکهای لیزری موجب بررسی بیشتر اثررامان و کشف تعدادی پدیده های مرتبط به آن شده است. باتوجه به قابلیتهای لیزر در تشدید و تمرکز نور و اهمیت این خواص در رابطه با پدیده رامان، لیزر به عنوان منبع مناسبی برای طیف سنجی رامان بشمار می رود. در این روش عموماً از لیزرهای آرگون و کریپتون استفاده می شود، البته اغلب لیزرهای رنگینه ای قابل تنظیم در پراکندگی رامان بکاربرده می شوند. این اسپکتروسکوپی ویژه شناسایی ساختار مولکولهاست. تعیین فرکانسهای چرخشی و ارتعاشی مولکول ارزیابی هندسی و حتی تقارن مولکولها از جمله قابلیتهای این روش است. در برخی موارد که امکان تغییر ساختار مولکولی وجود ندارد، می توان با تکیه بر فرکانسهای ثبت شده قرار گرفتن آنها در یک مولکول را بررسی کرد. اطلاعات بدست آمده از طیف سنجی مادون قرمز ورامان بسیار مشابه است. طیف رامان حاوی اطلاعات با ارزشی در فیزیک حالت جامد و مطالعه موجودات زنده می باشد (زیرا براحتی برای مطالعه گروههای شیمیایی در محیط آب بکار می رود). برخی کاربردهای طیف رامان در فناوری نانو عبارتند از:

شناسایی و جداسازی برخی ترکیبات آلی و معدنی

تعیین ساختار شیمیایی ترکیبات

آنالیز برخی مولکولهای آلی و نانوبلورهای DNA و نانولوله کربن

از آنجا که شکل نانوذرات و میزان خلوص آنها نیز بر خواص الکترواپتیکی آنها اثر گذار است داشتن اطلاعاتی از این قبیل می تواند راهگشای شناسایی ساختار نانوذرات و تعیین میزان خلوص آنها باشد، اما بطور دقیق و مستقیم پیرامون محاسبه ابعاد نانوذرات اطلاعی نمی دهد.

۴-۲-۱ طیف سنجی عبور نوری (مرئی - فرابنفش)

مقدمه

پدیده هایی چون اثر کوانتومی اندازه^{۱۱}، افزایش فاصله ترازهای انرژی، نتایجی از تبدیل حالت توده ماده به مجموعه دسته جمعی آنها و سپس به اتمهای ایزوله می باشد که منجر به تغییرات اپتیکی، الکترونیکی و جمله دینامیکی می شود [۱۶-۱۵ و ۵۸]. بعد از درک تغییراتی که ماده در ابعاد نانومتری نشان داده و اینکه این تغییرات تا چه حد به اندازه و شکل ذرات بستگی دارد، می توان از آن برای بررسی اندازه و میزان رشد ذرات بهره گرفت. در این میان استفاده از امواج الکترومغناطیسی در محدوده طیف مرئی تا حد فرابنفش، برای اندازه گیری میزان جذب (یا عبور) طیف در حین برخورد با ذرات و ثبت شدت جذب (یا عبور) به ازاء طول موج مربوطه و یافتن اندازه نانوذرات بسیار پرکاربرد است.

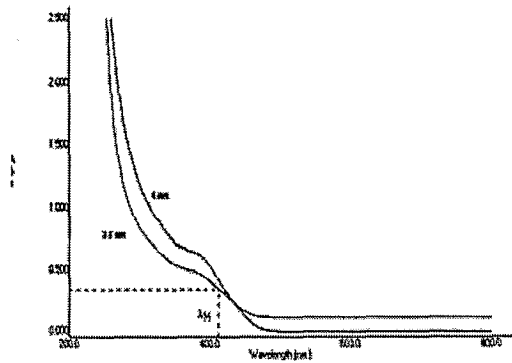
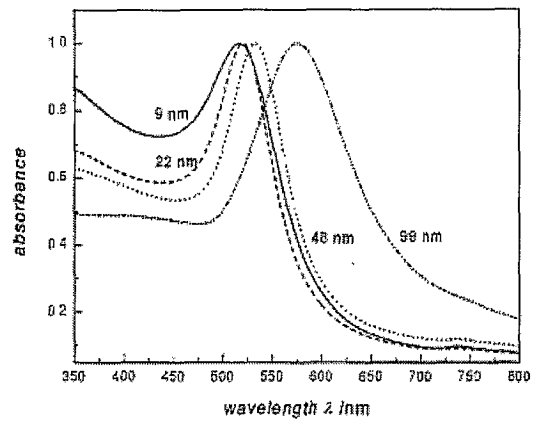
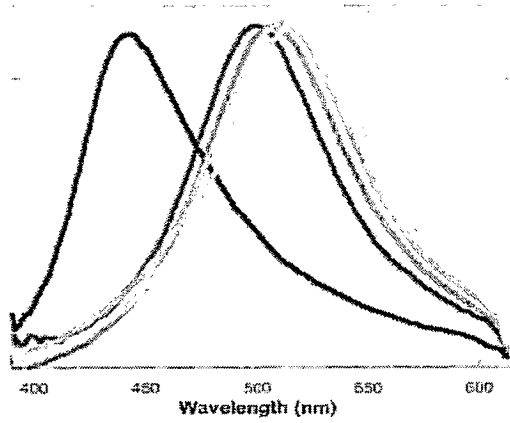
هر ماده ای طیف منحصر به خود را دارد که با افزایش اندازه نانوذرات پیک آن بسمت طول موجهای بلندتر انتقال قرمز دارد، با توجه به همین انتقال می توان میزان رشد نانوذرات را بررسی کرد. عکس این قضیه هم صادق است که اگر پیک طیف جذبی از طول موجهای بلندتر به طول موجهای کوتاه تر انتقال آبی پیدا کرد، گویای کاهش اندازه ذرات می باشد. برهمکنش نور با ماده در طول موجهای مختلف یکسان نبوده و مطالعه این رفتار اطلاعات مفیدی در اختیار ما قرار می دهد، در حالیکه روشهای TEM, SEM و غیره نیاز به وقت و هزینه بالایی دارد و استفاده از روشهایی مثل XRD نیز به شرایط خاصی احتیاج دارد. طیف سنجی نوری نیاز چندانی به آماده سازی نداشته و وسیله ای آسان و کارا در اندازه گیری بصورت غیر مستقیم (با استفاده از تئوریهای موجود) می باشد.

مزیت این روش در قابلیت تهیه طیف در هر لحظه و بررسی تغییر خصوصیات ذرات (مانند رشد و آرایش و...) می باشد. کاربرد این روش برای نانوذرات کلوییدی است و بنابر این در عبور طیف از محلول نانوذرات باید اثر حلال در فرایند جذب و پراکندگی حذف شود.

در شکل (۱-۳) طیفهای جذبی بدست آمده برای نانوذرات نقره، طلا (به عنوان فلز) و سولفید کادمیم (به عنوان نیمرسانا) آمده است. در فصل آتی پس از ارائه تئوری مای و ذکر رابطه اندازه و شکل نانوذرات به طیف اپتیکی آنها روند محاسبه ابعاد به کمک اطلاعات طیف جذبی مشخص خواهد شد.

اما همانطور که از شکل مشخص است، با افزایش ابعاد نانوذرات پیک طیف جذبی به سمت طول موجهای بلندتر (طول موج قرمز) منتقل می شود.

^{۱۱}. Quantum Size effect



شکل (۳-۱) طیف جذبی اپتیکی مربوط به نانوذرات نقره (بالا-چپ)، طلا (بالا-راست)، سولفید کادمیم (پایین)

فصل دوم

ویژگیهای اپتیکی نانوذرات فلزی ونیمرسانا

۲-۱ استفاده از تئوری مای برای مطالعه خواص نانوذرات فلزی

در این نظریه برای توصیف پراکندگی و جذب نور بوسیله ذرات ریز کروی از حل معادلات ماکسول با شرایط مرزی مناسب استفاده شده است. منشأ رنگ در نانوذرات فلزی جذب شدید در ناحیه مرئی وماوراء بنفش است که نوار پلاسمونی^{۱۱} نامیده می شود. این پدیده به حرکت نوسانی جمعی الکترونها بر می گردد. تئوری مای در واقع حرکت نوسانی جمعی الکترونها در ذرات ریز فلزی را تحت تابش میدان الکترومغناطیسی بررسی می کند. تا کنون تلاشهای زیادی برای توسعه تئوری مای، محاسبه شبیه سازی رایانه ای در این حوزه انجام شده است [۳۸].

در اثر تابش امواج الکترومغناطیسی به سطوح بزرگ فلزی و تشدید نوسانات الکترونها^{۱۲}، پلاسمون قطبش به وجود می آید. تئوریهای کوانتومی جدید قادر به تعیین محل تشدید طیف جذبی ذرات بسیار ریز (تعداد اتم کمتر از ۸) فلزات خالص و تعمیم آن برای ابعادهای بزرگتر می باشد.

خوشه های بزرگ مطابق تئوری Jellium که در آن از ساختارهای چند قطبی برای مدل کردن مجموعه الکترونها در حال تشدید استفاده می شود، مدل می شوند. هر دو تئوری (Jellium, Mie) محل پیک را تعیین می کند اما تنها تئوری مای قادر به پوشش تفاوتهای ظاهری پیکها و پهنای آنها می باشد. در این تئوری حالت جامد، براساس دینامیک کلاسیک خوشه ها به شکل کروی ساده فرض می شوند.

در واقع در سال ۱۹۰۸ مای معادلات ماکسول را برای محلول رقیق کلئیدی حل کرد. برای ساده سازی مای فرض کرد که ذرات هم اندازه باشند و محلول آنقدر رقیق باشد که بتوان بر هم کنش بین ذرات نادیده گرفت. علاوه بر این مای انرژی کل پراکنده شده را برابر مجموع انرژی های پراکنده شده از تک تک ذرات گرفت. برای حل معادلات ماکسول از انتشار امواج الکترومغناطیس در محیط دی الکتریک که بصورت زیر در نظر گرفته می شود، شروع می کنیم:

$$\nabla \cdot D = \rho \quad (1-2)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (2-2)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + J \quad (3-2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (4-2)$$

^{۱۱} plasmon band
^{۱۲} Mie Resonance

که D, B, H, E به ترتیب میدانهای الکتریکی و مغناطیسی و القاهای مغناطیسی و الکتریکی می باشند. ρ و \vec{J} نیز چگالی بار و جریان آزاد هستند. در ادامه فرض می کنیم میدان الکترومغناطیسی که با ذرات فلزی برخورد می کند بصورت:

$$E = E_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (5-2)$$

یعنی موج تختی باشد که در راستای Z منتشر می شود.

شکل دیفرانسیلی معادلات ماکسول برای فضای چهاربعدی (x, y, z, t) تعریف شده است. برای ادامه از قضیه و اگرایی برای معادلات (۱-۲) و (۲-۲) استفاده می کنیم:

$$\oint \vec{D} \cdot n dA_r = \int_V \rho d^3x \quad (6-2)$$

$$\oint \vec{B} \cdot n dA_r = 0 \quad (7-2)$$

که n بردار عمود بر سطح ذره بطرف بیرون و dA دیفرانسیل سطح است. در نانو ذرات فلزی بار در سطح جایگزیده می شود، در این صورت طبق روابط (۶-۲) و (۷-۲) شرایط مرزی مناسب برای مؤلفه های عمودی میدانها بین ذره (۱) و محیط (۲) عبارتست از:

$$(\vec{D}_2 - \vec{D}_1) \cdot \vec{n} = \sigma \quad (8-2)$$

$$(\vec{B}_2 - \vec{B}_1) \cdot \vec{n} = 0 \quad (9-2)$$

که در عبارت بالا σ چگالی بار سطحی است. برای مؤلفه های مماسی شرایط مرزی مناسب مؤلفه ها بین ذره (۱) و محیط (۲) عبارتست از:

$$n \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0 \quad (10-2)$$

$$n \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = \vec{k} \quad (11-2)$$

