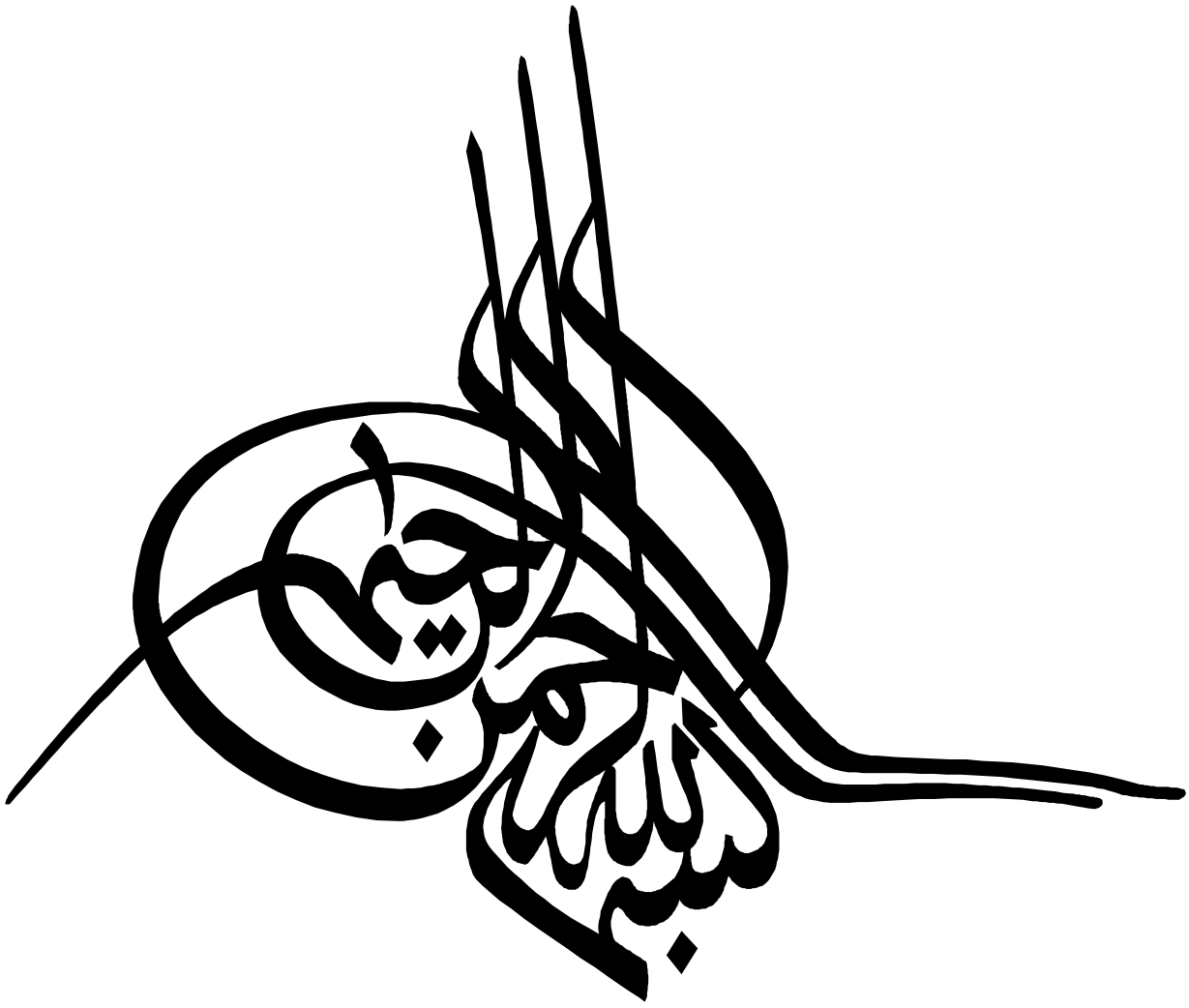

بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه آزاد اسلامی
واحد تهران مرکزی
دانشکده علوم پایه ، **گروه** فیزیک
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد(M.Sc)
گرایش : حالت جامد

عنوان:

بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات اکسید روی جفت شده با کبالت در دمای اتاق و بالاتر

استاد راهنما:

دکتر محمدرضا جلیلیان نصرتی

استاد مشاور:

دکتر محمود ابراهیم زاده پوستچی

پژوهشگر:

زهرا خیری

تابستان ۱۳۹۱

تقدیم به

آنان که وجودم جز هدیه ی وجودشان نیست

پدر بزرگوارم

و

مادر عزیزم

تشکر و قدردانی

سپاس از اساتید ارجمند :

- جناب آقای دکتر محمدرضا جلیلیان که با صبر و پشتیبانی هایشان راهنمای راهم بودند .
- جناب آقای دکتر محمود ابراهیم زاده که با راهکارها و پیشنهادات سازنده شان مشاوره ام نمودند .

و سپاس از گروه محترم فیزیک دانشگاه واحد تهران مرکزی که با تلاششان عرصه ی فراگیری را برایم فراهم نمودند.

فهرست مطالب

عنوان
صفحه

چکیده ۱
فصل اول: نانو مواد ۲
مقدمه ۲
۱-۱- نگاهی بر نانوذرات ٤
۱-۱-۱- دسته بندی نانومواد ٤
۱-۱-۱-۱- نانو ذرات ٥
۱-۱-۱-۲- روش های تهیه ذرات نانومتری: ٥
۱-۱-۱-۳- خواص و کاربرد نانوذرات ۷
فصل دوم: نیمه رسانا ۱٤
مقدمه ای بر خواص نیمه رساناها ۱٤
۲-۱- نوارهای انرژی ۱٥
۲-۱-۱- گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم ۱۹
۲-۱-۲- اثر فشار و دما بر روی گاف انرژی ۲۱
۲-۲- نیمه رسانای ذاتی و غیر ذاتی ۲۲
۲-۲-۱- نیمه رسانای ذاتی ۲۲
۲-۲-۲- نیمه رساناهای غیر ذاتی(آلاییده) ۲٥
۲-۳- فرآیندهای نوری در نیمه رساناها ۲۷
۲-۳-۱- شکل گیری زوج الکترون-حفره ی آزاد و بازترکیب آن ها ۲۷
۲-۳-۱-۱- اکسیتون ۲۸
۲-٤- نیمه رساناهای اکسیدی ۲۹
فصل سوم: اکسید روی ZnO ۳۲
مقدمه ۳۲

۳-۱- ویژگی های عمومی اکسید روی ۳٤
۳-۲- ساختار بلوری ۳٦
۳-۲-۱- ثابت های شبکه ۳۹
۳-۲-۲- گاف نوار انرژی ٤۱
۳-۲-۳ دینامیک شبکه ٤۲
۳-۳- خواص گرمایی..... ٤۲
۳-۳-۱- رسانندگی گرمایی ٤۲
۳-۳-۲- تأثیر اندازه ی ذره بر رسانندگی گرمایی ZnO ٤۳
۳-٤- خواص مغناطیسی ٤٤
۳-٤-۱- نیمه رسانای مغناطیسی رقیق شده و کاربرد آن در الکترونیک اسپینی ٤٥
۳-٤-۱-۱- برهم کنش الکترون – فونون: پولارون ها ٤٥
۳-٤-۱-۲- نیمه رسانای مغناطیسی رقیق شده DMS ٤۷
۳-٤-۲- نظریه DMS ٤۹
۳-٥- نتایج نظری آلایش ZnO با فلزات واسطه..... ٥٥
۳-٥-۱- نتایج تجربی ZnO ی آلاییده با فلزات واسطه ٥۸
۳-٥-۲- ZnO آلاییده با Co..... ٦۱
۳-٦- کاربردها ٦۲
فصل چهارم: کبالت و تأثیر آن بر روی خواص مغناطیسی نانوذرات اکسید روی ٦٦
٤-۱- تاریخچه و پیدایش کبالت:..... ٦٦
٤-۱-۱- اکسایش آلیاژهای کبالت: ٦۷
٤-۱-۲- خصوصیات کبالت: ٦۷
٤-۱-۲-۱- خواص فیزیکی کبالت ٦۸
٤-۱-۳- کاربرد های کبالت..... ٦۸
٤-۱-٤- ایزوتوپ های کبالت..... ٦۹
٤-۲- فرومغناطیس و پادفرومغناطیس ٦۹

٤-٢-١- نظم فرومغناطیسی..... ٦٩
٤-٢-١-١- نقطه کوری و انتگرال تبادل..... ٧٠
٤-٢-٢- حوزه های فرو مغناطیسی ٧٢
٤-٣-تغییر خواص مغناطیسی ZnO آلاییده شده با کبالت در دمای اتاق و بالاتر ٧٤
٤-٣-١- افزایش خاصیت فرومغناطیسیZnO توسط جاهای خالی اکسیژن ٧٩
٤-٣-٢- منشأ فرومغناطیس در Zn جفت شده با Ga و Co..... ٨٣
فصل پنجم بحث و بررسی تصاویر و نتیجه گیری ٩٣
٥-١- بحث و بررسی ٩٣
٥-٢-آنالیز اندازه ی نانو ذرات اکسید روی ٩٤
٥-٢-١- آنالیز تصاویر XRD ٩٤
٥-٢-٢-آنالیز تصاویر SEM و TEM..... ٩٥
٥-٣-مطالعات پراکندگی رامان..... ٩٧
٥-٤- خصوصیات مغناطیسی ٩٨
٥-٤-١ منشأ فرومغناطیس ١٠٠
٥-٥- نتیجه گیری ١٠٤
٥-٥-١- پیشنهادات برخاسته از تحقیق ١٠٥
منابع و مآخذ فارسی..... ١٠٦
منابع و مآخذ انگلیسی..... ١٠٧

فهرست جداول

عنوان
صفحه

جدول ۱-۱- کاربردهای جاری و چشم انداز نانوذرات در زمینه های گوناگون ۱۱

جدول ۳-۱- خواص فیزیکی ZnO ورتسایت ۳۵

جدول ۳-۲- ثابت های شبکه بدست آمده از محاسبات نظری و اندازه گیری های تجربه برای ZnO ورتسایت ٤٠

جدول ۳-۳- مشخصات نواری استفاده شده در ساختار بلوری ورتسایت ZnO ٤١

جدول ۳-٤- پارامتر های فیزیکی ZnO در دمای اتاق ٤١

جدول ۳-٥- مقادیر تعیین شده ی تجربی مدهای فونونی اصلی ZnO ورتسایت در 300^{o} ٤٢

جدول ۳-٦ ثابتهاي جفت شدگي αي پولاروني ، جرمهاي ۱m*po و جرمهاي نواري m* براي الكترونها در نوار رسانش..... ٤٦

.جدول ۳-۷ حالت های اکسیداسیون و بار متحمل بعضی فلزات واسطه ی کاندیدای GaNوZnO ٥١

جدول ۳-۸ فازهای ثانویه مشاهده شده ZnO ی آلاییده شده با فلز و خواص مغناطیسی شان، دمای کوری (برای مواد فرومغناطیس) یا دمای نیل (برای مواد آنتی فرومغناطیس) هر فاز ممکن مربوط به فلز واسطه ی داده شده ٥٩

جدول ٥-۱-اندازه ی نانوذرات اکسید روی جفت شده و نشده با کبالت ٩٥

فهرست اشکال

عنوان
صفحه

شکل ۱-۱ روشهای ساخت مواد نانو ساختار ٦

شکل ۱-۲- (a) منحنی پله ای جریان-ولتاژیک نانو ذره - (b) شماتیک قرار گیری نوک میکروسکوپ و نانو ذره ۱۰

شکل ۲-۱- تصاویر پیوندهای اساسی سیلیسیوم طبیعی. الف) پیوند شکسته شده در محل A که در آن یک الکترون و یک حفره نتیجه می شود. ب) پیوند شکسته شده در مکان B ۱۵

شکل ۲-۲- تشکیل نواحی انرژی وقتی که بلور شبکه الماسی با نزدیک کردن اتم های مجزای سیلیسیوم تشکیل می شود. ۱٦

شکل ۲-۳- نمایش طرح نوار های انرژی: الف) نارسانا ب) نیم رسانا ج) رسانا ۱۸

شکل ۲-٤- نمایش انرژی پتانسیل و جنبشی در نوار انرژی ۱۸

شکل ۲-٥- گاف نواری سیلیسیوم و گالیوم آرسناید به صورت تابعی از دما ۱۹

شکل ۲-٦- ساختارهای نواری انرژی سیلیسیوم و گالیوم آرسناید. دایره ها معرف حفره های نوار ظرفیت و نقاط معرف الکترون های نوار رسانش می باشند. ۲۰

شکل ۲-۷- قسمتی از کره در فضای اندازه حرکت بلوری ۲۳

شکل ۲-۸- تابع توزیع فرمی F(E) در دماهای مختلف..... ۲٤

شکل ۲-۹- نیم رسانای ذاتی: الف) طرح نمودار نواری ب) چگالی حالت ها ج) تابع توزیع فرمی د) تراکم حامل ۲٥

شکل ۲-۱۰- تصاویر طراحی پیوند برای الف) Si نوع -n با دهنده(آرسنیک) و ب) Si نوع -P با پذیرنده (بور) ۲٦

شکل ۲-۱۱- نمایش طرحی نوار انرژی نیمرسانای غیر ذاتی: الف) یون های دهنده ب) یون های پذیرنده..... ۲٦

شکل ۲-۱۲- چگالی الکترونی به صورت تابعی از دما برای یک نمونه سیلیسیوم ۲۷

شکل ۲-۱۳: اکسیتون نشان داده شده یک اکسیتون مات-واینر است که بطور ضعیف مقیدی است و شعاع بوهر آن بزرگتر از ثابت شبکه است ۲۹

شکل ۳-۱ نمایش گلوله ای میله ای ساختارهای بلوری ZnO ، کره هایی که به رنگ خاکستری و سیاه هستند به ترتیب اتم های روی و اکسیژن را نشان می دهند ۳٦

شکل ۳-۲ نمایش شماتیک از ساختار اکسید روی با ثابت های شبکه a و c ۳۷

شکل ۳-۳ پارامترهای شبکه ZnO و رتسایت بر حسب تابعی از دما ٤٠

شکل ۳-٦ رسانش گرمایی ZnO و رتسایت در اندازه ذرات نانومتر، زیرمیکرومتر، میکروپخته شده در دمای اتاق تا $400^{o}c$ با سرعت $3^{\circ}\,c/min$ ٤٣

شکل ۳-۷ سه نوع از نیمه رساناها: (A) نیمه رسانای مغناطیسی که شامل آرایش تناوبی از عناصر موجود است. (B) نیمه رسانای نیمه مغناطیسی که شامل هیچ یون مغناطیسی نمی باشد. (C) نیمه رسانای مغناطیسی رقیق شده (DMS) و عناصر مغناطیسی..... ٤٧

شکل۳-۸ پیکر بندی الکترونی حالت های ۳d و ٤s عناصر فلز واسطه (از V تا Cu) ٥٠

شکل ۳-۹ تصویر کلی چگالی حالت های الکترونی قابل دسترس الکترون ها در یک فلز هادی و یک فلز فرومغناطیس ٥١

شکل ۳-۱۰ مقادیر تخصیصی دمای کوری برای شبه رساناهای نوع P مختلف شامل ٥% فلز واسطه و غلظت حفره $3/5\times10^{20}$ در هر cm^{3} ٥٣

شکل ۳-۱۱ پایداری حالت مغناطیسی در DMS های بر پایه ZnO، V، Cr، Mn، Fe، Co و Ni به عنوان ناخالصی مغناطیسی در نظر گرفته شده اند. محورهای عمودی متفاوت انرژی بین حالت فرومغناطیسی و حالت اسپین-شیشه است. تفاوت انرژی مثبت نشان می دهد که حالت فرومغناطیس پایدار تر از حالت اسپین- شیشه است ٥٧

شکل ٤-۱- جایگاه کبالت در جدول تناوبی..... ٦٧

شکل ٤-۲- ساختار بلوری کبالت a) hcp b) fcc..... ٦٨

شکل ٤-۳ آرايشهاي منظم اسپين الكترون ها..... ٧٠

شکل ٤-٤ وارونه ي پذيرفتاري به ازاي يك گرم روي در نزديكي دماي كوري ۳٥۸c ٧٢

شکل ٤-٥ نمونه ای ازمنحنی مغناطیدگی، که فرایندهای مغناطش برتر را در ناحیه های مختلف منحنی نشان می دهد ٧٣

شکل ٤-٦- منحني مغناطيدگي تكينگی (يا حلقه ي پسماند) ٧٣

شکل ٤-۷- طیف XPS برای لایه های در حال رشد ٧٧

شکل ٤-۸- رفتار فرومغناطیسی در دمای اتاق برای لایه های در حال رسوب و حرارت داده شده توسط SQUID ٨١

شکل ٤-۹- طیف XANES روی لبه K، Co: a) دامنه انتقال فوریه روی لبه ی K، b) نتایج میکروسکوپی انتقال الکترون با تفکیک بالا ٨٣

شکل ٤-۱۰- الگوی پراش اشعه X، ZnO جفت شده با ٥% Co و ۳% Ga..... ٨٤

شکل ٤-١١- a) بزرگ نمایی کم از ذرات نمونه ها b) تفکیک پذیری اتمی با اندازه های نانومتری برای Co و c Ga) EDS برای نمونه ها ٨٥

شکل ٤-١٢- منحنی های M-H مغناطش a و b) وابسته به میدان مغناطیسی dc برای نمونه ها c) گذردهی dc وابسته به دما در میدان های صفر سرد شده ZFC، d) تفاوت FC و ZFC ٨٦

شکل ٤-١٣-a) طیفXPS تراز-هستهb Co-٢P)طیف XPS تراز-هسته c Zn-٢P) طیف XPS تراز-هسته Ga-٢p ٨٩

شکل ٤-١٤- a) شکل اتمی Co، Ga جفت شده با ZnO با جای خالی b O) مقایسه چگالی حالت ها آنتی فرومغناطیس با ترکیب فرومغناطیس c) تراز فرمی در شکاف ا ز چگالی حالت های Co-٣d و Ga-٤p ٩٢

شکل ٥-١ – الگوی پراش اشعه X نانو ذرات اکسید روی جفت شده با کبالت (a) جفت نشده (b) جفت با ٣% کبالت (c) جفت شده با ٥% کبالت..... ٩٥

شکل ٥-٢ a: تصویر SEM از ساختار نانوذرات جفت نشده (b) جفت شده با ٣% کبالت (c) : تصویر ساختار شبکه ای HRTEM (d) الگوی SAED ٩٦

شکل ٥-٣- پراکندگی رامان برای نانوذرات اکسید روی جفت نشده و جفت شده با ٣ % کبالت٩٧

شکل ٥-٤ – وابستگی میدان مغناطیسی و مغناطش در دمای اتاق برای نانوذرات جفت شده(a) با ٣% کبالت (b) با ٥% کبالت..... ٩٩

شکل ٥-٥- وابستگی دما و مغناطش برای نانوذرات اکسید روی جفت شده با ٣% کبالت ١٠٠

شکل ٥-٦- منحنی M-H اولین بخش معادله ١ در مدل پولارون های مغناطیسی برای نانوذرات جفت شده با ٣% کبالت..... ١٠٢

چکیده

تحقیق حاضر از دو بخش تشکیل شده است. در ابتدا به بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات اکسید روی پرداخته شده است و در بخش دوم اثر آلایش اکسیدهای خالص و آلاییده شده با کبالت در نظر گرفته شده است. سپس به بررسی اثر دما بر روی این نمونه ها پرداخته شده است که تغییر دما در حد دمای اتاق و بالاتر از آن بر روی این نمونه ها مورد بررسی قرار گرفته شده است. با مقایسه نمونه ها در دمای مختلف به این نتیجه رسیده ایم که با کاهش دما در نتیجه کاهش اندازه ذرات گاف انرژی بزرگتر می شود که این افزایش گاف انرژی با کاهش اندازه ذرات به اثرات کوانتوم ناشی از بیش از حد کوچک شدن اندازه نانو ذرات نسبت داده شده است. همچنین وجود نقایص نقطه ای از قبیل جاهای خالی اکسیژن و روی میان شبکه ای در ترکیبات ZnO:O خواص فرومغناطیسی نانوذرات را در دمای اتاق افزایش می دهند. با افزایش میزان آلایش به دلیل جانشینی Co در جایگاه Zn و در نتیجه کاهش میزان پیوندهای ZnO موجود در نمونه ها، شدت پیک مربوط به پیوند ZnO کاهش می یابد. با اندازه گیری مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی در دمای اتاق ZnCoO دیده می شود که نمودار M-H همه ی نمونه ها دارای حلقه پسماند هستند و در نتیجه همه نمونه های ساخته شده در دمای اتاق فرومغناطیس هستند. همچنین منحنی M-H نمونه های آلاییده با کبالت، کاهش میزان مغناطش با افزایش دما تا بالاتر از دمای اتاق را نشان می دهد.

واژگان کلیدی:

نانوذرات، اکسید روی، نیمه رساناها، اکسید رساناهای مغناطیسی رقیق شده، کبالت، خواص مغناطیسی، دمای کوری، دمای اتاق.

فصل اول
نانومواد
مقدمه

در سال های اخیر ساختارهای نانومتری به دلیل داشتن خواص ویژه و متفاوت بسیار مورد توجه قرار گرفته اند و تحقیقات زیادی در این زمینه صورت گرفته است. مواد حجمی خواص فیزیکی ثابتی صرف نظر از اندازه شان دارند، اما در مقیاس نانو این امر صادق نیست. در چنین ساختارهایی با کوچکتر شدن اندازه ذرات، خواص الکتریکی، مکانیکی، نوری، مغناطیسی و شیمیایی تغییر می کند. از خواص وابسته به اندازه ای که مشاهده شده است می توان به محدودیت کوانتومی در نیمه رساناها، رزونانس پلاسمون سطحی در فلزات و سوپر پارامغناطیسی در مواد مغناطیسی اشاره کرد. محدودیت کوانتومی در نیمه رساناها سبب پهن شدن گاف نوار انرژی در این مواد و شکافتگی ترازهای انرژی نوار ظرفیت و رسانش می شود.

نیمه رساناها از پرکاربردترین مواد در فناوری نانو هستند. در این میان اکسید روی، نیمه رسانای گروه II-VI کاربرد های متنوع و وسیعی از جمله در ساخت ابزارهای اپتوالکترونیکی، پیزوالکتریکی، گسیلنده های نور فرابنفش و لیزرها با طول موج کوتاه دارد. البته ZnO یک ماده تازه کشف شده نیست؛ تحقیق بر روی ZnO برای مدت دهه های زیادی با توجه و اهمیت روبه افزایشی ادامه یافته است. گزارشات بر حسب مشخصه یابی این ماده به سال ۱۹۳۵ یا کمی قبل تر بر می گردد [۱۱] . برای مثال، پارامترهای شبکه ZnO برای مدت دهه های بسیار مورد بررسی بوده است. قبل از دهه ی ۱۹۵۰ تولید انبوه اکسید روی توسط گداختن سنگ معدن روی، صورت می گرفته است. همچنین اکسید روی خالص با سوزاندن روی در هوا یا کلسینه کردن هیدروکسید روی، کربنات روی و یا نیترات روی تولید شده است.

سالیان درازی به عنوان ماده رنگی در رنگ ها، لعاب کاری ظروف و در داروسازی استفاده شده است ولی به طور کلی از خواص نیمه رسانایی آن استفاده چندانی نشده است [۱۲] . از اوایل دهه ۱۹۶۰ سنتز لایه های نازک اکسید روی به دلیل کاربردهای فراوان از جمله حسگر ها، مبدل های انرژی و کاتالیزور ها بسیار مورد توجه قرار گرفت[۱۱] .

علاوه بر این پیشینه و کاربردهای فراوان لایه های نازک و انواع نانو ساختارهای اکسید روی، این ماده به دلیل داشتن کاربرد در نیمه رساناهای مغناطیسی رقیق شده[۱] بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اکسید روی با آلایش عناصر واسطه مانند Mn، Co، Fe خواص فرومغناطیسی پیدا می کند و در مقایسه با دیگر نیمه رساناهای رقیق شده دمای کوری نسبتاً بالایی دارد. در چند سال اخیر تحقیقات نظری و تجربی گسترده ای در رابطه با خواص گوناگون این ماده انجام شده است.

---

۱. Dilute Magnetic Semiconductor

در این پایان نامه در مورد ساختار نانوذرات اکسید روی ZnO و بررسی پارامترهای شبکه ی این نیمه رسانا، اثر دمای اتاق و دماهای بالاتر از اتاق بر روی اندازه ی نانو ذرات آن، میزان ناخالصی مولکولی و همچنین خواص مغناطیسی این نیمه رسانا پرداخته شده است. به علاوه تأثیر آلایش عنصر واسطه ی Co در جایگاه Zn بر روی خواص ساختاری و مغناطیسی این ترکیب بررسی شده است.
در فصل اول به نانوذرات، خصوصیات و اهمیت توجه و ساخت این مواد پرداخته شده است. در فصل دوم کلیاتی از خصوصیات مواد نیمه رسانا و اثر دما بر روی گاف نوار انرژی آن ها بیان شده است. در فصل سوم به خواص ساختاری و کلیه ویژگی ها و خواص ذره ی پر اهمیت اکسید روی و همچنین کاربردهای متعدد آن مورد بحث قرار گرفته است و همچنین مقدمه ای بر نیمه رساناهای رقیق شده بر پایه ی ZnO و مکانیزم های ارائه شده برای وجود اثر فرومغناطیسی این ترکیبات بیان شده است.در فصل چهارم به کبالت و ویژگی های ساختاری آن وافزودن آن به ZnO وتاثیر آن بر خواص مغناطیسی آن در دمای اتاق و بالاتر پرداخته شده است.فصل پنجم شامل تحلیل نتایج بدست آمده از اندازه گیری خصوصیات مختلف این ترکیبات شامل آنالیز نمودار مغناطش بر حسب میدان نمونه ها و دما، تغییر اندازه ی دانه ها بر اثر تغییر دما و تغییر شرایط ساخت و اثر آن بر روی خواص مغناطیسی این ماده و نیز تأثیر و آلایش عناصر واسطه بر خواص مغناطیسی این ماده می باشد.

۱-۱- نگاهی بر نانوذرات

یک نانومتر، یک میلیاردم متر است. فن آوری نانو چنانچه از نام آن بر می آید با اجسامی در ابعاد نانومتر سر و کار دارد. فن آوری نانو به سه سطح قابل تقسیم است: مواد، ابزارها و سیستم ها. موادی که در ابعاد نانو، در فن آوری نانو به کار می رود، را نانوذرات گویند. نانو ساختار عمدتاً به هر ماده ای که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانومتری کمتر از صد نانو متر می باشد، اعم از ساخت دست بشر (مثل نانوذرات) و یا طبیعت (مثل صدف) اطلاق می شود. طی چند سال اخیر کاربردهای نانوذرات به طور مجزا و مستقل از فن آوری نانو پیشرفت های قابل توجهی داشته و به عنوان یکی از ابعاد اصلی این فناوری به شمار می آید. این پیشرفت ها در زمینه های زیست پزشکی، لوازم آرایشی، داروسازی و دارورسانی، کامپوزیت ها، روکش ها و... بوده است. همچنین در سال های اخیر پیشرفت هایی در زمینه امکان ساخت و کنترل شدید اندازه، ترکیب و یکنواختی نانوذرات صورت گرفته است. تنوع در انواع نانوذره به تنوع در کاربردهای آن بر می گردد[۱٤] .

۱-۱-۱- دسته بندی نانومواد

نانو مواد به موادی گویند که ابعاد خارجی و یا اندازه ی فازهای تشکیل دهنده آن حداقل در یک بعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر می باشند. با این تعریف می توان نانو مواد را به چهار دسته ی عمده تقسیم کرد[٤] :

۱- نانوذرات
۲- نانو رشته ها (نانو لوله ها، نانو میله ها)
۳- نانولایه ها
٤- نانو کامپوزیت ها

که بحث عمده ی ما در مورد نانوذرات خواهد بود.
بسیاری از خواص منحصر به فرد نانو مواد در ابعاد کمتر از nm ۵۰ بروز می کند. در مقیاس نانو، اشیاء شروع به تغییر رفتار می کنند و رفتار سطوح بر رفتار توده ای ماده غلبه می کند. در این مقیاس

برخی از روابط فیزیکی که برای مواد معمولی کاربرد دارند، نقص می شوند. برای مثال یک سیستم یا اجزای یک مدار در مقیاس نانو لزوماً از قانون اهم پیروی نمی کنند. قانون اهم، به جریان، ولتاژ و مقاومت بستگی دارد. اما در مقیاس نانو وقتی عرض سیم فقط به اندازه یک یا چند اتم باشد، الکترون ها لزوماً باید در یک صف و به ترتیب و یک به یک از سیم رد شوند. بنابراین ممکن است قانون اهم در این مقیاس تا حدودی نقص شود. در حقیقت در این مقیاس، قوانین فیزیک کوانتوم وارد صحنه می شوند و امکان کنترل خواص ذاتی ماده از جمله دمای ذوب، خواص مغناطیسی، ظرفیت بار و حتی رنگ مواد بدون تغییر در ترکیب شیمیایی ماده وجود خواهد داشت [٥] .

۱-۱-۱-۱- نانو ذرات

نانوذرات از ده ها یا صدها اتم یا مولکول و با اندازه ها و مورفولوژی های مختلف (آمورف، کریستالی، کروی و سوزنی شکل و...) ساخته شده اند. نانو ذرات به دو دسته ی فلزی و غیر فلزی تقسیم می شوند. نانوذرات فلزی واکنش پذیری و فعالیت بالایی دارند و منجر به آلوده شدن آن، حین تولید می شوند. نانوذرات غیر فلزی که به خاطر سازگاری با محیط زیست در بهداشت و درمان، تصفیه آب ها از باکتری ها و در شیمی سبز، به طور کلی کاربرد بیشتر پیدا کرده است [٤].

۱-۱-۱-۲- روش های تهیه ذرات نانومتری:

با پیرایش ساختار مواد در مقیاس نانو امکان آن فراهم خواهد آمد تا ویژگی های مواد را به گونه ی چشمگیری در مقیاس بزرگ تر تغییر دهیم. این فناوری شامل یک سری اصول و ابزارها و فرآیندهایی است که در نهایت اساس و پایه ی کاربردهای متفاوتی در صنعت- الکترونیک- ارتباطات و خودرو سازی، هوا و فضا، انرژی صنایع شیمیایی- پزشکی، داروسازی، صنایع دفاع و بسیاری دیگر که حتی انتظارش را نداریم خواهد گردید.

اصلی ترین روش های ساخت مواد نانو ساختار را می توان به صورت دو روش کلی زیر خلاصه کرد:

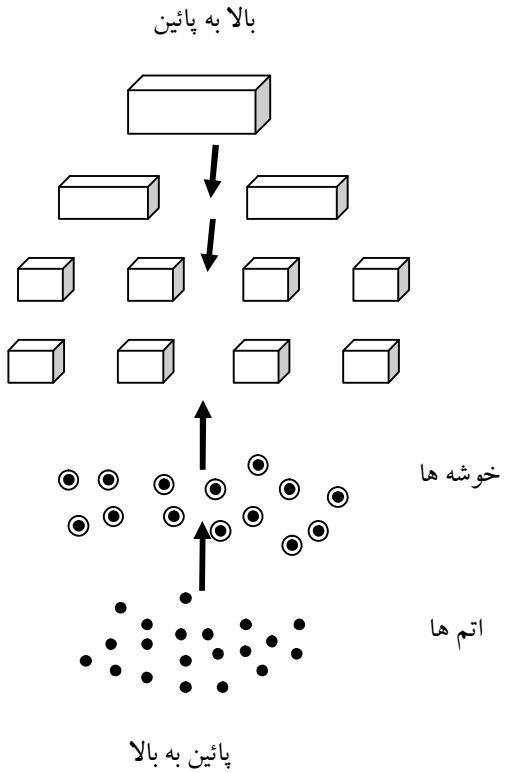
الف)رهیافت بالا به پایین:

در این روش با سایش و خرد کردن ساختارهای بزرگ تر، حجم کوچک می شود تا به اندازه های نانو متری برسد. در این روش دقت ابعادی بدست آمده بستگی به دقت ابزارها دارد یک نمونه از این روش، روش لیتوگرافی است که در الکترونیک کاربرد وسیعی دارد و همان روشی است که در میکرو تکنولوژی به کاربرد می رود.

ب) رهیافت پایین به بالا

این روش درست در جهت مخالف روش بالا به پایین است.

در این روش مواد نانو با استفاده از بهم پیوستن بلوک های سازنده مانند اتم ها و مولکول ها و قرار دادن آنها در کنار یکدیگر تولید می شوند [٢].



شکل۲-۱ روشهای ساخت مواد نانو ساختار[۲]

به طور کلی نانو ذرات را می توان از فاز جامد، گازی و یا مایع بدست آورد.

الف) روشهای تهیه فاز بخار

۱. روش بخار نشانی فیزیکی

۲. چگالش فاز گازی

۳. پاشش شعله ی احتراقی

٤. قوس پلاسما

ب) روشهای تهیه از فاز جامد

۱. متداول سرامیکی

۲. آلیاژ سازی مکانیکی

۳. مکانو شیمیایی

ج) روشهای تهیه فاز مایع

۱. همرسوبی شیمیایی

۲. گرمایی

۳. نمک مذاب

٤. سل – ژل

۱-۱-۱-۳- خواص و کاربرد نانوذرات

تولید نانوذرات پرسشی اساسی را مطرح می کند. این مواد چه ویژگی هایی دارند و در کجا استفاده می شوند و همچنین با توجه به تعریف نانوذرات، یکی از سوال های مهم دیگر در تولید نانوذرات این است که آرایش های هندسی و پایداری اتم ها با تغییر اندازه ی ذرات چه تغییری می کند؟

اولین اثر کاهش اندازه ی ذرات، افزایش سطح است. افزایش نسبت سطح به حجم که به تدریج با کاهش اندازه ی ذره رخ می دهد، باعث می شود که اتم های واقع در سطح، اثر بیشتری نسبت به اتم های درون حجم ذرات، بر خواص فیزیکی ذرات داشته باشند. این ویژگی واکنش پذیری نانو ذرات را به شدت افزایش می دهد به گونه ای که این ذرات به شدت تمایل به آگلومره یا کلافه شدن دارند. به عنوان مثال در مورد نانو ذرات فلزی، به محض قرار گیری در هوا، به سرعت اکسید می شوند. در بعضی مواقع برای حفظ خواص مطلوب نانوذرات، جهت پیشگیری از واکنش بیشتر، یک پایدار کننده را بایستی به آن ها اضافه کرد که آن ها را قادر می سازد تا در برابر سایش، فرسودگی و خوردگی مقاوم باشند. البته این خاصیت فرایابی هم در بر دارد. مساحت سطحی زیاد، عاملی کلیدی در کارکرد کاتالیزورها و ساختارهایی همچون الکترودها می باشند. به عنوان مثال با استفاده از این خاصیت می توان کارایی کاتالیزورهای شیمیایی را به نحو مؤثری بهبود بخشید و یا در تولید نانوکامپوزیت ها با استفاده از این ذرات، پیوندهای شیمیایی مستحکم تری بین ماده زمینه و ذرات برقرار شده و استحکام کامپوزیت به شدت افزایش می یابد. علاوه بر این، افزایش سطح ذرات، فشار سطحی را کاهش داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم های ذرات می شود. تغییر در فاصله بین اتم های ذرات و نسبت سطح به حجم بالا در نانو ذرات، تأثیر متقابلی در خواص ماده دارد. تغییر در انرژی آزاد سطح، پتانسیل شیمیایی را تغییر می دهد. این امر در خواص ترمودینامیکی ماده (مثل نقطه ذوب) تأثیر گذار است. تغییر در فاصله بین اتم های ذرات و نسبت سطح به حجم زیاد در نانوذرات تأثیر متقابلی در خواص ماده دارد [۵] .

اما اثر مهم دیگر ناشی از ورود اندازه ی ذرات به محدوده ی کوانتومی است که از آن به اثرات سایز کوانتومی تعبیر می شود. در واقع وقتی اندازه ی نانوذرات از یک مقدار حدی کمتر می شود قوانین فیزیک کوانتومی بر آن ها حاکم می شود. برای مثال در نیمه رساناها اثرات سایز کوانتومی[۱] هنگامی رخ می دهد که اندازه ذرات حداقل در یک بعد کمتر از (یا قابل مقایسه با) شعاع بوهر اکسیتون باشد، که بسته به تعداد ابعاد محدود شده، سه نوع ساختار محدود تعریف می شود:

* چاه کوانتومی[۲] (QW)
* سیم های کوانتومی[۳] (QWR)
* نقاط کوانتومی[٤] (QD)

در ذیل به طور خلاصه چندین مثال از تغییر خواص ناشی از کاهش ابعاد ذرات ارائه شده است[۱] :

الف) خواص شیمیایی: به عنوان مثال اگر ذرات طلا (که در حالت جمعی نجیب در نظر گرفته می شود) به ۲ تا ۱۰۰ nm کاهش یابد فعالیت کاتالیتیک ذرات کاتالیست پشتیبان طلا به طرز قابل ملاحظه

---

۱. Quantum Size Effects
۲. Quantum Well
۳ . Quantum Wire
٤ . Quantum Dot

ای بهبود می یابد. نمونه دیگر گادولینیم استی لاستونات[۵] (GdAcAc) است که یک عامل ضد سرطان قوی در طب اسکن نوترونی[۱] (NCT) است. این ماده با به دام افتادن در نانو ذرات پایدار طالیت ظاهری خود را در آب را تا بیش از ۲۰۰۰ برابر افزایش می دهد [٤] .

ب) خواص مکانیکی: سختی نانوکره های سیلیکون (۲۰-۵۰nm) تا بیش از چهار برابر مقدار سیلیکون حجمی (۱۲ Gpa cf ۵۰ Gpa) است. قرار گرفتن کسر بالایی از اتم ها در سطح، در اکثر مواد برتری نسبی خواص مکانیکی این مواد در مقایسه با همین مواد در حالت حجمی شده است[۵].

ج) خواص حرارتی: افزایش نسبت سطح به حجم نانو ذرات تغییرات جالبی در خواص حرارتی نانو ذرات نسبت به مواد حجیم معمولی می گذارد.برای مثال پژوهشگران نشان دادند که کاهش اندازه ی ذرات طلا تا زیر ۵nm منجر به کاهش شدید نقطه ذوب این ماده می شود. بر اساس تحقیقات نقطه ذوب نانو ذرات به اندازه ۹۰۰ درجه کلوین کاهش می یابد .

یکی دیگر از خواص حرارتی گرمای ویژه است . گرمای ویژه یک ماده ، مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای آن به اندازه ی یک درجه سیلیوس است، تغییر این خاصیت در نانو ذرات منحصر به فرد است . محققان دریافتند که ذرات ٦ nm پالادیوم و ۸ nm مس به ترتیب در دماهای بالاتر از گستره ۳۰۰-۱۵۰ کلوین به ترتیب دارای گرمای ویژه ٤۰ و ۱۰ درصد بالاتر از گرمای ویژه حالت معمولی هستند [٤] .

د) خواص نوری: جذابیت زیاد خواص نوری نانوذرات باعث کاربرد این مواد در زمینه های انتقال اپتیکی، فیلترهای پلارایز و رنگی در نمایشگرهای کریستال مایع و حسگرهای بیولوژیکی و شیمیایی شده است. برای مثال کاهش اندازه نانوذرات زیر ۱۰ nm می تواند بر پویش آزاد میانگین الکترون های هدایت در این ذرات اثر بگذارد. اگر شعاع نانو ذره کوچکتر از پویش آزاد میانگین الکترون های آن باشد. پویش آزاد میانگین تابعی از اندازه نانوذره خواهد بود. نتیجه تغییر این متغیر، تغییر فرکانس جذب نانو ذرات و تغییر رنگ آن ها مؤثر باشد [٤] .

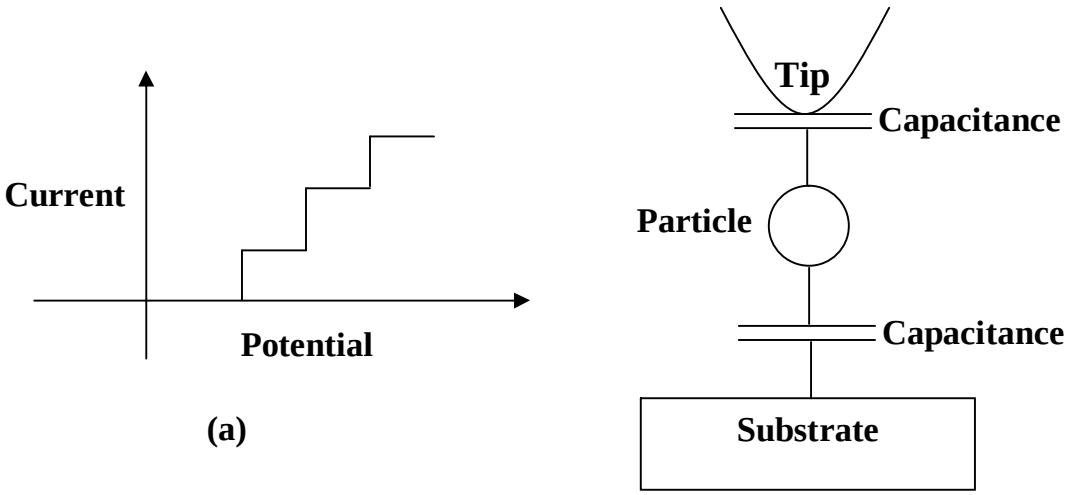
هـ) خواص الکترونیکی: ساختار الکترونیکی نانو بلورها به شدت به اندازه آن ها وابسته است ترازهای انرژی الکترونیکی ذرات کوچک مانند مواد حجمی پیوسته نیست بلکه به دلیل محدود شدن تابع موج الکترون در اثر ابعاد فیزیکی نانوذرات منفرد، گسسته خواهد بود.

خواص الکترونیکی نانو ذرات فلزی و نیمه هادی به طور وسیعی مطالعه شده است. در حالتی که سطوح انرژی مجزا هستند، الکترون ها به راحتی قابلیت حرکت ندارند و قانون اهم صادق نیست. در این حالت اثر پله ای کولمب در منحنی های جریان، ولتاژ نانو ذرات دیده می شود. بررسی خواص الکترونیکی یک نانو ذره منفرد به وسیله پوشش دادن این ذره با لیگاند های مولکولی انجام شده است. این ساختار روی یک زیر لایه فلز قرار گرفته و در تماس با نوک میکروسکوپ تونلی روبشی قرار می گیرد. در این حالت در اثر تماس های الکتریکی منحنی های پله ای جریان- ولتاژ مشاهده می شود. (شکل۱-۱).[٤]

---

[۵] . Gadolinium acety lacetorare

[۱] . Neutron Capture Therapy



شکل۱-۱- (a) منحنی پله ای جریان-ولتاژیک نانو ذره - (b) شماتیک قرار گیری نوک میکروسکوپ و نانو ذره [٤]

بر اساس این رفتار پله ای می توان دستگاهی ساخت که قابلیت شارژ و دشارژ سریعی دارد. این دستگاه تنها با استفاده از یک الکترون منفرد می تواند ترانزیستور را خاموش و روشن کند این فناوری در مقایسه با دستگاه های پایه سیلیکونی متداول که از ۱۰۰۰۰ الکترون استفاده می کنند بسیار مقرون به صرفه تر است. بنابراین ترانزیستور های تک الکترونی ضمن نیاز به توان الکتریکی کمتر، منجر به مینیاتوری شدن دستگاه ها می شوند [٤] .

و) خواص مغناطیسی: اگر اندازه فرومغناطیس تا چند نانومتر کاهش یابد، این ذره دارای یک منطقه مغناطیسی منفرد خواهد شد. ذراتی با منطقه مغناطیسی منفرد ظرفیت بالاتری نسبت به ذراتی با مناطق مغناطیسی بیشتر، نشان می دهند چرا که در حالت دوم میدان بزرگتری برای هم ردیف کردن تک بردار مغناطش نیاز است. به طور خلاصه نانوذرات مغناطیسی در توسعه حافظه های اطلاعات، سیال های فرو مغناطیس و کاتالیزورها به کار رفته اند به علاوه این ذرات در تحقیقات بیولوژیکی نیز کاربردهای زیادی دارند. به عنوان نمونه مطالعات وسیعی درباره کاربرد نانوذرات مغناطیسی در درمان سرطان انجام شده است. در درمان سرطان، سلول های بد خیم بدن تا دما ٤١ تا ٤٦ درجه سانتی گراد حرارتی می بینند. این امر در نهایت منجر به عدم فعالیت این سلول ها می شود. به تازگی پژوهشگران از نانوذرات ابر پارامغناطیس برای این عمل استفاده کرده اند. در این روش، نانوذرات مغناطیسی بوسیله یک سیال فرو به موضوع تومور سرطانی فرستاده شده و در اثر اعمال میدان مغناطیسی گرم می شوند. به دلیل جذب توان بالاتر نانوذرات مغناطیسی در میدان های مغناطیسی نسبت به ذرات بزرگ تر، این ذرات برای استفاده در این روش بسیار مفید هستند[۱] .

در جدول ۱-۱ کاربردهای جاری و آینده نانوذرات به طور خلاصه گردآوری شده است.

با مرور این جدول اهمیت نانوذرات و قابلیت استفاده آن ها در گستره وسیعی ازکاربردها مشخص می شود[۷].

جدول ۱-۱- کاربردهای جاری و چشم انداز نانوذرات در زمینه های گوناگون [۷]

کاملاً تثبیت شده	تجاری شده	در حال توسعه	زمینه
-کاتالیست های خودرو	-کاتالیست های محیط زیستی - سریا[۱] در موتورهای دیزلی	- نیکل و هیدریدهای فلزی برای باتری ها - سلول های خورشیدی حساس به رنگ TiO_2 - ذخیره سازی هیدروژن با استفاده از هیدریدهای فلزی آندها و کاتدهای بهبود یافته - موادی برای سلول های سوختی جامد اکسیدی	انرژی/ قدرت
- پانسمان زخم ضد باکتری Ag - ضد قارچ ZnO - Au برای برچسب گذاری زیستی و آشکار سازی - عوامل کنتراست MRI با استفاده از اکسید آهن ابر پارامغناطیسی	- کرم های ضد آفتاب با استفاده از ZnO و TiO_2 - برچسب های مولکولی، نقاط کوانتومی، حامل های CdSe برای داروهایی با حلالیت کم در آب	- سیال های کنترل کننده حرارت با استفاده از نانو بلور مس - داروهای نانو با قابلیت جذب آسانتر - انسولین قابل استنشاق - نانو کره ها برای داروهای قابل استنشاق که در حال حاضر با Si زیست سازگار تزریق می شود. - تسریع کننده های رشد استخوان - آشکار ساز ویروس ها با استفاده از نقاط کوانتومی - عملیات ضد سرطان - پوشش برای کاشتنی ها مانند هیدروکسی آپاتیت	بهداشت و پزشکی
- بهبود ساختاری پلیمرها و کامپوزیت ها - پوشش های پاشش حرارتی پایه -$TiC-TiO_2$ Co و غیره	- پوشش های مقاوم در برابر سایش با استفاده از آلومینا، -Y Zr_2O_3 - پلیمرهای کامپوزیتی	- پوشش ابزارها تند CD و WC و Tac و Tic - کلیدهای اتصال جرقه با استفاده پودرهای فلزی و سرامیکی - نانوفیلترهای پایه سیلیکایی روی ائروژل ها برای کارایی بالاتر عایق	مهندسی
مرکب ها: رسانا، مغناطیسی و غیره با استفاده از پودرهای فلزی	- خاک رس تقویت شده با نانو - افزودنی های روان کار - رنگ دانه های $CuNoS_2$ - پوشش های مقاوم به خراش - شیشه های خود تمیز شونده با استفاده از TiO_2	کنترل آزاد شدن علف کش ها و حشره کش ها در طبیعت - حسگرهای شیمیایی - ابزارهای مولکولی	کالاهای مصرفی
- بسته بندی با استفاده از سیلیکاتها - موم اسکی - کالاهای بی رنگ - پوشش های شیشه ای ضد تابش - آینه های ضد مه با استفاده از TiO_2 - ابزار آلات ورزشی، توپ تنیس و... - منسوجات ضد لکه آب	ابزارهای ضد جعل	ـــــــــــــــــــــــ	
آجرهای پوشش داده شده با استفاده از آلومینا و غیره	- فیبرهای آلومینا برای عملیات آبی	ـــــــــــــــــــــــ	محیطی

۱. Ceria