

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه تبریز

دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
در رشته شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

عنوان:

سنتر و بررسی خواص نانوکوره‌های کادمیم سولفید و نقاط کوانتومی کادمیم سولفید  
نشانده شده بر روی نانوکوره‌های سیلیکا

استاد راهنما:

پروفسور امیرعباس رفعتی

پژوهشگر:

احمدرضا افراز بروجنی

خرداد ۱۳۸۹



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
در رشته شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

عنوان:

سنتر و بررسی خواص نانوکوره‌های کادمیم سولفید و نقاط کوانتومی کادمیم سولفید نشانده  
شده بر روی نانوکوره‌های سیلیکا

استاد راهنما:

پروفسور امیرعباس رفعتی

پژوهشگر:

احمدرضا افراز بروجنی

کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱- استاد راهنما: پروفسور امیرعباس رفعتی ..... استاد شیمی فیزیک

۲- استاد مدعو: پروفسور سعید عزیزان ..... استاد شیمی فیزیک

۳- استاد مدعو: پروفسور جواد صابین ..... استاد شیمی کاربردی

تقدیم به پدر و مادر مهربانم

که در تمام مراحل زندگی حامی من بوده‌اند

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان

به پاس قلب‌های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس

در پناه‌شان به شجاعت می‌کراید

و به پاس محبت‌های بی‌دینشان که هرگز فروکش نمی‌کند.

## تقدیر و تشکر

سپاس خداوند بی‌همتا که رحمت و بخشندگی خود را از من در تمام مراحل زندگی دریغ ننمود. اکنون که با لطف و عنایت پروردگار، مرحله‌ای دیگر از زندگی‌ام را پشت سر گذاشته‌ام بر خود می‌دانم از تمام کسانی که در پیمودن این مرحله مرا یاری نمودند قدردانی نمایم.

از استاد راهنمای عزیزم جناب آقای پروفسور رفعتی که کاستی‌های مرا با صبر فراوان تامل نمودند و با زحمات بی‌دریغ، تلاش‌های بی‌وقفه و راهنمایی‌های ارزشمند ایشان این پروژه به انجام رسید، صمیمانه سپاس‌گذارم.

از اساتید بزرگوارم جناب آقای پروفسور عزیزیان و جناب آقای پروفسور صاین که زحمت قرائت و داوری این پایان‌نامه را پذیرفتند نهایت سپاس‌گذاری را دارم. همچنین از کلیه اساتید گرانقدری که در این دوره تحصیلی از مضر درس ایشان بهره‌مند شدم کمال تشکر را دارم.

از دوستان عزیزم آقایان: حاجیان، یوسفی، بهلور، آزادمنش، رضایی، احمدی، اسکندری، رفیع‌پور، غفاری، نوربخش، ولی‌پور و خانم‌ها: نیک‌نام، فلاح، فریدونی، جعفری، قاسمیان، ملکی و مهرآرا که در طول این دوره همواره یاورم بودند و بهترین فاطرات را برایم به یادگار گذاشتند صمیمانه سپاس‌گذارم.

در پایان از همه دوستان خوبم و کلیه کسانی که در انجام این پروژه مرا یاری نمودند نهایت قدردانی و سپاس‌گذاری را دارم.



دانشگاه بوعلی سینا

مشخصات رساله / پایان نامه تحصیلی

عنوان: سنتز و بررسی خواص نانوکره‌های کادمیم سولفید و نقاط کوانتومی کادمیم سولفید نشانده شده بر روی نانوکره‌های توخالی سیلیکا

نویسنده: احمدرضا افراز بروجنی

استاد راهنما: پروفسور امیرعباس رفعتی

دانشکده: شیمی

گروه آموزشی: شیمی فیزیک

رشته تحصیلی: شیمی

گرایش تحصیلی: شیمی فیزیک

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ تصویب: ۱۳۸۷/۳/۱۷

تاریخ دفاع: ۱۳۸۹/۳/۲۶

تعداد صفحات: ۹۵

## چکیده

در این پروژه نانوکره‌های توخالی و نقاط کوانتومی کادمیم سولفید، به ترتیب با قطرهای متوسط ۱۳۳ و ۳/۹۱ نانومتر، با استفاده از یک روش سونوشیمیایی و با کمک الگوی سورفکتنت و روش پوسته - هسته سنتز گردیده است. الگوپردازی مؤثر مایسلی نشان می‌دهد که سطح تک لایه خارجی مایسل‌ها بستری مناسب برای کنترل رشد نانوذرات CdS فراهم می‌کند که راکتوری مناسب برای هسته زایی و رشد نانوذرات CdS می‌باشد. نانوکره‌های توخالی CdS با استفاده از پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف بینی UV-Vis، طیف بینی فوتولومینسانس (PL) و BET مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بررسی‌های ساختاری نشان داده است که سطح نانوکره‌های کادمیم سولفید از نانوکریستال‌های مربعی در ابعاد ۷-۵ نانومتر تشکیل شده است. مکانیسم تشکیل نانوکره‌های توخالی با استفاده از الگوی مایسلی توضیح داده شده است که در آن امواج فراصوت و سورفکتنت نقش مهمی دارند. مقدار انرژی شکاف نوار با استفاده از طیف جذبی UV-Vis و معادله تأوس برای نانوکره‌های توخالی و نقاط کوانتومی CdS به ترتیب ۲/۴۹ و ۲/۵۵ الکترون ولت تعیین شده است که از مقدار انرژی شکاف نوار CdS توده‌ای (۲/۴ eV) بیشتر می‌باشد. این مطلب نشان‌دهنده اثر اندازه کوانتومی در این مواد می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: سونوشیمی، نانوکره‌های توخالی، کادمیم سولفید، سورفکتنت، الگوی مایسلی، انرژی شکاف نوار.

پیش‌گفتار.....

**فصل اول: مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده**

- ۱-۱- مقدمه ..... ۲
- ۲-۱- نانو فناوری چیست؟ ..... ۳
- ۳-۱- نانو مواد و دسته بندی آنها ..... ۳
- ۱-۳-۱- نانوذرات ..... ۳
- ۲-۳-۱- خواص نانوذرات ..... ۶
- ۳-۳-۱- خواص وابسته به سایز نانوذرات ..... ۸
- ۴-۱- روش‌های تهیه نانو ساختارها ..... ۹
- ۱-۴-۱- رویکرد بالا به پایین ..... ۹
- ۲-۴-۱- رویکرد پایین به بالا ..... ۱۰
- ۱-۲-۴-۱- روش قالب‌گیری ..... ۱۱
- ۲-۲-۴-۱- روش سل - ژل ..... ۱۱
- الف) فرایند در مسیر کلونیدی ..... ۱۲
- ب) فرایند در مسیر الکوکسیدی ..... ۱۲
- ۳-۲-۴-۱- سونوشیمی ..... ۱۴
- ۵-۱- نیمه‌رساناها ..... ۱۶
- ۱-۵-۱- نیمه‌رساناهای مرکب ..... ۱۹
- ۲-۵-۱- نقاط کوانتومی نیمه‌رسانا ..... ۲۱
- ۶-۱- نانوذرات هسته - پوسته ..... ۲۲
- ۱-۶-۱- دسته‌بندی نانوذرات هسته - پوسته ..... ۲۲
- ۷-۱- نانوکوره‌های توخالی ..... ۲۳
- ۱-۷-۱- مزایای استفاده از الگوی سورفکتنت برای سنتز نانوکوره‌های توخالی ..... ۲۵
- ۸-۱- مروری بر کارهای انجام شده ..... ۲۵

**فصل دوم: کارهای تجربی**

- ۱-۲- مقدمه ..... ۳۱

۲-۲- مواد و دستگاه‌ها.....	۳۱
۲-۲-۱- کادمیم استات دوآبه ( $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).....	۳۱
۲-۲-۲- سدیم دودسیل سولفات (SDS).....	۳۱
۲-۲-۳- ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB).....	۳۲
۲-۲-۴- تترا اتیل اور تو سیلان (TEOS).....	۳۲
۲-۲-۵- آمونیاک ( $\text{NH}_3$ ).....	۳۲
۲-۲-۶- تیواستامید (TAA).....	۳۳
۲-۲-۷- اتانول.....	۳۳
۲-۲-۸- آب مقطر.....	۳۳
۲-۲-۹- آلتراسونیک.....	۳۳
۲-۲-۱۰- سانتریفوژ.....	۳۳
۲-۲-۱۱- pH سنج.....	۳۳
۲-۲-۱۲- کوره.....	۳۴
۲-۳- کارهای آزمایشگاهی.....	۳۴
۲-۳-۱- سنتز نانوکره‌های توخالی کادمیم سولفید.....	۳۴
۲-۳-۲- سنتز نانوکره‌های توخالی $\text{CdS}/\text{SiO}_2$ .....	۳۵
الف) سنتز نانوکره‌های توخالی $\text{SiO}_2$ .....	۳۵
ب) پوشش‌دار کردن نانوکره‌های $\text{SiO}_2$ .....	۳۶
۲-۴- مشخصه‌یابی مواد نانو.....	۳۶
۲-۴-۱- پراش اشعه X (XRD).....	۳۶
۲-۴-۱-۱- اندیس‌های میلر.....	۳۷
۲-۴-۲- دستگاه طیف سنج UV/Vis.....	۳۸
۲-۴-۳- دستگاه فوتولومینسانس (PL).....	۳۸
۲-۴-۴- دستگاه BET.....	۳۸
۲-۴-۵- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM).....	۳۹
۲-۴-۵-۱- آماده سازی نمونه.....	۳۹

۴۰	۶-۴-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....	۴۰
۴۱	۱-۶-۴-۲- آماده سازی نمونه.....	۴۱
۴۲	۲-۶-۴-۲- مقایسه بین SEM و TEM.....	۴۲

## فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۴۴	۱-۳- مقدمه.....	۴۴
۴۵	۲-۳- روش‌های بررسی خواص مواد نانو مقیاس.....	۴۵
۴۵	۱-۲-۳- نتایج طیف سنجی UV-Vis.....	۴۵
۴۶	۱-۱-۲-۳- اندازه‌گیری انرژی شکاف نوار.....	۴۶
۴۸	۲-۱-۲-۳- محاسبه انرژی شکاف نوار فیلم‌های نازک.....	۴۸
۴۹	۳-۱-۲-۳- محاسبه انرژی شکاف نوار نمونه‌های پودری.....	۴۹
۴۹	۴-۱-۲-۳- انرژی شکاف نوار نانوکره‌های تهیه شده کادمیم سولفید.....	۴۹
۵۱	۵-۱-۲-۳- انرژی شکاف نوار نانوکره‌های تهیه شده CdS/SiO <sub>2</sub> .....	۵۱
۵۲	۶-۱-۲-۳- محاسبه اندازه نانوذرات CdS.....	۵۲
۵۲	۷-۱-۲-۳- محاسبه اندازه نانوذرات CdS بر روی بستر سیلیکا.....	۵۲
۵۳	۲-۲-۳- نتایج طیف فوتولومینسانس (PL).....	۵۳
۵۴	۳-۲-۳- نتایج پراش اشعه ایکس (XRD).....	۵۴
۵۶	۱-۳-۲-۳- محاسبه سایز متوسط کریستالی.....	۵۶
۵۶	۲-۳-۲-۳- پارامترهای شبکه.....	۵۶
۵۷	۴-۲-۳- نتایج BET.....	۵۷
۵۷	۵-۲-۳- نتایج TEM.....	۵۷
۵۸	۶-۲-۳- نتایج SEM.....	۵۸
۵۸	۱-۶-۲-۳- نانوکره‌های CdS.....	۵۸
۶۱	۲-۶-۲-۳- نانوکره‌های SiO <sub>2</sub> .....	۶۱
۶۴	۳-۶-۲-۳- ساختار توخالی نانوکره‌ها.....	۶۴
۶۵	۳-۳- مکانیسم سنتز نانوکره‌ها.....	۶۵
۶۵	۱-۳-۳- مکانیسم سنتز نانوکره‌های CdS.....	۶۵

۳-۱-۱-۱- عوامل موثر بر مکانیسم سنتز نانوکره‌های توخالی CdS.....	۶۷
الف) سورفکتانت.....	۶۷
ب) منبع تأمین کننده گوگرد.....	۶۸
ج) رسوب‌گیری.....	۶۹
د) چگونگی افزودن مواد اولیه.....	۷۱
۳-۳-۲- مکانیسم سنتز نانوکره‌های SiO <sub>2</sub> .....	۷۲
۳-۲-۱- عوامل مؤثر بر مکانیسم سنتز نانوکره‌های توخالی SiO <sub>2</sub> .....	۷۳
الف) سورفکتانت.....	۷۳
ب) نوع پیش‌ماده.....	۷۳
ج) رسوب‌گیری.....	۷۴
د) چگونگی افزودن مواد اولیه.....	۷۴
ر) اثر pH.....	۷۵
ز) التراسونیک.....	۷۸
۳-۳-۳- مکانیسم سنتز نانوکره‌های هسته - پوسته CdS/SiO <sub>2</sub> .....	۷۹
۳-۴-۴- نتیجه‌گیری.....	۷۹
۳-۴-۱- مزایا و معایب روش سنتز نانوکره‌های توخالی CdS.....	۸۰
۳-۴-۲- مزایا و معایب روش سنتز نانوکره‌های توخالی SiO <sub>2</sub> .....	۸۱
۳-۴-۳- مزایا و معایب روش سنتز نانوکره‌های توخالی CdS/SiO <sub>2</sub> .....	۸۲
۳-۴-۴- مقایسه اندازه کریستالی محاسبه شده با روش‌های مختلف.....	۸۴
۳-۴-۵- مقایسه شکاف نوار نمونه‌های تهیه شده.....	۸۶
منابع:.....	۸۸

جدول ۱-۳: داده‌های طیف XRD نانوکره‌های CdS.....	۵۵
جدول ۲-۳: اندازه کریستالی CdS برای نانوکره‌های توخالی CdS.....	۸۵
جدول ۳-۳: انرژی شکاف نوار نمونه‌های مختلف CdS.....	۸۶

- شکل ۱-۱: مقایسه چگالی حالات مواد توده‌های (3D)، فیلم نازک (2D)، نانوسیم (1D) و نقاط کوانتومی (0D) نیمه رسانا..... ۵
- شکل ۱-۲: انواع اشکال کریستالی..... ۶
- شکل ۱-۳: اثر افزایش نسبت سطح به حجم با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات..... ۷
- شکل ۱-۴: تصویر شماتیک روش‌های سنتز نانوذرات..... ۹
- شکل ۱-۵: فرایند سل-ژل..... ۱۳
- شکل ۱-۶: تشکیل نوار با افزایش تعداد اتم‌های یک شبکه جامد..... ۱۶
- شکل ۱-۷: نوارهای انرژی برای (الف) یک عایق، (ب) یک نیمه‌رسانای ذاتی و (ج) یک رسانا، هاشورها نشان‌دهنده حضور الکترون‌ها در نوارها می‌باشد..... ۱۷
- شکل ۱-۸: ترازهای گیرنده، دهنده و تله عمیق در شکاف نوار..... ۱۸
- شکل ۱-۹: ساختار نوار نیمه رسانا، (الف) سیلیسیم با شکاف نوار غیرمستقیم، (ب) GaAs با شکاف نوار مستقیم..... ۲۰
- شکل ۱-۱۰: تغییر تدریجی شکاف نوار و دانسیته حالات به عنوان تابعی از افزایش تعداد اتم‌ها در سیستم (از راست به چپ)..... ۲۱
- شکل ۱-۱۱: تصویر TEM نانوذرات هسته - پوسته SiO<sub>2</sub>-Polypyrrole با پوسته ضخیم پلی‌پیرول [۳۰]..... ۲۳
- شکل ۱-۱۲: سنتز نانوکوره‌های توخالی با استفاده از الگوی وسیکل..... ۲۶
- شکل ۱-۱۳: سنتز نانوکوره‌های توخالی با استفاده از حباب‌های گاز..... ۲۸
- شکل ۲-۱: تعدادی از صفحات کریستالی و شاخص‌های میلر مربوط به آن‌ها..... ۳۸
- شکل ۲-۲: تصویر شماتیک از نحوه عملکرد میکروسکوپ الکترونی عبوری..... ۳۹
- شکل ۲-۳: تصویر شماتیک از نحوه عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۴۱
- شکل ۳-۱: (الف) پدیده جذب و نشر، (ب) پدیده جذب و نشر در مواد نیمه‌رسانا..... ۴۶
- شکل ۳-۲: طیف جذبی، طول موج بحرانی لبه جذب در طیف UV-Vis با خطوط عمود نشان داده شده است..... ۴۷
- شکل ۳-۳: طیف جذبی نانوکوره‌های کادمیم سولفید..... ۵۰
- شکل ۳-۴: نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  در برابر  $h\nu$  برای داده‌های نمودار شکل (۳-۳)..... ۵۰
- شکل ۳-۵: طیف جذبی نانوکوره‌های CdS/SiO<sub>2</sub>..... ۵۱
- شکل ۳-۶: نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  در برابر  $h\nu$  برای داده‌های نمودار شکل (۳-۶)..... ۵۱
- شکل ۳-۷: طیف فوتولومینسانس نانوکوره‌های CdS..... ۵۳
- شکل ۳-۸: طیف XRD نانوکوره‌های CdS..... ۵۴
- شکل ۳-۹: طیف XRD کادمیوم سولفید با فاز کریستالی هگزاگونال..... ۵۵

- شکل ۳-۱۰: طیف XRD (الف) کادمیم سولفید با فاز کریستالی مکعبی، (ب) کادمیم اکساید و کادمیم کربنات ..... ۵۵
- شکل ۳-۱۱: تصویر TEM نانوکره‌های CdS ..... ۵۸
- شکل ۳-۱۲: تصویر SEM نانوکره‌های CdS ..... ۵۹
- شکل ۳-۱۳: تصویر SEM نانوکره‌های CdS با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰۰ ..... ۶۰
- شکل ۳-۱۴: نمودار توزیع اندازه ذرات نانوکره‌های توخالی CdS ..... ۶۰
- شکل ۳-۱۵: تصویر SEM نانوکره‌های CdS با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰۰۰ ..... ۶۱
- شکل ۳-۱۶: تصویر SEM نانوکره‌های SiO<sub>2</sub> با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ ..... ۶۲
- شکل ۳-۱۷: نمودار توزیع اندازه ذرات نانوکره‌های توخالی SiO<sub>2</sub> ..... ۶۳
- شکل ۳-۱۸: تصویر SEM نانوکره‌های SiO<sub>2</sub> با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰۰ ..... ۶۳
- شکل ۳-۱۹: نانوکره‌های SiO<sub>2</sub> در معرض امواج قوی فراصوت قرار گرفته ..... ۶۴
- شکل ۳-۲۰: مکانیسم تشکیل نانوکره‌های CdS ..... ۶۷
- شکل ۳-۲۱: کادمیم سولفید تهیه شده بدون حضور سورفکتانت ..... ۶۸
- شکل ۳-۲۲: کادمیم سولفید تهیه شده در حضور سورفکتانت کاتیونی CTAB ..... ۶۸
- شکل ۳-۲۳: تصویر SEM نانوکره‌های CdS جداسازی شده با سانتریفوژ دور بالا ..... ۷۰
- شکل ۳-۲۴: طیف جذبی نانوکره‌های CdS جداسازی شده با سانتریفوژ دور بالا ..... ۷۰
- شکل ۳-۲۵: تصویر SEM نانوکره‌های CdS سنتز شده با روش افزودن مستقیم نمک ..... ۷۱
- شکل ۳-۲۶: تصویر SEM ترکیبات سیلیکاتی تهیه شده با روش افزودن مستقیم TEOS ..... ۷۴
- شکل ۳-۲۷: وابستگی سرعت نسبی واکنش‌های هیدرولیز و تراکم TEOS به pH ..... ۷۵
- شکل ۳-۲۸: رفتار تراکمی محلول آبی سیلیکا در pH متفاوت ..... ۷۶
- شکل ۳-۲۹: تصاویر SEM بدست آمده از روش کنترل pH در طول فرایند سنتز با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت ..... ۷۷
- شکل ۳-۳۰: تصاویر SEM بدست آمده با استفاده از همزن مغناطیسی در سنتز نانوذرات SiO<sub>2</sub> ..... ۷۸
- شکل ۳-۳۱: کلوخه‌ای شدن نانوذرات سیلیکا در حضور یون‌های مثبت [۶] ..... ۸۲

## پیش‌گفتار

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای طراحی و کنترل تولید مواد نانوساختار با خواص کاربردی جدید صورت پذیرفته است. علاقه به مواد با مقیاس نانو از این حقیقت سرچشمه می‌گیرد که خواص این مواد (نوری، الکتریکی، مکانیکی، شیمیایی و ...) تابعی از اندازه، ترکیب و ساختار آن‌ها می‌باشد. به هر حال ارائه روش‌های مؤثر که بطور قابل اعتماد و تکرارپذیر بتواند تقاضاهای جدید نانوفناوری را برای تولید نانومواد با خواص ویژه برآورده کند الزامی است. یکی از روش‌های مرسوم برای سنتز نانوساختارهای ویژه استفاده از الگوها می‌باشد. این روش علاوه بر سادگی، ارزان بوده و قابل دسترس می‌باشد.

دسته مهمی از مواد که دارای خواص وابسته به اندازه بوده و کاربردهای وسیعی دارند، نیمه‌رساناها می‌باشند. کادمیم سولفید یکی از پرکاربردترین نیمه‌رساناها بوده و در تولید انواع دیود لیزرها، ترانزیستورها و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد. سنتز این ترکیب با خواص الکتریکی جدید، تولید و بهبود کارایی انواع قطعات الکترونیکی را ممکن می‌سازد.

در این پژوهش با استفاده از روش الگوبرداری از فرم‌های تجمعی سورفکتنت‌ها کادمیم سولفید با دو نانوساختار متفاوت (نانوکره‌های توخالی و نانوکره‌های توخالی هسته - پوسته) سنتز و مورد بررسی قرار گرفته است. خواص ترکیبات تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های تصویربرداری و طیف‌سنجی مورد بررسی قرار گرفته است. تمرکز اصلی در این پژوهش بر روی سنتز و بررسی اثر اندازه بر روی خواص الکتریکی مواد تهیه شده می‌باشد.

در فصل اول نانوفناوری به صورت مختصر معرفی شده و برخی از خصوصیات نانومواد و روش‌های سنتز آن‌ها شرح داده شده‌اند.

در فصل دوم دستگاه‌ها، مواد مورد استفاده و آزمایش‌های انجام شده توضیح داده شده‌اند.

در فصل سوم نتایج بدست آمده ارائه شده و مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند. در نهایت نتایج بدست آمده با حالت توده‌ای کادمیم سولفید و ساختارهای متفاوت مقایسه شده‌اند.

# فصل اول :

مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده

## ۱-۱- مقدمه

در سال ۱۹۵۹ ریچارد فایمن<sup>۱</sup> دانشمند کوانتوم نظری و دارنده جایزه نوبل، در سخنرانی معروف خود با عنوان "آن پایین، فضای بسیاری هست"<sup>۲</sup>، به بررسی بُعد رشد نیافته‌ای از علم مواد پرداخت. وی این نظریه را ارائه داد که در آینده‌ای نزدیک می‌توانیم مولکول‌ها و اتم‌ها را به صورت مسقیم دست‌کاری کنیم. تا آن‌جا که اتم‌ها را به گونه‌ای در کنار هم قرار دهیم که بتوانیم کوچک‌ترین محصول مصنوعی و ساختگی ممکن را ایجاد کنیم. بنابراین جرقه آغاز فناوری نانو به زمان سخنرانی فاینمن باز می‌گردد و در کسلر<sup>۳</sup> اولین کسی بود که در سال ۱۹۹۱ از دانشگاه MIT مدرک دکتری نانو فناوری را دریافت نمود.

همان‌گونه که می‌دانیم الماس و گرافیت شکل‌های متفاوت آلوتروپیک<sup>۴</sup> کربن می‌باشند. فلورن<sup>۵</sup> (C60) و نانوتیوب‌های کربنی با خواص کاملاً متفاوت، شکل‌های جدیدی از کربن می‌باشند که حدوداً دو دهه قبل کشف شده‌اند. تفاوت‌های آشکاری بین آلوتروپ‌های مختلف کربن وجود دارد در صورتی که تمام این مواد تنها از اتم‌های کربن بوجود آمده‌اند. شاید تصور کنیم که چنین تفاوت‌هایی برای سایر مواد مانند طلا، پلاتین، کادمیم سولفید و ... وجود ندارد و همواره خواص این مواد یکسان است. ولی با توجه به تحقیقات انجام شده در زمینه نانوفناوری، اکنون باید این حقیقت را بپذیریم که خواص این مواد نیز همواره ثابت نبوده و با کوچک‌تر شدن اندازه و ساختار آن‌ها تغییر می‌کند. بنابراین می‌توان گفت خواص در یک قطعه به اندازه کافی کوچک فلز یا نیمه‌رسانا متفاوت از حالت توده‌ای آن می‌باشد.

شواهد برای چنین اثرهایی از گذشته وجود داشته است، ولی تنها در طول یک یا دو دهه اخیر روش‌های آزمایشگاهی قابل دسترس، توسعه داده شده‌اند که به شیمیدانان اجازه می‌دهند نانومواد را با روش‌های قابل کنترل و تکرارپذیر سنتز کنند و خواص آن‌ها را مورد بررسی قرار دهند. در دسترس

---

1. Richard Feynman  
 2. "There is plenty of room at the bottom"  
 3. Drexler  
 4. Allotropic  
 5. Fullerenes

بودن اندازه به عنوان پارامتری که اجازه می‌دهد خواص شیمیایی مواد تنظیم شوند، به‌طور شگفت‌انگیزی پتانسیل شیمی را افزایش داده است. هم‌اکنون تمرکز زیادی در تحقیقات دانشگاه‌های کشورهای مختلف در این زمینه وجود دارد. هدف این پژوهش نیز نشان دادن تغییر خواص نیمه‌رسانا CdS با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات آن می‌باشد. در ادامه مختصری در مورد نانوفناوری، روش‌های سنتز نانومواد، نیمه‌رساناها و کارهای انجام شده در این زمینه توضیح داده می‌شود.

## ۲-۱- نانوفناوری چیست؟

در حالی که تعاریف زیادی برای فناوری نانو وجود دارد، موسسه پیشگامی ملی نانوفناوری آمریکا<sup>۱</sup> (که نهاد دولتی متولی این فناوری در کشور آمریکاست) تعریفی را برای فناوری نانو ارائه می‌دهد، که در برگیرنده هر سه تعریف ذیل باشد.

۱- توسعه فناوری و تحقیقات در سطوح اتمی، مولکولی و یا ماکرومولکولی در مقیاس اندازه‌ای ۱ تا ۱۰۰ نانومتر.

۲- خلق و استفاده از ساختارها و ابزار و سیستم‌هایی که به خاطر اندازه کوچک خواص و عملکرد نوینی دارند.

۳- توانایی کنترل یا دستکاری در سطوح اتمی.

## ۳-۱- نانو مواد و دسته بندی آنها

### ۱-۳-۱- نانوذرات

یک نانومتر برابر با یک میلیاردم متر ( $10^{-9}$  متر) می‌باشد. این اندازه ۱۸۰۰۰ بار کوچک‌تر از قطر یک تار موی انسان است. به عبارت علمی‌تر یک نانومتر برابر قطر ۱۰ اتم هیدروژن و یا ۵ اتم سیلیسیم می‌باشد. به‌طور کلی، فناوری نانو، گسترش، تولید و استفاده از ابزار و موادی است که ابعادشان

1. National Nanotechnology Initiative (NNI)

در حدود ۱۰۰-۱ نانومتر می باشد. فناوری نانو به سه سطح قابل تقسیم است: مواد، ابزارها و سیستم‌ها. موادی که در سطح نانو در این فناوری به کار می رود، را نانومواد می گویند. به هر ماده‌ای که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) باشد ماده‌ی نانو ساختار گفته می‌شود. این تعریف انواع بسیار زیادی از ساختارها، اعم از ساخته دست بشر یا طبیعت را شامل می‌شود.

همه مواد از جمله فلزات، نیمه‌هادی‌ها، شیشه‌ها، سرامیک‌ها و پلیمرها می‌توانند در ابعاد نانو وجود داشته باشند. همچنین محدوده فناوری نانو می‌تواند به صورت ذرات بی‌شکل (بی شکل)، کریستالی، آلی، غیرآلی و یا به صورت منفرد، مجتمع، پودر، کلوئیدی، سوسپانسیونی یا امولسیونی باشد.

با توجه به تعداد ابعادی که مواد یا سیستم‌ها در گستره نانو دارا می‌باشند می‌توان نانوساختارها

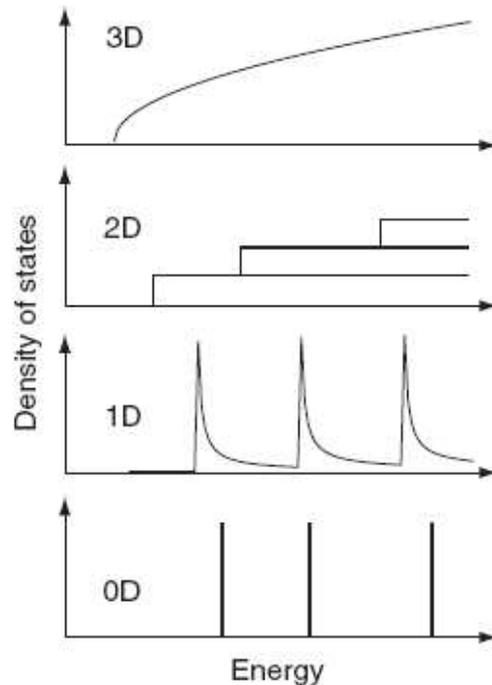
را به سه دسته تقسیم کرد:

۱- سیستم‌های محدود شده در سه بعد (دارای اندازه نانو در سه بعد) مانند نانوذرات و نانوحفرات (به طور تاریخی حفرات زیر ۱۰۰ نانومتر را میکروحفره می‌نامند که گاهی باعث سردرگمی می‌شود). در اصطلاحات علمی نیمه‌رساناها به این مواد شبه صفر بعدی گفته می‌شود.

۲- سیستم‌های محدود شده در دو بعد (دارای اندازه نانو در دو بعد) مانند نانولوله‌ها، نانوالیاف، نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها.

۳- سیستم‌های محدود شده در یک بعد (دارای اندازه نانو در یک بعد) مانند نانوصفحات، فیلم‌های نازک و مواد چندلایه.

از دیدگاه کوانتومی دسته اول را نقاط کوانتومی<sup>۱</sup>، دسته دوم را سیم کوانتومی و دسته سوم را چاه کوانتومی می‌نامند. چگالی حالت‌ها در این مواد همان‌طور که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است متفاوت می‌باشد [۱].



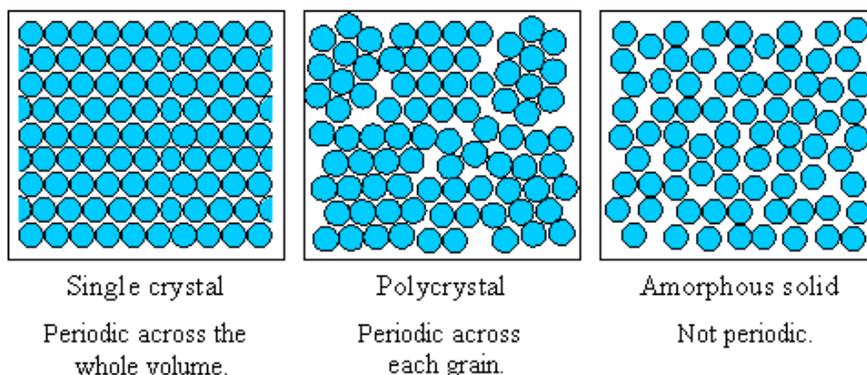
شکل ۱-۱: مقایسه چگالی حالات مواد توده‌ای (3D)، فیلم نازک (2D)، نانوسیم (1D) و نقاط کوانتومی (0D) نیمه رسانا

نانوذرات می‌توانند بی‌شکل (بی‌شکل یا شیشه‌ای) و یا تشکیل شده از واحدهای مولکولی و اتمی مرتب‌شده برای تشکیل یک ساختار کریستالی باشند. ساختار کریستالی در نانوذرات می‌تواند شبیه و یا متفاوت از حالت توده‌ای ماده باشد. همچنین نانوذرات می‌توانند تک‌کریستالی<sup>۱</sup> و یا تشکیل شده از تعدادی کریستال‌های متفاوت (چندکریستالی<sup>۲</sup>) باشند.

ممکن است نانوذرات بر روی یک بستر رسوب داده شده باشند. این رسوب می‌تواند ساختارهای متفاوتی از جمله کروی، سوزن مانند و یا صفحه‌ای شکل داشته باشند. نیروهای کششی و چسبندگی بین نانوذرات و بستر می‌تواند منجر به تشکیل جهت‌های کریستالی متفاوت در نانوذرات شود.

مانند آنچه در مورد نانوذرات گفته شد برای دو دسته دیگر نانو ساختارها نیز از نظر نوع فاز کریستالی سه حالت وجود دارد: بی‌شکل، تک‌کریستال و پلی‌کریستال. این سه شکل کریستالی در شکل (۱-۲) نشان داده شده‌اند.

1. Single crystal
2. Polycrystalline



شکل ۱-۲: انواع اشکال کریستالی

تفاوت اساسی میان تک کریستال، پلی کریستال و جامدات بی شکل وسعت منطقه منظم کریستالی است. تک کریستال ها دارای نظم پر دامنه نامحدود، پلی کریستال ها دارای تناوب در محدوده های خاص (محدوده فازی) و جامدات بی شکل (همچنین مایعات) دارای نظم کم دامنه می باشند. یک تک کریستال ایده آل دارای یک ساختار اتمی است که در سراسر حجم تک کریستال تکرار می شود. ساختار یک جامد پلی کریستال از تعدادی دانه متبلور تشکیل شده است. هر دانه را می توان به یک تک کریستال که ساختار اتمی آن دارای نظم پر دامنه است تشبیه کرد. در جامدات بی شکل هیچ تناوبی در سرتاسر نمونه وجود ندارد. هر چند جامدات بی شکل در هیچ جهتی دارای نظم پر دامنه نمی باشند ولی در این ترکیبات نظم کم دامنه وجود دارد که مانند مایعات منجر به ثابت نگه داشتن فاصله بین اتم ها می شود [۲].

### ۱-۳-۲- خواص نانوذرات

با گذر از میکروذرات به نانوذرات، با تغییر برخی از خواص فیزیکی روبه رو می شویم که دو مورد مهم از آن ها افزایش نسبت مساحت سطح به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی می باشد. چگونگی افزایش سطح با کاهش ذرات در شکل (۱-۳) نشان داده شده است. افزایش نسبت مساحت سطح به حجم که به تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم های واقع در سطح ذره به رفتار اتم های درونی می شود. این پدیده بر خصوصیات ذره اثر می گذارد. با افزایش سطح تعداد اتم های موجود در سطح در مقایسه با تعداد اتم های موجود در توده نمونه زیاد می شود، به گونه ای