

سیدنا محمد بن عبد الله



دانشگاه کاشان
پژوهشکده علوم و فناوری نانو

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد
در رشته: علوم و فناوری نانو
گرایش نانوشیمی

عنوان:

تهیه و شناسایی نانوذرات لانتانیم هیدروکسید (La(OH)_3) و لانتانیم
اکسید (La_2O_3) به روش سونوشیمی و بررسی اثر عوامل مختلف روی
اندازه نانوذرات

استاد راهنما:

دکتر مسعود صلواتی نیاسری

بوسیله:

قادر حسین زاده

بهمن ۱۳۸۹

چکیده

در این پروژه، نانوساختارهای لانتانیم هیدروکسید ($\text{La}(\text{OH})_3$) و لانتانیم اکسید (La_2O_3)، با استفاده از روش سونوشیمی، تهیه شده‌اند و اثر انواع پارامترهای موثر در این روش شامل: زمان سونیکاسیون، غلظت انواع پیش ماده‌ها، سرعت اضافه کردن پیش ماده‌ها، اثر انواع سورفکتانت‌ها در غلظت‌های مختلف، اثر انواع حلال‌ها و اثر دماهای مختلف کلسینه، روی اندازه و مورفولوژی نانوساختارها بررسی شد. نتایج حاصله نشان می‌دهد که در زمان‌های سونیکاسیون خیلی کم و خیلی زیاد، اندازه ذرات بزرگتر می‌شود بنابراین زمان بهینه اعمال فراصوت با آزمایش‌های گوناگون بدست آمد. در مورد اثر سورفکتانت‌ها مشاهده شد که بسته به نوع پیش ماده، نوع سورفکتانت و غلظت آن نتایج متفاوتی پدید می‌آید. تغییر در سرعت اضافه کردن پیش ماده‌ها به هم تاثیر قابل توجهی در اندازه و میزان به هم چسبیدگی ذرات دارد در نتیجه این پارامتر نیز بهینه گردید. همچنین مشاهده شد که حلال‌ها و دماهای کلسینه مختلف به ترتیب بر روی مورفولوژی و اندازه ذرات بسیار تاثیر گذار است. روش‌هایی که در این پروژه برای شناسایی نانو ذرات حاصله مورد استفاده قرار گرفته‌اند، شامل روش‌های IR، SEM، TEM و XRD می‌شوند.

کلمات کلیدی: نانوذره، لانتانیم اکسید (La_2O_3)، لانتانیم هیدروکسید ($\text{La}(\text{OH})_3$).

سونوشیمی، تهیه و شناسایی

سپاس و تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

تشکر و قدردانی

در آغاز خدا را سپاسگذارم که توفیق فرمود تا با یاری او این پایان نامه به اتمام رسید. در اینجا بر خود لازم می‌دانم از تمام اساتید بزرگوار که در طول این مدت مرا یاری و مساعدت نمودند صمیمانه تقدیر و تشکر نمایم.

از استاد گرامی و بزرگوار **جناب آقای دکتر مسعود صلواتی نیاسری** که راهنمایی اینجانب را در انجام تحقیق و پژوهش و نگارش این پایان نامه تقبل نموده‌اند، نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارم.

همچنین از تشریک مساعی **جناب آقای دکتر مسعود همدانیان** به عنوان استاد داور داخل دانشگاه و **سرکار خانم دکتر فاطمه داور** به عنوان استاد داور خارج دانشگاه که این پایان نامه را مورد مطالعه قرار داده و در جلسه دفاعیه شرکت نموده‌اند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

در پایان از **سرکار خانم دکتر زهرا توانگر** که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه، قبول زحمت نموده‌اند سپاسگزاری می‌نمایم.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول : مقدمه.....	۱
۱-۱- پیشینه و تعریف نانوفناوری.....	۲
۲-۱- اثرات کاهش اندازه در مقیاس نانو.....	۴
۱-۲-۱- اثر اندازه کوانتومی.....	۴
۲-۲-۱- اثر افزایش نسبت سطح به حجم.....	۶
۳-۱- تقسم بندی مواد نانو ساختار.....	۷
۴-۱- روشهای ساخت نانو ساختارها.....	۹
۱-۴-۱- فرایندهای حالت جامد.....	۱۱
۲-۴-۱- ساخت در فاز گازی یا بخار.....	۱۳
۳-۴-۱- سنتز در فاز مایع.....	۱۶
۱-۳-۴-۱- روش هم رسوبی.....	۱۶
۲-۳-۴-۱- روشهای هیدروترمال و سولوترمال.....	۱۷
۳-۳-۴-۱- تخریب حرارتی.....	۲۰
۵-۳-۴-۱- میکرو و نانوامولسیون.....	۲۱
۶-۳-۴-۱- سل-ژل.....	۲۴
۵-۱- روش سونوشیمی.....	۲۹
۱-۵-۱- پیشینه.....	۲۹
۲-۵-۱- مکانیسم فرایند سونوشیمی.....	۳۱
۳-۵-۱- سنتز مواد معدنی با ساختار نانو با استفاده از فراصوت.....	۳۶
۱-۳-۵-۱- فلزات.....	۳۷
۲-۳-۵-۱- اکسید و هیدراکسید فلزات.....	۳۸
۳-۳-۵-۱- کالکوژنیدها و کربید فلزات.....	۴۰
۴-۳-۵-۱- کربنها.....	۴۱
۴-۵-۱- دستگاه فراصوت.....	۴۲

۴۳ ۱-۵-۵- مزایا و معایب فرایند سونوشیمی
۴۴ ۱-۶- عناصر کمیاب حاکی
۴۵ ۱-۶-۱- لانتانیم و ترکیبات آن
۴۸ فصل دوم : بخش تجربی
۴۹ ۲-۱- وسایل، مواد و دستگاه‌های مورد استفاده
۴۹ ۲-۱-۱- وسایل آزمایشگاهی
۴۹ ۲-۱-۲- مواد شیمیایی
۵۱ ۲-۱-۳- دستگاه فراصوت مورد استفاده برای سنتز نانوذرات
۵۱ ۲-۱-۴- دستگاه‌های مورد استفاده برای شناسایی نانوذرات
۵۲ ۲-۲- روش انجام آزمایش
۵۲ ۲-۲-۱- نانو ذرات لانتانیم کربنات
۵۲ ۲-۲-۱-۱- سنتز نانو ذرات لانتانیم کربنات
۵۳ ۲-۲-۱-۲- بررسی اثر زمان سونیکاسیون
۵۳ ۲-۲-۱-۳- بررسی اثر PEG
۵۴ ۲-۲-۲- نانو ذرات لانتانیم هیدراکسید
۵۴ ۲-۲-۲-۱- سنتز نانو ذرات لانتانیم هیدراکسید
۵۵ ۲-۲-۲-۲- بررسی اثر غلظت نسبی پیش ماده‌ها
۵۶ ۲-۲-۲-۳- بررسی اثر سونیکاسیون دوره‌ای
۵۶ ۲-۲-۲-۴- بررسی اثر زمان سونیکاسیون
۵۷ ۲-۲-۲-۵- بررسی اثر سرعت اضافه کردن پیش ماده‌ها
۵۷ ۲-۲-۲-۶- بررسی اثر انواع مواد فعال سطحی
۵۸ ۲-۲-۲-۷- بررسی اثر انواع حلالها
۵۸ ۲-۲-۳- نانو ذرات لانتانیم اکسید
۵۸ ۲-۲-۳-۱- سنتز نانو ذرات لانتانیم اکسید
۵۸ ۲-۲-۳-۲- بررسی اثر دمای کلسینه کردن
۶۲ فصل سوم : بحث و نتیجه‌گیری

۶۳	۱-۳- مقدمه
۶۴	۲-۳- بررسی نانوذرات لانتانیم کربنات و لانتانیم اکسید
۶۴	۱-۲-۳- نتایج XRD
۶۶	۲-۲-۳- نتایج FT-IR
۶۹	۳-۲-۳- نتایج TEM
۷۱	۴-۲-۳- نتایج SEM نانوذرات لانتانیم کربنات و لانتانیم اکسید
۷۴	۱-۴-۲-۳- نتایج SEM بررسی اثر دمای کلسینه کردن در سنتز نانوذرات لانتانیم اکسید
۷۴	۲-۴-۲-۳- نتایج SEM بررسی اثر زمان سونیکاسیون
۷۶	۳-۴-۲-۳- نتایج SEM بررسی اثر اضافه کردن PEG
۷۷	۳-۳- بررسی نانو ذرات لانتانیم هیدروکسید
۷۷	۱-۳-۳- نتایج XRD
۷۹	۲-۳-۳- نتایج FT-IR
۸۱	۳-۳-۳- نتایج TEM
۸۴	۴-۳-۳- نتایج SEM نانو ذرات لانتانیم هیدروکسید
۸۶	۱-۴-۳-۳- نتایج SEM بررسی اثر سونیکاسیون دوره‌ای
۸۸	۲-۴-۳-۳- نتایج SEM بررسی اثر تغییر نسبت مولی $\text{NaOH}/\text{La}(\text{OAC})_3$
۹۰	۳-۴-۳-۳- نتایج SEM بررسی اثر زمان سونیکاسیون
۹۳	۴-۴-۳-۳- نتایج SEM بررسی اثر انواع مواد فعال سطحی
۹۹	۵-۴-۳-۳- نتایج SEM بررسی اثر سرعت اضافه کردن پیش ماده‌ها
۱۰۱	۶-۴-۳-۳- نتایج SEM بررسی اثر انواع حلال‌ها
۱۰۴	۴-۳- تاثیر پیش ماده در مورفولوژی ذرات
۱۰۴	۱-۴-۳- نانوذرات لانتانیم اکسید
۱۰۴	۲-۴-۳- نانوذرات لانتانیم هیدراکسید
۱۰۵	۵-۳- بررسی مورفولوژی ذرات در غیاب التراسوند
۱۰۶	۶-۳- بحث و نتیجه گیری
۱۰۸	۷-۳- پیشنهادات
۱۰۹	منابع

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- تغییر در ترازهای انرژی یک فلز بر حسب اندازه: (a) باند والانس یک فلز توده‌ای، (b) ترازهای انرژی کلاسترهای فلزی بزرگ و (c) ترازهای انرژی کلاسترهای فلزی کوچک.....	۵
شکل ۱-۲- (a) طیف جذبی نانوذرات CdS با شعاع (۱) ۳۳۰، (۲) ۳۳، (۳) ۱۵ و (۴) ۱۲Å (b) وابستگی اندازه موقعیت پیک جذبی به صورت تابع $1/a^2$	۵
شکل ۱-۳- سازوکار تشکیل نانوذرات فلزی با روش میکرومولسیون.....	۲۲
شکل ۱-۴- (a) ساختار (a) مایسل نرمال و (b) مایسل معکوس.....	۲۳
شکل ۱-۵- مراحل مختلف فرآیند سل-ژل.....	۲۶
شکل ۱-۶- جزایر شیمی به صورت تابعی از زمان، فشار و انرژی.....	۳۱
شکل ۱-۷- مکانیسم حفره‌زایی صوتی آبی.....	۳۳
شکل ۱-۸- سونولومینسانس چند حبابی.....	۳۴
شکل ۱-۹- سنتز سونوشیمیایی انواع مواد معدنی نانوساختار.....	۳۶
شکل ۱-۱۰- (a) تصویر SEM، (b) تصویر TEM و (c) تصویر SEM با بزرگنمایی بالا از نانوکمربندهای طلا تهیه شده به روش سونوشیمی.....	۳۸
شکل ۱-۱۱- (a) طرح شماتیک از نانومیله‌های ZnO، تهیه شده به روش سونوشیمی، (b) ورق روی بعد از یک ساعت سونوکاسیون، (c) و (d) تصویر SEM از ورق روی و نانومیله-های ZnO، (e) و (f) تصاویر TEM از یک نانومیله ZnO.....	۳۹
شکل ۱-۱۲- (a) و (b) تصاویر TEM از نانوکره‌های توخالی MoO_3 و MoS_2	۴۰
شکل ۱-۱۳- (a) و (b) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانوتیوبهای کربنی تک دیواره (c) طرح شماتیک تهیه نانوتیوبهای کربنی به روش سونوشیمی.....	۴۲
شکل ۱-۱۴- نمونه دستگاه فراصوت از نوع میله‌ای با شدت بالا.....	۴۳
شکل ۳-۱- الگوی XRD نانوذرات لانتانیم هیدراکسید.....	۶۴
شکل ۳-۲- الگوی XRD نانوذرات لانتانیم اکسید.....	۶۵

- شکل ۳-۳- طیف FT-IR نانوذرات لانتانیم کربنات ۶۶
- شکل ۳-۴- طیف FT-IR نانوذرات لانتانیم هیدراکسید ۶۷
- شکل ۳-۵- طیف FT-IR نانوذرات لانتانیم اکسید ۶۸
- شکل ۳-۶- تصویر TEM نانوذرات لانتانیم کربنات ۶۹
- شکل ۳-۷- تصویر TEM نانوذرات لانتانیم هیدراکسید ۷۰
- شکل ۳-۸- تصاویر SEM، a و b) نانوذرات لانتانیم کربنات و c و d) نانوذرات لانتانیم اکسید... ۷۲
- شکل ۳-۹- تصاویر SEM لانتانیم اکسید، حاصله از کلسینه کردن لانتانیم کربنات در دماهای مختلف (a) 650°C ، (b) 750°C و (c) 800°C ۷۳
- شکل ۳-۱۰- تصاویر SEM لانتانیم کربنات، که تحت امواج فراصوت در زمانهای مختلف (a) ۱۵، (b) ۴۵ و (c) ۶۰ دقیقه قرار گرفته‌اند ۷۵
- شکل ۳-۱۱- تصویر SEM لانتانیم کربنات، که در حضور PEG به عنوان سورفکتانت تهیه شده است ۷۶
- شکل ۳-۱۲- الگوی XRD نانوذرات لانتانیم هیدراکسید ۷۸
- شکل ۳-۱۳- الگوی XRD نانومیله‌های لانتانیم هیدراکسید ۷۹
- شکل ۳-۱۴- طیف FT-IR نانوذرات لانتانیم هیدراکسید ۸۰
- شکل ۳-۱۵- طیف FT-IR نانوذرات لانتانیم اکسید ۸۱
- شکل ۳-۱۶- تصویر TEM نانوذرات لانتانیم هیدراکسید ۸۲
- شکل ۳-۱۷- تصویر TEM نانوذرات لانتانیم اکسید ۸۳
- شکل ۳-۱۸- تصاویر TEM نانومیله‌های لانتانیم هیدراکسید از دو ناحیه مختلف ۸۴
- شکل ۳-۱۹- تصویر SEM لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم استات ۸۵
- شکل ۳-۲۰- تصویر SEM لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم نیترات ۸۶
- شکل ۳-۲۱- تصاویر SEM لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم استات در سونیکاسیون دوره‌ای با دوره‌های مختلف (a) 1s on 2s off، (b) 1s on 1s off و (c) 4s on 1s off ۸۷
- شکل ۳-۲۲- تصاویر SEM لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم استات در نسبت‌های مولی متفاوت $\text{NaOH}/\text{La}(\text{OAC})_3$ (a) ۱۲، (b) ۸، (c) ۶ و (d) ۲ ۸۹

- شکل ۳-۲۳- تصاویر SEM لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم استات در زمان‌های سونیکاسیون متفاوت (a) ۱۵ و (b) ۴۵ دقیقه..... ۹۱
- شکل ۳-۲۴- تصاویر SEM لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم استات در زمان‌های سونیکاسیون متفاوت (a) ۱۵، (b) ۴۵ و (c) ۶۰ دقیقه..... ۹۲
- شکل ۳-۲۵- تصاویر SEM (a) لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم استات در حضور PEG و (b) بعد از کلسینه کردن آن در دمای 600°C به مدت ۲ ساعت..... ۹۴
- شکل ۳-۲۶- تصاویر SEM لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم نیترات در حضور (a) ۰/۵ و (b) ۱ گرم CTAB..... ۹۶
- شکل ۳-۲۷- تصاویر SEM لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم نیترات در حضور (a) ۰/۵ و (b) ۱ گرم SDS..... ۹۷
- شکل ۳-۲۸- تصاویر SEM لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم نیترات در حضور ۰/۲۵ گرم PVP..... ۹۸
- شکل ۳-۲۹- تصاویر SEM لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم نیترات در سرعت‌های اضافه کردن متفاوت (a) ۱، (b) ۳، (c) ۴ و (d) ۵ میلی‌لیتر بر دقیقه محلول سدیم هیدراکسید..... ۱۰۰
- شکل ۳-۳۰- تصاویر SEM لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم نیترات که در آن سدیم هیدراکسید در حلال‌های (a) استون، (b) متانول و (c) اتانول حل شده است..... ۱۰۲
- شکل ۳-۳۱- تصویر SEM نانومیله‌های لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم نیترات در حلال اتانول..... ۱۰۳
- شکل ۳-۳۲- شکل ۳-۲۹. تصاویر SEM (a) نانوذرات لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم نیترات و (b) نانوذرات لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم استات..... ۱۰۵
- شکل ۳-۳۳- تصاویر SEM (a) نانوذرات لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم استات و (b) نانوذرات لانتانیم هیدراکسید تهیه شده از پیش ماده لانتانیم نیترات در غیاب اعمال فراصوت..... ۱۰۶

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- مثالهایی از طبقه‌بندی نانوساختارها.....	۹
جدول ۱-۲- انواع مواد شیمیایی مورد استفاده.....	۵۰
جدول ۲-۲- انواع دستگاه‌های مورد استفاده.....	۵۱
جدول ۳-۲- شرایط سنتز نانوذرات لانتانیم کربنات و لانتانیم اکسید از پیش ماده لانتانیم استات و سدیم کربنات.....	۵۹
جدول ۴-۲- شرایط سنتز نانوذرات لانتانیم هیدراکسید و اکسید از پیش ماده لانتانیم استات... ..	۶۰
جدول ۵-۲- شرایط سنتز نانوذرات لانتانیم هیدراکسید از پیش ماده لانتانیم نترات.....	۶۱
جدول ۱-۳- مقایسه انواع روش‌های سنتز نانوساختارهای ترکیبات لانتانیم.....	۱۰۷

فهرست طرح‌ها

صفحه	عنوان
۹۴.....	طرح ۱-۳- نحوه‌ی ساخت نانوذرات لاتانیم هیدراکسید و نقش PEG
۹۵.....	طرح ۲-۳- نحوه‌ی اثر سورفکتانت CTAB در سنتز نانوساختارهای لاتانیم هیدراکسید

فهرست علائم و اختصارات (abbreviations)

SEM	Scanning Electron Microscope
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope
FT-IR	Fourier Transform Infra-Red
FWHM	Full Width at Half Maximum
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Studies
TEM	Transmission Electron Microscope
XRD	X-ray diffraction pattern
CNT	Classical Nucleation Theory
PEG	polyethylene glycol
CTAB	Cetyl trimethylammonium bromide
SDS	Sodium dodecyl sulfate
PVP	poly(vinylpyrrolidone)
OAC	Acetate

فصل اول:

مقدمه

۱-۱- پیشینه و تعریف علم و فناوری نانو

پیشوند نانو به معنای یک میلیاردم است. بنابراین، نانوفناوری به حوزه‌هایی می‌پردازد که در آنها ابعاد در محدوده‌ی نانومتری است. به عبارت دیگر، این فناوری با ساختارهای متنوعی از مواد سروکار دارد که ابعادی در محدوده‌ی یک میلیاردم متر دارند. علم و فناوری نانو در سه دهه اخیر با سرعت سرسام آوری رشد کرده است. پیشرفت‌های اخیر فرصت‌های جدیدی را برای کاربرد آن در زمینه‌های الکترونیک، انرژی، شیمی مواد، فناوری اطلاعات و حتی بیولوژی و پزشکی به وجود آورده است. به طور کلی علم نانو، به هر نوع کار علمی اطلاق می‌شود که هدفش دستکاری و یا فهم اشیائی است که حداقل در یک بعد بین ۱ تا ۱۰۰ nm باشند [۱].

فناوری نانو به طراحی، شناسایی، تولید و کاربرد ساختارها، طرح‌ها و سامانه‌ها با استفاده از کنترل شکل و اندازه مواد در مقیاس نانو اطلاق می‌شود. یکی از دلایلی که باعث شده فناوری نانو این چنین جذاب باشد این است که مواد با ابعاد نانومتری خواص منحصر به فرد الکتریکی، نوری، مغناطیسی، شیمیایی و... نشان می‌دهند. به طوری که با خواص آن مواد در حالت توده-

ای کاملاً متفاوت است. این خواص اکثراً به اثرات کوانتومی اندازه کوچک آنها و نسبت سطح به حجم خیلی بالای آنها مربوط می‌شوند [۲]. یک مثال معروف از خواص وابسته به اندازه (یعنی محبوس شدگی کوانتومی) تنظیم پذیر بودن خاصیت فوتولومینسانس نانوذرات نیم رسانا (اغلب مشهور به نقاط کوانتومی) است. در این حالت می‌توان خاصیت فوتولومینسانس این نوع ذرات را با تغییر اندازه آنها به نحو دل خواهی برای کاربرد خاصی تنظیم کرد و در حقیقت همین پدیده بود که در دهه ۹۰ باعث جلب توجه بی سابقه و انفجاری دانشمندان به نانوذرات و رشد سنتز این مواد شد [۳-۵]. اولین سنتز مستند نانوذرات فلزی در فاز محلول، توسط مایکل فارادی^۱ [۶] در سال ۱۸۵۰ انجام شد. در این آزمایش فارادی کلئید طلا را (که اکنون به نانوذرات طلا مشهور است) از احیاء کلرید طلا با فسفر در آب تهیه کرد. اما نخستین تحقیقات در زمینه نانومواد توسط گلیتر^۲ و همکارانش در سال ۱۹۸۰ صورت گرفت. آنها با روش رسوب دادن خوشه‌های اتمی موادی را تولید کردند که دانه‌های آنها در مقیاس نانو بود. بعد از آن، مطالعات بر روی کلاسترها با محققان دیگر ادامه یافت. در طول سالهای ۱۹۹۶ تا ۱۹۹۸ موسسه بین المللی تحقیقات فناوری^۳، حمایت خود را از مطالعات و تحقیقات در زمینه تولید نانوذرات، نانوساختارها و گسترش ابزارهای شناسایی آنها اعلام کرد. نتایج این تحقیقات و مطالعات نشان داد که پیشرفت در سه زمینه علمی و فناوری زیر، علم و فناوری نانو را به یک زمینه تحقیقاتی منسجم تبدیل خواهد کرد [۷]. این سه زمینه عبارتند از:

۱. روش‌های سنتز جدید و پیشرفته که امکان کنترل اندازه و دستکاری واحدهای

ساختاری نانومتری را ایجاد کند.

۲. ابزار شناسایی جدید و پیشرفته که امکان مطالعه در مقیاس نانو را ایجاد کند.

۳. بررسی و درک ارتباط بین نانوساختارها و خواص آنها و چگونگی مدیریت بر آن.

^۱ Michael Faraday

^۲ Gleiter

^۳ The International Technology Research Institute

۱-۲- اثرات کاهش اندازه در مقیاس نانو

مهمترین اثراتی که با کاهش اندازه ذره به محدوده نانومتری دیده می‌شود عبارت است از اثرات اندازه کوانتومی و اثر افزایش نسبت سطح به حجم، که در زیر توضیح داده خواهند شد.

۱-۲-۱- اثر اندازه کوانتومی^۱

این حالت زمانی اتفاق می‌افتد که الکترون در جعبه‌ای با ابعاد کمتر از طول موج خود قرار بگیرد. همین امر باعث بروز پدیده‌های زیر می‌شود [۸]:

الف) پدیده ابرپارامغناطیسی^۲

مواد مغناطیسی توده‌ای اغلب از چندین حوزه مغناطیسی تشکیل می‌شوند در حالیکه نانوذرات مغناطیسی شامل یک حوزه مغناطیسی می‌باشند که همین امر باعث بروز پدیده ابرپارامغناطیسی می‌شود. در این نوع از مواد مغناطیسی، مغناطیس پذیری اشباع خیلی بالا و میدان مغناطیس زدا خیلی پایین می‌باشد. به طوری که حضور ضعیف‌ترین میدان مغناطیسی خارجی با جهت مخالف می‌تواند جهت گیری مغناطیسی آنها را کاملاً عوض کند [۹].

ب) نهیج کوانتومی شده^۳

در انواع نانوساختارها، مشاهده شده است که وقتی اندازه ذرات از یک حدی کوچکتر می‌شود در آنها جذب و نشر نور کوانتومی می‌شود و طول موج پیک جذبی آنها به سمت طول موجهای کوتاهتر جابجا می‌شود (جابجایی آبی^۴) [۱۰] و بجای داشتن منحنی جذب پهن، پیک جذب پهن آنها تبدیل به نوارهای جذبی باریک می‌شود. این پدیده به این دلیل رخ می‌دهد که

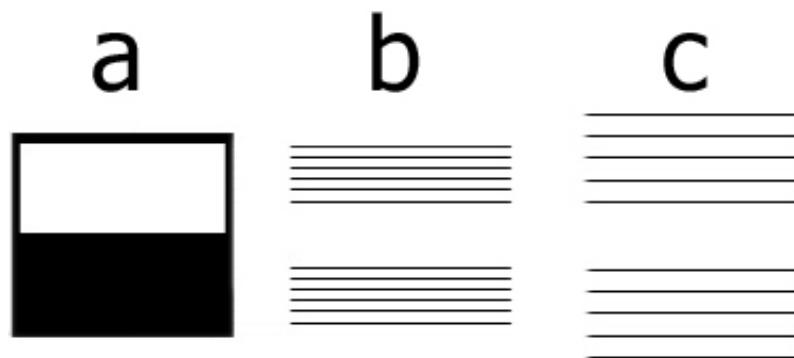
^۱ Quantum size effect

^۲ Superparamagnetism

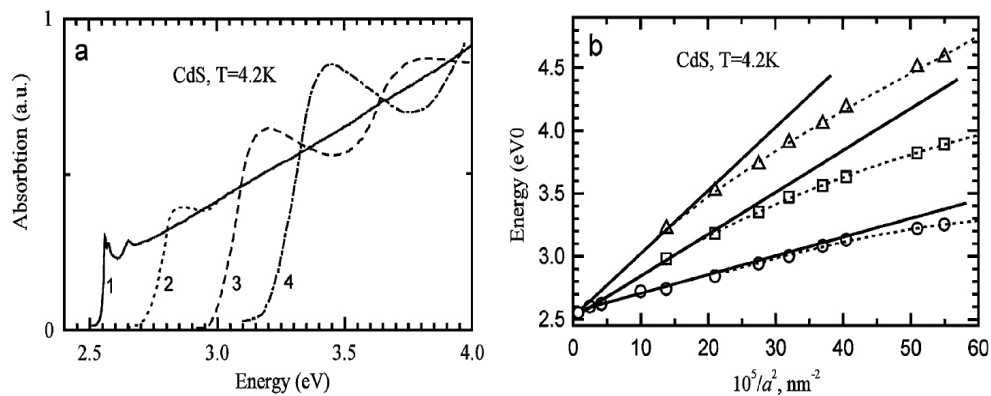
^۳ Quantized excitation

^۴ Blue shift

با کاهش اندازه ذرات ترازهای انرژی شروع به فاصله گرفتن از هم دیگر می‌کنند و مانند ترازهای اتم‌ها به ترازهای منفرد تبدیل می‌شوند (شکل (۱-۱)). مثال بارز این پدیده، رنگهای متنوع نانوذرات طلا است. در ضمن در نانوذرات نیمه‌رسانا نیز همین پدیده باعث جابجایی پیک جذبی آنها به سمت طول موجهای کوتاهتر می‌شود (شکل (۲-۱)).



شکل ۱-۱. تغییر در ترازهای انرژی یک فلز بر حسب اندازه: (a) باند والانس یک فلز توده‌ای، (b) ترازهای انرژی کلاسترهای فلزی کوچک [۱۱].



شکل ۲-۱. طیف جذبی نانوذرات CdS با شعاع (۱) ۳۳۰، (۲) ۳۳، (۳) ۱۵ و (۴) ۱۲ Å (b) وابستگی اندازه موقعیت پیک جذبی به صورت تابع $1/a^2$ [۱۲].

ج) گذار فلز به عایق^۱

تغییراتی که در ویژگی‌های الکترونی سیستم‌ها در نتیجه کاهش اندازه‌ی آنها به محدوده نانومتری روی می‌دهد اساساً به افزایش خصلت موجی الکترون‌ها مربوط می‌شود. در این صورت شاهد جابجایی تراز فرمی^۲ در اندازه‌ی خاصی (معروف به اندازه بحرانی) هستیم که باعث تبدیل یک ماده هادی به یک ماده عایق می‌شود [۱۳].

۱-۲-۲- اثر افزایش نسبت سطح به حجم

با کاهش اندازه ذرات نسبت سطح به حجم (S/V) و مساحت سطح ویژه افزایش می‌یابد. تغییر در مساحت سطح باعث تغییر در انرژی کل سیستم می‌شود و تغییر در انرژی سیستم نیز به نوبه خود می‌تواند باعث پایداری یا ناپایداری انواع ساختارها شود. بنابراین، در مقیاس نانومتری گاهی شاهد سیستم‌های هستیم که در ابعاد توده‌ای ناپایدار هستند و یا شاهد آرایش‌های جدید ساختاری نیز می‌باشیم (تغییر در خواص مکانیکی). افزایش نسبت سطح به حجم علاوه بر اینکه تعداد اتم‌های بیشتری برای انجام واکنش در اختیار می‌گذارد (مثلاً افزایش خاصیت کاتالیستی)، باعث کاهش تعداد نزدیکترین همسایه برای اتم موجود در سطح نیز می‌شود و با بروز پدیده کشش سطحی (انرژی سطحی) برای این اتم شاهد تغییر در ساختار پیوندی و الکترونی هستیم. بنابراین، در اثر این پدیده، خواص مکانیکی و شیمیایی سیستم‌ها در مقیاس نانومتری دچار تغییر و دگرگونی اساسی می‌شود.

افزایش در انرژی سطح و مساحت سطح باعث تغییر در فضای بین اتمی می‌گردد. برای مثال فضای بین اتمی در شبکه‌های فلزی مس با کاهش اندازه ذرات کاهش پیدا می‌کند و این دو عامل همزمان بر روی خواص ترمودینامیکی سیستم تاثیر گذاشته و باعث تغییر در ویژگی-

^۱ Metal insulator transition

^۲ Fermi level