

با توجه به حجم گسترده استفاده از کامپوزیت‌های معمولی در داخل کشور و با عنایت به حجم بالای تولید پلیمرها در سال‌های آتی از سوی شرکت ملی صنایع پتروشیمی و لزوم افزایش کاربری این پلیمرها، تولید نانو کامپوزیت‌های پلیمری یکی از مناسب‌ترین راه‌های پاسخ‌گویی به نیاز بازار و بهبود خواص و گسترش دامنه کاربرد پلیمرهای داخلی است.

در حال حاضر، میزان مصرف کل آمیزه‌های پلیمری در داخل کشور حدود صد و پنجاه هزار تن در سال است که بخشی از آن، از طریق واردات از کشورهای مثل هند، ایتالیا، تایوان، سوئد، آلمان و بخش دیگر به وسیله تولیدکنندگان داخلی تامین می‌شود. این آمیزه‌ها عمدتاً در صنایع خودرو، لوازم خانگی و اداری، لاستیک‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

با توجه به خواص برتر نانو کامپوزیت‌های پلیمری در مقایسه با آمیزه‌های معمولی پلیمری و با عنایت به روند نزولی قیمت جهانی نانوذرات و در نتیجه امکان رقابت این محصولات از نظر قیمت، انتظار می‌رود با تولید نانو کامپوزیت‌ها در داخل کشور می‌توان آن‌ها را جایگزین بخش عمده‌ای از آمیزه‌های معمولی پلیمری کرد.

کاربردهای تجاری زیادی از نانو کامپوزیت‌ها وجود دارد. برای مثال در خودرو توانسته اند ۲۰ درصد صرفه‌جویی در وزن و به تبع در سوخت داشته باشند. فیلم‌های بسته بندی نایلونی حائل عبور هوا شده و تاثیر خوبی در ماندگاری مواد دارد.

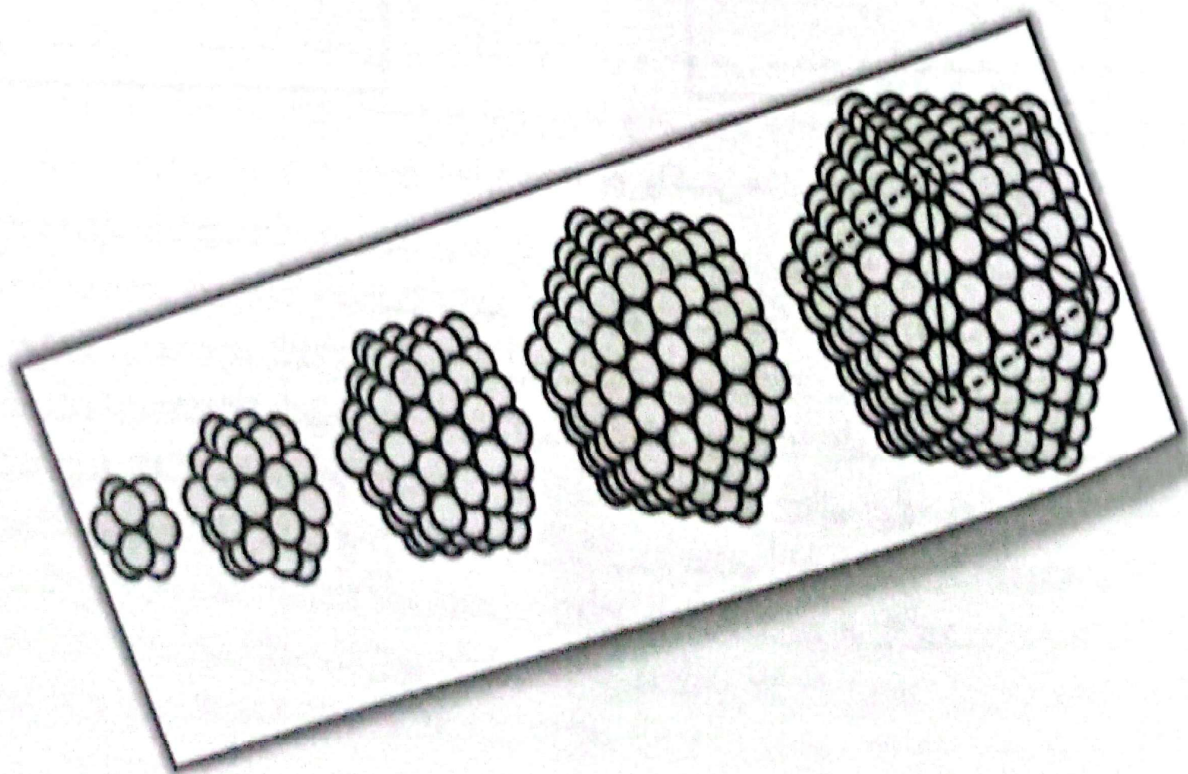
بطری‌های نگهداری مواد نوشیدنی با نانو کامپوزیت‌های رس از خروج دی اکسید کربن / بطری جلوگیری می‌کنند. در لوله‌های پلیمری راکت‌های تنیس، توپ تنیس، لاستیک، در پوش‌های کابل و سیم به عنوان عایق در حسگرهای محیطی ضد حریق کربن، لاستیک‌ها از نانو کامپوزیت‌ها استفاده شده است.

فصل چهاردهم:

خواص نانومواد

مطالعه بر روی اتم‌ها، نانوذرات و نانوخوشه‌های عناصر مختلف جدول تناوبی نشان می‌دهد که اندازه ذرات در محدوده کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی ذرات تأثیر بسزایی را دارد که میزان تأثیر آن وابسته به تعداد اتم‌ها و یا مولکول‌های موجود در ذره است. پیشرفت در علم نانوشیمی این اجازه را به محققان می‌دهد که تغییرات خواص مواد، نسبت به اندازه آن‌ها را به طور دقیق‌تری بررسی کنند.

در این فصل سعی می‌شود چگونگی تغییرات خواص مواد با تغییر از حالت توده‌ای به حالت نانو بررسی شود. در این فصل خواصی مانند خواص گرمایی (نقطه ذوب، گرمای ویژه و غیره)، خواص الکترونی، نوری و نیز خواص مغناطیسی نانومواد بررسی خواهد شد.^۱



۱۴-۱. مقدمه

مطالعه بر روی اتم‌ها، نانوذرات و نانوخوشه‌های عناصر مختلف جدول تناوبی نشان می‌دهد که اندازه ذرات در محدوده کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی ذرات تأثیر بسزایی را دارد که میزان تأثیر آن وابسته به تعداد اتم‌ها و یا مولکول‌های موجود در ذره است. پیشرفت در علم نانوشیمی این اجازه را به محققان می‌دهد که تغییرات خواص مواد، نسبت به اندازه‌ی آن‌ها را به طور دقیق‌تری بررسی کنند.

می‌توان اثرات اندازه ذرات را به دو دسته تقسیم کرد:

اثرات داخلی و اثرات خارجی

می‌توان اثرات اندازه ذرات را به دو دسته تقسیم کرد: اثرات داخلی^۱ و اثرات خارجی^۲. اثرات داخلی بستگی به تغییرات خاصی در حالت توده‌ای و خواص سطح ذرات منفرد و یا مجموعه‌ای از ذرات خودآرا دارد. در واقع وابسته به نوع اتم‌ها و نیز نوع ساختار آن‌ها در ساختمان نانومواد است. اثرات خارجی در واقع پاسخ اندازه ذره، به واکنش‌ها و فعالیت‌ها و نیروهای زمینه و محیط پیرامون ذرات است.

آزمایشات بیشتر در مورد اثرات خارجی اندازه ذرات، مشکلات بسیاری را در مورد خواص ساختاری و الکترونیکی نانوخوشه‌ها حل کرده است. این خواص عبارتند از: فعالیت شیمیایی، ساختار بلوری، پیوندهای انرژی بین اتم‌ها در یک ذره و نیز پیوندهای بین ذرات.

نقطه ذوب و خواص نوری نیز می‌توانند تحت تأثیر اندازه و شکل ذرات قرار بگیرند. وابستگی آرایش فضایی ترازهای الکترونی تحت عنوان «اثرات کوانتومی اندازه ذرات^۳» بیان می‌شود.

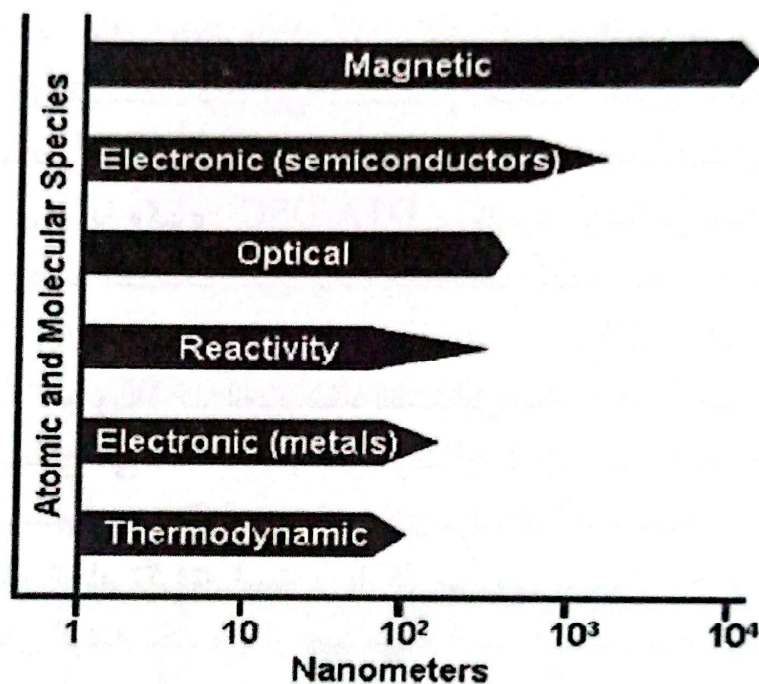
در این فصل سعی می‌شود چگونگی تغییرات خواص مواد با تغییر از حالت توده‌ای به حالت نانو بررسی شود. در این فصل خواصی مانند خواص گرمایی (نقطه ذوب، گرمای ویژه و غیره)، خواص الکترونی، نوری و نیز خواص مغناطیسی نانومواد بررسی خواهد شد. شکل (۱۴-۱)

1- Internal

2- External effects

3- Quantum size effect

نمودار تغییرات نانومواد نسبت به اندازه آن‌ها را نمایش می‌دهد. در این شکل مشخص شده است که هر یک از خواص تا چه محدوده‌ای با کاهش اندازه ذره تغییر می‌کند. همچنین در این شکل نشان داده شده است که خواص الکترونی نیمه‌هادی‌ها نسبت به فلزات در گستره بیشتری از اندازه ذرات تغییر می‌کند. دلیل این پدیده در ادامه فصل توضیح داده می‌شود.



شکل ۱۴-۱. طرح شماتیکی وابستگی خواص مختلف نانومواد با اندازه ذرات

۱۴-۲. خواص گرمایی

۱۴-۲-۱. مقدمه

خواص گرمایی مواد یکی از مهم‌ترین خواص فیزیکی مواد است. امروزه مطالعه خواص گرمایی نانوساختارها و نانومواد بیش‌تر بر روی دمای ذوب، ترمودینامیک و سینتیک گذارهای نانوبلور - مایع و گذار نانوبلور آمورف، سینتیک رشد دانه‌ها، گرمای ویژه نانوساختارها، و آنتالپی سطح و یا بین سطوح متمرکز است. از آنجایی که خواص گرمایی شدیداً به اندازه ذرات وابسته است (به‌خصوص هنگامی که قطر ذرات کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر باشد)، در نتیجه آنالیز گرمایی نانومواد، برای درک چگونگی تغییر خواص ترمودینامیکی با اندازه ذرات بسیار مهم و ضروری است. اکثر خواص گرمایی نانومواد و نانوساختارها را می‌توان توسط تکنیک‌های آنالیز گرمایی بررسی و مشاهده کرد. بنابراین آنالیز گرمایی به طور گسترده‌ای برای مطالعه نانومواد و نانوساختارها به‌کار می‌رود. این تحقیقات توسط تئوری‌های سینتیک و ترمودینامیک علم مواد کامل‌تر می‌شود.

۱۴-۲-۲. اصول اولیه تکنیک‌های سنجش گرمایی

گرماسنج‌های مختلفی برای اندازه‌گیری خواص ترمودینامیک مواد وجود دارد. مانند گرماسنج آدیاباتیک^۱، گرماسنج قطره‌ای^۲، گرماسنج شناور^۳، گرماسنج تلفیقی^۴. اکثر گرماسنج‌های تجاری برای مطالعه خواص گرمایی نانومواد گرماسنج پیمایشی دیفرانسیلی (DSC)^۵ است. استفاده از این نوع دستگاه به دلیل اندازه‌گیری‌های بسیار صحیح و دقیق آن است. همچنین محدوده‌ی دمای آن که معمولاً بین ۱۰۰-۱۰۰۰ کلوین است، برای اکثر نمونه‌ها مناسب می‌باشد. هنگامی که دمای بالاتری (>۱۰۰ کلوین) نیاز است می‌توان از آنالیز گرمایی دیفرانسیلی (DTA)^۶ استفاده کرد. این دستگاه از صحت کم‌تری برخوردار است و ظرفیت گرمایی مواد را نیز نمی‌تواند با صحت مناسبی اندازه‌گیری کند. بنابراین در این قسمت به معرفی تکنیک‌های اندازه‌گیری DTA/DSC و کاربرد آن‌ها در مطالعه نانومواد پرداخته می‌شود. برای شروع شاید اطلاعات کمی از ترمودینامیک، مفید واقع شود.

$$dU = dQ - dW \quad (1-14)$$

U انرژی داخلی، Q گرما و W کار انجام شده است. این معادله حالت تغییرات انرژی سیستم را وابسته به مقدار گرمایی می‌داند که سیستم گرفته و یا از دست داده باشد. همچنین مقدار کاری که توسط سیستم صورت گرفته و یا بر روی سیستم انجام شده است. تحت شرایطی که کاری توسط سیستم انجام نگرفته است و یا کار بر روی سیستم انجام نشده، انرژی داخلی سیستم برابر با گرمای گرفته شده و یا از دست داده است. در سیستم‌های متراکم که نمی‌توانند به مقدار زیادی فشرده شوند، حجم، تأثیر بسیار ناچیزی بر روی انرژی داخلی مواد دارد. بنابراین انرژی داخلی مایعات و جامدات فقط وابسته به دماست. به همین دلیل انرژی داخلی یک سیستم را می‌توان «انرژی گرمایی» آن نامید. از طریق اندازه‌گیری انرژی داخلی و دما با استفاده از DTA/DSC با سرعت‌های گرمایی مختلف (B)، توابع ترمودینامیکی و سینتیکی فازها بدست می‌آید.

نکات مهم این روش عبارتند از:

۱- گرمای آزاد شده و یا جذب شده در طی یک فرایند تبدیل فاز در فشار ثابت برابر با گرمای نهان (H) آن فرایند است. با استفاده از سرعت گرمایش یک نمودار DSC که در آن dQ/dt بر حسب دماست، می‌تواند به نمودار DSC، dQ/dt بر حسب زمان تبدیل شود. گرمای جذب شده و یا آزاد شده در یک واکنش برابر با ناحیه زیر منحنی است.

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{dQ}{dt} \right) dt \quad (2-14)$$

- 1- Adiabatic Calorimeter
- 2- Drop calorimeter
- 3- Levitation calorimeter
- 4- Modulation calorimeter
- 5- Differential Scanning Calorimeter
- 6- Differential thermal Analyzer

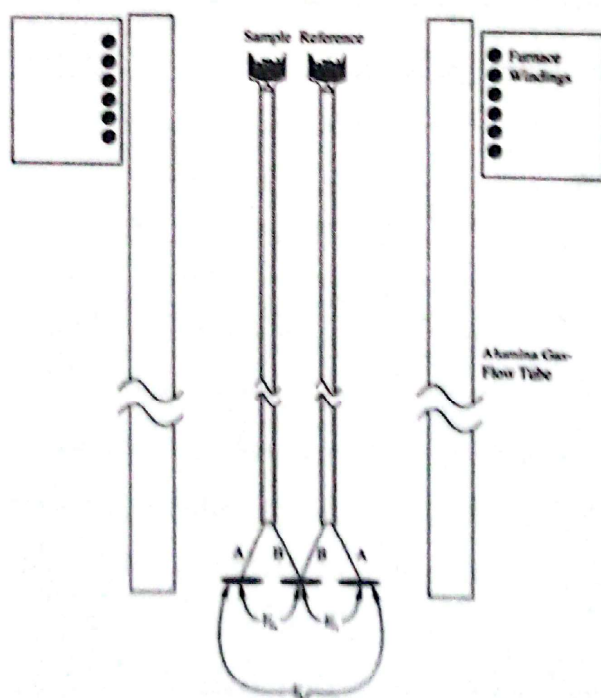
گرما تقریباً برابر با گرمای نهان آن فرایند در دمای ثابت است. $(Q-H_f)$ برای نانوساختارهای آنتالپی بین سطوح از طریق تفاوت بین آنتالپی تبدیل آمورف - نانوبلور و آنتالپی آمورف - بلورهای خورده شده بدست می‌آید.

۲- ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (C_p) توسط معادله زیر بدست می‌آید.

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dQ}{dT} \quad (3-14)$$

۳- اطلاعات سینتیکی یک واکنش ممکن است با استفاده از داده‌های حاصل از DTA/DSC بدست آید. بدین صورت که غلظت یک واکنش را تغییر داده و داده‌های بدست آمده را با چند مدل سینتیکی بررسی می‌کنند. همچنین می‌توان رشد دانه‌های یک واکنش دهنده را به طریق مشابه در نظر گرفت.

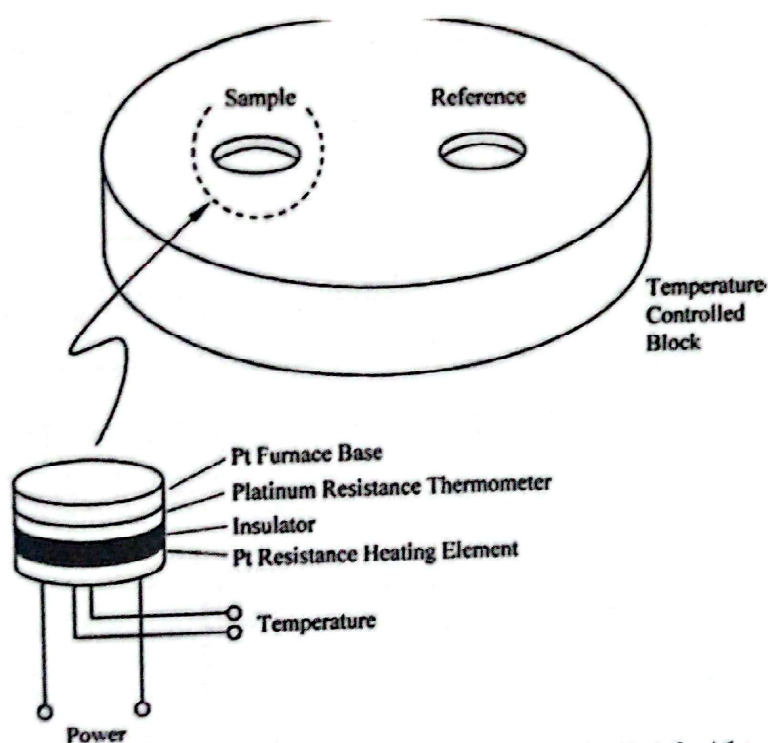
شکل (۲-۱۴) طرحی از دستگاه DTA است. این دستگاه تفاوت زمانی بین نمونه و مرجع را اندازه‌گیری می‌کند. این کار با استفاده از برنامه گرمایی زمان‌بندی شده کوره‌های متقارن صورت می‌گیرد. ماده مرجع می‌تواند هر ماده‌ای باشد با این شرط که در محدوده دمای مورد مطالعه نباید هیچ تبدیل فازی داشته باشد. تفاوت دمای بین نمونه و مرجع با استفاده از یک ترموکوپل دیفرانسیلی اندازه گرفته می‌شود.



شکل ۲-۱۴. طرح شماتیک دستگاه DTA

اگرچه داده‌های DSC و DTA با هم مشابه است، اما دستگاه‌وری آن‌ها کاملاً متفاوت است. شکل (۳-۱۴) طرحی از دستگاه DSC را نشان می‌دهد. در این دستگاه دو محفظه برای نمونه و مرجع وجود دارد و المنت‌های گرمایی و یژه‌ای برای هر یک تعبیه شده است در نتیجه دستگاه‌های اندازه‌گیری دمای هر یک برخلاف DTA جداگانه است.

تا زمانی که در نمونه تبدیل فازی رخ می‌دهد، سرعت گرم شدن نمونه و مرجع یکسان است. در نتیجه دمای نمونه نسبت به دمای مرجع کاهش می‌یابد. دستگاه این اتفاقات را ثبت می‌کند. یکی از سل‌ها با کاهش دما روبرو است، در حالی که دمای سل دیگر افزایش می‌یابد. این کاهش تا جایی ادامه می‌یابد که اختلاف بین دمای مرجع و نمونه ثابت شود که اصطلاحاً تعادل صفر^۱ نامیده می‌شود. برای بقا تعادل صفر، مقدار گرمایی که در واحد زمان توسط المنت‌های الکتریکی ایجاد می‌شود باید برابر با مقدار گرمایی موردنیاز نمونه در هر واحد زمان باشد.



شکل ۱۴-۳. طرح شماتیکی دستگاه DSC نوع توان - موازنه^۲

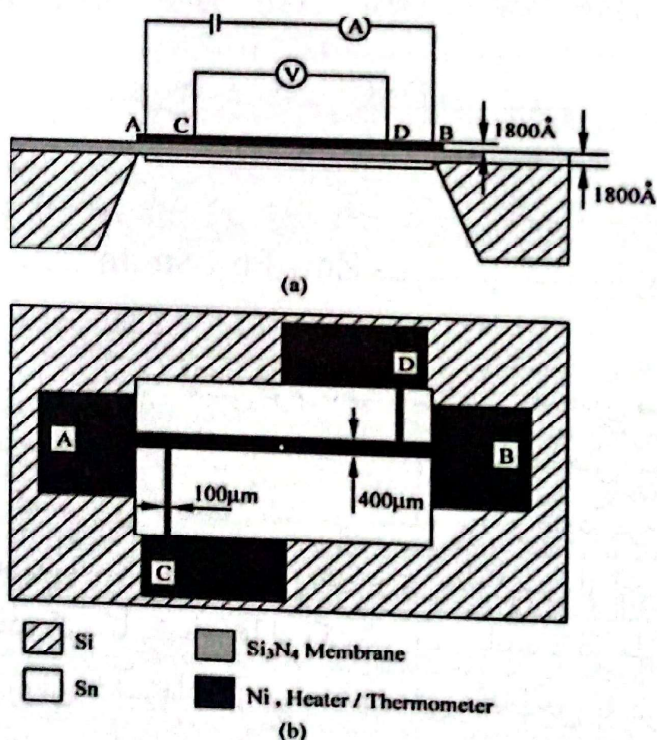
توضیحات بالا مربوط به دستگاه DSC نوع توان - موازنه ساخت کارخانه پرکین المر^۳ است. از نوع دیگر DSC، دستگاه DSC جریان گرمایی^۴ است که اصول آن تقریباً مشابه با اصول DTA است. فقط از یک محفظه برای نگهداری سل نمونه استفاده می‌شود. اطلاعات گرمایی مواد استاندارد از قبیل به عنوان مرجع، در یک نرم‌افزار کامپیوتری ذخیره شده است. دمای نمونه توسط ترموکوپل اندازه گرفته و با داده‌های مرجع موجود در نرم‌افزار کامپیوتری مقایسه می‌شود.

نانوساختارها با مقدار جرم کمتری از نمونه توسط برخی از دستگاه‌های غیر تجاری DTA (با نام میکرو گرماسنج پیمایشی^۵) با حساسیت عالی 1 J/m^2 بررسی می‌شوند. این دستگاه غشاهای غشاهای بسیار نازک از جنس نیتريد سيليكون (SiN) دارد که برای محافظت از مقادیر بسیار

- 1- Null balance
- 2- Power - compensated
- 3- Perkin Elmer Corporation
- 4- Heat flux DSC

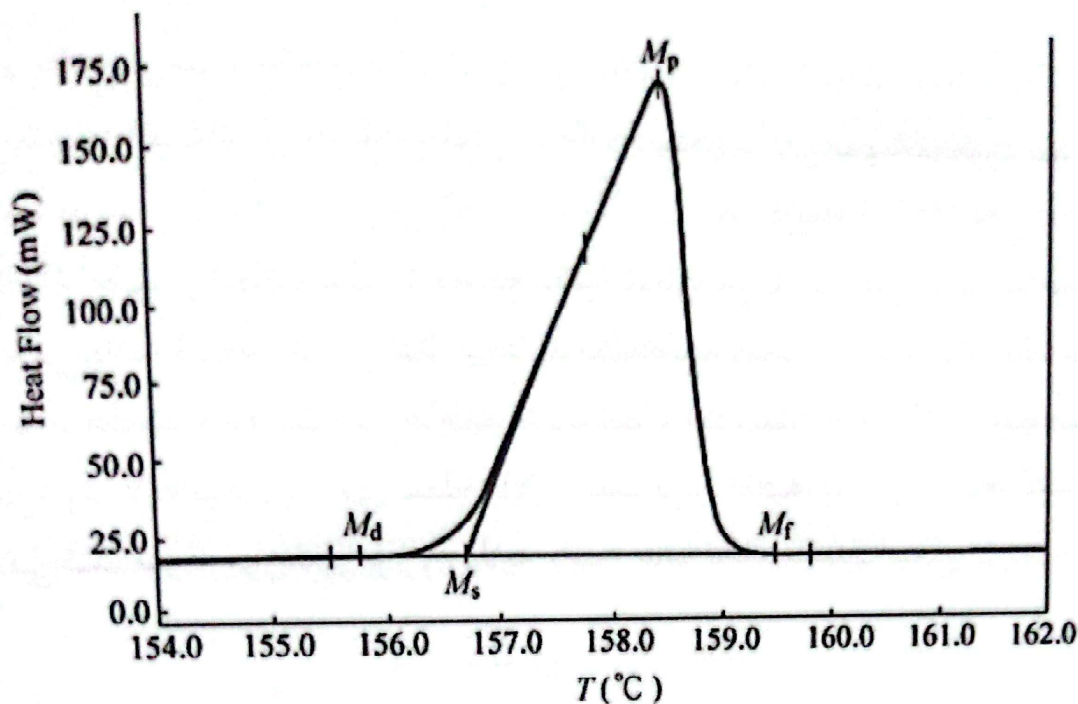
کم نمونه استفاده می‌شود. یک لایه نازک از فلز نیکل نیز برای افزایش مقاومت گرمایی دستگاه استفاده می‌شود. با استفاده از جریان پالسی گرم‌کننده‌های نیکلی نمونه‌ی مورد نظر را گرم می‌کنند.

شکل (۴-۱۴) یکی از انواع میکروگرماسنج‌ها را نشان می‌دهد. این سیستم بر اساس جرم حرارتی کاهش یافته نمونه کار می‌کند. محفظه نگهدارنده نمونه با استفاده از یک غشای نیتريد سيليكون با ضخامت ۱۸۰ نانومتر ساخته شده است این غشا با استفاده از بسته سيليكوني حفاظت می‌شود. لایه نیکل بر روی سطح بالایی غشا قرار گرفته است و از گرم‌کننده و دماسنج محافظت می‌کند. نمونه مورد نظر بر روی لایه پایین غشا نشانده شده است.



شکل ۴-۱۴. (a) سطح مقطع و (b) طرح مسطح دستگاه میکرو گرماسنج

شکل (۵-۱۴) نمودار DSC مربوط به بلورهای ایندیم را نشان می‌دهد. دمای ذوب در نقطه شروع پیک (M_s) نشان داده شده است. برای تعیین نقطه ذوب، ابتدا خط مستقیمی از قسمت‌های صاف منحنی به خط پایه رسم می‌کنند. نقطه برخورد این خط با خط پایه، M_s نامیده می‌شود و در واقع نقطه‌ی ذوب بلور توده‌ای است. نقطه (M_d) شروع فرایند ذوب را نشان می‌دهد و به دلیل انواع نقص‌های بلوری مانند نقص سطوح، بین‌وجهی، جابجایی و غیره ایجاد می‌شود. به هر حال بدست آوردن قرارداد بین‌المللی، برای بدست آوردن نقطه ذوب از این منحنی مشکل است. نقطه بیشینه منحنی (M_p) زمانی است که تبدیل فاز تمام شده است.



شکل ۱۴-۵. منحنی DSC ذوب ایندیم

تمام دستگاه‌های آنالیز گرمایی باید هر چند وقت یکبار کالیبره شوند. این کار توسط فلزات بسیار خالص استاندارد مانند In، Sn، Pb و Zn صورت می‌گیرد. خروجی دستگاه باید مطابق با مقادیر استاندارد این عناصر باشد.

اگر جرم نانومواد بیشتر از چندین میلی‌گرم باشد می‌توان به طور مستقیم از DSC تجاری معمولی برای مطالعه ترمودینامیکی آن‌ها استفاده شود. به هر حال ممکن است آزمایشات در کمتر از دمای ویژه‌ای که در آن دانه‌ها رشد می‌کنند، انجام شود. برخی از نانومواد به راحتی تحت تأثیر گرما لخته می‌شوند. در چنین مواردی برای جلوگیری از لخته شدن ذرات می‌توان از روش‌های ویژه‌ای استفاده کرد تا نانوبلورها از یکدیگر دور مانده و در طی آزمایش به هم نچسبند و لخته نشوند. یکی از روش‌ها استفاده از مواد شیشه‌ای متخلخل با درجه تخلخل کنترل شده (CPG)^۱ می‌باشد. این نوع مواد برای نانوساختارهای با دمای ذوب پایین مناسب‌اند. در ابتدا نانوذرات در درون CPG قرار می‌گیرند و سپس ذوب می‌شوند. به علاوه، هنگامی که نانوساختارهای موردنظر در حد نانوگرم‌اند، استفاده از میکروگرماسنج‌های DTA با حساسیت فوق‌العاده عالی لازم است.

۱۴-۲-۳. نقطه ذوب^۲

آیا دمای ذوب یک ذره کوچک به اندازه آن وابسته است؟

این سوالی بود که کلوین^۱ در سال ۱۸۷۱ اولین بار مطرح کرد. اولین آزمایشات تجربی، توسط پائولو^۲ در سال ۱۹۰۹ انجام شده است. تاکاجی^۳ توانست اولین بار اثبات کند که نقطه ذوب در

ذرات کوچک متخلو است. گروه او با استفاده از میکروسکوپ الکترونی، نانوذرات Pb و Sn , Bi مورد مطالعه قرار داد و دریافتند که نقاط ذوب این مواد در مقیاس نانو کاهش می‌یابد. بافت^۱ و همگرایی مطالعات گسترده‌تری را با استفاده از تکنیک تفرق الکترونی پیمایشی نانوذرات طلا انجام دادند. آن‌ها نتایج خود را با یافته‌های دانشمندان قبل از خود مقایسه کردند. تغییر در نقاط ذوب می‌تواند بسیار پکنواخت باشد تا جایی که نقطه ذوب نانوبلورهای طلا به کمتر از ۴۰۰ تغییر می‌رسد. آن‌ها چنین توجیه نمودند که اتم‌های سطحی به تغییرات دما حساس‌ترند و در نتیجه فرایند ذوب، به دلیل هماهنگی و تناسب کمتر بین ذرات شروع می‌شود به طوری که فرایند ذوب سطحی، یکی از دلایل اصلی کاهش نقاط ذوب است.

تغییرات نقطه ذوب ذرات به عنوان تابعی از اندازه ذرات، توسط محققان بسیاری بررسی شده است. با کاهش اندازه ذرات، نقطه ذوب ذرات، ممکن است حتی تا چند صد درجه کاهش یابد. مثلاً برای عنصر طلا نقطه ذوب با تغییر از حالت پودری شکل نانوذرات با اندازه ۲ نانومتر، از ۱۳۳۰ درجه سانتی‌گراد به ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. اولین بار، مساله وابستگی نقطه ذوب به اندازه ذرات در حین مطالعه ذرات Pb و Sn , Bi توسط تکنیک تفرق الکترونی، اثبات شد.

نقطه ذوب گاز بین فازهای جامد و مایع است. در این دما، ساختار بلوری فاز جامد از بین می‌رود و به حالت مایع بی‌نظمی در می‌آید. کاهش شدید نقطه ذوب نسبت به کاهش اندازه ذرات فلزی می‌تواند انعکاسی از فعالیت و انتخاب پذیری آن‌ها باشد. در مثال نانوذرات طلا، کاهش شده است که نانوذرات طلا فعالیت بالایی را دارند. هرگز نمی‌توان به راحتی از طلائی بویستی به عنوان کاتالیز استفاده کرد. در صورتی که بسیاری از واکنش‌های شیمیایی بر روی سطح نانوذرات طلا انجام می‌شود. نانوذرات طلا در دماهای پایین در واکنش‌های احتراق، اکسایش هیدروکربن‌ها، هیدروکربن‌ها، ترکیبات غیر اشباع و کاهش اکسیدهای استروئید فعالیت دارند.

وابستگی نقطه ذوب به اندازه ذرات فلزی توسط دو مدل توضیح داده می‌شود. یکی از آن‌ها از نظریه ذوب‌ناهمگنی استفاده می‌کند، در حالی که مدل دوم بر روی ارتعاشات اتمی بحث می‌کند.

از نقطه نظر ذوب‌ناهمگنی، گاز از حالت جامد به مایع یا افزایش دما آغاز می‌شود. در ابتدا ۱ به دستار فاز که مایع به روی سطح نانوذرات ظاهر می‌شود. در حالی که هسته نانوذرات جامد باقی می‌ماند. چنانچه ذوب همراه با کاهش سطح صورت بگیرد، بر هم‌کنش‌های مایع - جامد و چون مایع ثابت و در نتیجه انرژی سطح کمتر می‌کند. وابستگی نقطه ذوب نانوذرات طلا به اندازه آن‌ها برای اندازه بالای ۲ نانومتر توضیح داده شده است. برای این منظور دو مدل

استفاده شده است. مدل اول، تعادلاتی را در سیستم در نظر گرفته‌اند که به وسیله ذرات جامد، مایع و بخارات اشباع آن‌ها تشکیل می‌شود. در مدل دوم، یک لایه مایع را در اطراف ذرات جامد در نظر گرفته‌اند. به صورتی این سیستم با فاز بخار مربوطه در حالت تعادل است هر دو مدل با نتایج آزمایشگاهی تطابق دارد.

با استفاده از تکنیک گرماسنجی، جارولد^۱ و نیز هابرلند^۲ خوشه‌های Na و Ga را مطالعه کرده‌اند. دریافته‌اند که نقاط ذوب خوشه‌های گالیم بسیار بیش‌تر از حالت توده‌ای آن است. برای مثال نقطه ذوب یون‌های Ga^+ ، ۵۵۰ کلوین است در حالی که Ga_{17}^+ تا دمای ۷۲۰ کلوین نیز ذوب نشده است در هنگامی که ذرات دارای ۳۰-۵۰ اتم‌اند، حتی افزودن و یا کاهش یک اتم بر روی نقطه ذوب این مواد موثر است. پایداری غیر معمول خوشه‌های Ga، به حضور پیوندهای کووالانسی در خوشه‌های کوچک نسبت داده می‌شود. پیوندهای کووالانسی با تغییر از حالت نانو به توده‌ای، با پیوندهای فلزی جایگزین می‌شوند.

خوشه‌های سدیم با هسته‌هایی در محدوده ۳۵۰-۴۰ نانومتر بررسی شده‌اند. خوشه‌های با هسته‌های کم‌تر از ۹۰ اتم رفتار واضحی از خود نشان نمی‌دهند، اما این خوشه‌ها در دماهای بسیار پایین‌تر از دمای حالت توده‌ای ذوب می‌شوند. این رفتار خوشه‌های سدیم را می‌توان با استفاده از پایداری هندسه پوسته‌های آن‌ها توضیح داد.

برای مطالعه وابستگی نقطه ذوب ذرات نسبت به اندازه آن‌ها در نمونه فیلم نازک ایندیم با ضخامت ۱۰-۰/۱ نانومتر که بر روی سطح سیلیکون نیتريد نشان داده‌اند، از گرماسنج^۳ پیمایشی فیلم نازک با حساسیت بالا استفاده کرده‌اند. در مراحل اولیه تشکیل فیلم، رفتار متناوبی در نقطه ذوب مشاهده می‌شود. این مطالعات نشان می‌دهد که لازمه تشکیل یک پوشش، ارقام جادویی^۴ از اتم‌هاست. در این مطالعات دیده شده که کاهش نقطه ذوب با ضخامت فیلم مرتبط است و از طریق ترمودینامیک کلاسیک نیز توضیح داده شده است.

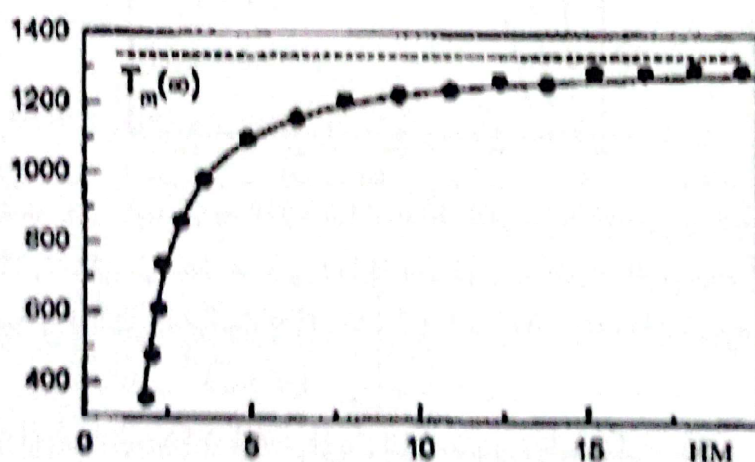
وابستگی نقطه ذوب نانوذرات فلزی با اندازه آن‌ها توسط لیندمان^۵ بررسی شده است. بر طبق نظریات لیندمان یک بلور هنگامی ذوب شده است که جذب متوسط انحراف استاندارد (δ) اتم‌ها در بلور بیشتر از میانگین فاصله بین اتمی (a) باشد. یعنی $\delta/a \leq 1$ یک عدد ثابت. با افزایش دما ارتعاشات اتمی افزایش می‌یابد. در یک دمای مشخص δ/a افزایش می‌یابد و ساختار شبکه بلور از هم می‌پاشد و در نتیجه جامد ذوب می‌شود. اتم‌های سطحی پیوند ضعیف‌تری دارند و تحت شرایط واقعی نوسانات بزرگ‌تری را در مقایسه با اتم‌های ماده توده‌ای در همان دما دارند. این اثر را می‌توان با استفاده از انحراف استاندارد اتم‌های سطح δ_s و اتم‌های توده‌ای δ_v دارد ($\alpha = \delta_s / \delta_v$).

مقدار پارامتر α از ۲ تا ۴ متغیر است. سهم اتم‌های سطح در یک نانوذره ۳ نانومتر تقریباً ۵۰ درصد است و ارتعاشات آن‌ها نیز بر طبق نظر لیندمن به شدت افزایش می‌یابد. با استفاده از این نظریات می‌توان وابستگی نقطه ذوب به اندازه ذرات را بدون نیاز به نظریات ترمودینامیکی توضیح داد. با استفاده از معادله (۴-۱۴) می‌توان این ویژگی نانوذرات را توضیح داد:

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \exp\left[-(\alpha-1)\left(\frac{r}{3h}-1\right)^{-1}\right] \quad (4-14)$$

۴۶۱

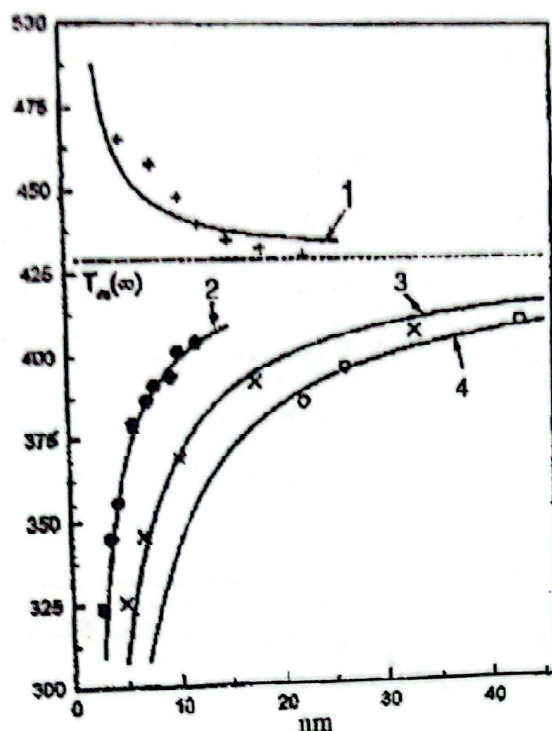
که $T_m(r)$ و $T_m(\infty)$ به ترتیب نقاط ذوب نانوبلور و فلز توده‌ای است و h ارتفاع یک لایه اتمی در بلور است. نقاط ذوبی که از معادله (۴-۱۴) بدست می‌آید، معمولاً کوچک‌تر از نقاط ذوب تجربی است. شکل (۶-۱۴) وابستگی نقطه ذوب را با اندازه ذرات برای نانوذرات طلا نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، معادله (۴-۱۴) تقریباً با داده‌های تجربی تطابق خوبی دارد. نقاط توپر داده‌های تجربی و خط منحنی داده‌های تئوری را نشان می‌دهد. داده‌های تئوری با استفاده از معادله (۴-۱۴) برای $\alpha = 1/6$ و $h = 0.204 \text{ nm}$ محاسبه شده است.



شکل ۶-۱۴. وابستگی نقاط ذوب طلا بر اندازه ذرات

نقاط ذوب نانوبلورهایی که با مواد دیگری مخلوط شده‌اند، به طوری که جزیی از آن ترکیب‌اند، نیز مطالعه شده است. برای ذراتی با توجه به نوع ماده ترکیبی نقطه ذوب می‌تواند با تغییر اندازه ذره کاهش و یا افزایش یابد. شکل (۷-۱۴) نتایج بدست آمده، برای ایندیم را نشان می‌دهد. هنگامی که نانوبلورهای ایندیم درون زمینه‌ای از آهن قرار دارند، نقطه ذوب آن‌ها کاهش می‌یابد. در حالی که در زمینه آلومینیوم نقطه ذوب آن‌ها افزایش می‌یابد. در شکل (۱۴-۷) این نکته نشان داده شده است در حقیقت معادله (۴-۱۴) می‌تواند برای مواردی که نقطه ذوب با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات افزایش می‌یابد، توضیح قانع کننده باشد. هنگامی که پارامتر $\alpha < 1$ باشد، این نتیجه حاصل می‌شود. هنگامی معادله $\alpha = \delta_s / \delta_l$ برقرار است که نوسانات اتمی اتم‌های سطحی، از اتم‌های توده‌ای بیش‌تر باشد.

چنانچه اتم‌های سطحی برهم‌کنش قوی‌تری با ماده زمینه‌ای نشان داشته باشند، در نتیجه نوسانات اتمی آن، کاهش می‌یابد و این مقدار نیز کاهش می‌یابد. در شکل (۷-۱۴) نتایج آزمایشگاهی و تئوری با هم مقایسه شده است.



شکل ۷-۱۴. بستگی نقطه ذوب ایندیم به اندازه ذرات توپر نتایج تجربی و خطوط منحنی نتایج تئوری حاصل از معادله (۴-۱۴) را نشان می‌دهد. منحنی (۱) ایندیم در زمینه‌ای از آلومینیوم $\alpha = 0.57$ و منحنی‌های ۲ تا ۴ ایندیم را در زمینه‌ای از آهن به ترتیب با $\alpha = 0.4$ و 0.3 و 0.2 نشان می‌دهد.

در برخی از مراجع از معادله (۵-۱۴) برای نشان دادن وابستگی نقطه ذوب به اندازه ذرات استفاده شده است.

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \exp \left[\frac{-(\alpha - 1)}{\left(\frac{r}{r_0} - 1 \right)} \right] \quad (5-14)$$

α ثابت ماده، r_0 شعاع بحرانی که در آن تمام اتم‌های موجود در نانوبلور بر روی سطح قرار می‌گیرد. برای بلورهای فلزی با اندازه بسیار کم، r_0 به تعداد بعد آن‌ها (d) و قطر اتم‌های تشکیل دهنده آن (h) دارد که رابطه بین آن‌ها به صورت زیر است:

$$r_0 = (3-d)h \quad (6-14)$$

$d = 0$ مربوط به نانوذره، $d = 1$ نانوسیم و $d = 2$ لایه نازک است. هنگامی که $d = 0$ است، r به معنای شعاع معمولی ذرات است. وقتی که $d = 1$ است، r شعاع نانوسیم را نشان می‌دهد و در $d = 2$ ، r برابر با نصف ضخامت فیلم نازک مورد نظر می‌باشد. از آنجا که یک بلور به وسیله مرتبه دوربرد خود شناخته می‌شود، باید حداقل نیمی از اتم‌های کوچک‌ترین نانوبلور فلزی، درون نانوبلور قرار گرفته باشند، بنابراین کوچک‌ترین r برابر با $2r_0$ خواهد بود.

کمترین واحد بلورهای آلی اتم نیست بلکه یک مولکول است. از آنجایی که معمولاً شکل مولکولی آلی کریستال به معنای قطر مولکول است که به صورت زیر تعین می‌شود:

$$h = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 h_i \quad (7-14)$$

معنای محورهای x و y و z مولکول است و h ارتفاع مولکول در محور مربوطه است. برای گول‌های آلی نمی‌توان شکل منظمی را در نظر گرفت. بنابراین بزرگترین اندازه بلورها تابع آن در امتداد محور x ها است، که البته ممکن است کوچکتر از مقادیر سایر محورها باشد. نکته این‌که انتخاب متفاوت محورهای یک مولکول، تأثیر کمی بر روی h خواهد داشت. برای تغییرات توابع $S_m(r)$ و $H_m(r)$ بسیار کم است. مخصوصاً هنگامی که πh به اندازه فی بزرگ باشد (نظیر: معمولاً $\pi < 2$ نانومتر در نانومواد غیر آلی و $h > 10$ نانومتر برای بیشتر بردهای آلی) هنگامی که نانوفاز دارای سطوح آزاد باشد، α از معادله زیر بدست می‌آید: R برای ثابت گاز ایدئال است.

$$\alpha = \frac{2S_m(\infty)}{(3R)+1} \quad (8-14)$$

گر $T_m(\infty)$ نقطه ذوب نانوفازی با قطر اتمی h_m باشد که در زمینه‌ای با نقطه ذوب و قطر اتمی $T_M(\infty) > T_m(\infty)$ و h_M باشد، تحت شرایطی که نانوفاز و زمینه آن در کنار هم باشد، α به روش زیر بدست می‌آید:

$$\alpha = \left[\left(\frac{h_M^2}{h_m^2} \right) \frac{T_m(\infty)}{T_M(\infty)} + 1 \right] / 2 \quad (9-14)$$

با مقایسه معادلات (۵-۱۴) تا (۹-۱۴) می‌توان رابطه تقاطع ذوب با اندازه ذرات را برای انواع مختلف بلورهای با ابعاد کوچک را بدست آورد. اگر $10 \leq \pi$ نانومتر باشد داده‌های تئوری با داده‌های تجربی مطابقت خوبی دارند.

با استفاده از معادلات بالا می‌توان وابستگی آنتروپی $S_m(r)$ و آنتالپی $H_m(r)$ ذوب را بدست آورد. برای این منظور می‌توان از معادلات زیر استفاده کرد:

$$\frac{S_m(r)}{S_m(\infty)} = 1 - \frac{1}{(r/r_0 - 1)} \quad (10-14)$$

$$\frac{H_m(r)}{H_m(\infty)} = \left[\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} \right] \left[1 - \frac{1}{(r - r_0 - 1)} \right] \quad (11-14)$$

$S_m(\infty)$ و $H_m(\infty)$ به ترتیب برابر با مقادیر حالت نوده‌ای ماده است. معادلات (۱۰-۱۴) و (۱۱-۱۴)

(۱۱) آنتروپی گذار حداقل شامل سه قسمت است: ترکیب شیمیایی، ارتعاشی و الکترونی. ترکیب شیمیایی در طی فرایند گذار از حالت جامد به مایع تفاوت زیادی نمی‌کند. همچنین در طی این فرایند، قسمت الکترونی نیز تغییر چندانی نمی‌کند.

همچنین ظاهراً مکان اجزا ترکیبات فلزات و مواد آلی، کوچک است. بنابراین ذوب ترکیبات فلزی و مواد آلی بیشتر از طریق ارتعاش انجام می‌شود. اگرچه برای یک ماده نیمه‌هادی قسمت

الکترونی آنتروپی، بزرگ‌تر است و بنابراین هنگامی که معادلات برای مواد نیمه‌هادی نوشته می‌شود، باید آنتروپی ذوب با قسمت ارتعاشی آن جایگزین شود.

نتیجه‌گیری این که همیشه نقاط ذوب نانوذرات آزاد فلزی، با کاهش اندازه ذرات کاهش می‌یابد و برای سیستم‌های ترکیبی، نقاط ذوب می‌تواند در برخی موارد کاهش و در برخی موارد افزایش یابد. این آزمایشات در خلا بالا و بدون حضور مواد پایدار کننده انجام شده است. برای علم نانوشیمی این نکته حائز اهمیت است که با حضور لیگاندهای پایدار کننده مختلف، نقاط ذوب ذرات فلزی چه تغییری می‌کند. آیا با پایدار کردن نانوذرات نقاط ذوب آن‌ها نیز مانند حالت توده‌ای خود است و یا اینکه هنوز نانوذرات ناپایدار بوده و نوسانات اتم‌های سطحی بر اتم‌های توده‌ای غلبه دارد؟

علاوه بر اینکه نقطه ذوب به اندازه ذرات وابسته است، می‌توان مشاهده کرد که ظرفیت گرمایی ویژه ذرات نیز به اندازه آن‌ها بستگی دارد. در دماهای بالا، ظرفیت گرمایی نانوبلورها افزایش می‌یابد. به عنوان مثال نانوبلورهای پالادیم با قطر ۶ نانومتر در محدوده دمای ۳۰۰-۱۵۰ کلوین، ۲۹-۳۵ درصد افزایش می‌یابد. نتایج مشابهی برای دیگر نانوذرات فلزی و یا عناصر نیمه‌هادی دیده شده است. توضیح واضحی برای چنین مشاهدات وجود ندارد. در دماهای نزدیک صفر مطلق، هنگامی که گرمای ویژه می‌تواند به دو توزیع شبکه‌ای و الکترونیکی تقسیم شود، اثرات جالبی مشاهده شده است. تحقیقات فرولیچ^۱ و کابو^۲ نشان می‌دهد که توزیع الکترونیکی گرمایی ویژه به دو سوم آن کاهش می‌یابد. بای^۳ و همکارانش تغییراتی را در گرمای ویژه تبخیر گرمایی ذرات Fe با قطر ۴۰ نانومتر در دماهای پایین مشاهده کرده‌اند. گرمایی ویژه این ذرات افزایش یافته است چنانچه این افزایش نتیجه توزیع شبکه‌ای است و همان‌طور که فرولیچ پیش بینی کرده است، توزیع الکترونیکی کاهش می‌یابد. چنانچه که کاهش ظرفیت گرمایی اندازه گرفته برای نانوبلورهای پالادیم با هسته‌های جادویی در دماهای پایین نیز مشاهده شده است.

۱۴-۳. خواص الکترونی

شباهت‌ها و تفاوت‌های نانوذرات فلزی و نیمه‌هادی بسیار جالب است. شباهت بین آن‌ها این است که در اندازه‌های بسیار کوچک اثرات کوانتومی از خود نشان می‌دهند و تفاوت بین آن‌ها این است که اثرات کوانتومی در ذرات فلزی بسیار کوچک‌تر از ذرات نیمه‌هادی است. این تفاوت به دلیل تفاوت در ساختار الکترونی آن‌هاست (شکل ۱۴-۸).

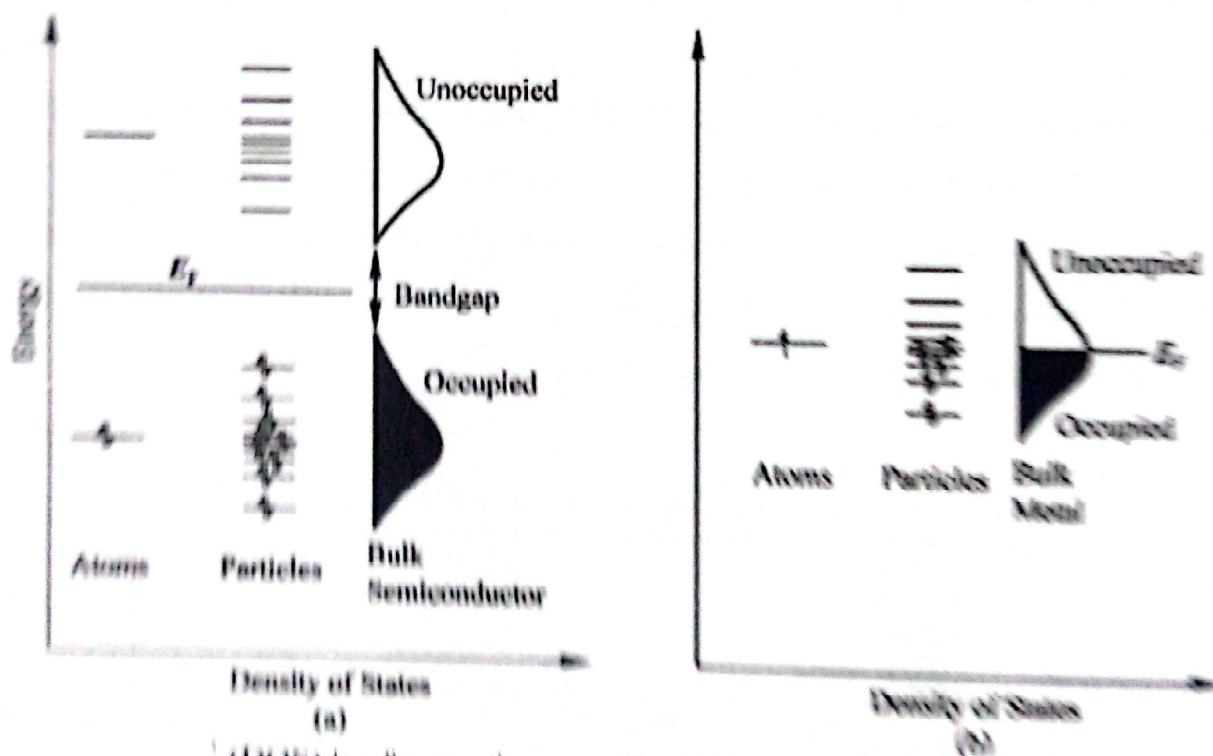
هنگامی که اندازه ذرات افزایش می‌یابد، پیوندهای مرکزی قبل از پیوندهای لبه‌ای گسترش می‌یابند. در نانوذرات نیمه‌هادی تراز فرمی به تراز ظرفیت و تراز هدایت تقسیم می‌شود و

1- Frolich

2- Kubo

3- Bai

دارد، پیوند انرژی کمی دارند. بنابراین پراکنجی نوری کم پیوند وابستگی شدیدی به اندازه ذرات دارد. اما در ذرات فلزی توزیع هدایت نیمه پر است و توزیع فرمی تا نیمه‌های توزیع هدایت گسترده شده است. در نتیجه انرژی نسبی توزیع حتی در ذرات بسیار کوچک نیز تقریباً به اندازه توزیع فرمی است. بنابراین اثرات کوانتومی در فلزات نسبت به نیمه‌هادی‌ها، فقط در ذرات بسیار بسیار کوچک درده می‌شود. این نکته مطالعه مستقیم ترازهای انرژی را در فلزات بسیار مشکل می‌کند و پیشنهاد می‌شود که از تکنیک‌های محاسباتی برای این منظور استفاده شود البته باید اضافه کرد که ناهمگنی توزیع اندازه ذرات و نیز ناخالصی سطح آن‌ها بررسی‌های آزمایشگاهی را مشکل‌تر می‌کند.



شکل ۱۲. مقایسه ترازهای الکترونی و وابسته حالت‌ها (DOS) به عنوان تابعی از اندازه ذرات در ذرات نیمه‌هادی و فلز

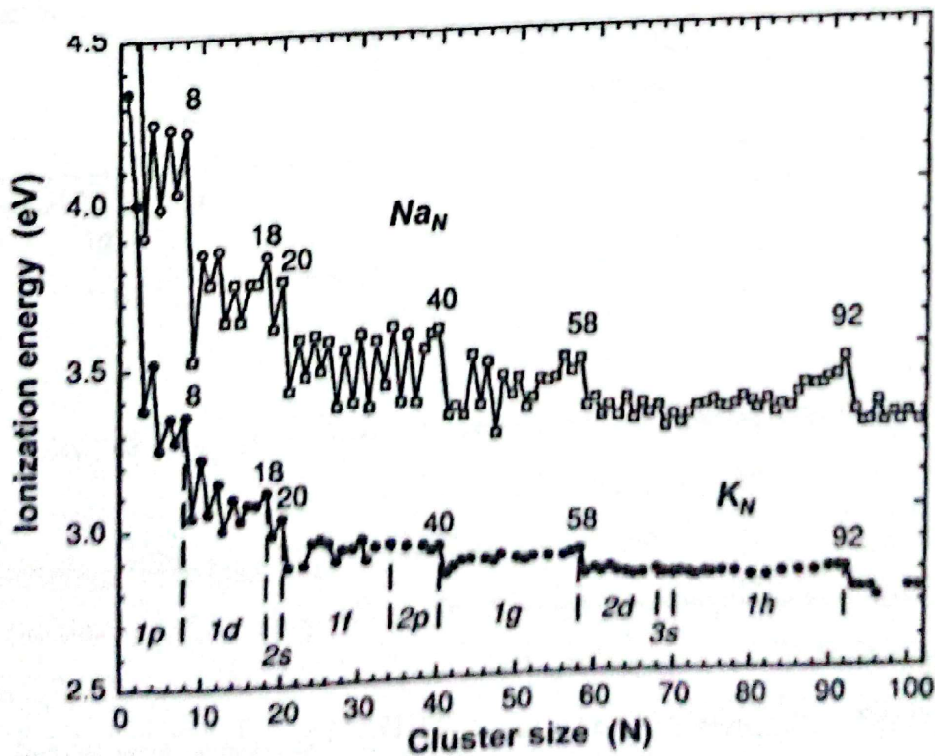
در این بخش خواص الکترونی به دو دسته تقسیم می‌شود: نانومواد فلزی و نانومواد نیمه‌هادی.

۱-۳-۱۲. خواص الکترونی نانومواد فلزی

فرض است که کاهش اندازه نانومواد همراه با تغییرات ساختار الکترونی است که به دلیل محدود شدن هر یک از نانومواد است. تغییرات ساختار الکترونی باعث ایجاد گذاری می‌شود که به آن گذار کوچک شده یا گذار (SIMT) معروف است و بسیاری از علائق شیمیایی و فیزیکی را برآورده می‌کند. همان SIMT در آزمایشاتی که ساختار پیوند الکترونی و خواص الکترونی فلزات و فلزات را اندازه‌گیری می‌کند، نقش می‌شود.

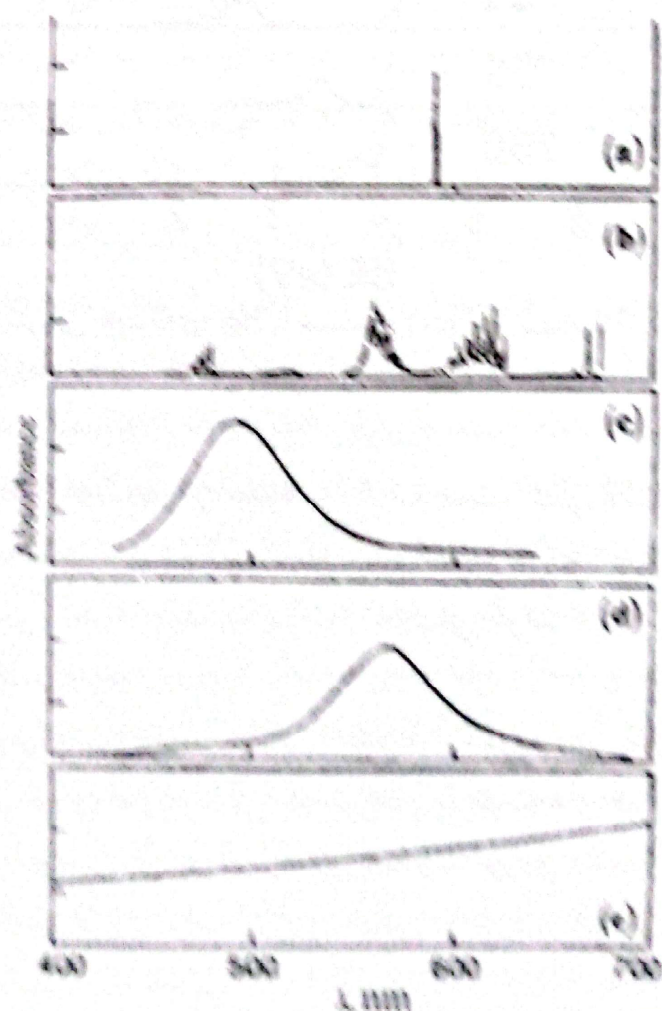
در ذرات فلزی کوچک که حاوی کمتر از چند صد اتم‌اند، خواص الکترونی با تغییرات ساختاری و پیوندی به هم آمیخته‌اند. همچنین ذراتی با پوسته‌های بسته (از نظر ساختاری و الکترونی) نقش مهمی را در خواص الکترونی ذرات کوچک فلزی دارد. با استفاده از اندازه‌گیری انرژی یونش، خوشه‌های فلزی لخت مطالعه می‌شود. عموماً انرژی یونش، با استفاده از وسایل یونیزاسیون نوری اندازه‌گیری می‌شود. باریکه‌ای از خوشه‌ها تحت تاثیر فوتون‌های حاصل از منبع ماورابنفش و یا لیزر یونیزه می‌شوند و توزیع جرمی یون‌ها به وسیله سطح مقطع و دمای آن‌ها تحلیل می‌شود. منحنی انرژی یونش خوشه‌های پتاسیم و سدیم در شکل (۹-۱۴) نشان داده شده است. پرش‌های ناگهانی در انرژی یونش این اتم‌ها وابسته به خوشه‌هایی با ساختار الکترونی بسته است. خواص مشابهی در فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و فلزات بلوک p دیده می‌شود.

قابل ذکر است که داده‌های موجود در شکل (۹-۱۴) مطابق با اثر زوج - فرد خوشه‌های بسیار کوچک است که توسط فرولیچ^۱ پیشنهاد شده است. انرژی یونش یک خوشه با تعداد اتم‌های فرد، بسیار کمتر از انرژی یونش خوشه‌ای همسایه خود با اتم‌های زوج است. به نظر می‌رسد که انرژی یونش به وسیله اثرات الکترونی تعیین می‌شود در حالی که در هسته‌های بزرگ‌تر ($N < 2000$) اثرات هندسی تعیین کننده انرژی یونش است. گذار از ساختار الکترونی به هندسی به درستی درک نشده است.



شکل ۹-۱۴. انرژی یونش خوشه‌های سدیم و پتاسیم به صورت تابعی از تعداد اتم‌های آن. هسته‌های پوسته‌های الکترونی بسته مشخص شده‌اند.

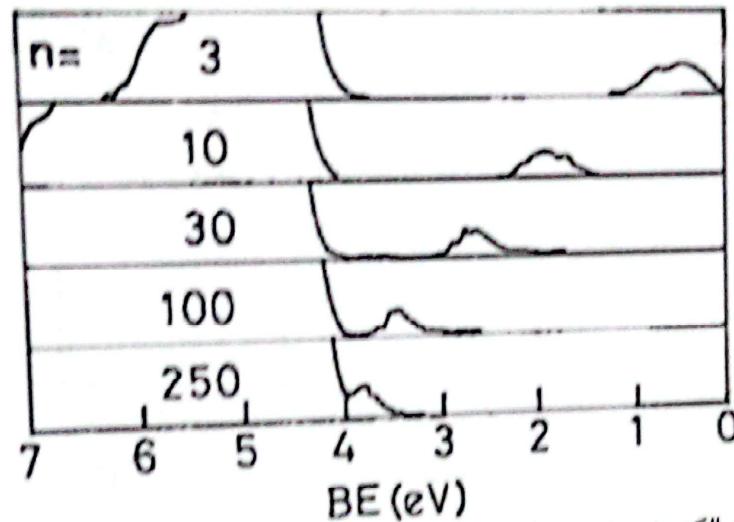
شکل (۱۴-۱۰) تغییرات خواص نوری اتم‌های سدیم را به سمت سدیم نودهای نشان می‌دهد. این خواص بسیار پیچیده است. یک اتم سدیم دارای خط D دوتایی با طول موج ۵۸۹/۰ و ۵۸۹/۶ نانومتر است. این خطوط به گذار از حالت پایه ($3s^1$) به اولین حالت‌های تهییج $3p_{1/2}$ و $3p_{3/2}$ مربوط می‌شود. با رشد خوشه‌ها، خطوط مجزا به باندهای پهن تبدیل می‌شوند. اگرچه هنوز طیف نوری به صورت خطوط جدا از هم دیده می‌شود. طیف نوری خوشه‌های با 10^4 - 10^5 اتم سدیم یک خط یکتایی پهن را ایجاد می‌کند. خطوط مشابهی برای خوشه‌های با 10^4 - 10^5 اتم نیز مشاهده می‌شود. قسمت (d) مربوط به طیف جذبی خوشه‌های بزرگ‌تر در ماتریکس نمک کلرید سدیم است. اگر سدیم جامد را به صورت فیلم درآورند، طیف مرئی آن ساختار مستقلی را نشان می‌دهد. چنین پیکی ناشی از الکترون‌های آزاد موجود در فلز است. گذار مشابهی برای فلزات نقره، لیتیم و مس دیده شده است.



شکل ۱۴-۱۰. خواص نوری اتم‌ها، خوشه‌ها و نانوذرات سدیم. (a) خط D اتم سدیم، (b) خوشه $(Na)_n$ ، (c) خوشه $(Na)_n$ ، (d) نانوذرات سدیم با قطر کمتر از ۱۰ نانومتر و (e) فیلم نازک سدیم با ضخامت ۱۰ نانومتر.

کامپیوتر^۱ اظهار داشت که با بزرگ شدن خوشه‌ها، اثرات هندسی بر الکترونی غلبه دارد. او تخمین زده است که چنین تغییری باید در نزدیکی $N = 1440$ رخ دهد که مطابق با داده‌های

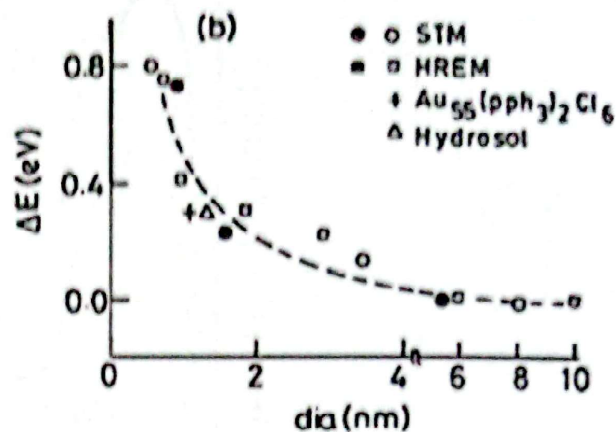
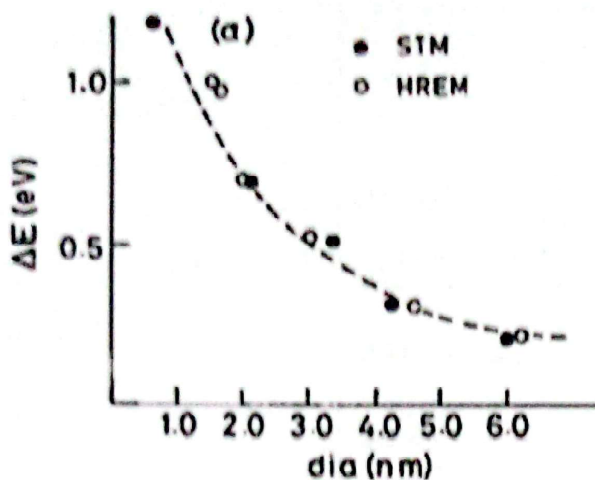
تجربی نیز است. انرژی‌های یونش و الکترون‌خواهی بر اساس فرضیات الکترونی (مدل قطره کروی) و تئوری‌های نیمه کلاسیک و مکانیک کوانتوم بررسی می‌شود. چسونسکی^۱ و رادمان^۲ با استفاده از طیف-سنجی فوتوالکترون در محدوده ماورابنفش، خوشه‌های جیوه را بررسی کردند. آن‌ها دریافتند ذرات جیوه کوچک، صورت‌بندی $6s^2 6p^1$ دارند و تحت نیروهای واندروالس نسبتاً ضعیفی، به یکدیگر متصل‌اند و اساساً غیر فلزی‌اند. با رشد ذرات ترازهای $6s$ و $6p$ گسترش می‌یابند و گذار عایق - فلز رخ می‌دهد (شکل ۱۴-۱۱).



شکل ۱۴-۱۱. طیف فوتوالکترونی خوشه‌های Hg با هسته‌های متفاوت. سطح $6p$ بتدریج تا سطح فرمی کاهش می‌یابد و تابیدی بر کاهش گاف انرژی با افزایش اندازه خوشه است.

هنگامی که تعداد اتم‌های خوشه‌ها در حدود ۴۰۰ اتم است، گذار SIMIT رخ می‌دهد. چنین آزمایشاتی بر روی نیمه‌هادی‌های دوتایی انجام شده است، اما اطلاعات محدودی بدست آمده است که به دلیل وابستگی شدید طیف به ساختار هندسی ذرات اثرات پیوندهای آویزان سطح نانوبلورها نیمه‌هادی رخ می‌دهد.

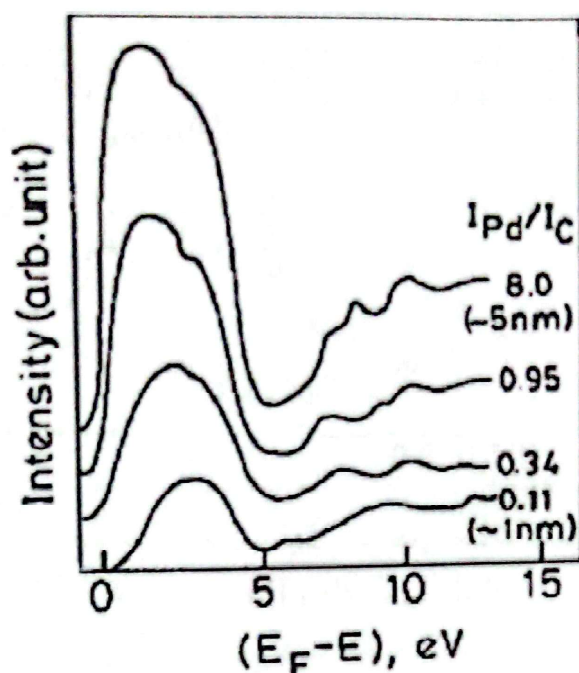
با استفاده از طیف فوتوالکترون اشعه ایکس، اطلاعات مفیدی در مورد حالت‌های الکترونی بدست می‌آید. تغییر در انرژی‌های بستگی نانوبلورها و یا خوشه‌های فلزات Ni, Pd, Ag, Au و Cu را نسبت به حالت توده‌ای آن در اندازه‌های متفاوت بررسی شده است. چنین آزمایشاتی نشان می‌دهد که با کاهش اندازه ذرات، انرژی بستگی به سرعت افزایش می‌یابد. بیشینه مقدار آن ۲ eV برای نمونه پالادیم است (شکل ۱۴-۱۲).



شکل ۱۴-۱۲. تغییرات شیف در انرژی‌های بستگی ترازهای هسته (نسبت به میزان فلز توده‌ای).
(a) نانوبلور Pd و (b) نانوبلور Au

تغییرات در ذراتی با اندازه بزرگ، بسیار ناچیز است. زیرا انرژی بستگی آن به فلز توده‌ای نزدیک است. افزایش انرژی بستگی ترازهای درونی در ذرات کوچک به دلیل نمایش ناچیز حفرات درونی است که بوسیله خروج فوتوالکترتون‌ها ایجاد می‌شود. این پدیده باعث آشکار شدن SIMIT می‌شود. مطالعات طیف موزباور ^{197}Au نانوبلورهای طلا و پلاتین و خوشه‌های مخلوط آن‌ها، شیف ایزومری شبه فلزی را برای اتم‌های سطح در ذرات بزرگ‌تر نشان می‌دهد. اتم‌های سطحی در خوشه‌های کوچک‌تر، شیف ایزومری خاصی را نشان می‌دهد که مربوط به یون فلزات اکسید شده است با استفاده از طیف فوتوالکترتون اشعه ایکس نانوبلورهای CdS که به وسیله تری‌گلیسرول پوشانده شده است، می‌توان قطر آن‌ها را تخمین زد. طیف سه نوع اتم گوگرد را نشان می‌دهد در حالی که در نمونه توده‌ای فقط یک نوع اتم گوگرد دیده می‌شود. این طیف‌ها ناشی از اتم‌های درونی، لایه سطحی و عامل پوشاننده است. از نسبت شدت دو طیف (نمونه نانو و توده‌ای)، می‌توان اندازه نانوبلورها را بدست آورد.

ترازهای انرژی اشغال شده و اشغال نشده اطراف تراز فرمی را می‌توان با استفاده از تکنیک UPS بررسی کرد. مطالعه نانوبلورهای Pd (شکل ۱۴-۱۳) نشان می‌دهد که ذرات بزرگ (۵ نانومتر ~)، طیف UP آن‌ها شبیه نمونه توده‌ای است و همراه با شدت زیاد حالت‌های (۴d) Pd در E_f است. بنابراین این نانوبلورها به طور واضح فلزی‌اند. برای ذرات کوچک (۲ نانومتر <)، شدت در E_f کاهش می‌یابد و همراه با شیف به سمت انرژی بستگی بزرگ‌تر است. هم‌چنین طیف مربوط به ۴d کوچک می‌شود.

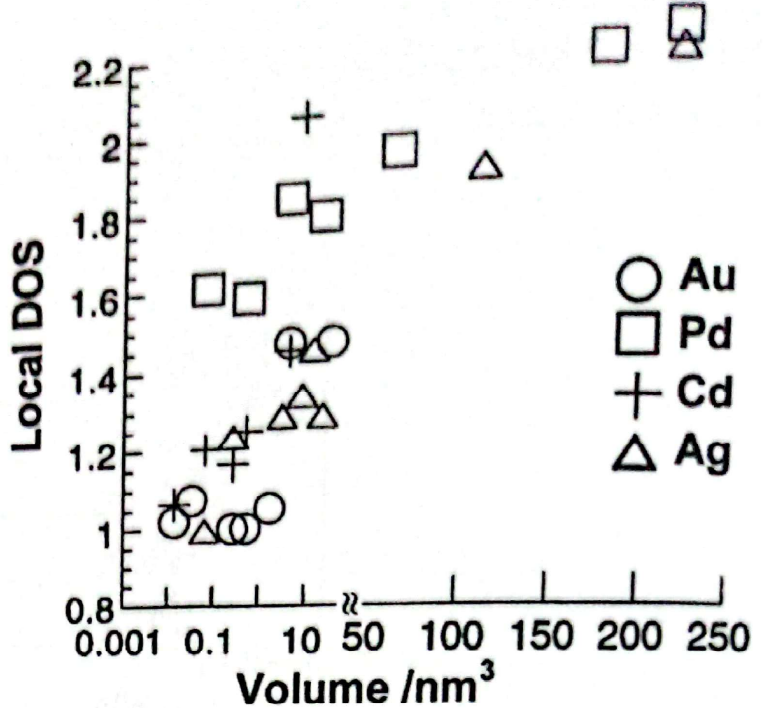


شکل ۱۴-۱۳. ساختار الکترونی خوشه‌های کوچک پالادیم در نزدیکی تراز فرمی.

با بررسی تئوری ساختارهای الکترونی نانوذرات فلزی، بسیاری از تغییرات ناشی از کاهش اندازه ذرات آشکار می‌شود. روسنبلیت^۱ و جورتنر^۲ ساختارهای الکترونی خوشه‌های فلزی را محاسبه کردند. آن‌ها پیش‌بینی کردند که الکترون‌ها در خوشه‌هایی با قطر ۰/۶ نانومتر ~، مستقراند. خوشه‌هایی با تعداد اتم‌های جادویی، به صورت ساختارهای دوازده وجهی، هشت وجهی و بیست وجهی آرایش می‌یابد. محاسبه‌ی اوربیتال مولکولی خوشه‌ی Au_{13} ، نشان می‌دهد که ساختار بیست وجهی، ارتعاش جان - تِلر^۳ دارد. در حالی که در ساختار بیست وجهی این وضعیت دیده نمی‌شود. شروع حالت فلزی در خوشه‌ها Au_{13} قابل تشخیص است. شدت نسبی توابع محاسبه شده‌ی خوشه‌های طلا با $n = 147-6$ ، نشان می‌دهد که فاصله‌ی متوسط بین اتمی با بزرگ شدن خوشه، افزایش می‌یابد. فاصله‌ی HOMO-LUMO با تغییر اندازه از (۰/۵ تا ۲ نانومتر) Au_6 تا (۲ نانومتر) Au_{147} به ترتیب از ۱/۸ الکترون ولت تا ۰/۳ الکترون ولت کاهش می‌یابد. این فاصله در اتم آلومینیوم از ۰/۵ الکترون ولت برای Al_2 تا ۲ الکترون ولت برای Al_{13} افزایش می‌یابد، اما این مقدار برای تغییر Au_{55} (۰/۲۵ev) به Au_{147} (۰/۱ev) کاهش می‌یابد.

تکنیک STS، روش مستقیمی برای تعیین ترازهای انرژی پر شده و پر نشده نانوبلورهاست. فواصل انرژی نانوبلورهای فلزی با قطره‌های مختلف توسط میکروسکوپ تونلی روبشی در خلا قابل اندازه‌گیری است. دانشمندان دریافته‌اند که اگر قطر خوشه‌ها کم‌تر از ۱ نانومتر باشد، یک شکاف انرژی ایجاد می‌شود که میزان آن با کاهش اندازه‌ی ذره، افزایش می‌یابد. مقدار آن برای خوشه‌های کوچک تا ۷۰ میلی الکترون ولت نیز می‌رسد (شکل ۱۴-۱۴).

شکل ۱۳-۱۴. تغییرات شکاف انرژی غیر فلزی با اندازه نانوبلورها در نانوبلورهای فلزی

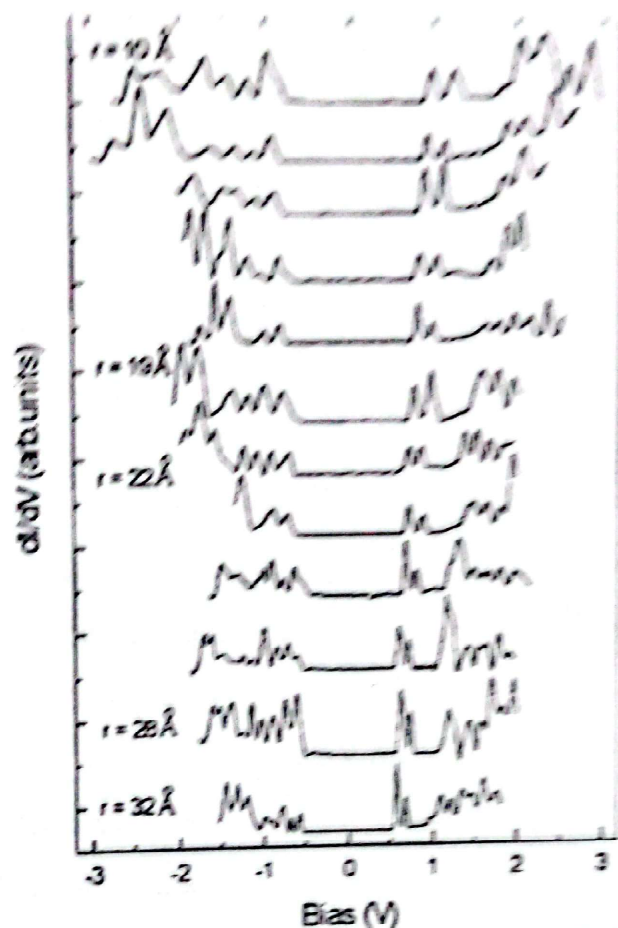


ساتلر^۱ و همکارانش دریافته‌اند که نانوبلورهای Si با قطر بیشتر از ۱/۵ نانومتر خواص شبه فلزی دارند. آن‌ها این رفتار را به پیوندهای آویزان روی سطح نسبت می‌دهند که باعث می‌شود، ناحیه شکاف کوچک شود و شکاف تقریباً حذف شود. اندازه‌گیری‌های STS برای مطالعه نانوبلورهای نیمه‌هادی مانند CdS و InAs در دماهای پایین به کار برده شده است. عموماً با کاهش اندازه ذرات، افزایشی در شکاف تونل‌زنی دیده می‌شود (شکل ۱۴-۱۵). به علاوه اندازه‌گیری تغییرات در شکاف انرژی ذرات با استفاده از طیف تونل‌زنی، طبیعت پیوندهای آن‌ها را آشکار می‌کند. برای مثال در شکل (۱۴-۱۵)، طیف‌های دوتایی در ناحیه بایاس مثبت به صفر و طیف شش تایی در ناحیه بایاس منفی ختم می‌شود که ویژگی‌های s و p ترازهای HOMO و LUMO را نشان می‌دهد.

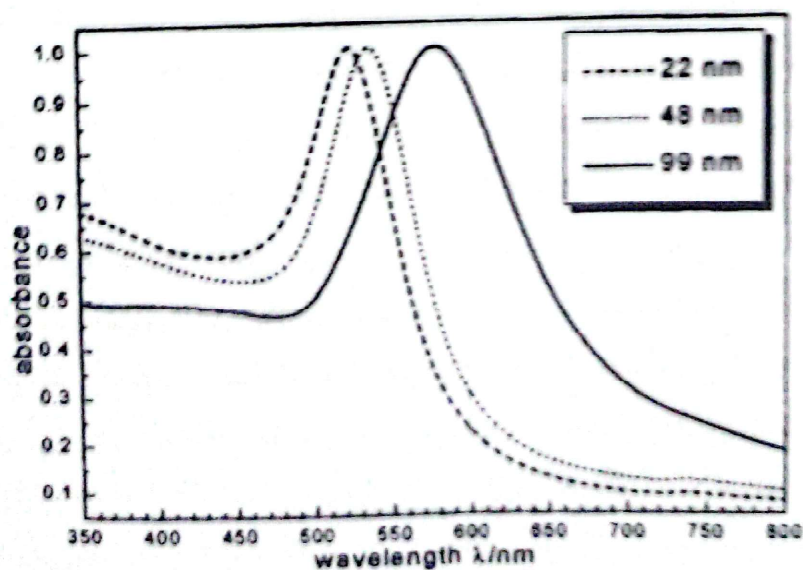
قرون متمادی است که خواص نوری نانوبلورها برای بسیاری از دانشمندان مورد توجه قرار گرفته است. در طی این سال‌ها کتاب و مقالات مروری بسیاری در این رابطه نوشته شده است. پیوند رزونانس پلاسمون به عنوان یکی از موضوعات مورد تحقیق در این زمینه است. پیشرفت در این زمینه ناشی از درک صحیح ساختار الکترونی نانوبلورهای نیمه‌هادی با استفاده از طیف جذبی تهیجی است. به عنوان مثال موقعیت نرمال پیوند پلاسمون فلز طلا در حدود ۵۲۰ نانومتر است. اگر اندازه نانوبلورهای طلا در محدوده ۸۰-۲۰ نانومتر تغییر کند، پیوند پلاسمون پهن می‌شود و با افزایش اندازه به سمت طول موج‌های بلند شیف‌ت می‌یابد (شکل ۱۴-۱۶). این تغییر به دلیل افزایش سهم مدهایی با توان‌های بزرگ‌تر پیوند رزونانس پلاسمون است. کاهش شدت به دلیل پراکندگی ترازها، نقش مهمی را در پهن شدن پیوند بازی می‌کند. موقعیت پیوند وابستگی نزدیکی به اندازه ذرات دارد. تئوری مای^۲ برای توضیح این پدیده‌ها کافی به نظر می‌رسد. مشاهدات آزمایشگاهی می‌تواند توسط شکل (۱۴-۱۷) توضیح داده شود. جذب توسط

1- Sattler
2- Mie

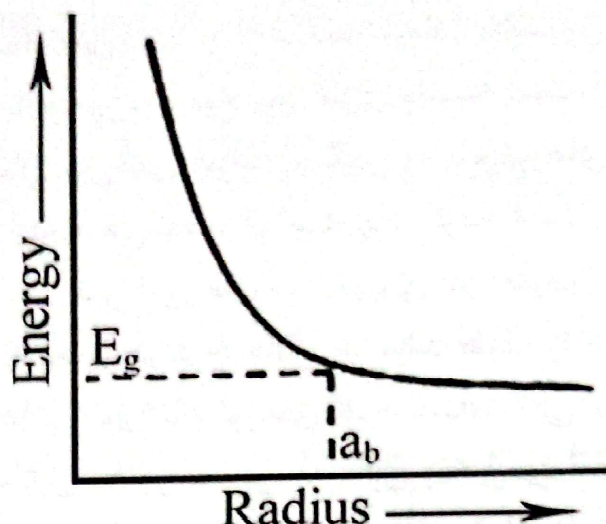
با افزایش ضخامت لایه، با کاهش انرژی نورانی رخ می‌دهد. در نتیجه
 غلظت حامل‌های آزاد کاهش می‌یابد. بنابراین شدت پیوند پلاسمون کاهش یافته و این
 می‌شود و به تدریج از بین می‌رود.



شکل ۱۴-۱۵. اندازه تکاملی dI/dV تونلی. V برای نانویله‌های InAs در دمای ۴/۲k بدست آمده است.

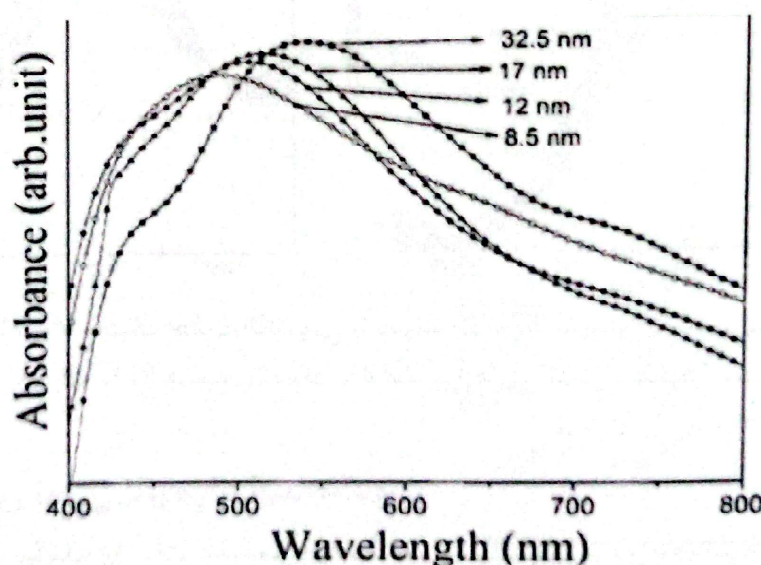


شکل ۱۴-۱۶. طیف جذب نوری نانوذرات طلا با اندازه‌های متفاوت



شکل ۱۴-۱۷. طرح شماتیکی انرژی جذب - قطر ذرات. قطر ذرات مستقیماً بر روی شکاف باند موثر است و با افزایش اندازه ذرات شکاف باند به سمت مقدار توده‌ای میل می‌کند.

غیر از نانوبلورهای طلا، نانوذرات فلزی ReO_3 ، مس و فلزات هادی مانند مس نیز پیوند پلاسمونی در نزدیکی ۵۲۰ نانومتر نشان می‌دهند. با کاهش اندازه در این نانو ذرات، شیفت به سمت طول موج‌های بلند مشاهده می‌شود (شکل ۱۴-۱۸).

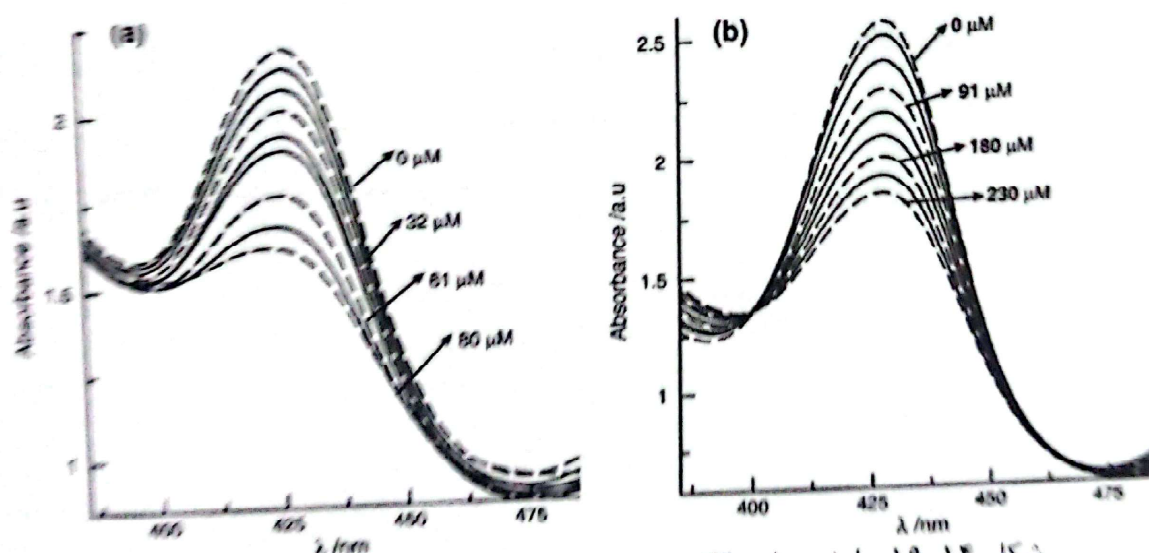


شکل ۱۴-۱۸. طیف جذبی الکترونی نانوذرات ReO_3 در اندازه‌های مختلف

هنگامی^۱ و همکارانش پیوند رزونانس پلاسمون را از منظر شیمی جذب سطحی مانند لیگاندهای جذب شده و واکنش‌های شبیه به آن بررسی کرده‌اند. برای مثال جذب فسفین بر روی نانوبلورهای Ag (۶ نانومتر) باعث شیفت آبی (طول موج‌های کوتاه) همراه با پهن شدن طیف می‌شود. پوشش نانوبلورهای طلا توسط آلیفاتیک تیول اسیدها باعث افزایش طول موج پراکندگی می‌شود. یون‌های فلزی متصل به لیپوئیک اسید (یک تیول اسید است)، به

نانوبلورهای طلا و نقره حمله می‌کنند و از شدت پیوند پلاسمون می‌کاهد (شکل ۱۹-۱۴). میزان کاهش شدت پیوند پلاسمون، به نوع یون فلزی وابسته است.

کیم^۱ دریافته است که اتصال یون‌های فلزات سنگین به نانوبلورهای طلا با قطر بزرگتر از ۱۰ نانومتر، از شدت کاهش جذب می‌کاهد. او پیشنهاد کرده است که فرایند یون‌های فلزات سنگین را حس می‌کند. در غیر این صورت تغییری در طیف مشاهده نمی‌شد. دیون^۲ و همکارانش دریافته است که تغییر در نوع حلال می‌تواند طیف را تا حدود ۱۰۰ نانومتر جابجا کند. واجدبی آلکان تیول‌ها از روی نانوبلورهای نقره، شیفت آبی (حداکثر تا ۴۰ نانومتر) در طیف جذبی ایجاد می‌کند. این مقدار بستگی به طول زنجیره‌ی آلکان دارد. تخمین زده شده است که با افزایش طول زنجیر به اندازه‌ی یک واحد متیلن (CH_2)، تغییری برابر با ۳ نانومتر، را ایجاد می‌کند.



شکل ۱۹-۱۴. طیف جذب الکترونی نانوذرات نقره (a) و نانوذرات طلا (b) که به یون‌های Fe^{2+} (a) و Cu^{2+} (b) متصل شده‌اند. غلظت یون‌ها در شکل مشخص شده است.

۱۴-۳-۲. خواص نوری نانومواد نیمه‌هادی

زوج الکترون - حفره مقید در باند هدایت و ظرفیت را اکسیژتون می‌نامند. خواص نوری ذرات در سه نرم مجزا درک می‌شود.

(۱) محدودیت ضعیف به گونه‌ای است که قطر اکسیژتون (a_0) کمتر از R است. مثال معمولی برای این نمونه، نانوبلورهای CuCl ($a_0 = 0.7 \text{ nm}$) که R در حدود چند نانومتر می‌باشد.

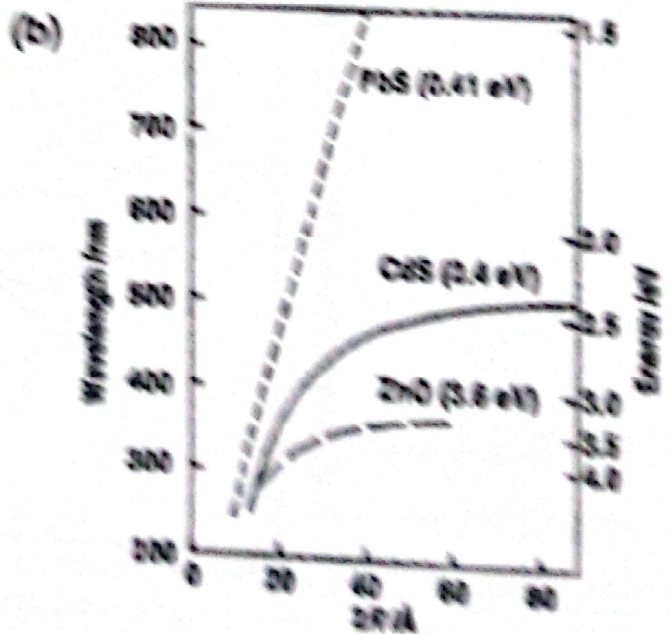
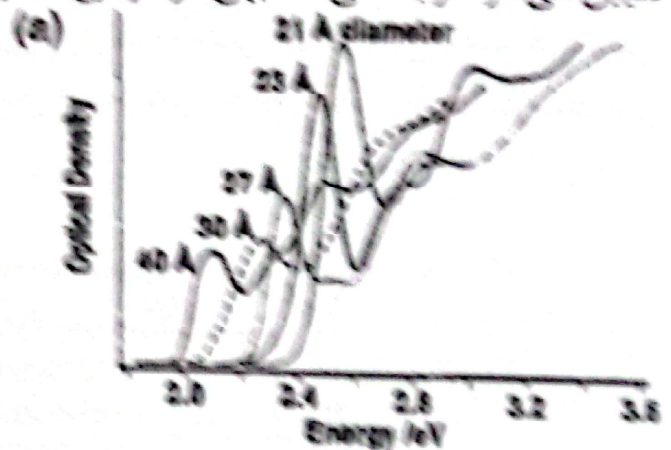
(۲) محدودیت متوسط به گونه‌ای است که R تقریباً برابر با a_0 است. در این نوع ممکن است که R تا ناحیه شعاع بور الکترون و حفره (a_0) کاهش یابد.

(۳) در نوع سوم که محدودیت قوی نام دارد R کمتر از a_0 است.

در محدودیت ضعیف، طیف جذبی با کاهش اندازه به انرژی‌های بالاتر منتقل می‌شود. انرژی به $1/R^2$ متناسب است. بنابراین

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.786e^2}{aR} - 0.248E_p^* \quad (12-14)$$

چنین وابستگی به اندازه ذرات در نانویلهای I-VII و II-VI (مانند CuBr و CuCl) مشاهده شده است. میزان شکاف باند این نانویلهای از طیف جذبی آنها در شکل (۱۲-۱۴) تعیین می‌شود. وابستگی مشابهی در دو نوع دیگر از نانوذرات نیمه‌هادی نیز مشاهده شده است.

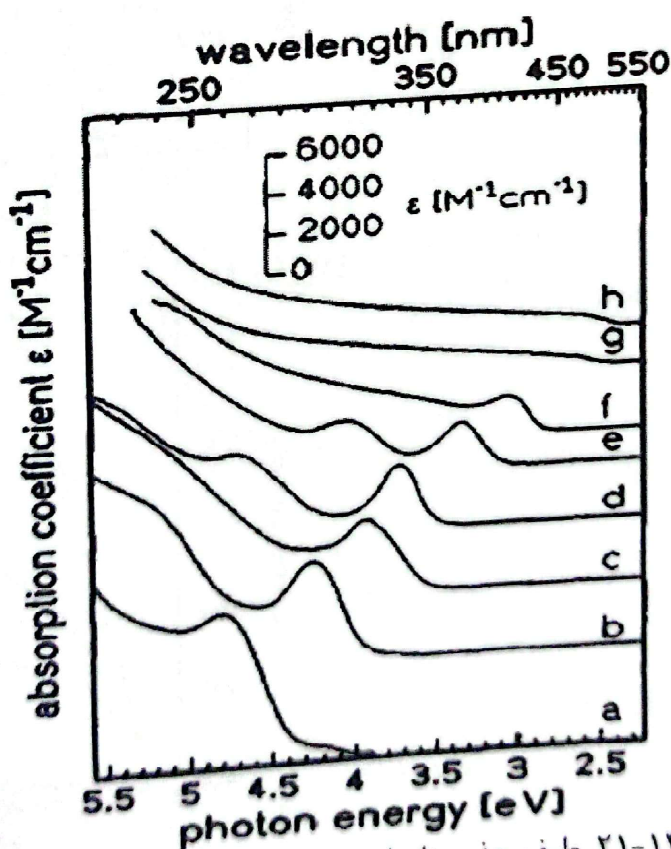


شکل ۱۲-۱۴. (a) طیف جذبی نانویلهای CdSe (در نمای 10^{-k}) (b) طول موج بسته جنب و شکاف باند به صورت تابعی از قطر نانوذرات مختلف (مقدار انرژی شکاف حالت یونانی درون پلانرها نوشته شده است).

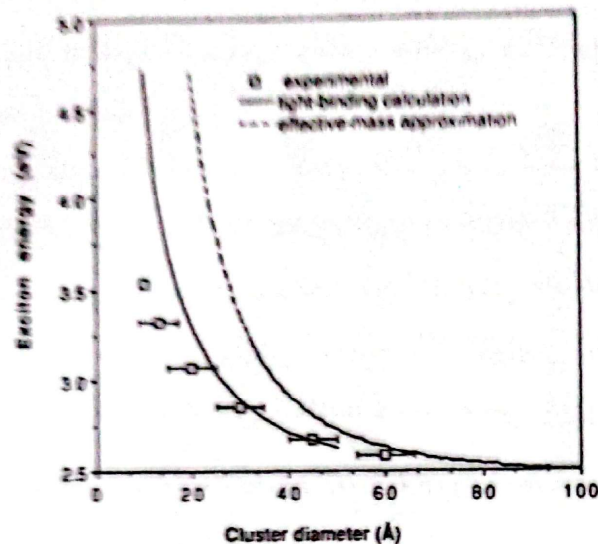
در نوع محدودیت متوسط، طیف به سمت طول موج‌های بلند حرکت می‌کند. اگر $a_0 < R < a_1$ باشد، نهیج شبه دهنده^۱ توسط حرکت جفت‌ها وجود می‌یابد. اگر $a_0 < R < a_1$ باشد، نهیج شبه پذیرنده^۲ توسط حرکت الکترون‌ها رخ می‌دهد.

1- Donor-like
2- Acceptor-like

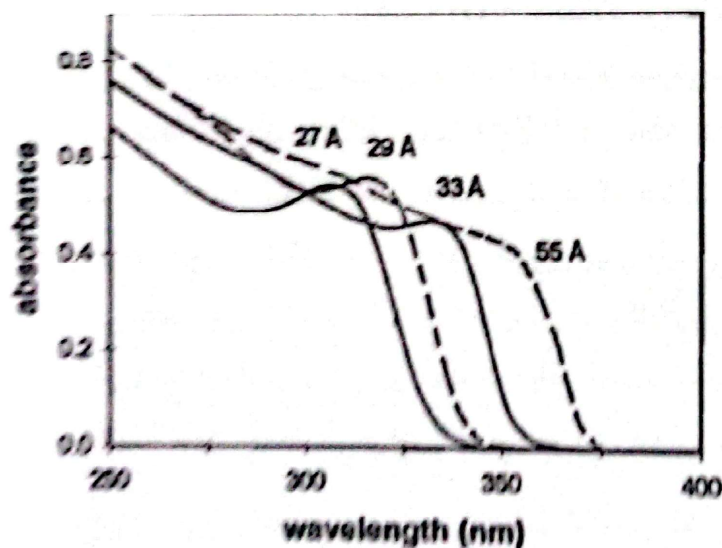
در نانوبلورهای حجیم مانند CdS و CuBr، تهیج شبه دهنده دیده می‌شود. در نانوبلورهای PbI_2 ، تهیج شبه پذیرنده مشاهده شده است. در نوع محدودیت قوی، طیف به باندهای پهنی تقسیم می‌شود. این طیف‌ها که به دلیل گذار بین ترازهای الکترون و حفره بوجود می‌آید. طیف جذبی الکترونی نانوبلورهای CdS در شکل (۱۴-۲۱) نشان داده شده است. شروع باند جذبی نشان دهنده‌ی شکاف باند است. با تغییر اندازه ذرات از $9/6$ نانومتر به $1/28$ نانومتر شیف از میزان توده‌ای 495 نانومتر $\sim (2/5)$ الکترون ولت) به منطقه ماورابنفش (300 نانومتر $\sim 4/0$ الکترون ولت) اتفاق می‌افتد. در شکل (۱۴-۲۲) نتایج محاسبات تئوری و تجربی تغییرات شکاف باند مشاهده می‌شود. شکل (۱۴-۲۳) نیز طیف جذبی نانوذرات اکسید روی را نشان می‌دهد که تایید دیگری بر مطالب بالا است. این نانوذرات به دلیل ویژگی‌هایی مانند غیر سمی بودن، مقاومت نسبت به اکسیژن و حمل آسان در بسیار از تحقیقات مورد استفاده قرار می‌گیرند.



شکل ۱۴-۲۱. طیف جذبی نانوبلورهای CdS در اندازه‌های متفاوت
 (a) $1/28$ و (b) $1/44$ و (c) $1/60$ و (d) $1/86$ و (e) $2/32$ و (f) $3/88$ و (g) $5/6$ و (h) $9/6$ nm



شکل ۱۴-۲۲. تغییرات شکاف باند بلورهای CdS به عنوان تابعی از اندازه ذرات



شکل ۱۴-۲۲. طیف جذبی نانوبلورهای ZnO را در اندازه‌های متفاوت نشان می‌دهد.

۱۴-۴. فوتولومینسانس (PL)

برخی از تحقیقات نانوذرات نیمه‌هادی بر روی خواص فوتوکاتالیزوری آن‌ها و کاربرد آن‌ها در تبدیل انرژی خورشیدی و پاکیزه‌سازی محیط زیست متمرکز شده است. فوجی شیمای و همکارانش خواص فوتوکاتالیزوری اکسید TiO₂ را در سال ۱۹۷۲ کشف کردند. اغلب ذرات نیمه‌هادی فوتوکاتالیزور مانند ZnO و TiO₂ به دلیل قدرت اکسیدکنندگی آن و غیر سمی بودن آن بسیار اهمیت دارند.

تکنیک فوتولومینسانس (PL) کاربرد گسترده‌ای در بررسی ساختار و خواص سامانه‌های فعال بر روی سطح اکسید فلزات و نانولیت‌ها دارد. زیرا این روش بسیار حساس بوده و غیر مخرب است. همچنین می‌توان از این تکنیک برای ترک فرایندهای سطحی فوتوکاتالیزوری بهره برد و

اطلاعات ارزشمندی در مورد جاهای اکسیژن، نواقص سطحی و الکترون‌خواهی تله‌های حامل بار، مهاجرت و انتقال آن‌ها را بدست آورد.

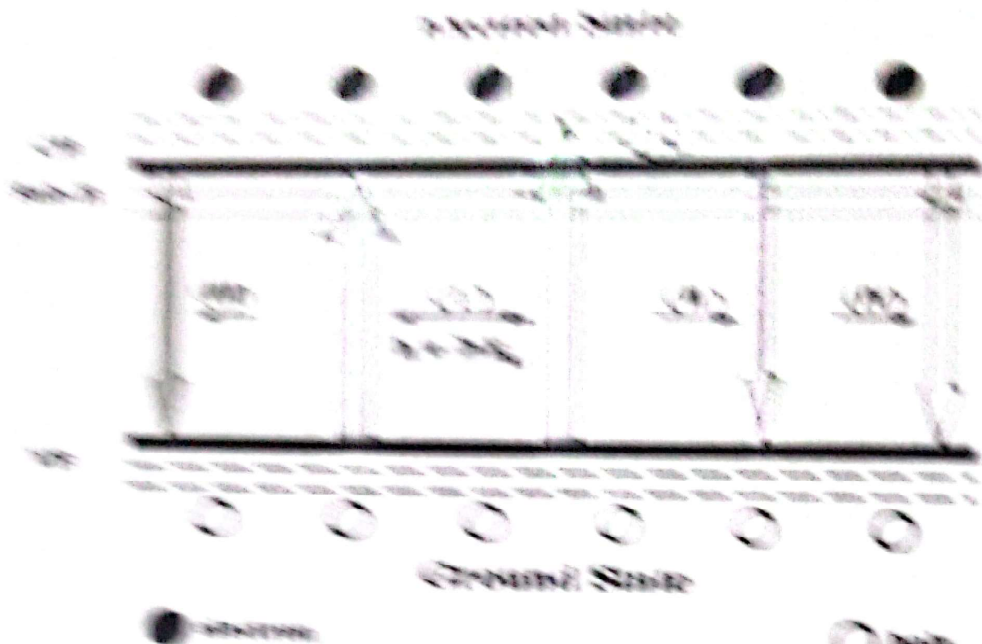
شایان ذکر است که سیگنال‌های PL مواد نیمه‌هادی ناشی از ترکیب دوباره فوتو حامل‌های بار است. عموماً شدت PL کم‌تر، سرعت ترکیب دوباره فوتو - جذب الکترون - حفره را کاهش می‌دهد و در نتیجه خاصیت فوتوکاتالیزوری نیمه‌هادی‌ها افزایش خواهد یافت. از طرفی فعالیت فوتوکاتالیزوری نیمه‌هادی‌ها می‌تواند با افزایش شدت PL، افزایش یابد. به نظر می‌رسد این نتایج با یکدیگر در تناقض اند. برای درک این تناقضات باید مبانی فوتولومینسانس و رابطه بین PL و فعالیت کاتالیزوری به صورت جزئی‌تری بررسی شود.

۱۴-۴-۱. مکانیسم PL نانوذرات نیمه‌هادی

ساختار الکترونی نیمه‌هادی به دو قسمت باند ظرفیت (VB)^۱ (بالا ترین باند انرژی اشغال شده) و باند هدایت (CB)^۲ (پایین‌ترین باند انرژی اشغال نشده) تقسیم می‌شود. این دو قسمت به وسیله شکاف باند از یکدیگر جدا شده‌اند. شکاف باند (Eg)^۳ در واقع منطقه ممنوعه انرژی است. تعدادی باند زیرین نیز در ناحیه شکاف باند یافت می‌شود که دلالت به نواقص سطحی و حالت‌های مختلف سطحی دارند. انرژی شکاف باند، مقدار انرژی بین پایین‌ترین CB و بالاترین VB است. بحث در مورد رابطه بین طیف PL و فعالیت فوتوکاتالیزوری فقط مربوط به فوتوکاتالیزوری نیمه‌هادی‌های تهییج شده با نوری که انرژی آن کم‌تر از شکاف باند نیست نشان می‌دهد.

چهار فرایند اصلی در طی تابش نور رخ می‌دهد:

فرایند تهییج توسط نور که الکترون‌ها از VB به CB تراز انرژی متفاوت منتقل می‌شود. حالت‌های تهییج مختلفی می‌تواند ایجاد شود. به طور هم‌زمان حفراتی (h^+) در تراز ظرفیت مورد تابش قرار گرفته، ایجاد می‌شود اما الکترون‌های تهییج شده به راحتی از تراز هدایت به تراز ظرفیت بر می‌گردند و دوباره با حفرات ترکیب می‌شوند. زیرا آن‌ها بسیار ناپایدارند. در طی فرایند ترکیب شدن فوتو حامل‌های بار، مقدار مشخصی انرژی آزاد می‌شود. این انرژی ممکن است به صورت گرما و یا نور باشد. انرژی نورانی می‌تواند پراکنده شود. در نتیجه نشر لومینسانس مواد نیمه‌هادی که پدیده فوتولومینسانس (PL) نام دارد، رخ دهد. در حقیقت الکترون‌های تهییج شده با ترازهای انرژی مختلف در CB، ابتدا به ترازهای CB پایین‌تر منتقل می‌شوند. این انتقال غیر تابشی است. سپس فرایندهای II، III و IV رخ دهد. فرایند II، فرایند PL باند - باند است که گذارهای الکترونی از پایین‌ترین CB به بالاترین VB انجام می‌شود و به‌طور هم‌زمان انرژی تابشی آزاد می‌شود.



شکل ۱۶-۱۸: فرایند تحلیل سازه برای یک چارچوب چهار بای. در این فرایند، سازه به چهار حالت مختلف تقسیم شده است: I) در ابتدا، سازه به صورت یک چارچوب چهار بای در نظر گرفته می‌شود. II) در مرحله دوم، یک از بایها را حذف می‌کنیم و سازه را به صورت یک چارچوب سه بای در نظر می‌گیریم. III) در مرحله سوم، دوباره یک بای دیگر را حذف می‌کنیم و سازه را به صورت یک چارچوب دو بای در نظر می‌گیریم. IV) در مرحله چهارم، تنها یک بای را حذف می‌کنیم و سازه را به صورت یک چارچوب یک بای در نظر می‌گیریم.

در این مرحله، فرایند تحلیل سازه به چهار حالت مختلف تقسیم شده است. در ابتدا، سازه به صورت یک چارچوب چهار بای در نظر گرفته می‌شود. در مرحله دوم، یک از بایها را حذف می‌کنیم و سازه را به صورت یک چارچوب سه بای در نظر می‌گیریم. در مرحله سوم، دوباره یک بای دیگر را حذف می‌کنیم و سازه را به صورت یک چارچوب دو بای در نظر می‌گیریم. در مرحله چهارم، تنها یک بای را حذف می‌کنیم و سازه را به صورت یک چارچوب یک بای در نظر می‌گیریم. این فرایند، به ما کمک می‌کند تا بتوانیم سازه را به صورت یک چارچوب یک بای در نظر بگیریم و سپس آن را به صورت یک چارچوب دو بای، سه بای و چهار بای در نظر بگیریم. این فرایند، به ما کمک می‌کند تا بتوانیم سازه را به صورت یک چارچوب یک بای در نظر بگیریم و سپس آن را به صورت یک چارچوب دو بای، سه بای و چهار بای در نظر بگیریم. این فرایند، به ما کمک می‌کند تا بتوانیم سازه را به صورت یک چارچوب یک بای در نظر بگیریم و سپس آن را به صورت یک چارچوب دو بای، سه بای و چهار بای در نظر بگیریم.

و به عنوان مثال، در مرحله دوم، یک از بایها را حذف می‌کنیم و سازه را به صورت یک چارچوب سه بای در نظر می‌گیریم. در مرحله سوم، دوباره یک بای دیگر را حذف می‌کنیم و سازه را به صورت یک چارچوب دو بای در نظر می‌گیریم. در مرحله چهارم، تنها یک بای را حذف می‌کنیم و سازه را به صورت یک چارچوب یک بای در نظر می‌گیریم. این فرایند، به ما کمک می‌کند تا بتوانیم سازه را به صورت یک چارچوب یک بای در نظر بگیریم و سپس آن را به صورت یک چارچوب دو بای، سه بای و چهار بای در نظر بگیریم. این فرایند، به ما کمک می‌کند تا بتوانیم سازه را به صورت یک چارچوب یک بای در نظر بگیریم و سپس آن را به صورت یک چارچوب دو بای، سه بای و چهار بای در نظر بگیریم.

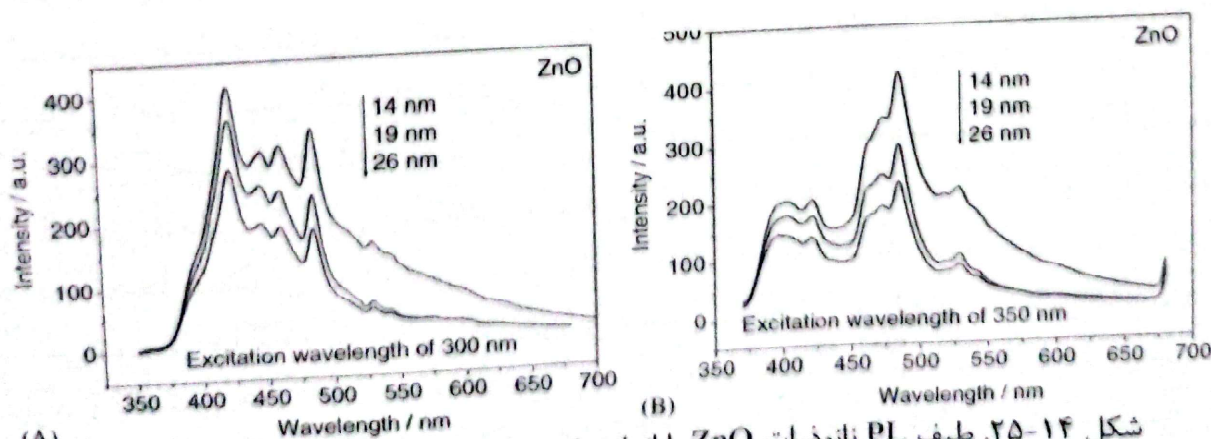
اگرچه با استفاده از آن می‌توان اطلاعات مهمی در مورد نواقص سطحی، تهی‌جا‌های اکسیژن و حالت‌های سطح را بدست آورد که در واکنش‌های فوتوکاتالیزوری بسیار موثراند.

۱۴-۴-۲. فاکتورهای موثر بر طیف PL نانو مواد نیمه‌هادی

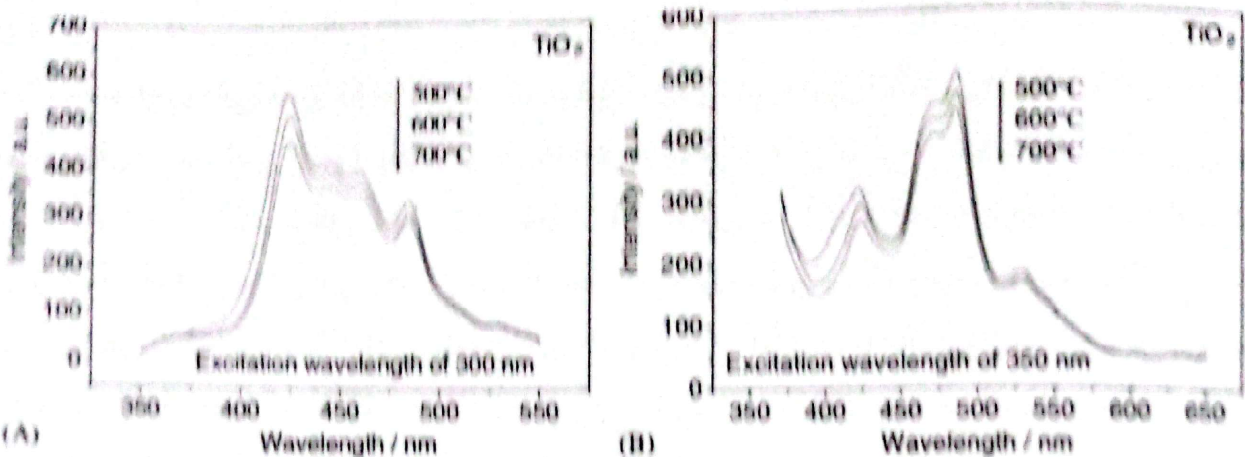
فرایند PL تحت تاثیر عوامل مختلفی مانند انرژی تهییج، اندازه ذرات، نوع ماده افزودنی و شکل آن‌ها قرار می‌گیرد.

الف) اندازه ذرات

شکل (۱۴-۲۵) طیف PL نانوذرات ZnO با اندازه‌های مختلف و طول موج تهییج ۳۰۰ نانومتر (A) و ۳۵۰ نانومتر (B) را نشان می‌دهد. اگرچه طیف PL در این نمونه‌ها از نوع باند - باند نیست. اما سیگنال PL تولیدی قوی و پهن است و در محدوده ۴۰۰-۵۵۰ نانومتر قرار می‌گیرد. انرژی برانگیختگی بزرگ‌تر از انرژی شکاف باند است. دو پیک PL قوی در طول موج ۴۲۰ و ۴۸۰ نانومتر دیده می‌شود. این سیگنال‌ها نشان می‌دهد که در این مناطق اکسیتون وجود دارد. پیک PL در ۴۲۰ نانومتر نشان دهنده اکسیتون‌های آزاد لبه پیوند است و ۴۸۰ نانومتر مربوط به اکسیتون‌های مرزی است. شدت PL اکسیتونی نانوذرات ZnO، با افزایش اندازه ذرات کاهش می‌یابد و به دلیل کاهش حجم تهی‌جا‌های سطحی اکسیژن و نقص‌های سطحی با افزایش اندازه ذرات است. بنابراین مواد نیمه‌هادی توده‌ای در شرایط معمولی پیک PL، ضعیف و یا به‌طور کلی حذف خواهد شد. به دلیل اینکه از انرژی‌های برانگیختگی مختلف استفاده شده است، شکل طیف در قسمت‌های A و B یکسان نیست.



شکل ۱۴-۲۵. طیف PL نانوذرات ZnO با اندازه‌های متفاوت و طول موج‌های تهییج مختلف



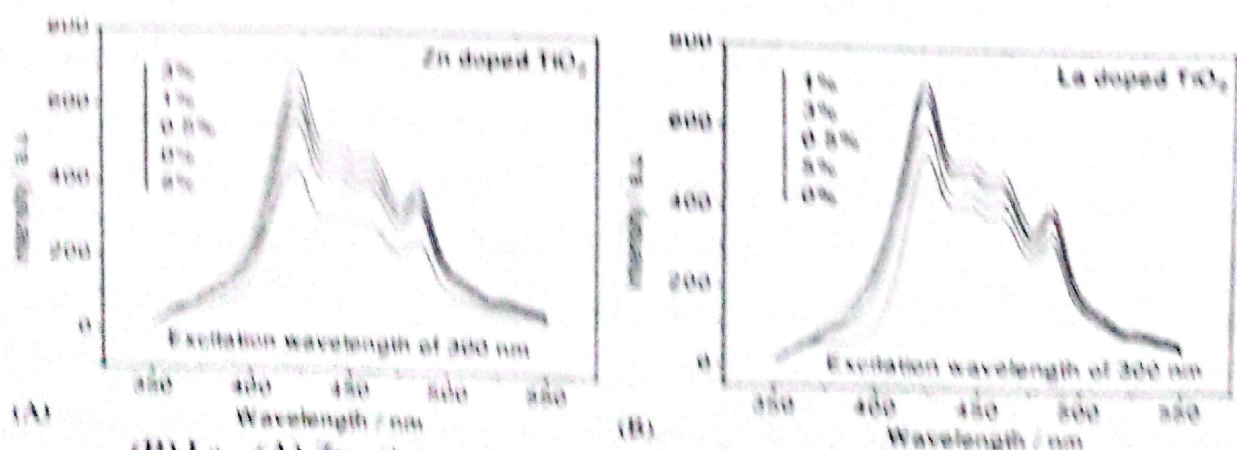
شکل ۱۴-۱۶. طیف PL نانوذرات TiO_2 را در دماهای مختلف و طول موج‌های تهیج مختلف

شکل (۱۴-۱۶) طیف PL نانوذرات TiO_2 را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. شدت PL اکسیتونی TiO_2 با افزایش دمای کلسینه کاهش می‌یابد که به دلیل افزایش اندازه ذرات در طی فرایند کلسینه کردن است. شکل پیک TiO_2 و ZnO به دلیل شباهت فرایند PL در هر دو نمونه تقریباً یکسان است.

(ب) نوع ماده افزودنی

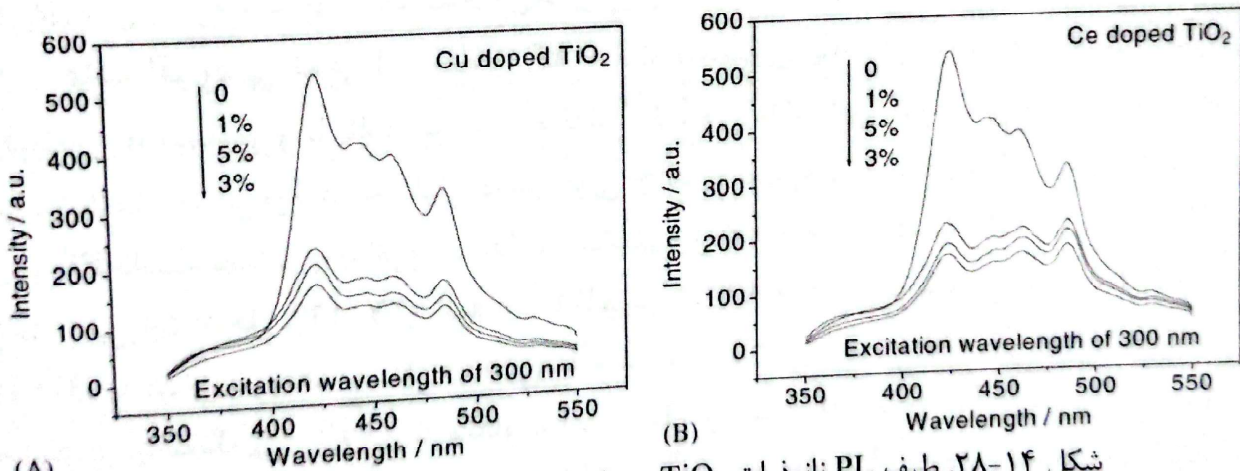
مواد افزودنی با توجه به نوع مکالیسم آن‌ها بر روی طیف PL موثراند.

ماده افزودنی نوع I: موادی که حالت شیمیایی پایداری دارند و ساختار الکترونی ظرفیت آن‌ها نیمه پر و یا کاملاً پر است مانند La^{3+} و Zn^{2+} . این گروه نمی‌توانند الکترون‌ها را گیر بیندازند. اما می‌توانند به دلیل تغییر تهی جاها و نقص‌های سطحی، اثر مهمی را بر روی طیف PL داشته باشند. بعد افزودن مقادیر مناسبی از Zn و La نانوذرات TiO_2 ، شدت PL آن افزایش می‌یابد. شکل (۱۴-۲۷) طیف PL نانو ذرات TiO_2 همراه با مقادیر مختلف Zn (A) و La (B) را نشان می‌دهد. شکل منحنی PL در هر دو تقریباً شبیه یکدیگر است اما شدت و محدوده‌ی پاسخگویی PL آن‌ها متفاوت است. مقدار بهینه Zn و La باعث افزایش شدت پیک PL TiO_2 می‌شود. زیرا افزودن La و Zn (مخصوصاً La) مانع از تبدیل فاز آناتاز به روتیل در TiO_2 می‌شود. در نتیجه تهی جاها و نقص سطحی افزایش می‌یابد. در نتیجه در سیستم (I) طیف PL اکسیتونی قوی‌تر به دلیل افزایش تهی جاها و نقص‌های سطحی است.



شکل ۱۴-۲۷. طیف PL نانو ذرات TiO_2 همراه با مقادیر مختلف Zn (A) و La (B)

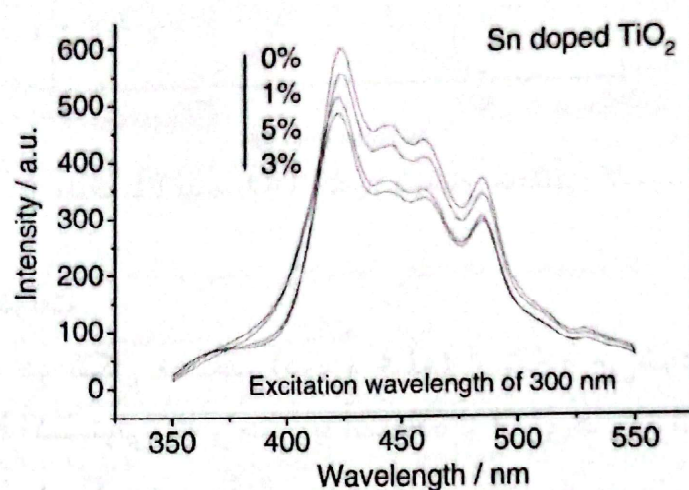
ماده افزودنی نوع (II): مواد شیمیایی پایدار به راحتی الکترون‌ها را گیر می‌اندازند و به حالت‌های شیمیایی نسبتاً پایداری با ساختارهای الکترونی پر و یا نیمه پر تبدیل می‌شود (مانند Ce^{4+} و Cu^{2+}). شکل (۱۴-۲۸) طیف PL نانوذرات TiO_2 همراه با مقادیر مختلف Cu (A) و Ce (B) را نشان می‌دهد. واضح است که منشأ طیف PL نانوذرات نیمه‌هادی اساساً ناشی از تهی جاها و نقص‌های سطحی است. افزودن Cu و یا Ce پدیده فوتولومینسانس جدیدی را ایجاد نمی‌کند. شدت PL اکسیتونی نانوذرات TiO_2 بعد از افزودن Cu و یا Ce مخصوصاً سیگنال PL اکسیتونی آزاد لبه‌ی باند کاهش می‌یابد. Cu^{2+} و Ce^{4+} به راحتی الکترون دریافت کرده و به Cu^+ و Ce^{3+} با ساختار الکترونی پر و یا نیمه پر تبدیل می‌شود. Cu^+ و Ce^{2+} نسبتاً پایداری دارند. بنابراین الکترون‌های گیرافتاده توسط Cu^{2+} و Ce^{4+} شدت PL اکسیتونی را کاهش می‌دهد. احتمالاً توانایی گیراندازی الکترون‌ها توسط مواد افزودنی بیشتر از توانایی تهی جاها و اکسیژن و نقص‌های سطحی است. در طی افزودن مواد نوع (II)، شدت طیف PL اکسیتونی کاهش می‌یابد که به دلیل توانایی بیشتر مواد افزودنی برای گیراندازی الکترون‌هاست.



شکل ۱۴-۲۸. طیف PL نانوذرات TiO_2 همراه با مقادیر مختلف Cu (A) و Ce (B)

مواد افزودنی نوع III: مواد اکسیدی افزودنی نوع (III) به عنوان یک نیمه‌هادی معمولی است. می‌توان با استفاده از جفت کردن دو نوع نیمه‌هادی، یک نیمه‌هادی جدید به دست آورد. بنابراین سد اسکاتکی در سطوح بین دو نیمه‌هادی بوجود می‌آید. زیرا سطوح فرمی و ساختار الکترونی پیوند متفاوتی دارند. SnO_2 به عنوان نیمه‌هادی اکسیدی معمولی است. شکل (۱۴-۲۹) طیف PL نانوذرات TiO_2 همراه با مقادیر مختلف Sn را نشان می‌دهد که در دمای $60.0^{\circ}C$ کلسینه شده است. افزودن Sn به نانوذرات TiO_2 باعث کاهش شدت PL اکسیتونی آن می‌شود که به دلیل تطبیق ترازهای انرژی TiO_2 و SnO_2 است. اندازه‌گیری‌های XRD نشان می‌دهد که افزودن Sn به نانوذرات TiO_2 باعث می‌شود تا گذار فازی آناتاز به روتیل انجام شود. در نتیجه تهی جاها و نقص‌های سطحی افزایش می‌یابد. بنابراین کاهش شدت PL با افزایش مقادیر Sn نمی‌تواند به دلیل کاهش تهی جاها و نواقص سطحی باشد. پایین‌ترین

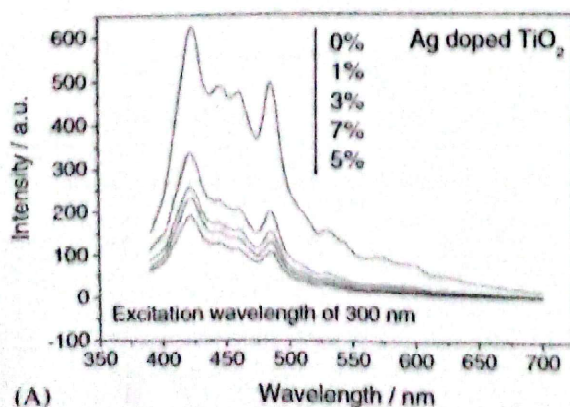
تراز انرژی CB در SnO_2 در 0 eV قرار گرفته است. در حالی که این مقدار برای TiO_2 ، 0.5 eV است. بنابراین تفاوت در تراز انرژی CB بین TiO_2 و SnO_2 باعث می‌شود تا انتقال الکترون از سطوح TiO_2 براحتی به سطح باند هدایت SnO_2 منتقل شود. در نتیجه سرعت جدایی فوتو - حامل‌های بار افزایش می‌یابد.



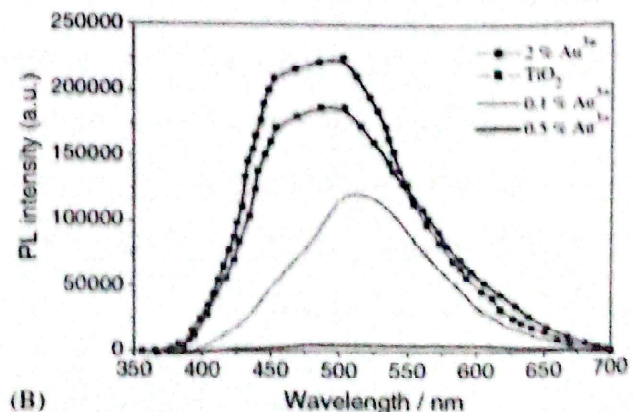
شکل ۱۴-۲۹. طیف PL نانوذرات TiO_2 همراه با مقادیر مختلف Sn

با توجه به بحث بالا در مورد افزودنی نوع (III) طیف PL اکسیتونی ضعیف‌تر، به دلیل سرعت جدایی بیشتر فوتو - حامل‌های بار ایجاد می‌شود.

مواد افزودنی نوع IV: افزودن فلزات نجیب نیز بر روی طیف PL نانوذرات نیمه‌هادی موثر است. شکل (۱۴-۳۰) طیف PL نانوذرات TiO_2 را همراه با مقادیر مختلف Ag (A) و Au (B) را نشان می‌دهد. دمای کلسینه کردن این مواد 500°C درجه سانتی گراد است. فلزات نجیب پدیده فوتولومینسانس جدیدی را ایجاد نمی‌کنند بلکه شدت PL اکسیتونی را کاهش می‌دهد. زیرا یون‌های فلزات نجیب به فرایند گیراندازی الکترون‌ها کمک می‌کند. بنابراین فوتوالکترون‌ها و حفرات به طور مناسب‌تری از یکدیگر جدا می‌شود. در طی سیستم همراه با فلز نجیب، طیف PL اکسیتونی ضعیف‌تر به دلیل افزایش سرعت جدایش فوتو حامل‌های بار است. در نهایت نوع و مقدار ماده افزودنی به نانوذرات بر روی سرعت جدایش و نیز ترکیب شدن فوتو - حامل‌های بار موثر است.

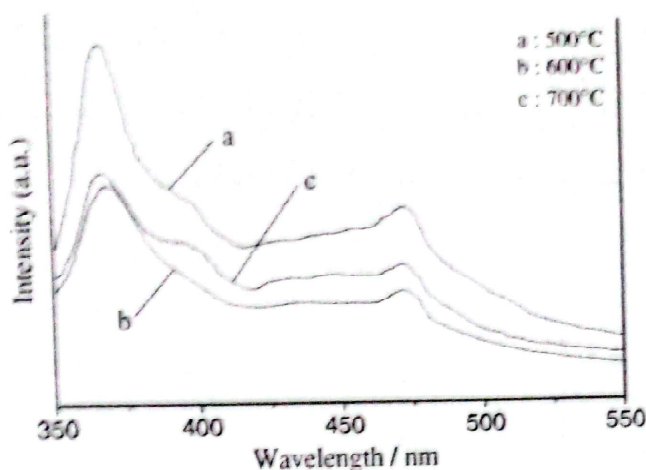


(A)



(B)

شکل ۱۴-۳۰. طیف PL نانوذرات TiO_2 را همراه با مقادیر مختلف Ag (A) و Au (B)



شکل ۱۴-۳۱. طیف PL فیلم TiO_2 که در دماهای مختلفی کلسینه شده است.

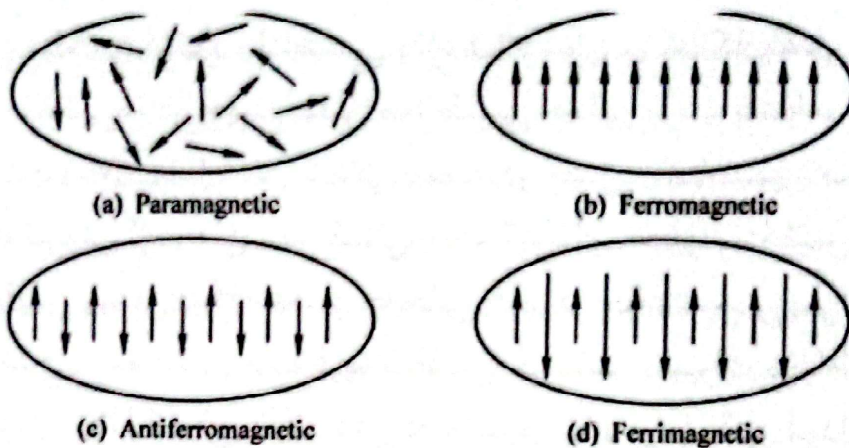
(ب) شکل نانوذرات

نانوذرات نیمه‌هادی به دو شکل مختلف (ذره و فیلم) استفاده می‌شود. عموماً برای نانوذرات نیمه‌هادی سیگنال PL اکسیتونی، به راحتی با استفاده از انرژی‌های برانگیختگی بالاتر از انرژی شکاف باند ایجاد می‌شود. اگرچه سیگنال PL باند - باند به ندرت مشاهده می‌شود. برای نانوذرات فیلمی شکل، سیگنال PL باند - باند دیده می‌شود. شکل (۱۴-۳۱) طیف PL فیلم TiO_2 را که در دماهای مختلف کلسینه شده‌اند نشان می‌دهد. دو پیک اصلی PL در حدود ۳۶۷ و ۴۷۳ نانومتر ظاهر می‌شود. پیک اول مربوط به PL باند - باند و پیک دوم مربوط به PL اکسیتونی است.

۱۴-۵. خواص مغناطیسی

مواد مغناطیسی بیشتر از چهار هزار سال است که یکی از جالب‌ترین موضوعات مورد علاقه انسان است. در جوامع بزرگ به طور روزانه مواد مغناطیسی مانند دیسک‌های کامپیوتری، کارت‌های اعتباری، اسپیکرها، خنک کننده‌ها، درهای خودکار و بسیاری از وسایل دیگر دیده می‌شود.

انواع مواد مغناطیسی عبارتند از: دیامغناطیس، پارامغناطیس و فرومغناطیس. همچنین فرومغناطیس خود به دو دسته کوچک‌تر تقسیم می‌شود که عبارتند از: آنتی‌فرومغناطیس و فری‌مغناطیس. در شکل (۱۴-۳۲) طرح شماتیکی از این مواد را نشان می‌دهد.



شکل ۱۴-۳۲. طرح شماتیکی از چهار نوع معمولی از مواد مغناطیسی

هنگامی که گشتاورهای مغناطیسی به طور تصادفی نسبت به هم قرار گرفته باشند، گشتاور مغناطیسی خالص بلور، صفر است؛ این حالت پارامغناطیس نامیده می‌شود. اما بلور فرومغناطیس، گشتاور مغناطیسی خالصی دارد. بلور فری مغناطیس نیز دارای گشتاور خالص مغناطیسی است با این تفاوت که حوزه‌های مغناطیسی در جهت مخالف یکدیگرند. یکی از حوزه‌ها از دیگری بزرگ‌تر است و در نتیجه گشتاور مغناطیسی خالصی در نهایت وجود خواهد داشت. اما بلور آنتی فرومغناطیس حوزه‌های مغناطیسی کاملاً هم‌اندازه و مخالف جهت هم‌اند.

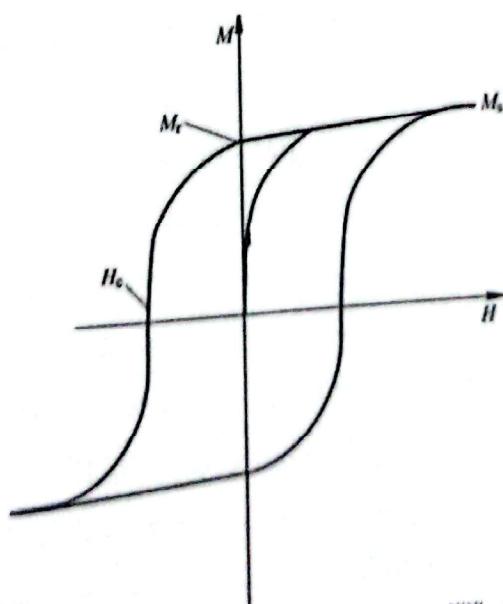
دو خاصیت مهم و کلیدی مواد مغناطیسی دمای کوری و هیستروزیس مغناطیسی است. جفت شدگی تبادلی و بنابراین انرژی تبادلی هیسنبرگ^۱ مستقیماً با دمای کوری (T_c) مواد فرو و فری مغناطیس در ارتباط است. در کم‌تر از دمای T_c ، ممان مغناطیسی همان جهت کریستالوگرافی ویژه محور صفر این مواد است. ترجیح داده می‌شود که این محور، محور آسان بلور مغناطیسی نامیده شود. این محور در نتیجه جفت شدگی این اسپین الکترون و مومنوم زاویه‌ای اوربیتال الکترون ایجاد می‌شود به دلیل وجود محور آسانا، با بکار بردن میدان مغناطیسی خارجی، تشکیل بلور مواد را کنترل می‌کنند. هنگامی که میدان مغناطیسی با محور آسان بلور و جهت آن‌ها را به سمت میدان مغناطیسی خارجی بر انرژی سدی بین حوزه‌های مغناطیسی ماده غلبه می‌کند و جهت آن‌ها را به سمت میدان مغناطیسی تغییر می‌دهد. این انرژی سدی به آنیزوتروپی بلور مغناطیسی (E_A)^۲ معروف است و منطقه اتمی رفتار هیستروزیس مغناطیسی مواد مغناطیسی است. E_A یکی از مهم‌ترین اصول خواص مغناطیسی مواد است و پایداری مواد را برای کاربردهای ویژه تعیین می‌کند.

از آنجایی که مواد فرومغناطیسی جالبی برحسب کاربردهایشان هستند، خواص آن‌ها باید به طور کمی اندازه‌گیری حلقه هیستریزیس خواص مغناطیسی جالبی را در مواد مغناطیسی آشکار می‌کند. یک حلقه هیستریزیس را می‌توان با قرار دادن نمونه در یک مغناطیس‌سنج و پاسخ ماده (M, σ) به میدان مغناطیسی اعمالی (H) اندازه‌گیری کرد. چندین کمیت ممکن است از روی حلقه هیستریزیس بدست آید.

1- Heisenberg

2- Magnetocrystalline Anisotropy

اشباع مغناطیسی (M_s) یا اشباع مغناطیسی ویژه (σ_s) مواردی اند که مقدار مغناطیس شدگی را وقتی که همه دوقطبی‌ها در جهت میدان مغناطیسی اعمالی مرتب شده‌اند نشان می‌دهد. مغناطیس باقیمانده (M_r) مغناطیس شدگی نمونه در میدان مغناطیسی صفر است و نیروی بازدارندگی (H_c)، نیرویی از میدان مغناطیسی است که برای تغییر مغناطیس شدگی باقیمانده نیاز است. تغییر بایاس میدان (H_E)، مقدار جابجایی از مرکز حلقه هیستریزیس را نشان می‌دهد. شکل (۱۴-۳۳) منحنی مغناطش ماده فرومغناطیس می‌باشد، تغییرات مغناطش کل نمونه M بر حسب شدت میدان DC اعمالی (H) نشان داده شده است. ابتدا وقتی میدان اعمالی افزایش می‌یابد، M هم افزایش می‌یابد تا جایی که به نقطه اشباع M_s برسد. وقتی میدان اعمالی از نقطه اشباع کاهش می‌یابد، M به همان مقدار اولیه‌اش نمی‌رسد بلکه در نقطه بالاتری از میدان کاهش یافته قرار می‌گیرد. این وضعیت «پسماند» نامیده می‌شود و به این دلیل رخ می‌دهد که حوزه‌هایی که با افزایش میدان همسو شده‌اند، با کاهش آن به جهت‌گیری اصلی‌شان باز نمی‌گردند. وقتی که میدان مغناطیسی اعمالی H به صفر می‌رسد، آهنربا هنوز مغناطشی دارد که مغناطش پسماند (M_r) نام دارد. همان‌طور که شکل (۱۴-۳۳) نشان می‌دهد به منظور از بین بردن مغناطش پسماند باید میدان H_c در خلاف جهت میدان اولیه اعمال شود. این میدان، میدان وادارنده نامیده می‌شود و موجب چرخش حوزه‌ها و برگشت آن‌ها به موقعیت‌های اصلی‌شان می‌شود. خواص منحنی مغناطش یک ماده فرومغناطیس، نقطه اتکایی قوی برای به کارگیری مواد مغناطیسی است.



شکل ۱۴-۳۳. منحنی هیستریزیس یک ماده فرومغناطیس

در اصل خواص مغناطیسی مواد می‌تواند از طریق جفت شدگی‌های مغناطیسی درک و کنترل شود و چنین جفت شدگی‌هایی رابطه نزدیکی با نوع ترکیب شیمیایی و ساختار مغناطیسی مواد دارد. اگر چه هنوز رابطه دقیق بین خواص مغناطیسی مواد، ترکیب شیمیایی آن‌ها و ساختارهای بلورین آن‌ها در سطح اتمی مشخص نیست. فاکتورهای مختلفی بر درک صحیح

چگونگی تغییر حوزه‌های مغناطیسی در سطح اتمی توسط میدان‌های خارجی اعمالی و نیز خواص مغناطیسی و جفت شدگی مغناطیسی در سطح اتمی وجود دارد. ساختار نانوذرات مغناطیسی، شامل حوزه‌های مغناطیسی یکنایی است. ساختارهای چند حوزه به دلیل اندازه کوچک آن‌ها از نظر انرژی غیرمطلوب است. بدون حضور دیوارهای حوزه‌ها جفته‌شدگی مغناطیسی تراز اتمی مستقیماً با خواص مغناطیسی نانوذرات (مخصوصاً آنیزوتروپی بلور مغناطیسی) در ارتباط است. مطمئناً درک و کنترل خواص مغناطیسی نانوذرات، مکانیسم خواص مغناطیسی مواد و طراحی و کنترل آن را روشن خواهد ساخت. نانوذرات مغناطیسی، به دلیل کاهش حوزه‌های مغناطیسی و در نتیجه ایجاد خاصیت سوپر پارامغناطیس آینده درخشانی دارد. خواص سوپر پارامغناطیس نانوذرات مستقیماً تحت تاثیر آنیزوتروپی مغناطیسی نانوذرات است.

هنگامی که مغناطیسی نانوذرات در جهت محور آسان بلور است، مقدار انرژی آنیزوتروپی مغناطیسی کمینه می‌شود. با استفاده از تئوری استونر - ولفارت^۱، E_A یک ذره تک حوزوی به صورت معادله زیر است:

$$E_A = KV \sin^2 \theta$$

(۱۳-۱۴)

K دانسیته انرژی آنیزوتروپی، V حجم نانوذرات و θ زاویه بین جهت مغناطیسی و محور آسان نانوذرات است. در نانوذرات مغناطیسی کروی، آنیزوتروپی بلور مغناطیسی برابر با آنیزوتروپی مغناطیسی کل است. این آنیزوتروپی به عنوان سدی برای تغییر جهت مغناطیسی است. هنگامی که اندازه نانوذرات و یا فری مغناطیسی تا حد آستانه کاهش می‌یابد، E_A برابر با انرژی فعال‌سازی گرمایی ($K_B T$) می‌شود. با وجود سد انرژی آنیزوتروپی کوچک، جهت مغناطیسی نانوذرات به راحتی توسط انرژی فعال‌سازی گرمایی و یا میدان مغناطیسی خارجی تغییر می‌کند. اگر انرژی گرمایی بیش‌تر از E_A باشد، تمام جهات و مومنتوم مغناطیسی در جهت کاترمایی قرار می‌گیرند. اساساً رفتار کلی نانوذرات مغناطیسی مانند اتم‌های سوپر پارامغناطیس است. اگرچه نانوذرات هنوز خاصیت مغناطیسی کمی دارند هر ذره مانند یک اتم پارامغناطیس عمل می‌کند اما مومنتوم مغناطیسی بزرگی دارد. چنین رفتاری، سوپر پارامغناطیس نامیده می‌شود. در ماده سوپر پارامغناطیس، جهت مغناطیسی نانوذرات به جای جهت خاصی، سریعاً در حال تغییر است. دمایی که سد انرژی آنیزوتروپی مغناطیسی نانوذرات همیشه بر انرژی فعال‌سازی گرمایی غلبه می‌کند، دمای بلوکه^۲ نامیده می‌شود. روش‌های فیزیکی بسیاری برای مطالعه نانوذرات مغناطیسی استفاده می‌شود به‌عنوان مثال مغناطیس سنجی وسیله نداخل کوانتومی سوپر پارامغناطیس (SQUID)^۳ اسپکتروسکوپی موزوباور، پراش نوترونی و میکروسکوپی لورنتز^۴ به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری.

1- Stoner-Wohlforth theory

2- Blocking temperature

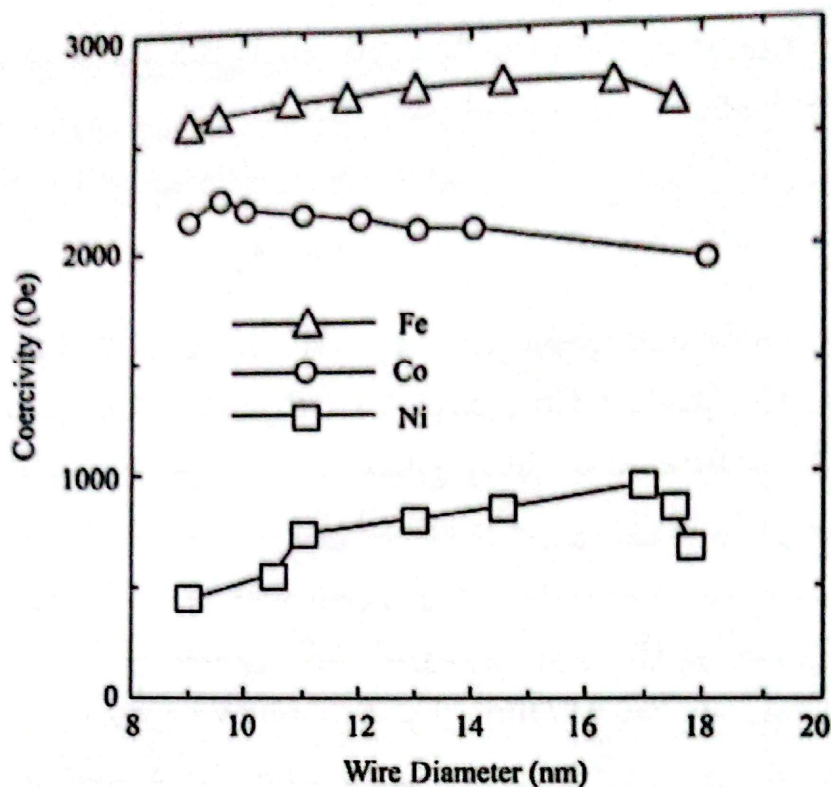
3- Superconducting Quantum Interference Device magnetometry

4- Lorentz microscopy

هنگامی که اندازه بلور تا حد چند نانومتر کاهش می‌یابد. سه فاکتور بسیار مهم است: اثر حجمی، اتم‌های سطحی و اثر آنیزوتروپی شکل. به دلیل تغییرات حجم دو گذار بحرانی در نانوبلورهای مغناطیسی رخ می‌دهد. ۱- گذار ذرات تک حوزوی به ذرات چند حوزوی ۲- گذار از فرو مغناطیس به سوپر پارامغناطیس. که هر دو بر روی وادارندگی^۱ ذرات تاثیرگذار است. هنگامی که اندازه‌ی ذرات در مقیاس نانو قرار می‌گیرد، درصد اتم‌های سطحی افزایش می‌یابد. تقارن اتم‌های سطحی متفاوت از اتم‌های درونی است و بنابراین ساختار الکترونی و در نتیجه خواص مغناطیسی آن‌ها از اتم‌های درون کریستال متفاوت است. به این ترتیب تمام خواص مغناطیسی نانومواد تحت تاثیر اندازه‌ی آن‌ها قرار می‌گیرد. آنیزوتروپی شکل به راحتی در مقیاس نانومتری قابل درک است. برای مثال نانوسیم‌های ۱ میکرومتر $\times$ ۱۰ نانومتر، نسبت طول به قطری در حدود ۱۰۰ دارد. در نتیجه هنگامی که قطر سیم کم‌تر از حجم بحرانی باشد، سیم‌ها بدون حضور میدان خارجی، در طول محور سیم مغناطیسی می‌شود.

در میان خواص مغناطیسی، وادارندگی از تغییر اندازه ذرات، بیش‌ترین تاثیر را می‌پذیرد. برای ذرات کروی با کاهش اندازه دانه‌ها، وادارندگی تا رسیدن به یک بیشینه افزایش می‌یابد و سپس بعد از آن با کاهش اندازه دانه‌ها، وادارندگی نیز کاهش می‌یابد. اندازه ذره (R_m) با بیشینه وادارندگی مرتبط است که با تغییر سیستم نانومواد، وادارندگی نیز تغییر می‌کند. در اکثر آلیاژها، R_m از چند ده تا چند صد نانومتر متغیر است. بیشینه وادارندگی به اندازه دانه‌ها در جایی که نانوذرات تک حوزه شوند، وابسته است. بیش‌ترین وادارندگی در نانوسیم‌های با قطر ۱۰-۳۰ نانومتر و طول تقریباً یک میکرومتر مشاهده شده است. شکل (۱۴-۳۴) تغییرات وادارندگی را نسبت به قطر نانوسیم‌های Fe، Co و Ni (در حالی که طول آن‌ها ثابت است) نشان می‌دهد. بیش‌ترین وادارندگی در Co، $25/4 \text{ kOe}$ ، Fe، $2/6 \text{ kOe}$ و Ni، 950 Oe مشاهده شده است. این نانوسیم‌ها به وسیله تکنیک‌های خودآرا تهیه شده‌اند.

اندازه‌گیری بر روی نانوسیم‌های کبالت نشان می‌دهد که وادارندگی با افزایش طول سیم، به سرعت افزایش می‌یابد و تا رسیدن به حجم ثابتی در حدود ۲۰۰ نانومتر ادامه می‌یابد. مغناطیس باقیمانده در طول محور سیم است. با توجه به مطالب بالا، پیشنهاد می‌شود که وادارندگی بالا با آنیزوتروپی شکل در ارتباط باشد.



شکل ۱۴-۳۴. نمودار وادارندگی نانوسیم‌های Fe، Co و Ni به عنوان تابعی از قطر نانومتر

خاصیت سوپرپارامغناطیس هنگامی رخ می‌دهد که مغناطیس مواد به تعادل می‌رسد. بنابراین یک ماده سوپرپارامغناطیس هیچ نمودار هیستروزیسی ندارد و میدان وادارندگی آن صفر است. اندازه ذرات فاکتوری است که نقش مهمی را در رسیدن به این حالت بازی می‌کند. ذرات تک‌حوزوی که در طول محور آسان جهت‌گیری کرده‌اند، با گذشت زمان از به کارگیری میدان خارجی مغناطش پسماند (M_r) کاهش می‌یابد که می‌توان توسط معادله زیر آن را توضیح داد.

$$M_r = M_s e^{KV/k_B T} \quad (14-14)$$

و t ، زمان آسایش است. ذرات برای غلبه بر شکاف انرژی $\Delta E = KV$ و معکوس شدن نسبت به میدان خارجی به انرژی گرمایی کافی نیاز دارند. K ثابت آنیزوتروپی موثر است. به عبارت دیگر امکان معکوس شدن برابر با $e^{-KV/k_B T}$ است. بنابراین زمان آسایش (t) به وسیله معادله زیر بدست می‌آید.

$$\frac{1}{t} = f_0 e^{-KV/k_B T} \quad (15-14)$$

f_0 ، فاکتور فرکانس است و برابر با 10^9 s^{-1} است. بنابراین برای ایجاد رفتار سوپر پارامغناطیس، t باید در حدود ۱۰۰ ثانیه باشد که باعث گذار به حالت پایدار می‌شود. معمولاً زمان موردنیاز، برای اندازه‌گیری مغناطش پسماند است. هنگامی که $t=100$ است:

$$10^{-2} = 10^9 e^{-KV/k_B T} \quad (16-14)$$

در نتیجه $KV/k_B T$ برابر با ۲۵ خواهد بود. بنابراین هنگامی که سد انرژی برابر با $25k_B T$ باشد، گذار به حالت پایدار رخ خواهد داد. برای ذرات غیر محوری معادله زیر برقرار است:

$$V = \frac{25k_B T}{K} \quad (17-14)$$

فیلر (filler) مربوط به هر نوع مذکبی ذراتی قابل مشاهده است. برای ذراتی با اندازه ثابت، ذراتی بزرگ وجود دارد. هر چه این ذرات مغناطیسی باشد، برای ذرات غیر مغناطیسی و با پایداری سطحی، ذراتی بزرگ از طریق معادله زیر بدست می آید:

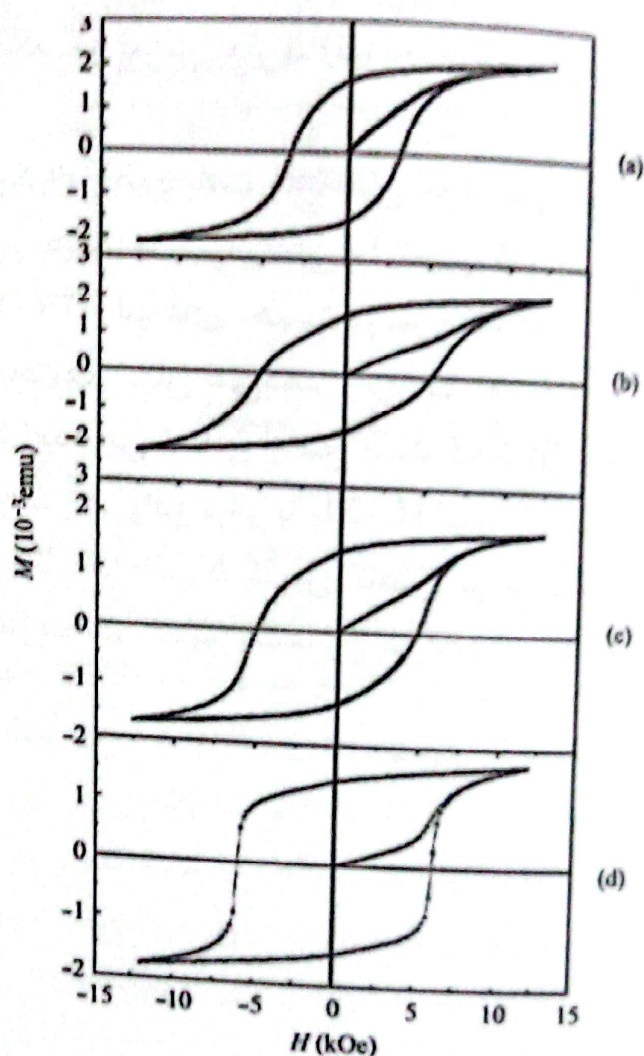
$$T_b = \frac{KV}{25k_B} \quad (14-15)$$

برای اینکه ذراتی بزرگ تر از به ذراتی اتفاق برسد، قطر بحرانی نانوذرات سوپر پارامغناطیسی Fe در حدود ۱۲ نانومتر، Co با ساختار HCP ۹ نانومتر و Co با ساختار FCC ۱۴ نانومتر است. حد سوپر پارامغناطیسی فاکتور مهمی در صنایع و وسایل ثبت مغناطیسی است. این فاکتور مستقیماً بر روی پهنای دایسک ثبت قابل استفاده در این وسایل تأثیر گذار است. اگر یک بیت اطلاعات بر روی ذرات گروهی به مدت بیش از ۱۰ سال ذخیره شود، باید $V > 40 k_B T / K$ باشد. برای یک غولچه بزرگ معمولی، ثابت آنیزوتروپی موثر (k) در حدود $2 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ است. در ذراتی اتفاق حجم ذره (V) باید بزرگ تر از 828 nm^3 باشد که برابر با مکعبی به طول بزرگ تر از ۹ نانومتر است. در حال حاضر بررسی وسایلی با آنیزوتروپی بالا، موضوع تحقیقات بسیاری در این زمینه است.

هنگامی که اندازه بلور در محدوده میکرومتر و یا بزرگ تر از آن است، مغناطش مواد به اندازه بلور وابسته نیست. همچنین ذرات کوری نانوذرات و نانوسیم ها نیز تحت تأثیر حجم اتم های سطحی قرار می گیرد. گیورد^۱ کاهش را در ذرات کوری گزارش کرده است. اگرچه نانگ^۲ و همکارانش افزایش ذرات کوری را در ذرات MnFe_2O_4 با قطر ۵-۲۵ نانومتر گزارش کرده اند. سختی مغناطش می تواند به وسیله تابکاری سیستم های نانو کامپوزیتی افزایش یابد. زیرا به وسیله تابکاری از طریق تبلور فاز آمورف و یا نفوذ بین لایه های در سیستم های چند لایه ای فاز سختی را ایجاد می کند. وادارندگی بالا می تواند به وسیله تنظیم دقیق زمان و ذرات تابکاری بوجود آید. در بررسی های اخیر، وادارندگی بالاتر از ۲۰ kOe در سیستم های $\text{FePt-Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ ($x = 0.7$) و $\text{PrCo}_3\text{-CO}$ مشاهده شده است. در سیستم $\text{SmCo}_x\text{-CO}$ ، وادارندگی بسیار بزرگی ($> 43 \text{ kOe}$) مشاهده شده است. این میزان وادارندگی بسیار بزرگ برای آهنرباهای تک فاز مشاهده شده است.

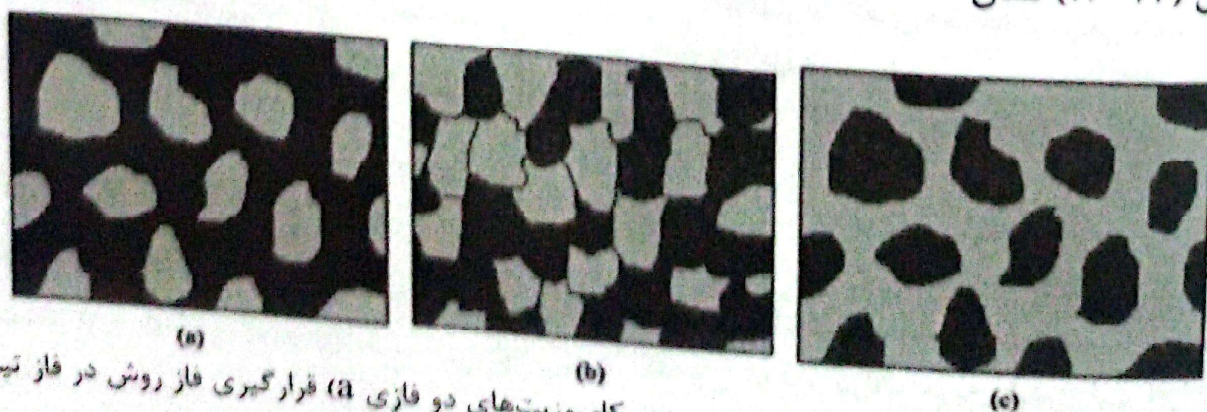
باید خاطر نشان کرد که ممکن است بین مکانیسم وادارندگی و سر جزیی فاز نرم کامپوزیت رابط های وجود داشته باشد. شکل (۱۴-۳۵) منحنی مغناطش و لپ های هیستروزیس سیستم $\text{PrCo}_3\text{-CO}$ را با کسر مولی مختلفی از کبالت نشان می دهد. نکته قابل توجه در منحنی ها، شکل آن هاست. برای مثال منحنی (a) به مکانیسم هسته زایی وادارندگی اشاره می کند. در حالی که منحنی (d) معمولاً برای ذرات با دیواره های ثابت کنترل شده معکوس است و ممکن است به دلیل فاز نرم تر کامپوزیت باشد که مکان های هسته گذاری بیشتری را برای حوزه های

معکوس شده فراهم می‌کند. اگرچه در نمونه‌های آمورف، ممکن است برهم‌کنشی بین حوزه‌های مغناطیسی وجود داشته باشد. زیرا با استفاده از مدل‌های هسته‌سازی ساده و ثابت سازی هسته‌ها نمی‌توان توضیح کافی و قانع کننده برای مکانیسم وادارندگی آهن‌رباهای نانوکامپوزیتی ارائه نمود.



شکل ۱۳-۳۵. لپ‌های هیستروزیس سیستم‌های چندلایه تابکاری شده با ساختار $10 \times (\text{Co } x \text{ nm} / 30 \text{ nm})$ (PrCo). x برابر خواهد بود با (a) ۱۱، (b) ۱۰، (c) ۸ و (d) ۵ nm.

سه نوع صورت‌بندی هندسی دو بعدی، برای کامپوزیت‌های همگن دوفازی وجود دارد که در شکل (۱۴-۳۶) نشان داده شده است.



شکل ۱۴-۳۶. سه نوع صورت‌بندی هندسی دو بعدی کامپوزیت‌های دوفازی (a) فرارگیری فاز روشن در فاز تیره (b) برابر بودن دو فاز روشن و تیره (c) فرارگیری فاز تیره در فاز روشن

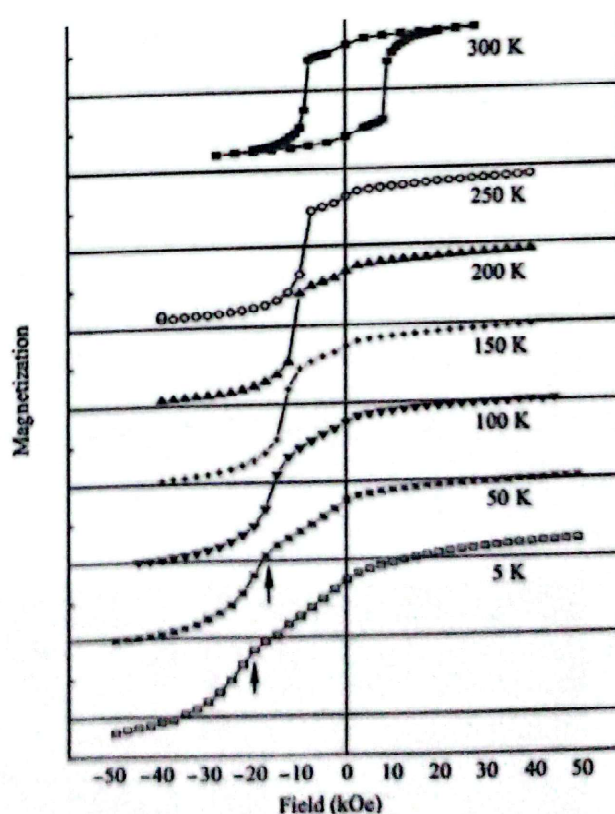
به عبارت دیگر بافت کامپوزیتی، یکی از پارامترهای مهم آهنرباها ست. در واقع صورت‌بندی همگن دانه‌های فاز نرم در فاز سخت ایده‌آل خواهد بود.

با استفاده از روش‌های ساخت آلیاژ مکانیکی و کامپوزیت‌های مذاب - چرخان، نمی‌توان محصولاتی با انرژی بالا تهیه کرد. زیرا

۱- اندازه دانه‌ها به اندازه کافی کوچک نیست.

۲- ذرات دو فاز مختلف به طور مناسبی با یکدیگر تماس ندارند (توزیع همگنی از ذرات در ماتریکس بوجود نمی‌آید).

۳- تمام نمونه‌ها از نظر مغناطیسی ایزوتروپیک‌اند (هیچ بافت مشخصی ایجاد نمی‌شود). در برخی از نمونه‌های مغناطیسی رفتار دو دمایی دیده می‌شود یعنی با تغییر دما خواص مغناطیسی نانومواد تغییر می‌کند. شکل (۱۴-۳۷) لپ‌های هیستروزیس نانوکامپوزیت $\text{PrCo}_{3.5}\text{-Co}$ (حجم کبالت ۱۷٪) در دماهای مختلف نشان می‌دهد. این نمونه رفتار دو مرحله‌ای را نسبت به تغییر دما نشان می‌دهد. با مشاهده این تصاویر واضح است که شکل مربع لپ‌ها با کاهش دما بدتر می‌شود. مربع لپ هیستروزیس در واقع برابر با $H_c \times M_r$ است. در شکل (۱۴-۳۷) حالت مربعی لپ از ۰/۸۹ در ۳۰۰ کلوین تا ۰/۵۱ در ۵ کلوین کاهش می‌یابد. کوچک به دلیل تاثیر جفت شدگی تبادلی بین دانه‌ها در نانو کامپوزیت‌ها رخ می‌دهد.



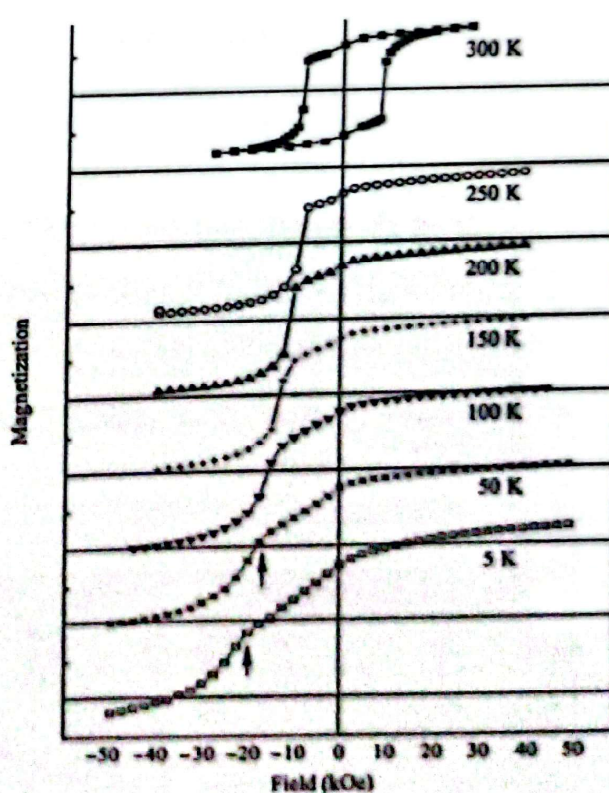
شکل ۱۴-۳۷. لپ‌های هیستروزیس نانوکامپوزیت $\text{PrCo}_{3.5}\text{-Co}$ در دماهای مختلف. با کاهش دما حالت مربعی منحنی نیز کاهش می‌یابد.

شکل (۱۴-۳۸) لپ‌های هیستروزیس نانو آهنرباهای استوانه‌ای را نشان می‌دهد. با مقایسه قسمت a و b این گونه برداشت می‌شود که با کاهش اندازه ذرات مربع شدن لپ افزایش می‌یابد. همچنین نانو آهنرباها به طور منظم‌تری با میدان اعمالی خارجی تغییر جهت می‌دهند.

به عبارت دیگر بافت کامپوزیتی، یکی از پارامترهای مهم آهنرباها ست. در واقع صورت‌بندی همگن دانه‌های فاز نرم در فاز سخت ایده‌آل خواهد بود. با استفاده از روش‌های ساخت آلیاژ مکانیکی و کامپوزیت‌های مذاب - چرخان، نمی‌توان محصولات با انرژی بالا تهیه کرد. زیرا

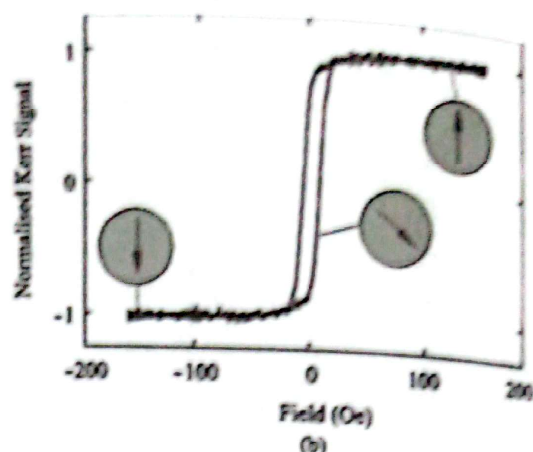
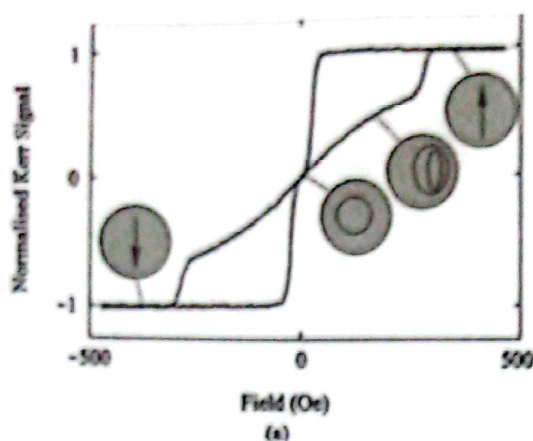
- ۱- اندازه دانه‌ها به اندازه کافی کوچک نیست.
- ۲- ذرات دو فاز مختلف به طور مناسبی با یکدیگر تماس ندارند (توزیع همگنی از ذرات در ماتریکس بوجود نمی‌آید).

۳- تمام نمونه‌ها از نظر مغناطیسی ایزوتروپیک‌اند (هیچ بافت مشخصی ایجاد نمی‌شود). در برخی از نمونه‌های مغناطیسی رفتار دو دمایی دیده می‌شود یعنی با تغییر دما خواص مغناطیسی نانومواد تغییر می‌کند. شکل (۱۴-۳۷) لپ‌های هیستروزیس نانوکامپوزیت $\text{PrCo}_{3.5}\text{-Co}$ (حجم کبالت ۱۷٪) در دماهای مختلف نشان می‌دهد. این نمونه رفتار دو مرحله‌ای را نسبت به تغییر دما نشان می‌دهد. با مشاهده این تصاویر واضح است که شکل مربع لپ‌ها با کاهش دما بدتر می‌شود. مربع لپ هیستروزیس در واقع برابر با $H_c \times M_r$ است. در شکل (۱۴-۳۷) حالت مربعی لپ از ۰/۸۹ در ۳۰۰ کلوین تا ۰/۵۱ در ۵ کلوین کاهش می‌یابد. مربع کوچک به دلیل تاثیر جفت شدگی تبادلی بین دانه‌ها در نانو کامپوزیت‌ها رخ می‌دهد.



شکل ۱۴-۳۷. لپ‌های هیستروزیس نانوکامپوزیت $\text{PrCo}_{3.5}\text{-Co}$ در دماهای مختلف. با کاهش دما حالت مربعی منحنی نیز کاهش می‌یابد.

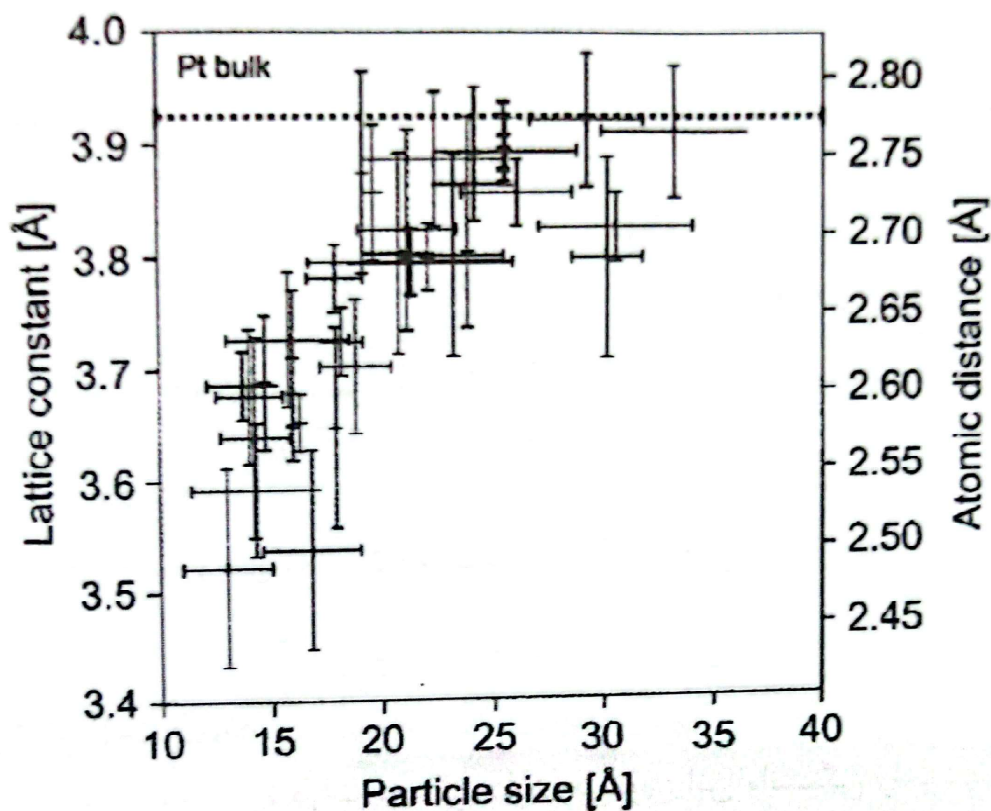
شکل (۱۴-۳۸) لپ‌های هیستروزیس نانو آهن‌رباهای استوانه‌ای را نشان می‌دهد. با مقایسه قسمت a و b این گونه برداشت می‌شود که با کاهش اندازه ذرات مربع شدن لپ افزایش می‌یابد. همچنین نانو آهن‌رباها به طور منظم‌تری با میدان اعمالی خارجی تغییر جهت می‌دهند.



شکل ۱۴-۳۸. لپ‌های هیستروزیس اندازه گرفته شده از نانو آهن‌رباهایی با اندازه (a) 10×300 نانومتر و (b) 10×100 نانومتر.

۱۴-۵. پارامتر ثابت شبکه

پارامتر ثابت شبکه نیز به اندازه ذرات بستگی دارد. می‌توان این وابستگی را بوسیله HETEM بررسی نمود. شکل (۱۴-۳۹) وابستگی پارامتر شبکه را به اندازه ذرات پلاتین نشان می‌دهد. با توجه به این شکل این گونه استنباط می‌شود که با کاهش اندازه ذرات، فاصله بین اتم‌ها کاهش می‌یابد. برای ذره ۱ نانومتری، این فاصله تقریباً ۹۰٪ از مقادیر آن در پلاتین توده‌ای است. به عبارت دیگر ذرات با اندازه ۳ نانومتری، تقریباً برابر با مقدار آن در پلاتین توده‌ای است. اثرات مشابهی برای ذرات تانتالیوم و پلاتین بر روی فیلم نازک آلومینیوم مشاهده شده است. میزان تغییر پارامتر شبکه نسبت به اندازه ذرات به فعالیت شیمیایی نانو ذرات وابسته است. برای سیستم‌های واکنش‌پذیر، نفوذ بین ذرات فواصل بین اتم‌های آن‌ها مانند اندازه و مورفولوژی ذرات مهم است و باید در نظر گرفته شود.



شکل ۱۴-۳۹. ثابت شبکه و فواصل بین اتمی ذرات پلاتین نشانده شده بر روی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiAl}(110)$ به عنوان تابعی از اندازه. خطوط افقی قطر ذرات و خطوط عمودی به مقدار خطای تجربی اشاره دارد.