

جهت خرید فایل word به سایت www.kandoo.cn.com مراجعه کنید
یا با شماره های ۰۹۳۶۶۰۲۷۴۱۷ و ۰۹۳۶۶۴۰۶۸۵۷ و ۰۶۶۴۱۲۶۰-۰۵۱۱ تماس حاصل نمایید

کاربرد نانوفناوری در صنایع الکترونیک

www.kandoo.cn.com
www.kandoo.cn.com
www.kandoo.cn.com

مقدمه:

تفاوت میان خواص مواد در مقیاس نانو و توده‌ای در حوزه‌های مختلف علوم و مهندسی مورد مطالعه محققان قرار گرفته است. در این فصل پس از معرفی مختصر ضرورت‌های فناوری نانو، برخی از این ویژگی‌های متفاوت که دانستن آنها در درک مطالب بعدی این پایان‌نامه ضروری است، معرفی می‌شوند. موضوع دیگر این فصل ارائه یک دسته‌بندی کامل از روش‌های گوناگون تولید نانوذرات است. همچنین برای فراهم آوردن امکان مقایسه بین روش‌های شیمیایی تولید نانوذرات CdS، چند روش گزارش شده از آنها معرفی می‌گردد. در این فصل کلیاتی از روش شیمیایی مهار کردن که در این پایان‌نامه از آن برای تولید نانوذرات CdS و CdS:Ni استفاده می‌شود نیز معرفی خواهد شد.

۱-۱- نانو فناوری^۱

در حال حاضر علوم بدون کمک گرفتن از فناوری نانو، قدرت جوابگویی به نیازهای روز افزون بشر را ندارند. علی‌رغم رشد قابل ستایش شاخه‌های مختلف علوم، دانشمندان با چالش‌های اساسی نیز روبرو هستند. برای مثال رایانه‌ها با وجود نزدیک شدن به سرعت‌های بحرانی پردازش، با توقعات بشر همخوانی ندارند. در داروسازی، داروها عوارض جانبی شدید به همراه داشته و برخی نیز به دلیل نامحلول و یا کم‌محلول بودن در خون از چرخه مصرف کنار گذاشته می‌شوند. از این گونه مشکلات، در بخش‌های دیگر علوم نیز به وفور مشاهده می‌شود. فناوری نانو برای غلبه بر این چالش‌ها، قابلیت‌های فراوانی را به بشر عرضه نموده است.

در پزشکی به کمک این فناوری، نانوذراتی ابداع شده که به توزیع آسان دارو در قسمت‌های مختلف بدن کمک می‌کند. در پوشش زخم‌های خاص نظیر زخم‌های سوختگی، از برخی نانوذرات به عنوان عامل ضد میکروب، ضد التهاب و التیام‌بخش استفاده می‌شود. غذاهای غنی شده نیز بوسیله این فناوری تولید شده‌اند [۵-۱] و ...

^۱ Nanotechnology

در حوزه نانو مواد، به دلیل اینکه مواد حجیمی که از ترکیبات نانوساختار تشکیل شده‌اند از نظر مقاومت در برابر خوردگی، کشسانی و ایمنی در برابر آتش سوزی، مزیت‌های قابل ملاحظه‌ای نسبت به مواد دیگر دارند، دانشمندان به دنبال چنین نانوساختارهای سبک و مقاوم در برابر حرارت هستند که برای هواپیماها، راکتها، ایستگاه‌های فضایی و ... مورد نیاز می‌باشند. برای مثال، ساخت موادی که یک ششم چگالی فولاد را دارند ولی مقاومت آنها ۵۰ الی ۱۰۰ برابر فولاد است، یکی از موفقیت‌های پژوهشگران در این زمینه می‌باشد [۵].

در صنایع الکترونیک، تولید کامپیوترهای سریع موسوم به کامپیوترهای کوانتومی، تراشه‌های حافظه با اندازه نانو که هزاران برابر تراشه‌های فعلی قدرت ذخیره‌سازی دارند و ... مدنظر هستند. شرکت سامسونگ، توسعه نیمی از محصولات ساخته شده توسط این شرکت را به دلیل نوآوری‌های ناشی از نانوذرات نقره می‌داند [۳]. به جرأت می‌توان گفت: فناوری نانو^۱ (NT) به همراه فناوری اطلاعات^۲ (IT) و پروژه ژنوم انسانی^۳ (BT) همزمان شکل دهنده سومین انقلاب صنعتی جهان هستند [۶-۱].

۲-۱ نانوذرات^۴

باورها بر این است که سهم زیادی از توفیق نانو تکنولوژی در بهبود آینده بشر، به حوزه نانوذرات تعلق خواهد داشت. نانوذرات (حبس حامل‌های بار در سه بعد) که به صورت‌های گوناگون دسته بندی می‌شوند (فلزی، نیم‌رسانا، پوسته- هسته^۵ و ...)، به همراه سیم‌های کوانتومی^۶ (حبس حامل‌های بار در دو بعد) و لایه‌های نازک یا چاه‌های کوانتومی^۷ (حبس حامل‌های بار در یک بعد) تشکیل دهنده نانومواد هستند [۷].

¹ Nanotechnology

² Information technology

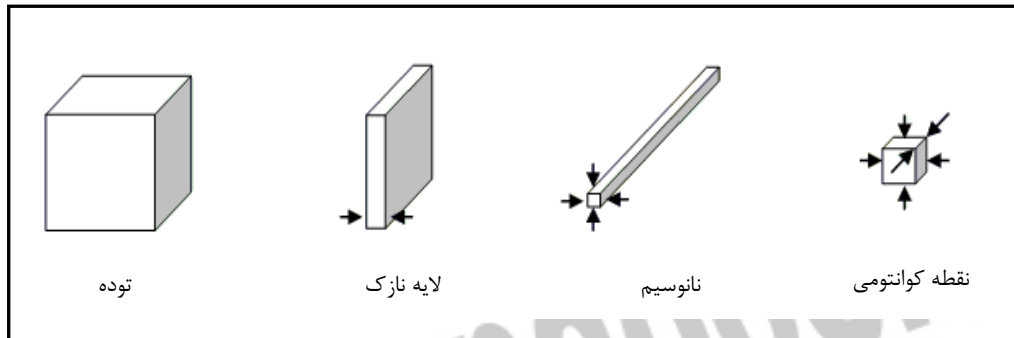
³ Biotechnology

⁴ Nanoparticle

⁵ Core-Shell Nanoparticle

⁶ Quantum Wire

⁷ Quantum Well



شکل (۱-۱) روند حبس حاملهای بار در نانو مواد [۸].

نانوذرات که از آنها به عنوان نانوبلورها^۱، نانوخوشه‌ها^۲ و نقاط کوانتومی^۳ هم یاد می‌شود، در مقایسه با ماده حجیم خودشان، خواص متفاوتی بروز می‌دهند. این خواص منحصر به فرد، قابلیت‌های فراوانی را برای بهره‌برداری از آنها در اختیار دانشمندان قرار داده است. در ادامه، برخی از این ویژگیها و منشأهای آنها معرفی می‌گردد.

۳-۱ خواص تابع اندازه نانوذرات

مطالعه و تحقیق در مورد نانوذرات به این دلیل که فرصتی برای درک خواص فیزیکی مواد با ابعاد کاهش یافته و همچنین مطالعه خواص سطوح به شمار می‌آید از موضوعات جالب و مورد علاقه محققان از دو دهه پیش تاکنون بوده است [۹-۱۲]. مهمترین ویژگی نانوذرات، تابع اندازه بودن خواص^۴ آنها است. هنگامی که اندازه ذرات به یک مقدار بحرانی برسد، خواصی نظیر خواص ترمودینامیکی، مغناطیسی، مکانیکی، ساختاری، نوری و الکتریکی آنها دچار تغییر و تابع اندازه می‌شوند. برای مثال، نقطه ذوب ذرات CdS و طلا با کوچک شدن اندازه‌شان کاهش می‌یابد (شکل ۱-۲ "الف" و "ب"). می‌توان وضعیت ظرفیت گرمایی هلیوم مایع و هلیوم هنگامی که در خوشه‌های ۶۴

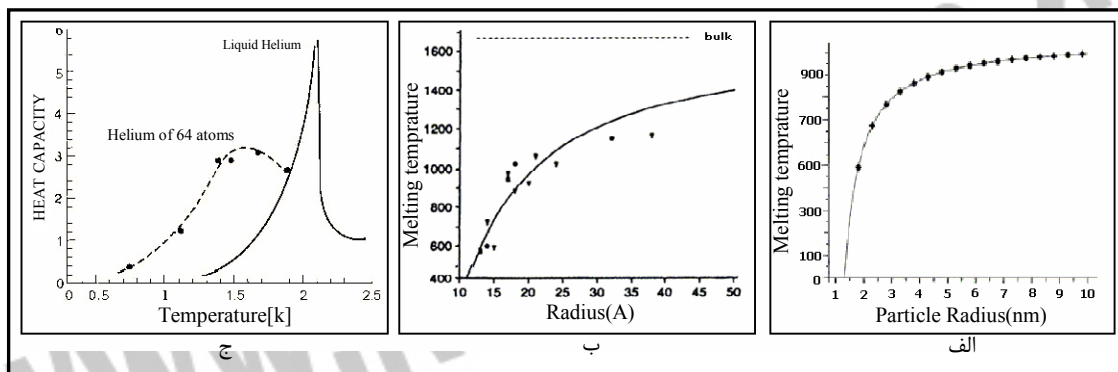
¹ Nanocrystal

² Nanocluster

³ Quantum dot

⁴ Size dependent properties

اتمی است را در شکل ۱-۲ "ج" مشاهده نمود. برخی دیگر از کمیت‌های ترمودینامیکی نظیر انرژی چسبندگی، ظرفیت گرمایی، طول و قدرت پیوند و... نیز تابع اندازه هستند [۱۳].



شکل ۱-۲) وابستگی خواص ترمودینامیکی به اندازه نانوذرات. شکل (الف) و (ب) نمودار دمای ذوب نانو ذرات طلا [۱۴] و CdS [۱۵] برحسب اندازه ذرات و شکل (ج) ظرفیت گرمایی هلیوم مایع و هلیوم در خوشه‌های ۶۴ اتمی [۱۶] را نشان می‌دهد.

خواص الاستیکی و پلاستیکی نانوذرات نیز به دلیل نسبت سطح به حجم بسیار زیاد، در مقایسه با حالت حجیم بهبود می‌یابد و همچنین سختی‌شان افزایش پیدا می‌کند. به عنوان مثال، نانوذرات مس با قطر تقریبی ۶ nm تا پنج برابر از ذرات با قطر ۵۰ nm سخت‌ترند و یا در مورد Pb، ذرات با اندازه ۷ نانومتر از ذرات صد نانومتری تا صد بار استحکام بیشتری دارند [۱۷].

خواص مغناطیسی نانوذرات نیز تابع اندازه می‌باشد. بر اساس گزارش نیل^۱ اگر یک ماده تک حوزه، به اندازه کافی کوچک باشد، نوسانات گرمایی می‌توانند باعث شوند که جهت مغناطش آن نوعی چرخش براونی را متحمل شود. بنابراین H_c (مقدار میدان مورد نیاز برای برگرداندن سیستم از حالت مغناطیده با مغناطش M به حالت عادی) برای ذرات کوچک صفر می‌شود زیرا نوسانات گرمایی مانع وجود یک مغناطش ثابت می‌شوند. این حالت را سوپر پارامغناطیس می‌نامند زیرا چنین موادی همانند یک ماده پارامغناطیس با M بزرگتر رفتار می‌کنند. مثلاً نانوذرات اکسید آهن با اندازه ۱,۷ nm در یک پوشش پلیمری از خود خواص سوپر پارامغناطیس نشان می‌دهند [۱۸].

^۱ Neel

وابستگی خواص نوری نانوذرات نیم‌رسانا^۱ به اندازه‌شان، موضوع تحقیقات گسترده محققان از دو دهه پیش تاکنون بوده است. ذرات نیم‌رسانائی که شعاع آنها از یک مقدار بحرانی کمتر باشد، خواص نوری متفاوت با حالت حجیم و تابع اندازه از خود بروز می‌دهند. آزمایشهای فراوان ثابت کرده است که طول موج شولدر طیف جذبی نانوذرات نیم‌رسانا، با کاهش اندازه، به طرف طول موجهای کوچکتر جابجا می‌شود [۱۹]. به عبارت دیگر، با کاهش اندازه نانوذرات نیم‌رسانا، گاف انرژی‌شان افزایش پیدا می‌کند. خواص نوری غیر خطی نانوذرات نیز با مواد توده‌ای تفاوت دارد [۲۰]. همچنین طول موج بیشینه طیف گسیلی نانوذرات نیز تابع اندازه می‌باشد [۲۱].

این حقیقت (وابستگی خواص نوری به اندازه)، نانوذرات نیم‌رسانا را کاندیدای کاربرد در فوتوکاتالیستها، حسگرها، نمایشگرهای تخت، قطعات اپتوالکترونیک، کامپیوترهای کوانتومی، سلولهای خورشیدی و ... کرده است [۲۲-۲۶]. بهره‌گیری از این خواص منحصر به فرد نانوذرات در دیویدهای نوری و برچسب گذاربه‌های بیولوژیکی، از جمله موفقیت‌های اخیر پژوهشگران است [۲۷-۲۸].

۱-۳-۱ آلاییدن نانوذرات

یکی از کارهایی که به طور معمول در مورد نیم‌رساناها انجام می‌گیرد، آلاییدن^۲ آنها با عناصر دیگر به قصد بهبود خواصشان است. برای مثال هنگامی که Ge و Si را با عنصر پنج و یا سه ظرفیتی به مقدار کم آرایش دهند، رسانندگی آنها افزایش پیدا کرده و اصطلاحاً نیم‌رساناهای نوع n و p تشکیل می‌گردد. این نوع آلاییدن، نیم‌رساناها را برای تراشه‌ها و قطعات الکترونیکی مناسب می‌کند. دلیل اینکه در این قسمت به موضوع آلاییدن نیم‌رساناها اشاره شد، بیان این مزیت نانوذرات نیم‌رسانا است که علاوه بر مؤلفه اندازه، از مؤلفه آرایش نیز می‌توان به خوبی برای بهبود خواص آنها بهره برد. آلاییدن نانوذرات نیم‌رسانائی که معمولاً کاربردهای نوری دارند (مانند نیم‌رساناهای گروه II-VI) به بهینه شدن خواص نورتابی‌شان می‌انجامد [۲۹]. این کار باعث شده تا نانوذرات نیم‌رسانا به

¹ Semiconductor nanoparticle

² Doping

عنوان دسته جدیدی از مواد نورتاب مطرح شوند. برای مثال، آلاییدن نانوذرات نیم‌رسانای CdS با برخی از فلزات واسطه، خواص نورتابی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. چندین گزارش مبنی بر آلاییدن نانوذرات CdS با عناصر واسطه مانند Mn وجود دارد که افزایش شدت بیشینه طیف گسیلی را به همراه داشته است [۳۰]. آلاییدن نانوذرات اگر از مقدار خاصی بیشتر شود، به افت شدت بیشینه طیف گسیل می‌انجامد [۳۱] که در فصل آینده با عنوان قفل سیستم به آن اشاره می‌شود.

۴-۱ ساختار نواری نانوذرات

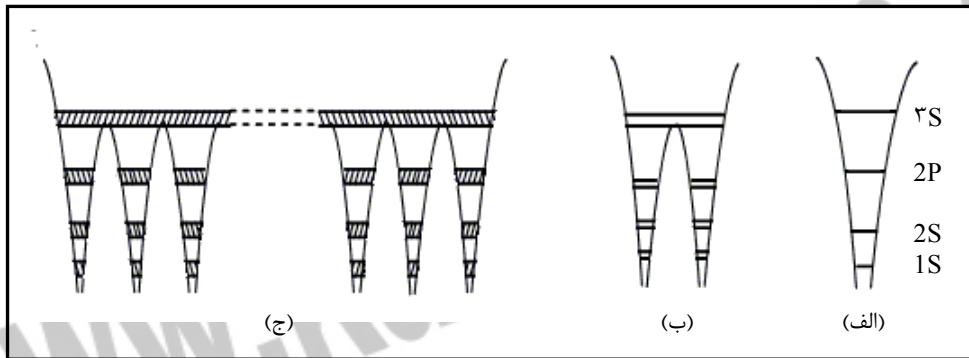
در گذار از فاز حجیم به فاز نانو، نوارهای انرژی مواد دچار تغییر می‌شود. برای درک بهتر و نیز شناسائی منشأ این تغییر، گذار عنصر سدیم از فاز اتمی به فاز حجیم به طور کیفی مورد بررسی قرار می‌گیرد [۳۲].

ترازهای انرژی اتم سدیم که دارای پیکربندی $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ می‌باشد، در طرحواره شکل ۳-۱ "الف" نشان داده شده است. هنگامی که اتمها از یکدیگر دور هستند، الکترونها، پتانسیل کولنی دیگری را احساس نمی‌کنند. از طرفی ترازهای انرژی در هر تک اتم، بر اساس اصل طرد پائولی، تبهگنی دو گانه دارند. به این معنا که هر الکترون دارای یک هم‌تا با ساختار انرژی دقیقاً یکسان است. وقتی دو اتم به یکدیگر نزدیک شوند این تبهگنی به خاطر اندرکنش متقابل میانشان از بین می‌رود و هر کدام از ترازها به یک دوتائی تبدیل می‌گردند (شکل ۳-۱ "ب").

شکسته شدن تبهگنیها، با در کنار یکدیگر گرفتن اتمهای بیشتر، ادامه می‌یابد و در نهایت هنگامی که تعداد اتمها به مقدار N بسیار بزرگ می‌رسد ($N \propto 10^{23}$) این ترازهای شکسته شده بسیار زیاد، یک نوار انرژی را تشکیل می‌دهند (شکل ۳-۱ "ج") در این صورت ساختار نواری پیوسته در یک بلور حجیم تشکیل می‌گردد.

این بحث کیفی، نقطه عزیمتی برای درک وضعیت نانوبلورها است. در نانوبلورها چون N (تعداد اتمهای تشکیل دهنده آنها) عدد بزرگی نیست (رجوع شود به ۱-۱۰)، ساختار نوارهای انرژی

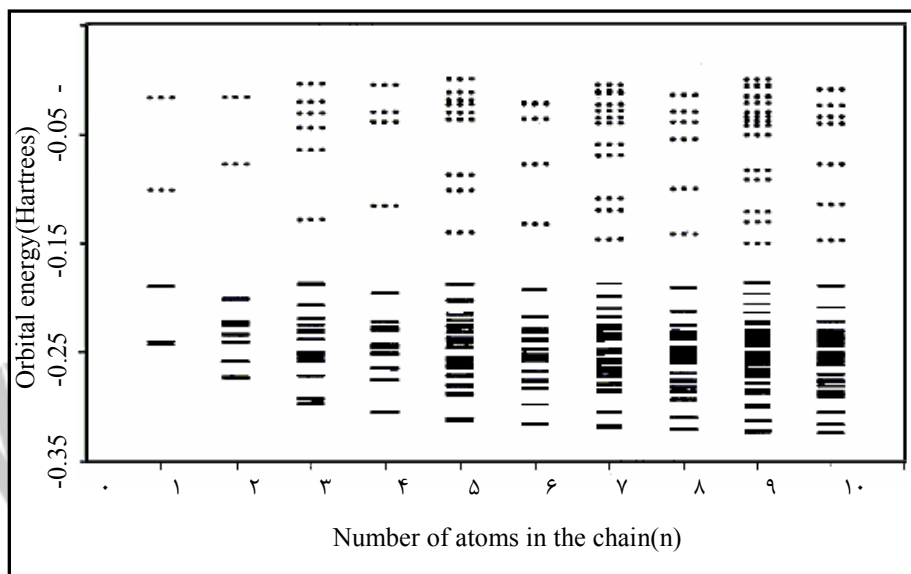
از یک طرف به بلورهای حجیم که مناطق ممنوعه انرژی دارند و از طرف دیگر به مولکول که دارای ترازهای گسسته است شبیه می‌باشد.



شکل ۱-۳) طرحواره ای از ترازهای انرژی در اتم سدیم (الف)، دو اتم سدیم نزدیک به هم (ب) و N اتم سدیم نزدیک به یکدیگر (ج) [۳۲].

در فصلهای آینده هنگامی که طیف جذب و گسیل نوری نانوذرات مورد مطالعه قرار می‌گیرد به مواردی برخورد می‌شود که تنها با دانستن درک صحیح از وضعیت ترازهای انرژی قابل توجیه است. تشکیل شدن قله در طیف جذب و تیزتر شدن آن با کوچک شدن اندازه (کاهش تعداد اتمها) از جمله این موارد هستند.

برای شناخت بهتر از ترازهای انرژی فلزات، در شکل ۱-۴ وضعیت ترازهای زنجیره ۱ تا ۱۰ تایی از اتمهای Cu نشان داده شده است [۳۳]. با افزایش تعداد اتمها و با شکسته شدن تبهگنی ترازها، تمایل ترازها برای تبدیل شدن به نوار انرژی و همچنین تغییر شکاف بین بالاترین تراز اشغال شده و پائین تراز اشغال نشده قابل مشاهده است.



شکل (۱-۴) ترازهای اشغال شده (خطوط پیوسته) و اشغال نشده (نقطه چین) زنجیره‌ای از اتمهای Cu [۳۳].

۵-۱ اکسیتون در نانوذرات

در نیم‌رساناهای حجیم، هنگامی که انرژی فوتون فرودی از انرژی گاف نواری بزرگتر باشد جفت الکترون و حفره آزاد تولید می‌گردد. در دمای معمولی، جدائی الکترون و حفره تا آنجا که هیچ جاذبه‌ای بین آنها احساس نگردد ادامه می‌یابد و می‌توان در نهایت آنها را به طور مستقل فرض کرد. اگر انرژی فوتون فرودی اندکی از انرژی گاف نواری کمتر باشد الکترون و حفره می‌توانند به یکدیگر نیروی کولمبی وارد کنند و شبه ذره سومی به نام اکسیتون را تشکیل دهند. این جفت الکترون و حفره، ترازهای هیدروژن مانندی را در منطقه ممنوعه بلور ایجاد می‌کنند. اکسیتون با حرکت خود در بلور انرژی حمل می‌کند ولی نمی‌تواند بار الکتریکی حمل نماید.

بسته به نوع پیوند الکترون و حفره، اکسیتون به دو نوع فرانکل و وانیر دسته‌بندی می‌گردد [۳۴]. در حالتی که فاصله الکترون و حفره در مقایسه با ثابت شبکه بزرگ باشد، اکسیتون پیوند ضعیف داشته و "وانیر" نام دارد. در هنگامی که جدائی الکترون و حفره در مقایسه با ثابت شبکه کوچک باشد یعنی بین الکترون و حفره پیوند قوی برقرار باشد اکسیتون "فرانکل" نامیده می‌شود. اکسیتون وانیر به اتم هیدروژن شبیه است. بنابراین مشابه اتم هیدروژن، این اکسیتون بوسیله شعاع بوهر توصیف می‌گردد:

$$a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right]$$

که ϵ ثابت دی الکتریک است و m_e و m_h جرمهای مؤثر الکترون و حفره نیم‌رسانای حجیم هستند. این شعاع برای نیم‌رساناهای گوناگون متفاوت است. در جدول زیر برخی از خصوصیات چند نیم‌رسانای مهم از جمله شعاع بوهرا اکسیتون آنها نشان داده شده است. رفتار نیمه-هادیها بوسیله شعاع بوهرا اکسیتون توجیه می‌گردد.

جدول ۱-۱) معرفی برخی خصوصیات از چند نیم‌رسانای مهم [۳۴].

نیم رساناها	E_g (bulk)	m_e	m_h	ϵ	شعاع اکسیتون (α_B) (nm)	شعاع حفره (α_h) (nm)	شعاع الکترون (α_e) (nm)
InP	1/24	0/073	0/4	9/6	۸,۲	۱,۳	۶,۹
GaAs	1/52	0/07	0/68	10/9	۹,۱	0.9	۸,۲
CdS	2/58	0/19	0/8	5/7	۲,۰	۰,۴	۱,۶
ZnS	3/84	0/040	0/61	5/2	۱,۱	۰,۴	۰,۷

موقعیت الکترون و حفره در اکسیتون بوسیله a_B توصیف می‌شود. به دلیل اینکه جرم مؤثر الکترون و حفره از جرم الکترون کوچکتر و ثابت دی الکتریک نیم‌رساناها چند برابر a_B (ثابت دی الکتریک خلأ) است، شعاع بوهرا اکسیتون بزرگتر از شعاع بوهرا اتم هیدروژن و انرژی ریدبرگ اکسیتون ($Ry^* (Ry^* = e^2/2\epsilon a_B)$) کوچکتر از انرژی ریدبرگ هیدروژن است. مقادیر a_B برای نیم-رساناها معمولی بین ۱ تا ۱۰ نانومتر است [۸]. و انرژی ریدبرگ اکسیتون مقدار تقریبی از ۱ تا ۱۰۰ الکترون ولت را دارا می‌باشد [۳۲]. به دلیل استتار حفره بوسیله الکترونها در جامد توده‌ای، انرژی پیوند اکسیتون عموماً بسیار کوچک است. بنابراین حالت‌های اکسیتونی فقط در دماهای بسیار پائین قابل مشاهده هستند (انرژی لازم برای واپاشی اکسیتون به حاملهای آزاد، در دماهای معمولی بوسیله انرژی گرمائی محیط قابل تأمین است). در مولکولها، جفت الکترون و حفره جایگزیده هستند و به دلیل اثر استتار بسیار کم، برهم کنش قوی کولمبی بین آنها وجود دارد. نانوذرات بین این دو حالت قرار دارند [۳۲].

هنگامی که ابعاد ذره کاهش می‌یابد، شعاع ذره با اندازه اکسیتون قابل مقایسه و یا حتی بزرگتر می‌شود. این به این معنا است که در نیم‌رساناهائی که اندازه‌شان با شعاع بوهرا اکسیتون قابل مقایسه است، برهم نهی بزرگتری بین توابع موج الکترون و حفره رخ می‌دهد و الکترون و حفره آزاد نمی‌توانند وجود داشته باشند زیرا ابعاد نانوذره با فاصله‌ای که در آن الکترون و حفره با یکدیگر برهمکنش دارند (شعاع بوهرا اکسیتون) قابل مقایسه است. همین نکته منشأ تفاوت خواص نوری نیم-رساناهای حجیم و نانو اندازه است. در نانوذرات به دلیل تعداد کم الکترونها (در مقایسه با حالت حجیم) اثر استتار نیز کمتر است. نکته بسیار مهمی که در این زمینه قابل توجه می‌باشد این است که با کاهش اندازه بلور، بین جذب اکسیتونی و برانگیختگی الکترون به نوار هدایت تمایزی وجود ندارد. به گونه‌ای که حالت‌های اکسیتونی و حالت‌های اشغال نشده هر دو در یک محدوده متمرکز می‌شوند [۳۵].

۶-۱ شعاع نانو ذرات

با مطالبی که گفته شد اکنون می‌توان به یکی از اولین سؤالاتی که به هنگام مطالعه نانوذرات به ذهن خطور می‌کند پاسخ داد: به ذرات از چه اندازه‌ای کوچکتر نانوذره می‌گویند؟ همانگونه که در بخش بالا اشاره شد، تفاوت برخی از خواص نانوذرات و مواد حجیم نیم‌رسانا از وضعیت الکترون و حفره و اندرکنش آنها ناشی می‌شود. شعاع بوهرا اکسیتون شعاعی است که هرگاه اندازه ذره با آن قابل مقایسه باشد حامل‌های بار در حبس کوانتومی قرار گرفته و با یکدیگر اندرکنش حتمی می‌نمایند. به این دلیل منطقی است که شعاع بوهرا اکسیتون حالت حجیم به عنوان معیار ورود به فاز نانو قلمداد شود. بنابراین می‌توان گفت: هرگاه ابعاد ذره نیم‌رسانائی با شعاع بوهرا اکسیتون حالت حجیم همان نیم‌رسانا قابل مقایسه شود به آن نانوذره گوئیم و آن ذره خواص تابع اندازه از خود بروز می‌دهد [۳۶].

۷-۱ ذره در جعبه کوانتومی

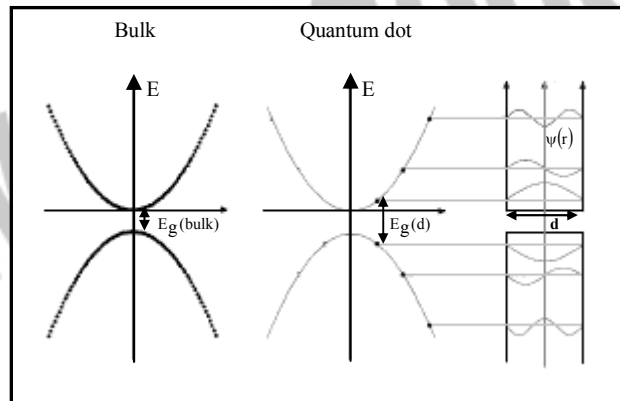
افزایش گاف انرژی با کاهش اندازه نانوذرات، به عنوان اثر اندازه کوانتومی شناخته می‌شود. مطالعه خواص نوری نانوذرات CdS، بروز اثر اندازه کوانتومی را در آنها را نشان داده است [۳۷-۳۸]. یکی از دلایل توجه فراوان به نانوذرات CdS به خاطر نمایش خوب اثر اندازه کوانتومی در زیر شعاع بوهر اکسیتون در آنها است. اثر اندازه کوانتومی برای نانوذرات CdS وقتی که اندازه‌شان به ۵ نانومتر برسد ظهور می‌کند [۳۹-۴۰].

می‌توان اثر اندازه کوانتومی را بوسیله در نظر گرفتن مسئله ذره در جعبه، به طور کیفی توجیه نمود. برخی از محققین به این وسیله و با صرف نظر کردن از بر همکنش الکترون و حفره در نانوذرات، درک اثر اندازه کوانتومی و تغییر وضعیت ترازهای انرژی در گذار از فاز حجیم به نانو را آسان کرده‌اند. آنها با این ساده سازی که یک نانوذره به صورت یک چاه کوانتومی بینهایت یک بعدی به پهنای d است، حاملهای بار در آن را به صورت آزاد در نظر گرفته‌اند [۴۱].

هنگامی که الکترون و حفره در بلور حجیم به صورت آزاد در نظر گرفته شوند (تقریب جرم مؤثر) نمودار انرژی آنها به صورت سهموی است. با حبس شدن حاملها در یک جعبه کوانتومی، ترازهای پیوسته انرژی دچار گسستگی می‌شوند. این وضعیت در شکل ۱-۵ نشان داده شده است. از طرفی طیف جذب نوری یک نیم‌رسانا (که از آن طول موج معادل گاف نواری به دست می‌آید) با طیف ذره منفرد متناظر نمی‌باشد چرا که جذب نوری معادل تولید یک زوج الکترون-حفره در بلور و نه یک تک الکترون یا حفره منفرد است. از این رو، مسئله زمانی کامل است که معادله شرودینگر برای یک زوج الکترون-حفره حل شود. با انتخاب مبدأ مناسب و حل معادله شرودینگر، رابطه زیر برای انرژی گاف نواری نانوذرات به دست می‌آید:

$$E_g^{\text{nanoparticle}}(d) = E_g^{\text{bulk}} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left(\frac{n_e}{L}\right)^2 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h} \left(\frac{n_h}{L}\right)^2$$

این معادله بیان می‌کند که اولاً گاف نواری نانوذرات نسبت به حالت حجیم خود به سمت انرژیهای بالاتر جابجا می‌شود و این جابجائی اگر اندازه ذرات با L نشان داده شوند با $1/L^2$ متناسب است و ثانیاً طیف انرژی، به جای نوار از یک سری خطوط که مربوط به گذارهای الکترون-حفره هستند، تشکیل شده است.



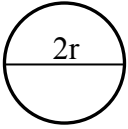
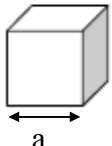
شکل ۱-۵) در نانوذرات که حاملهای بار در یک حجم کوچک حبس شده‌اند (مشابه وضعیت حاملها در یک چاه کوانتومی بینهایت با پهنا d) ترازهای انرژی گسسته شده و گاف انرژی نسبت به حالت حجیم افزایش می‌یابد [۴۱].

با در نظر گرفتن اندرکنش کولنی، مسأله دیگر تغییر می‌کند و دیگر نمی‌توان آن را به صورت تحلیلی حل نمود. در چنین حالتی روشهای عددی به کار برده می‌شوند. نمونه‌ای از حل معادله شرودینگر در حضور اندرکنش کولنی را می‌توان در مرجع [۴۲] مشاهده نمود.

نکته قابل توجه اینکه، همزمان با کاهش اندازه جعبه (ذره)، گسستگی ترازها نیز افزایش می‌یابد. این افزایش گسستگی، در طیف جذب نوری نانوذرات، معادل تیز شدن قلّه جذب می‌باشد. به این ترتیب با در نظر گرفتن ذره در جعبه کوانتومی، می‌توان درک بسیاری از پدیده‌ها را آسان نمود.

۸-۱ نسبت سطح به حجم در نانوذرات

به جز حبس کوانتومی حاملهای بار، نسبت سطح به حجم بسیار زیاد، یکی دیگر از عوامل بروز خواص جالب توجه و متفاوت از حالت حجیم در نانوذرات است. برای درک بهتر، نسبت سطح به حجم ذرات کروی و مکعبی در شکل ۱-۶ محاسبه و نشان داده شده است.

	$\frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} \propto \frac{1}{\text{Size}}$
	$\frac{S}{V} = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a} \propto \frac{1}{\text{Size}}$

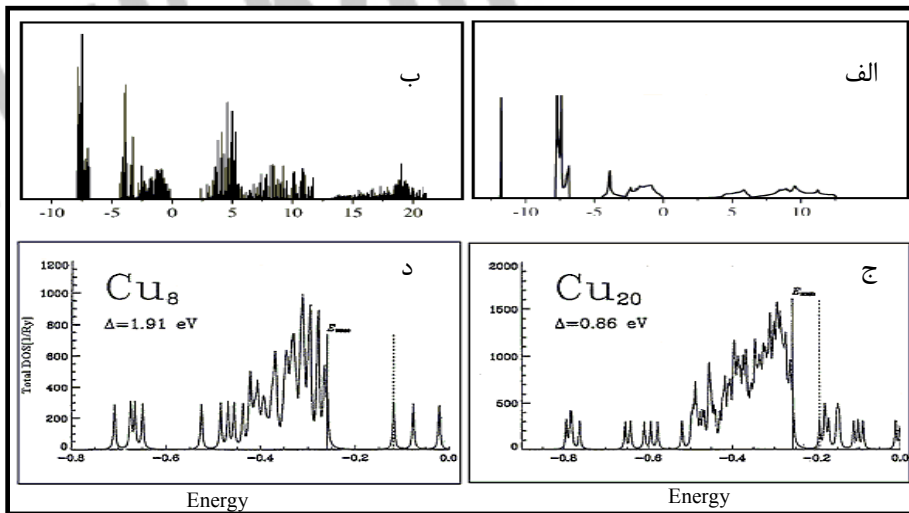
شکل ۱-۶) نسبت مساحت سطوح به حجم نانوذرات کروی و مکعبی با اندازه آنها نسبت معکوس دارد.

با کوچک شدن ابعاد ذرات (مرتبه 10^{-6}) این نسبت به گونه‌ای بزرگ می‌شود که در برخی از گزارشها آمده است که یک گرم از پودر نانو ذرات، ۱۲۰۰ متر مربع سطح را در خود می‌گنجاند بنابراین برخلاف یک ماده حجیم، با کاهش اندازه مواد نمی‌توان سهم اتمهای سطحی آنها را نادیده گرفت [۴۳].

با کوچکتر شدن اندازه نانوذرات، نسبت اتمهای حاضر در سطح به اتمهای موجود در حجم افزایش می‌یابد که این حقیقت به افزایش انرژی آزاد سطح می‌انجامد. به دلیل انرژی بالا و در نتیجه واکنش‌پذیری زیاد اتمهای واقع در سطوح، احتمال ترکیب سطوح نانوذرات با یکدیگر به میزان بسیار زیادی وجود دارد. وجود سطوح با واکنش‌پذیری بسیار زیاد، یک چالش مهم در تولید نانوذرات به حساب می‌آید و بنابراین باید به دنبال تکنیکهائی برای مهار آن بود تا بتوان نانوذرات را تولید نمود.

۹-۱ چگالی حالتها در نانوذرات

وضعیت چگالی حالتها در نانوذرات، از ویژگیهای جالب توجه و منحصر به فرد آنها است. برخلاف مواد حجیم (که چگالی حالتهاشان با \sqrt{E} متناسب است [۳۲]) چگالی حالتها در نانوذرات با توابع دلتا متناسب می باشد. نانوذرات فلزی نیز وضعیت مشابه دارند. در شکل ۱-۷ چگالی حالتها در نانوذرات CdS در اندازه های ۷,۶ و ۴,۶ نانومتری و نانوذرات مس در خوشه های ۸ و ۲۰ اتمی نشان داده شده است. در فصل آینده مقایسه میان چگالی حالتها در مواد توده ای، لایه های نازک، سیمهای کوانتومی و نانوذرات به صورت نظری ارائه خواهد شد.



شکل ۱-۷) شکل های (الف) و (ب) چگالی حالت های CdS را برای اندازه های به ترتیب ۷,۶ و ۴,۶

نانومتری [۴۴] و (ج) و (د) برای نانوذرات مس در خوشه های به ترتیب ۸ و ۲۰ اتمی نشان می دهد [۴۵].

۱-۱۰ دسته بندی نانوذرات

به این دلیل که شعاع بوهر اکسیتون در مواد مختلف با یکدیگر برابر نیست و از طرفی اندازه نانوذرات با این شعاع تعیین می شود، نانوذرات طیف وسیعی از اندازه ها را در بر می گیرند. بر این اساس می توان آنها را به سه دسته تقسیم کرد [۱۷].

دسته اول نانو ذرات با شعاع ۱ تا ۲ نانومتر که تعداد اتمهای کمتر از ۵۰ دارند. این دسته به نوع مولکولی تمایل دارد و چون تعداد ذرات کم است کار تئوری درباره آنها نسبتاً آسان می‌باشد. اینگونه خوشه‌ها با استفاده از لیزر ساخته می‌شوند.

دسته دوم نانو ذرات ۲ تا ۲۰ نانومتر که تعداد اتمهای کمتر از 5×10^4 دارند را شامل می‌شود. در این دسته که دسته مورد علاقه ما است، ذرات باردار در حبس کوانتومی هستند و حوزه‌ای برای مواد نیم‌رسانا به حساب می‌آید. نسبت سطح به حجم زیاد و خواص تابع اندازه برای این دسته بسیار مهم است. روشهای زیادی برای تولید نانو ذرات این دسته وجود دارد.

دسته سوم نانو ذرات با شعاع بزرگتر از ۲۰ نانومتر که تعداد اتمهای بیشتر از 5×10^4 را دارند شامل می‌شود. در این دسته به دلیل اینکه هنوز نسبت سطح به حجم مقدار بزرگی است، خواص مواد به اتمهای سطحی وابسته‌اند. این دسته برای کاتالیستها مفید می‌باشند.

تولید نانو ذرات

۱-۱ تاریخچه تولید نانو ذرات نیم‌رسانا

آغازگر علم نانو را می‌توان ریچارد فاینمن^۱ نامید که در سال ۱۹۵۹ مطالبی را در رابطه با نانوفناوری و خصوصیات جدید مواد در مقیاس نانو مطرح نمود. اندکی بعد، ایساک^۲ و همکارانش با ساخت نخستین چاه کوانتومی با بهره‌گیری از روش لایه نشانی پرتو مولکولی، اندیشه‌های فاینمن را به سمت واقعیت پیش بردند [۴۶]. اگر چه بعد از فاینمن، فیزیکدانان به فکر کار با مواد در ابعاد کاهش یافته افتادند اما شیمیدانها از مدت‌ها قبل با کلئیدها سر و کار داشته‌اند. شیمیدان معروف، استوالد^۳ کتابی را با نام "دنیای ابعاد کاهش یافته"^۴ نوشته است [۴۷].

^۱ Richard.P.Feynman

^۲ L. Esaki

^۳ Ostwald

^۴ The World Of Neglected Demension

در سال ۱۹۸۰ اکیمو^۱ در مؤسسه فیزیک پترزبورگ طیف های جالبی از CdS و CdSe را مشاهده کرد که این طیفها تنها با فرض اینکه ذرات CdS و CdSe با ابعاد نانو، درون شیشه شکل گرفته اند قابل توجیه بود [۴۸].

مباحث نظری نانوذرات ابتدا توسط ایفور^۲ در سال ۱۹۸۲ مطرح گردید [۴۹] و پس از آن لوئیز براس^۳ در سال ۱۹۸۴ با بهره گیری از تقریب جرم مؤثر مجموعه مقالاتی را در باب تئوری نیم-رساناها منتشر نمود [۵۰]. به دلیل ضعفهایی که این مدل، بخصوص در توجیه ذرات با اندازه های بسیار کوچک داشت، لپینز^۴ در سال ۱۹۸۹ تقریب تنگ بست را برای توجیه خواص غیرعادی نانوذرات به کار گرفت که موفقیت بیشتری داشت [۵۱-۵۲].

تلاشهای زیاد برای تولید نانوذرات در توزیع اندازه باریک در چند مورد موفق بوده است [۵۵-۵۳]. آغاز بکارگیری روش مهاردن برای تولید نانوذرات را می توان سال ۱۹۸۵ نامید که در آن زمان "دنس" و همکارانش با استفاده از یک حلال غیر آبی به تولید نانوذرات سولفید روی پرداختند [۵۶].

اولین آرایش در نانوذرات به طور اتفاقی در سال ۱۹۸۳ میلادی انجام شده است [۵۷]. وانگ^۵ و همکارانش در سال ۱۹۹۱ میلادی در مورد $Zn_xMn_{1-x}S$ مطالعاتی انجام دادند [۵۸] و در سال ۱۹۹۴ باهارگاوا^۶ اولین بار، افزایش بهره نورتابی نانو بلورهای ZnS در اثر آرایش با Mn را گزارش کرد [۵۹]. البته خسروی^۷ نیز همزمان بعنوان کار پایان نامه دکتری، تحت نظر کولکارنی^۸، بدون اطلاع از کار باهارگاوا، توانست Mn را با ZnS بیلاید که حاصل کار این دو محقق با یکماه تفاوت در مجله APL چاپ شد [۶۰]. بررسی خواص نوری نانو ذرات آلئیده با فلزات واسطه و نادر خاکی از سال

^۱ A.I.Ekimov

^۲ Al.L.Efors

^۳ L.E.Brus

^۴ P.E.Lippens

^۵ Wang

^۶ Bharagava

^۷ A.A. Khosravi

^۸ S. K. KULKARNI

۱۹۹۴ به بعد به شدت دنبال شد. در همین سال خسروی برای اولین بار از آلیس ZnS با Cu گزارش داد [۶۱] اگر چه سان^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۹ میلادی مطالعات بیشتری در مورد ZnS:Cu انجام دادند [۶۲]. ZnS نانوساختار را بورسه^۲ و همکارانش با آهن (Fe) و نیکل (Ni) آلیس نموده و نانوساختاری در ابعاد ۲nm را تولید کردند [۱۷ و ۳۱].
آلئیدن ZnS با سرب (Pb) توسط بول^۳ و میجرینک^۴ و بورسه در سال ۲۰۰۱ میلادی انجام انجام گرفت [۶۳] و آلئیدن ZnS با یونهای کمیاب و نادر خاکی مانند Eu^{2+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} را باهاراگوا در سال ۱۹۹۶ میلادی گزارش داد [۶۴]. آلئیدن ZnS با Eu^{2+} توسط چن^۵ و همکارانش در ابعاد ۳nm در سال ۲۰۰۰ میلادی گزارش داده شده است [۶۵]. آلیس ZnS با Er توسط خانم مهشید احمدی در دانشگاه شیراز زیر نظر خسروی، جواد پور و غروی برای اولین بار انجام شده است.

۱۲-۱ روشهای تولید نانوذرات

در سالهای اخیر تحقیقات گسترده‌ای درباره روشهای مختلف تولید نانوبلورها گزارش شده است. سهم زیادی از این تحقیقات به تکنیکهایی که همزمان، کنترل اندازه و داشتن توزیع اندازه باریک ذرات را مد نظر دارد اختصاص داشته است [۵۳-۵۵].
به طور کلی می‌توان روشهای تولید نانوذرات را به دو دسته روشهای فاز گازی و فاز جامد تقسیم‌بندی کرد [۳۵]. در روشهای فاز گازی، ذرات در حالت گازی تولید و مورد مطالعه قرار می‌گیرند. این روشها برای تولید تعداد کمی از انواع نانوذرات به کار می‌رود. روشهای فاز جامد بر اساس فرایندهای دخیل در تولید ذرات به دو دسته روشهای فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی می‌گردد. در شکل ۱-۸ تابلو روشهای گوناگون تولید نانوذرات رسم شده است [۳۵]. در ادامه، ضمن معرفی دسته بندی روشهای تولید، چند روش شیمیایی نیز به اختصار معرفی می‌شود. آزمایشها نشان می‌دهند که

¹ Sun

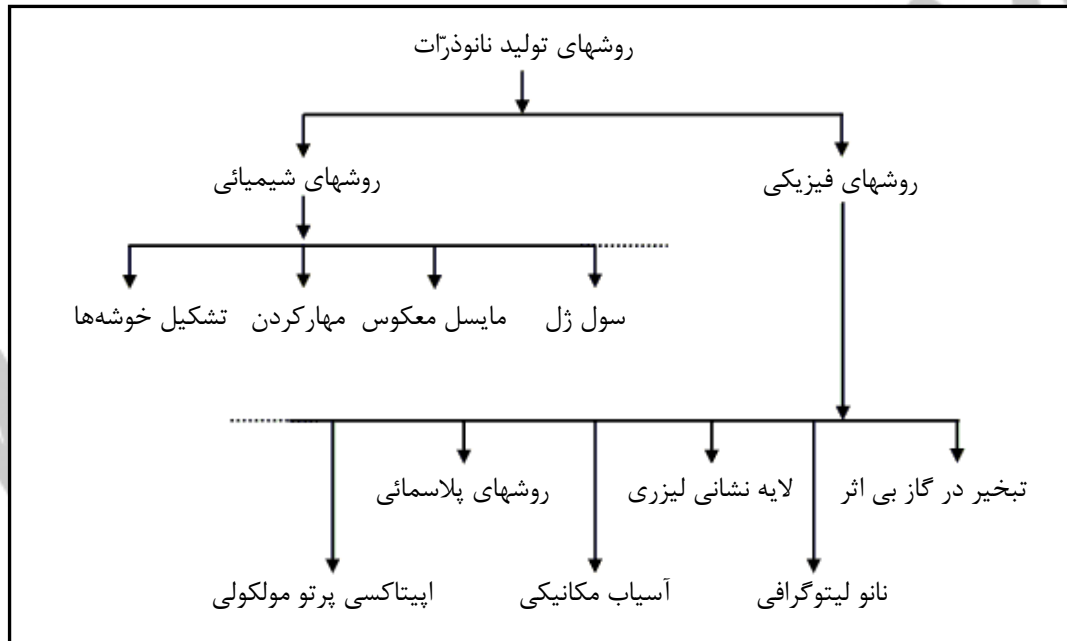
² Borse

³ Bol

⁴ Meijerink

⁵ Chen

خواصی مانند خواص ساختاری، نوری و... به روشی که ذرات بوسیله آن تولید می گردند وابسته اند. گاهی نانوذرات بوسیله فرآیندهای زیستی همانند فعالیت ویروسها هم ایجاد می شوند [۶۶].



شکل ۱-۸) تابلو روشهای تولید نانوذرات. از میان انبوه روشهای تولید، برخی از آنها نشان داده شده اند.

۱۳-۱ روشهای فیزیکی

روشهای فیزیکی که در آن نانوذرات با انجام فرایندهای فیزیکی تولید می شوند، معمولاً روشهای گرانی هستند و به بهره گیری از متخصصین باتجربه و تجهیزات بسیار دقیق نیاز دارند. از میان انبوهی از روشهای فیزیکی، مهمترین آنها عبارتند از لایه نشانی لیزری، اپیتاکسی پرتو مولکولی، تبخیر در گاز بی اثر، آسیاب مکانیکی و روشهای پلاسمایی [۱۷]. برای مثال در روش آسیاب مکانیکی که بر تغییر شکل مکانیکی مواد مبتنی است، ساختارهای زبر و خشن به وسیله آسیاب گلوله ای پراثری یا فرایند تنشی قوی به پودرهای بسیار ریز تبدیل می شوند. در تولید انبوه و تجاری می توان از این روش استفاده نمود. در این روش، جلوگیری از آلوده شدن محصول به گلوله ها

که اغلب از جنس آهن هستند، یک چالش به حساب می‌آید. به علاوه، کاهش ابعاد ذرات تا زیر میکرومتر نیازمند سپری شدن زمانی طولانی است [۶۷].

۱۴-۱ روشهای شیمیائی

از میان روشهایی که برای تولید نانوذرات گزارش شده، روشهای شیمیائی به دلیل بی‌نیازی به تجهیزات بسیار گران قیمت، امکان تولید انبوه، دقیق و قابل کنترل بودن، و امکان آلائیدن آسان با عناصر دلخواه، بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. در عین حال این روشها محدودیتهایی نیز دارند. آلودگی ناشی از مواد شیمیایی و واکنشهای جانبی حین تولید که به تولید محصولات نامطلوب می‌انجامد از جمله این محدودیتهای می‌باشد. نانوذرات با روشهای شیمیائی می‌توانند در حالت کلوتیدی، در دام مایسل، زئولیت، شیشه و یا به روش سول ژل تولید شوند. مهمترین روشهای شیمیائی در شکل ۱-۸ نشان داده شده‌اند.

۱۵-۱ برخی از روشهای شیمیائی تولید نانوذرات CdS

نیم‌رسانای CdS توده‌ای به عنوان یک حسگر نوری طیف مرئی به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین این ماده به عنوان یک ماده مناسب برای لایه حائل^۱ در سلولهای خورشیدی لایه نازک به کار رفته است [۶۸-۶۹]. نانوذرات CdS به دلیل امکان مطالعه خواص تابع اندازه در آنها، مورد توجه بسیار قرار گرفته است. این نانوذرات با تغییر اندازه‌شان، تغییر رنگ از خود نشان می‌دهند. این پدیده معیاری است که از آن برای تخمین حدود اندازه ذرات نیز می‌توان استفاده نمود. از میان روشهای تولید نانوذرات این نیم‌رسانای مهم، روش شیمیائی مرطوب مناسبتر بوده‌اند [۳۷، ۴۳].

برای فراهم آوردن امکان مقایسه بین روشهای شیمیائی تولید نانوذرات CdS، در این قسمت تعدادی از روشهای شیمیائی تولید آنها معرفی می‌شود. اولین روشی که معرفی می‌گردد روش مایسل

^۱ buffer

معکوس است. سپس روش شیمیائی مهار کردن یا کلوئیدی که در این پایان نامه از آن برای تولید نانوذرات CdS و CdS:Ni استفاده شده معرفی می شود. روش فوتوشیمیائی که در آن علاوه بر عامل مهارکننده از نور فرابنفش نیز برای کنترل اندازه ذرات استفاده می شود دیگر روشی است که در ادامه معرفی می گردد.

۱-۱۵-۱ روش میکرو امولسیون (مایسل معکوس)

استفاده از مایسل (که میکرو امولسیون و مایسل معکوس هم نامیده می شود) از نظر مفهومی به روش مهار کردن که در ادامه توصیف خواهد شد شبیه است. در این روش یک فضای فیزیکی کوچک (دام) بوسیله مایسل تعریف می شود و نیم رسانا، درون چنین منطقه کوچکی ته نشین می گردد. برخلاف روش کلوئیدی، مایسل به جای اینکه به عنوان عامل مهارکننده عمل نماید به عنوان یک مرز فیزیکی عمل می کند [۷۰-۷۱]. از روش میکرو امولسیون به طور گسترده در تولید نانوذرات و از جمله نانوذرات CdS استفاده شده است [۷۲]. برای معرفی این روش ابتدا سورفکتانت و مایسل معرفی می شوند.

۱-۱۵-۱-۱ سورفکتانت^۱، مایسل معکوس^۲ و نرمال^۳

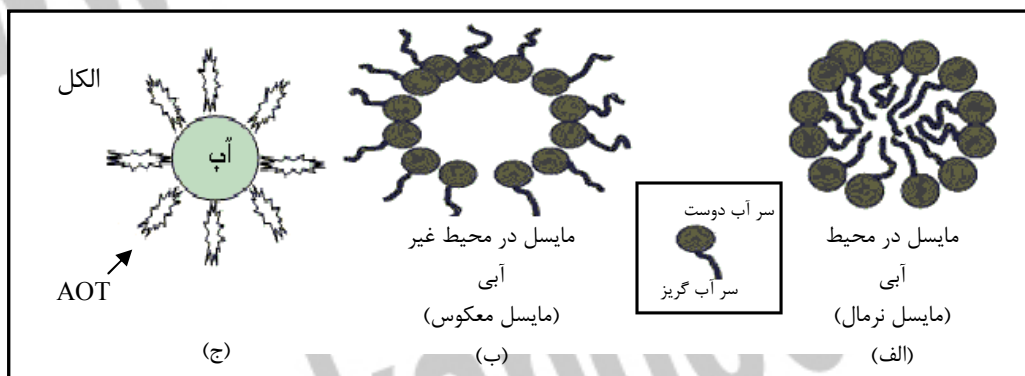
سورفکتانتها دسته بسیار بزرگی از مواد را در شیمی تشکیل می دهند. آشنا ترین این مواد، مایع ظرف شوئی است که باعث حل شدن ذرات چربی در آب می شود. سورفکتانتها دو سر قطبیده و غیر قطبیده دارند. سر قطبیده آنها که به طور طبیعی برای پیوند با آب (که یک ماده قطبیده است) تمایل دارد، سر آب دوست نامیده می شود. سر دیگر که غیر قطبیده است، آب گریز نام دارد. در محیط آبی، سورفکتانتها، مایسل نرمال و در محیط غیر آبی مثل

¹ Surfactant

² Reverse micelle

³ Normal micelle

الکل، اصطلاحاً مایسل معکوس را تشکیل می‌دهند (شکل ۱-۹). همانگونه که از شکل نیز واضح است، قطرات ریز آب به کمک سر آب دوست سورفکتانتها، در مایسل معکوس حبس شده‌اند [۷۳]. سورفکتانتها باعث حل شدن آب در حلالهای آلی (محیط غیر آبی) و تشکیل مایسل معکوس پایدار می‌شوند. قطرات کوچک آب درون مایسل معکوس، در تولید نانوذرات به عنوان یک راکتور بسیار کوچک مورد استفاده قرار می‌گیرد زیرا محیط آبی ایجاد شده درون حوضچه مایسل معکوس، واکنش پذیری را افزایش می‌دهد. سیستم AOT/آب/الکل، مدلی ساده برای بررسی مایسلهای معکوس به شمار می‌رود [۷۴]. در این سیستم، آب بوسیله سورفکتانت AOT^۱ به شدت احاطه شده است (شکل ۱-۹ ج).



شکل ۱-۹) نمائی از تشکیل مایسل معکوس و نرمال و نیز سیستم AOT/آب/الکل [۷۳].

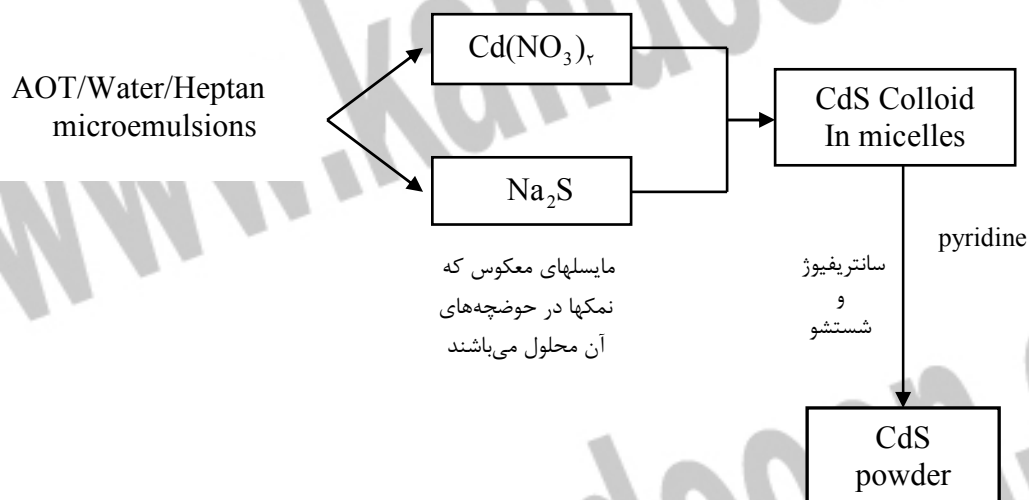
اندازه قطره آب درون مایسل معکوس با تنظیم نسبت غلظت آب به سورفکتانت ($w = [H_2O]/[AOT]$) قابل تغییر است [۷۴]. گزارشها نشان می‌دهند که با افزایش w ، اندازه قطرات آب به طور خطی افزایش می‌یابد. دما هم در اندازه قطرات آب تأثیر دارد. با افزایش دما (البته تا دمای بحرانی ۵۰ درجه که بعد از آن مایسلها دیگر پایدار نمی‌باشند) اندازه قطرات هم افزایش می‌یابد. می‌توان با این روش، حوضچه‌های آبی با قطر ۲ تا ۲۰ نانومتر را تولید نمود.

^۱ Bis (2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate (Aerosol-OT)

مایسل معکوس با اضافه کردن قطره قطره آب مقطر به مخلوط AOT-هپتان و سپس تکان دادن و قرار دادن آنها در حمام آلتراسونیک ایجاد می‌گردد. انرژی لازم برای غلبه آب بر سد انرژی و توزیع آن به صورت قطرات نانواندازه، بوسیله تکان دادن و امواج فرا صوت حمام آلتراسونیک تأمین می‌گردد و در نهایت یک سیستم شفاف به دست می‌آید.

۱-۱۵-۲ مرحله تولید نانوذرات CdS

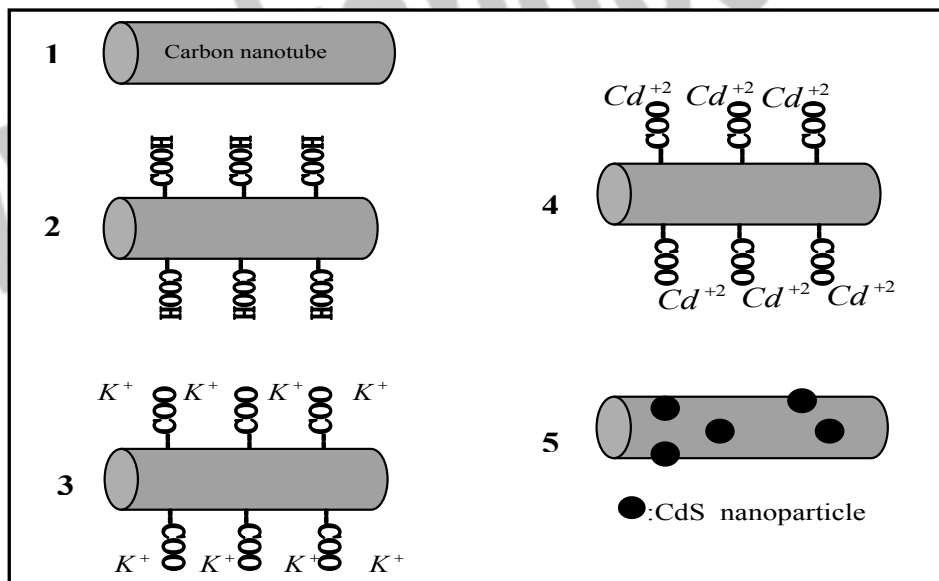
برای تولید نانوذرات CdS می‌توان به جای آب مقطر از محلول آبی Na_2S و $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ استفاده نمود. ابتدا محلول $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ را به صورت آرام و قطره قطره در حضور تکان و در حمام آلتراسونیک به مخلوط AOT-هپتان اضافه می‌کنند. در این مرحله، قطرات ریز آب مقطری که یونهای کادمیوم دو مثبت را در خود محلول دارند، حوضچه‌های درون مایسل معکوس را شکل می‌دهند. با اضافه کردن قطره قطره محلول Na_2S ، یونهای سولفید هم سرنوشت مشابه یونهای کادمیوم پیدا کرده و با ورود به حوضچه و ترکیب با یکدیگر، ذرات زرد رنگ CdS را تشکیل می‌دهند. ذرات کلوئیدی CdS با اضافه کردن پیریدین، سانتریفیوژ نمودن و شستشو از محلول جدا می‌شوند.



شکل ۱-۱۰) تولید نانوذرات CdS به کمک روش میکروامولسیون [۷۳].

۱-۱۵-۲ استفاده از نانولوله های کربنی چند جداره

با استفاده از برخی فرایندهای شیمیایی، می توان نانوذرات CdS را در سطح نانولوله های کربنی تولید نمود [۷۵]. هدف از تولید نانوذرات به این روش، افزایش قابلیت های نانولوله ها با بهره گیری از خواص نوری نانوذرات CdS گزارش شده است [۷۶]. نمائی از مراحل مختلف این روش در شکل ۱-۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۱) نمائی از مراحل تشکیل نانوذرات CdS در سطح نانولوله های کربنی.

ابتدا نانولوله های کربنی (۱) در محلول اسید سولفوریک-نیتریک، به کمک امواج آلتراسونیک و در دمای ۵۰ درجه، پوشش داده می شوند (۲). در این مرحله (۲) یک سوسپانسیون سیاه رنگ شفاف تشکیل می گردد. این رنگ به خاطر مقدار زیاد گروه های کربوکسیل متصل شده به سطح نانولوله ها می باشد. با اضافه کردن مقدار معینی از KOH، محلول به PH حدود ۸ رسانده می شود. در این مرحله نمک های پتاسیم به سطح نانولوله ها می چسبند (۳). نانولوله ها در مرحله ۳ بدون ته نشینی در محلول پراکنده می گردند. مرحله بعدی، اضافه کردن مقدار زیاد از کلرید کادمیوم است تا جابجائی بین یون های پتاسیم و یون های کادمیوم آغاز گردد (۴). در مرحله آخر با اضافه کردن مقدار

زیادی از سولفید سدیم به ذرات سیاه رنگ مرحله ۴ (که قبلاً سانتریفیوژ و شستشو داده شده‌اند) نانوذرات CdS زرد رنگ در سطح نانولوله‌ها تشکیل می‌گردد.

۱-۱۵-۳ روش مهار کردن

در روش مهار کردن، به دنبال عاملی هستیم که در حین مراحل تولید، با پیوند به سطح ذرات از رشد آنها جلوگیری کند. این روش یکی از پرکاربردترین روشهای شیمیائی تولید نانوذرات است [۱۷، ۳۵، ۴۳، ۴۷]. فلزات را هم می‌توان با این روش تولید نمود. این قسمت به دنبال معرفی اصول و مزایای این روش برای تولید نانوذرات CdS است و گزارش کامل آزمایشها و نتایج، در فصل سوم و چهارم آورده خواهد شد.

۱-۱۵-۳-۱ اصول این روش

ذرات ریزی که در یک محیط به صورت یکنواخت توزیع شده‌اند را کلئید^۱ گویند. این ذرات ریز، سوسپانسیون را شکل می‌دهند. در سوسپانسیون و در فواصل کوچک درون ذره‌ای، دو ذره همدیگر را با نیروئی متناسب با r^{-6} جذب می‌کنند و رشد ذرات را باعث می‌گردند. در کلئیدی که حاوی یونهای کادمیوم و سولفید است، یونها با اتصال به یکدیگر ذرات سولفید کادمیوم را تشکیل می‌دهند. این ذرات بر اساس آنچه که در ۱-۸ گفته شد، میل زیادی برای اتصال به یکدیگر و تشکیل CdS توده‌ای دارند. برای آزمایشی که در آن، هدف، تولید نانوذرات CdS است باید از ادامه رشد ذرات جلوگیری شود. این رشد می‌تواند به کمک یک عامل مهارکننده پایان یابد. این عامل با پیوند (این پیوند عموماً یک پیوند الکتروستاتیکی است) به سطح خوشه‌ها، از رشد آنها جلوگیری می‌کند^۲. در حقیقت مهارکننده در مراحل اولیه رشد ذره، با ایجاد پوشش، از دسترسی

^۱ Colloid

^۲مهارکننده اگرچه تا حد بسیار کمی خواص نوری نانوذرات، نظیر طیف گسیل آنها را تحت تاثیر قرار می‌دهد اما از به هم چسبیدن آنها جلوگیری می‌کند [۱۸۰].

پارامتری نیست که برای کنترل اندازه ذرات از آن استفاده می‌گردد. پارامترهایی که با تغییر در آنها

می‌توان اندازه و توزیع اندازه ذرات را کنترل نمود عبارتند از [۳۵]

* نوع و غلظت مهارکننده

* نوع و غلظت مواد اولیه

* نرخ ورود مواد اولیه و مهارکننده به محیط واکنش

* سرعت تکان محلولها در ظرف واکنش

* PH محیط

* دما

البته پارامترهای دیگری نیز در تولید نانوذرات دخالت دارند ولی سهم آنها اندک می‌باشد.

برخی از آنها عبارتند از حجم ظرف واکنش، مقدار مواد اولیه، فشار محیط و ...

۱-۱۵-۳-۲ مهارکننده نشاسته

به دلیل اینکه بسیاری از مهارکننده‌ها سمی و بدبو هستند، محققان به دنبال استفاده از

مواد غیر سمی جایگزین می‌باشند. نشاسته از جمله کاندیداهای خوب برای این جایگزینی است [۷۸]

زیرا این ماده یک پلیمر تجدید پذیر است و حالت مارپیچی راست گرد را در محلول برمی‌گزیند.

تعداد زیاد یونهای هیدروکسیل آن می‌توانند یونهای فلزی را به مولکول نشاسته متصل کنند.

در آزمایشی که نشاسته به عنوان مهارکننده به کار رفته، از نیترات کادمیوم و سولفید سدیم

به عنوان مواد اولیه استفاده شده است. غلظت مهارکننده نشاسته پنج برابر مواد اولیه دیگر و محیط

در PH بین ۸ تا ۹ قرار داده شده است. با استفاده از فرمول دبای شرر، اندازه ذرات ۴,۲ نانومتر

تخمین زده شده است. فرمول "براس" هم اندازه ذرات را ۴,۵ نانو متر محاسبه نموده است. تصویر

AFM از نانو ذرات پوشیده با نشاسته نشان می‌دهد که اندازه اغلب ذرات از ۸ تا ۱۵ نانومتر و اندازه

متوسط آنها ۱۰ نانومتر می‌باشد [۷۸].

۴-۱۵-۱ روش فوتوشیمیائی

برخی از گزارشها از استفاده از روشهای تلفیقی برای تولید نانو ذرات CdS حکایت دارد. در روش فوتوشیمیائی که توسط مازیار مرندی^۱ و همکارانش در دانشگاه صنعتی شریف انجام شده [۷۹] نور فرابنفش (UV) و عامل مهارکننده TG با فرمول شیمیائی $C_4S_8O_4S$ به طور همزمان به عنوان دو پارامتر برای کنترل اندازه ذرات به کار رفته است. $Na_2S_2O_3$ و $CdSO_4$ مواد اولیه واکنش هستند. در این روش، واکنشهای دخیل در تولید نانوذرات هنگامی انجام می‌شوند که نور UV به محیط بتابد. قبل از انجام واکنش، محیط را کمی اسیدی می‌کنند زیرا در چنین محیطی، محلول حساسیت بیشتری به نور UV از خود نشان می‌دهد. $S_2O_3^{2-}$ یون حساس به نور UV می‌باشد که یونهای سولفید مورد نیاز در فرایند تولید نانوذرات CdS را تأمین می‌کند. محلول حاوی $Na_2S_2O_3$ ، $CdSO_4$ و TG (که با آب مقطر رقیق شده‌اند) را در یک محیط تاریک قرار می‌دهند و نور UV را به آن می‌تابانند. غلظت $Na_2S_2O_3$ صد برابر غلظت $CdSO_4$ و غلظت مهارکننده در هر آزمایش، متغیر انتخاب می‌گردد. با تاباندن نور به محلول، یونهای $S_2O_3^{2-}$ که به یون SO_3^{2-} و S تفکیک می‌شوند. یونهای $S_2O_3^{2-}$ همچنین با ترکیب با یکدیگر، یونهای $S_4O_6^{2-}$ و $S_6O_6^{2-}$ را تشکیل می‌دهند و الکترون لازم برای واکنش $Cd^{+2} + S + 2e \rightarrow CdS$ را آزاد می‌کنند. عامل مهارکننده با اتصال به سطوح، مانع از کلوخه شدن ذرات CdS می‌گردد. با افزایش زمان نورتابی و کاهش غلظت مهارکننده، اندازه ذرات تولیدی بزرگتر می‌شود.

^۱ M Marandi

جهت خرید فایل word به سایت www.kandoocn.com مراجعه کنید
یا با شماره های ۰۹۳۶۶۰۲۷۴۱۷ و ۰۹۳۶۶۴۰۶۸۵۷ و ۰۶۶۴۱۲۶۰-۵۱۱ تماس حاصل نمایید

Filename: Document1
Directory:
Template: C:\Documents and Settings\hadi tahaghoghi\Application
Data\Microsoft\Templates\Normal.dotm
Title: بسمه تعالی
Subject:
Author: morteza
Keywords:
Comments:
Creation Date: 3/28/2012 4:52:00 PM
Change Number: 1
Last Saved On:
Last Saved By: hadi tahaghoghi
Total Editing Time: 0 Minutes
Last Printed On: 3/28/2012 4:52:00 PM
As of Last Complete Printing
Number of Pages: 28
Number of Words: 5,248 (approx.)
Number of Characters: 29,917 (approx.)