



دانشکده: فیزیک

گروه: فیزیک حالت جامد

رشد و مشخصه یابی نیکلایت به روش سل - ژل

دانشجو:

مهدی حسن شاه

استاد راهنما:

دکتر محمدابراهیم قاضی

استاد مشاور:

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه کارشناسی ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

اسفند ماه ۱۳۸۹

تقدیم به

پدر و مادر گرانقدرم،

به پاس تمام فداکاری ها و قلب سرشار از عشق و مهربانی‌شان که همواره آرام
بخش لحظات سخت زندگی و پشتوانه، حامی و مشوق من بوده و هستند،

و برادر و خواهران عزیزم

که حس حضورشان، شادی بخش زندگی ام بوده است.

خدایا
سرنوشت مرا خیر بنویس
تقدیری مبارک
تا هر چه را که تو دیر می خواهی زود نخواهم،
و هر چه را تو زود می خواهی دیر نخواهم.□□□

به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است

که با درود فراوان به خانواده عزیزم، به خصوص پدر و مادر دلسوز و فداکارم که همواره چراغ وجودشان روشنگر راه من در سختی ها و مشکلات بوده است، تقدیر و تشکر نمایم.

از زحمات بی دریغ اساتید فرهیخته و بزرگوارم در دانشگاه صنعتی شاهرود بخصوص استاد فرهیخته ام جناب آقای دکتر قاضی و استاد مشاورم جناب آقای دکتر بهرامیان که با راهنمایی های دلسوزانه خود در پیشبرد این پروژه راهگشای من بودند کمال تشکر و قدردانی را دارم. و آرزو می کنم در تمامی مراحل زندگی موفق و سعادتمند باشند.

همچنین از مشاوره های بی دریغ آقای عادل فر و مخصوصاً آقای احسانی که همیشه با صبر و حوصله پاسخگوی سؤالات من بوده اند صمیمانه تشکر می نمایم.

از تمامی دوستان عزیزم بخصوص آقایان یاسر ارجمند و رضا رنجبر که با همکاریهایشان در آزمایشگاه و البته آقای مهدی رضایی با همکاری اش در ویرایش پایان نامه مرا مورد لطف و محبت خود قرار دادند بسیار سپاسگزارم.

تعهدنامه

اینجانب مهدی حسن‌شاه دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده

فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه: رشد و مشخصه یابی نیکلایت به روش سل -

ژل تحت راهنمایی دکتر محمدابراهیم قاضی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تاثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجودات زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه‌های تکثیر شده پایان‌نامه وجود داشته باشد.

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

La_{2-x}Sr_xNiO₄ ساختاری شبیه به ساختار ابرساختارهای دما بالا در سیستم La_{2-x}Sr_xCuO₄ دارد. اما در عوض ابر رسانایی که در سیستم کوپرایتها رخ می دهد، در این سیستم جایگزیدگی حاملهای بار در دمای T_{CO} اتفاق می افتد که نظم بار نامیده می شود و این دمای T_{CO} وابسته به تراکم حفره می باشد. نانو ذرات La_{2-x}Sr_xNiO₄ (x ≈ 0.33) بوسیله روش سل- ژل سنتز شد. سپس ذرات بدست آمده در دماهای مختلف بازپخت شده تا اثر دمای بازپخت روی ساختار نمونه و اندازه ذرات مطالعه شود. ساختار نمونه‌های آماده شده توسط طیف پراش پرتو X، تبدیل فوریه طیف عبوری مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد و مقدار درصد هر عنصر در ترکیب توسط EDX مشخص شد. آنالیز ریتولد نشان داد که نمونه ها ساختار لایه ای پروسکایت K₂NiF₄ (تتراگونال، با گروه فضایی I4/mmm) دارند. با اندازه گیری مقاومت ویژه الکتریکی با دما مشخص شد که در نمونه بازپخت شده در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد که دارای اندازه ذراتی به بزرگی حدود ۲ میکرومتر بودند، دمای نظم بار که از روی تغییر شدید در مقاومت ویژه الکتریکی مشخص شد، حدود ۲۳۰ کلوین می باشد. با کاهش دمای بازپخت و کاهش اندازه ذرات، مشاهده شد که دمای نظم بار کاهش و برای نمونه بازپخت شده در دمای ۹۲۰ درجه سانتی گراد که دارای اندازه ذرات حدود ۱۴۰ نانومتر می باشد، حدود ۱۰۰ درجه کاهش می یابد. منحنی مقاومت ویژه اندازه گیری شد و با مدل‌های مختلف ارائه شده، برازش و مشاهده شد که در همه نمونه ها در بالای دمای گذار از مدل جهش پلارون های کوچک آدیباتیک و در زیر دمای گذار از مدل جهش با دامنه متغیر تبعیت می کند.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱. مهدی حسن شاه، محمد ابراهیم قاضی، بهرام بهرامیان "سنتز و مشخصه یابی ساختاری

نانوذرات $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x \approx 0.33$) " دهمین کنفرانس ماده چگال شیراز (انجمن فیزیک

ایران)، سال ۱۳۸۹

فهرست مطالب

۱- فصل اول: نیکلایتها

۱-۱- مقدمه..... ۲

۲-۱- نظم بار..... ۳

۳-۱- خواص الکتریکی و مغناطیسی در نمونه های کپه ای..... ۴

۴-۱- خواص الکتریکی نانو ذرات نیکلایت و مقایسه آن با نمونه کپه ای..... ۸

۵-۱- خواص مغناطیسی نانو ذرات و مقایسه آن با نمونه کپه ای..... ۱۰

۲- فصل دوم: روشهای ساخت نانو ذرات

۱-۲- مقدمه..... ۱۳

۲-۲- انواع نانو ذرات..... ۱۴

۳-۲- روشهای سنتز نانو ذرات..... ۱۴

۴-۲- اهمیت فرآیند سل-ژل در تولید نانو ذرات..... ۱۶

۵-۲- تاریخچه..... ۱۶

۶-۲- بررسی فرآیند سل-ژل..... ۱۷

۷-۲- مزایای فرآیند سل _ ژل..... ۱۹

۸-۲- معایب روش سل..... ۱۹

۹-۲- اصطلاحات کلیدی و رایج در فرایند سل _ ژل..... ۲۰

۱-۹-۲- سل..... ۲۰

۲-۹-۲- کلویید..... ۲۱

۳-۹-۲- ژل..... ۲۲

۱۰-۲- شیمی سل _ ژل..... ۲۳

۱۱-۲- انواع فرایند سل _ ژل..... ۲۴

۲۴ فرایند در مسیر الکوکسیدی ۱-۱۱-۲
۲۵ فرایند در مسیر کلوییدی ۲-۱۱-۲
۲۶ روش‌های سنتز ژل‌های چند فلزی ۱۲-۲
۲۸ مراحل تهیه مواد به روش سل_ژل ۱۳-۲
۲۸ مخلوط کردن پیش ماده‌ها ۱-۱۳-۲
۲۸ قالبگیری و شکل دهی ۲-۱۳-۲
۲۸ انعقاد یا ژل شدن ۳-۱۳-۲
۲۹ پیر سازی ۴-۱۳-۲
۳۰ خشک کردن ۵-۱۳-۲
۳۱ آبگیری یا پایدار سازی شیمیایی ۶-۱۳-۲
۳۲ متراکم کردن ۷-۱۳-۲

۳- فصل سوم: مواد مغناطیسی

۳۴ مقدمه ۱-۳
۳۴ دسته بندی مواد از نظر مغناطیسی ۲-۳
۳۶ مواد فرومغناطیس ۳-۳

۴- فصل چهارم: روشها و تجهیزات شناسایی و اندازه گیری خواص

۴۰ مقدمه ۱-۴
۴۰ تجهیزات اندازه گیری و شناسایی ترکیب ۲-۴
۴۰ میکروسکوپ های الکترونی ۱-۲-۴
۴۴ روش های آنالیز کیفی مواد ۳-۴
۴۵ پراش اشعه ایکس ۱-۳-۴
۴۶ طیف مادون قرمز ۲-۳-۴
۴۷ اندازه گیری مقاومت ویژه الکتریکی ۴-۴

۵- فصل پنجم: ساخت و مطالعه خواص فیزیکی ترکیب $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$

۵۰ مقدمه ۱-۵
۵۰ جزئیات مراحل سنتز نانو ذرات ۲-۵

- ۵۱-۲-۵-۱- مخلوط کردن مواد و تهیه سل.....
- ۵۲-۲-۵-۲- حرارت دادن غیر مستقیم سل (تشکیل ژل تر).....
- ۵۲-۲-۵-۳- حرارت دادن مستقیم و تشکیل ژل نیمه خشک.....
- ۵۳-۲-۵-۴- خشک کردن ژل نیمه خشک.....
- ۵۳-۲-۵-۵- ساییدن.....
- ۵۴-۲-۵-۶- بازپخت.....
- ۵۵-۳-۵-۳- ویژگیهای ساختاری.....
- ۵۵-۳-۵-۱- بررسی طیفهای حاصل از پراش پرتو ایکس (XRD).....
- ۶۲-۴-۵- مطالعه تبدیل فوریه طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) نمونه ها.....
- ۶۴-۵-۵-۵- بررسی ریز ساختار نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
- ۶۶-۵-۵-۱- سنتز نمونه با تغییر دمای سل به ژل.....
- ۶۹-۵-۵-۲- سنتز نمونه با تغییر دمای خشک سازی.....
- ۷۲-۵-۵-۳- سنتز نمونه با تغییر حلال.....
- ۷۵-۵-۵-۴- سنتز نانوذرات با استفاده از امواج ماکروویو.....
- ۷۸-۶-۵-۶- طیف سنجی پاشندگی انرژی پرتو X ساع شده (EDX).....
- ۷۹-۷-۵-۷- تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه ها با دما.....
- ۸۲-۷-۵-۱- مدل جهش پلارون های کوچک در نزدیک ترین همسایه ها.....
- ۸۳-۷-۵-۲- مدل جهش با دامنه متغییر (VRH).....
- ۸۴-۷-۵-۳- آنالیز داده های حاصل از اندازه گیری مقاومت الکتریکی.....
- ۸۸-۷-۵-۴- مقایسه مقادیر تجربی مقاومت ویژه با تئوری های ارائه شده.....
- ۹۴-۸-۵-۸- نتیجه گیری.....

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- یک طرح نمایشی از نوارهای بار در نیکلایت $La_2-xSrxNiO_4$. محورهای مختصات نسبت به پیوندهای Ni-Ni، 45° چرخیده است. ۴.....
- شکل ۲-۱- لگاریتم مقاومت ویژه بر حسب دما برای تراکمهای مختلف Sr. شکل داخلی مشتق دمایی لگاریتم مقاومت ویژه را نشان می دهد [۱۲]. ۵.....
- شکل ۳-۱- مقاومت نرمالیزه شده (دمای اتاق) بر حسب دما برای ترکیب ۵.....
- شکل ۴-۱- سرعت صوت نرمالیزه شده (به مقدار آن در حول و حوش دمای اتاق) بر حسب دما $La_2-xSrxNiO_4$ برای ۶.....
- شکل ۵-۱- نمودارهای تغییرات نسبی سرعت صوت، گرمای ویژه، مشتقات دمایی مقاومت ۷.....
- شکل ۶-۱- مشتق دمایی مقاومت و پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما برای تراکم $0.2 \leq x \leq 0.4$ Sr ۸.....
- شکل ۷-۱- وابستگی دمایی از لگاریتم مقاومت ویژه برای نمونه های N-920, N-1000 و N-1300. درون شکل: مشتق دمایی لگاریتم مقاومت ویژه بر حسب دما [۱۵]. ۹.....
- شکل ۸-۱- نمودار بالایی: وابستگی دمایی مغناطش برای نمونه های N-920, N-1000 و N-1300. درون شکل بالا، بازه دمایی ۱۰۰ تا ۳۰۰K را نشان می دهد. نمودار پایینی: منحنی dM/dT بر حسب دما از ۴ تا ۳۰۰K [۴۶]. ۱۱.....
- شکل ۱-۲- انواع مختلف ژل (الف) هیدروژل (ب) زروژل (ج) آیروژل (د) زروژل با دانسیته متوسط [۳۶]. ۲۳.....
- شکل ۱-۳- حلقه پسماند (الف) یک ماده مغناطیسی سخت (ب) یک ماده مغناطیسی نرم [۴۲]. ۳۵.....
- شکل ۲-۳- موزای شدن گشتاورهای مغناطیسی اتمی ۳۷.....
- شکل ۳-۳- نواحی یا حوزه های مغناطیسی در یک ماده فرومغناطیس ۳۷.....
- شکل ۱-۴- طرح عمومی SEM برای تصویر سازی از یک الکترون های ثانویه [۱۲]. ۴۴.....
- شکل ۲-۴- طرح شماتیک یک طیف سنج مادون قرمز ۴۶.....
- شکل ۱-۵- نمایی از مراحل مختلف فرآیند سل _ ژل برای تهیه پودر [۴۷]. ۵۳.....
- شکل ۲-۵- طیفهای XRD (A) نمونه بدون باز پخت (B) نمونه های باز پخت شده در دماهای مختلف. ۵۶.....
- شکل ۳-۵- نمودار ویلیامسون _ هال برای نمونه N-800 ۵۷.....
- شکل ۴-۵- نمودار ویلیامسون _ هال برای نمونه N-920 ۵۷.....
- شکل ۵-۵- نمودار ویلیامسون _ هال برای نمونه N-1000 ۵۷.....
- شکل ۶-۵- نمودار ویلیامسون _ هال برای نمونه N-1300 ۵۸.....
- شکل ۷-۵- نمودار اندازه بلورک ها بر حسب دمای بازپخت ۵۹.....
- شکل ۸-۵- A و B الگوی پراش اشعه x داده های تجربی و تئوری، به ترتیب برای نمونه های N-920 و N-1000. پایین ترین نمودار درون شکل اختلاف بین داده های تجربی و تئوری می باشد. ۶۱.....
- شکل ۹-۵- الگوی پراش اشعه x داده های تجربی و تئوری برای نمونه N-1300. پایین ترین نمودار درون شکل اختلاف بین داده های تجربی و تئوری می باشد. ۶۲.....
- شکل ۱۰-۵- طیف FTIR برای نمونه های N-920 و N-1000. ۶۳.....
- شکل ۱۱-۵- تصاویر FESEM برای نمونه های UNANEAL، N-800 و N-920. ۶۵.....
- شکل ۱۲-۵- تصاویر FESEM برای نمونه های N-1000 و N-1300. ۶۶.....
- شکل ۱۳-۵- تصویر FESEM مربوط به نمونه K-920 ۶۷.....
- شکل ۱۴-۵- تصویر FESEM مربوط به نمونه M-920 ۶۸.....
- شکل ۱۵-۵- تصویر FESEM مربوط به نمونه های P-920 و P-850 ۷۱.....

- شکل ۵-۱۶- تصاویر FESEM مربوط به نمونه های Q-850، Q-920 و Q-1000..... ۷۲
- شکل ۵-۱۷- تصویر FESEM مربوط به نمونه E-920 و N-920..... ۷۴
- شکل ۵-۱۸- تصویر FESEM مربوط به نمونه F-920..... ۷۶
- شکل ۵-۱۹- تصویر FESEM مربوط به نمونه J-920..... ۷۷
- شکل ۵-۲۰- آنالیز EDX برای نمونه N-920..... ۸۰
- شکل ۵-۲۱- آنالیز EDX برای نمونه N-1300..... ۸۱
- شکل ۵-۲۲- وابستگی مقاومت ویژه بر حسب دما برای نمونه های N-920، N-1000 و N-1300..... ۸۶
- شکل ۵-۲۳- مشتق اول دمایی مقاومت ویژه بر حسب دما برای نمونه های N-920،..... ۸۷
- شکل ۵-۲۴- نمودار مقاومت ویژه نمونه N-920 در بازه دمایی ۱۵۰ تا ۲۷۰K و نتیجه برازش آن با مدل ASPH.... ۸۹
- شکل ۵-۲۵- نمودار مقاومت ویژه بر حسب T-1/4 و برازش آن با مدل VRH در..... ۸۹
- شکل ۵-۲۶- نمودار مقاومت ویژه نمونه N-1000 در بازه دمایی ۲۳۰ تا ۲۷۰K و نتیجه برازش آن با مدل ASPH. . ۹۰
- شکل ۵-۲۷- نمودار مقاومت ویژه بر حسب T-1/4 برای نمونه N-1000 در بازه دمایی ۱۹۰ تا ۲۱۷K و نتیجه برازش آن با مدل VRH..... ۹۱
- شکل ۵-۲۸- نمودار مقاومت ویژه نمونه N-1300 در بازه دمایی ۲۳۵ تا ۲۷۰K و نتیجه برازش آن با مدل ASPH. . ۹۲
- شکل ۵-۲۹- مقایسه نمودار مقاومت ویژه بر حسب T-1/4 برای نمونه N-1300 در بازه دمایی ۱۹۰ تا ۲۲۵K و نتیجه برازش آن با مدل VRH..... ۹۲

فهرست جداول

- جدول ۵-۱- مقادیر مواد مورد استفاده برای تهیه سل ۵۱
- جدول ۵-۲- وزن نمونه ها قبل و بعد از بازپخت در دماهای بازپخت مختلف ۵۴
- جدول ۵-۳- اندازه بلورکها و کرنش با استفاده از رابطه ویلیامسون _ هال برای نمونه های بازپخت شده. ۵۸
- جدول ۵-۴- ثابتهای شبکه a و C و حجم یاخته واحد برای نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف ۵۹
- جدول ۵-۵- ثابتهای شبکه a و C برای نمونه های مختلف و V حجم یاخته مربوط به آنها بر اساس تحلیل ریتولد..... ۶۰
- جدول ۵-۶- اندازه مقاومت ویژه نمونه ها بر حسب اهم سانتی متر در سه دمای مختلف ۸۴
- جدول ۵-۷- مقادیر ثابت بدست آمده از برازش با رابطه (۵-۵)..... ۹۳
- جدول ۵-۸- مقادیر ثابت بدست آمده از برازش با رابطه (۵-۹)..... ۹۴

فصل اول

نیکلایتها

۱-۱- مقدمه

بعد از کشف ابررساناهای دما بالا، $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ، نیکلایتهها ($La_{2-x}Sr_xNiO_4$) توجه زیادی را به خود جلب کردند. $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ که ساختاری شبیه به $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ دارد، در عوض ابررسانایی در دمای پایین، نظم بار را نشان می دهد. به عنوان یک ترکیب مناسب برای مطالعه و درک ارتباط احتمالی بین نظم بار و ابررسانایی مورد توجه قرار گرفته شده است. ترکیبات La_2NiO_4 و La_2CuO_4 هر دو عایقهای مات^۱ آنتی فرو مغناطیس با ساختار لایه ای پروسکایت^۲ K_2NiF_4 (تتراگونال^۳)، با گروه فضایی $I4/mmm$ هستند [۱]. گاف نواری (یعنی گاف نواری بین حالت‌های اشغال نشده 3d عناصر Cu/Ni و حالت‌های اشغال شده 2p اکسیژن) در La_2NiO_4 تقریباً $eV 3/5$ ، دو برابر بزرگتر از مقدار آن در La_2CuO_4 می باشد [۲]. جفت شدگی اسپینی درون هر کدام از صفحات Ni/CuO_2 خیلی قویتر از اسپینهایی است که در بین صفحات مجاور قرار می گیرند [۳].

با آرایش مقدار کافی حفره در La_2NiO_4 و La_2CuO_4 که بوسیله جایگزینی یون Sr^{2+} با یونهای La^{3+} ایجاد می شود، خاصیت فلزی ظاهر می شود. با این وجود تراکم حفره بحرانی، که برای گذار عایق - فلز ضروری است به طور قابل ملاحظه ای بین این دو سیستم متفاوت می باشد. در نیکلایتهها رفتار فلزی در حوالی $x=1$ ظاهر می شود [۴] در صورتیکه $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ در $x > 0.05$ فلزی می شود و ابررسانایی را نشان می دهد. در $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ابررسانایی برای هیچ مقداری از x مشاهده نشده است. به نظر می رسد که حاملهای حفره آرایش شده باعث می شود که این دو سیستم رفتار متفاوتی را از خود نشان دهند. فقدان ابررسانایی در حالت کپه ای $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ را احتمالاً به کوچک بودن اندازه پولارونها در سیستم نسبت می دهند [۵]. La_2CuO_4 یک آنتی فرومغناطیس بلندبرد سه بعدی می باشد. وقتی که حفره ها درون این سیستم وارد می شوند به یک نظم کوتاه برد دو بعدی تغییر می

¹ Mott insulators

² Perovskite

³ Tetragonal

کند [۶]. تفاوت در خصوصیات الکتریکی و مغناطیسی این دو سیستم به جفت شدگی قوی شبکه - الکترون و تحرک کم حاملهای بار در نیکلایتها نسبت داده می شود [۷].

۱-۲- نظم بار

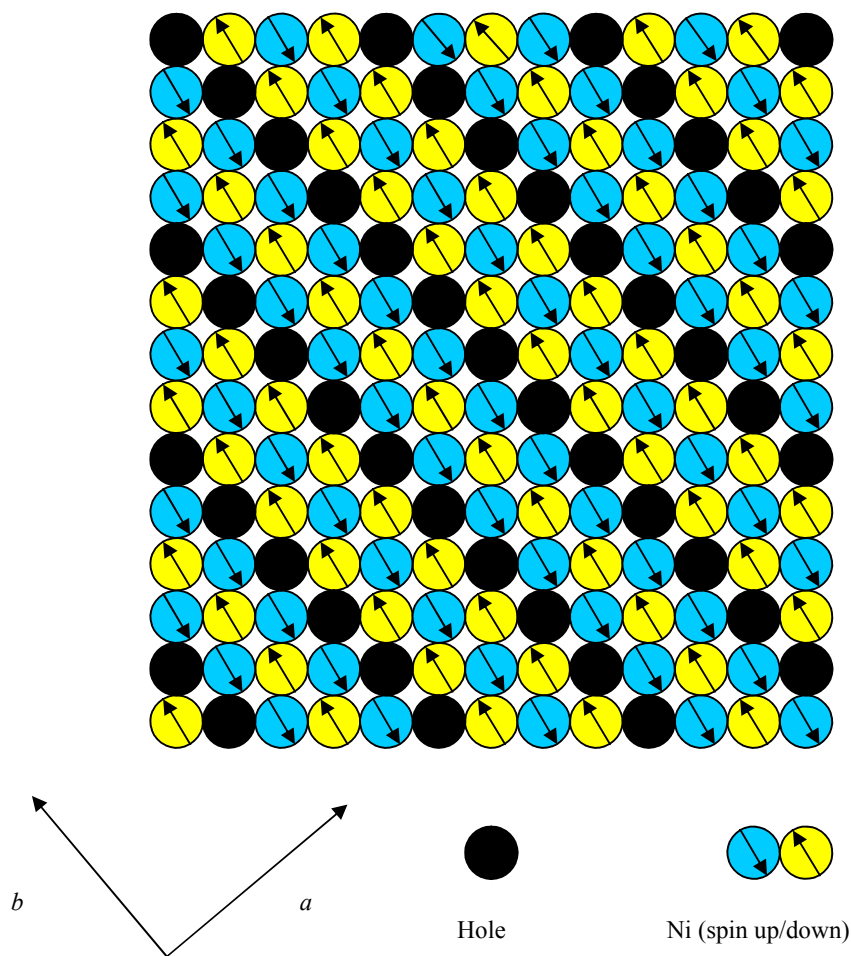
آلایش حفره در سیستم La_2NiO_4 را می توان به دو روش ایجاد کرد:

۱- جایگزینی یونهای دو بار مثبت از قبیل Ca^{2+} , Sr^{2+} یا Ba^{2+} با یونهای La^{3+}

۲- افزودن اکسیژن اضافی

حفره های آلایش شده در نیکلایتها در دماهای پایین تمایل به منظم شدن در راستاهای خاصی درون سیستم را دارند. این حفره های منظم شده به عنوان دیواره های حوزه در صفحات NiO_2 عمل می کنند، بطوریکه اسپینهای نیکل به طور آنتی فرومغناطیس درون حوزه ها منظم شده اند. از آنجاییکه نظم بار در سیستم نیکلایتها یک طبیعت دو بعدی دارد بنابراین یک فرم شبه نواری دارد که نوار بار^۱ نامیده شده است. یک طرح شماتیک از این نوارهای بار در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. وجود این قبیل نوارهای اسپین و بار در هر دو سیستم $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ و $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ به وسیله روشهای مختلف پراکندگی شامل نوترون [۸]، الکترون [۹] و پرتو x [۱۰] اثبات شده است. همچنین همزیستی ابررسانایی و نظم نواری در $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ با $x=0/2$ و $0/12$ ، $0/15$ مشاهده شده است. پراکندگی نوترون برای مطالعه اسپین و همچنین ساختار - اسپین به کار می رود و نتیجه این اندازه گیری ها نشان می دهد که همچنانکه تراکم حفره افزایش می یابد، نظم آنتی فرومغناطیس سه بعدی به همبستگی دو بعدی درون صفحات NiO_2 تبدیل می شود [۱۱].

^۱ Charge stripe

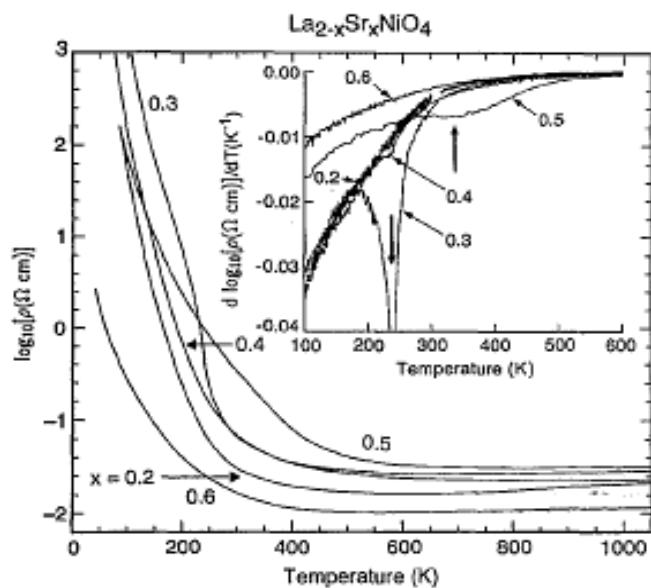


شکل ۱-۱- یک طرح نمایشی از نوارهای بار در نیکلایت $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. محورهای مختصات نسبت به پیوندهای Ni- Ni 45° چرخیده است.

۳-۱- خواص الکتریکی و مغناطیسی در نمونه های کپه ای

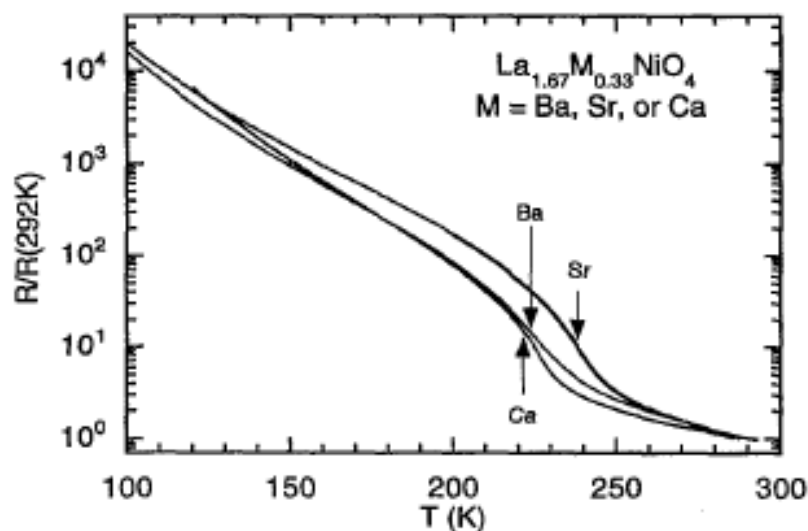
وابستگی دمایی مقاومت ویژه برای تراکم های مختلف Sr در شکل (۱-۲) نشان داده شده است. روند کلی مقاومت برای استوکیومتریهای^۱ مختلف، یکسان است و با کاهش دما افزایش می یابد. منحنی داخلی شکل، تغییر در مشتق دمایی لگاریتم مقاومت ویژه را بر حسب دما نشان می دهد که یک رفتار غیرعادی را در $x=1/2$ و $x=1/3$ نشان می دهد. این رفتار مقاومت ویژه را به دمای گذار نظم بار نسبت می دهند.

¹ Stoichiometry



شکل ۲-۱- لگاریتم مقاومت ویژه بر حسب دما برای تراکمهای مختلف Sr. شکل داخلی مشتق دمایی لگاریتم مقاومت ویژه را نشان می دهد [۱۲].

مقاومت نرمالیزه شده به مقدار آن در ۲۹۲K ترکیب $La_{1.67}M_{0.33}NiO_4$ ($M = Ba, Sr, \text{ or } Ca$) بر حسب تابعی از دما در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.

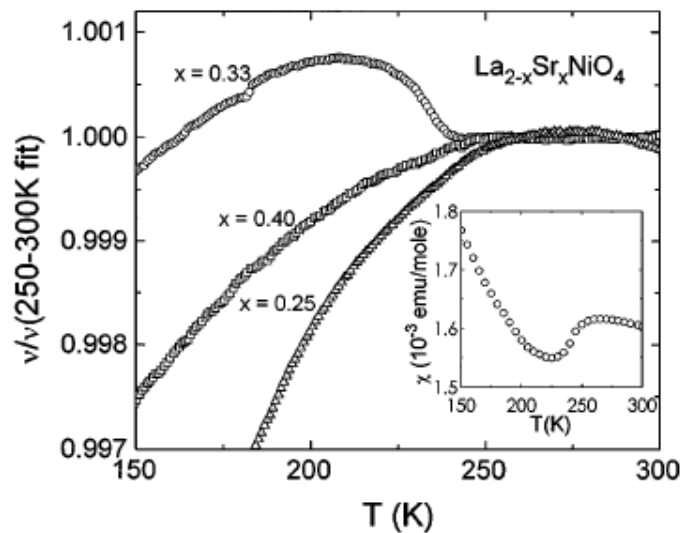


شکل ۳-۱- مقاومت نرمالیزه شده (دمای اتاق) بر حسب دما برای ترکیب

$La_{1.67}M_{0.33}NiO_4$ ($M = Ba, Sr, \text{ or } Ca$) [۱۳].

در نمونه $x=0/33$ مقاومت یک افزایش ناگهانی را در 240K که دمای گذار نظم بار (T_{co}) می باشد، نشان می دهد. نتایج این تحقیق نشان می دهد که دمای گذار نظم بار وابسته به تراکم حفره ها و تقریباً مستقل از نوع یونهای دو بار مثبت ($\pm 10\text{K}$) می باشد. اندازه یون دو بار مثبت بر خلاف سیستمهای مغناطیسی فاکتور مهمی برای دمای گذار نیست. هان^۱ پیشنهاد کرد افزایش ناگهانی مقاومت در T_{co} نشان می دهد که حفره ها در رسانش شرکت نمی کنند، زیرا آنها در حالتی منظم در زیر جایگزیده هستند. اندازه گیریهای امواج صوتی در ترکیب $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=0/4$ و $0/33$)، در $x=0/25$ بر حسب دما نیز یک رفتار غیرعادی را برای $x=0/33$ در حوالی 240K نشان می دهد که در شکل (۴-۱) نشان داده شده است [۱۴].

همانطوریکه در شکل (۵-۱) دیده می شود در دمای گذار نظم بار 240K ، سرعت صوت، گرمای ویژه، مشتقات مقاومت ویژه و پذیرفتاری مغناطیسی همگی یک ناهنجاری واضحی را برای $x=0/33$ نشان می دهند.

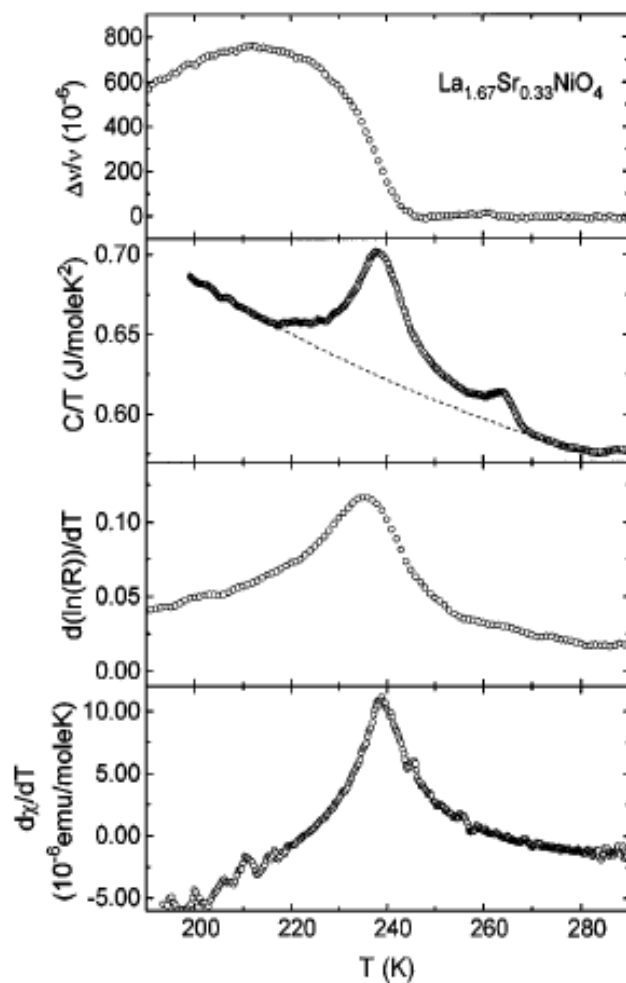


شکل ۴-۱- سرعت صوت نرمالیزه شده (به مقدار آن در حول و حوش دمای اتاق) بر حسب دما $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ برای

$x = 0.25, 0.33, 0.4$. درون شکل: پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما برای $x = 0.33$ [۱۴].

^۱ Han

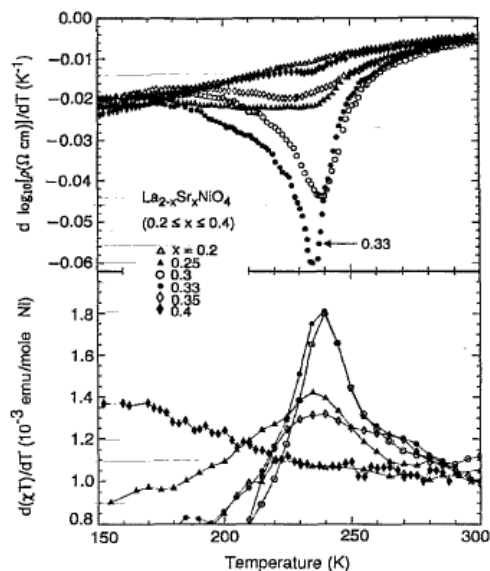
تحقیق دیگری توسط چونگ^۱ و همکارانش بر روی نیکلایتها و با غلظت های مختلف آرایش انجام شد [۱۲]. نتایج حاصل از اندازه گیریهای مقاومت و پذیرفتاری در شکل (۱-۶) نشان داده شده است. همانطوریکه ملاحظه می گردد ناهنجاری قابل توجهی برای $x = 0.33$ در این نمودارها مشاهده می گردد.



شکل ۱-۵- نمودارهای تغییرات نسبی سرعت صوت، گرمای ویژه، مشتقات دمایی مقاومت

و پذیرفتاری مغناطیسی برای $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$.

^۱ S.W. Cheong



شکل ۱-۶- مشتق دمایی مقاومت و پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما برای تراکم $0.2 \leq x \leq 0.4$ Sr

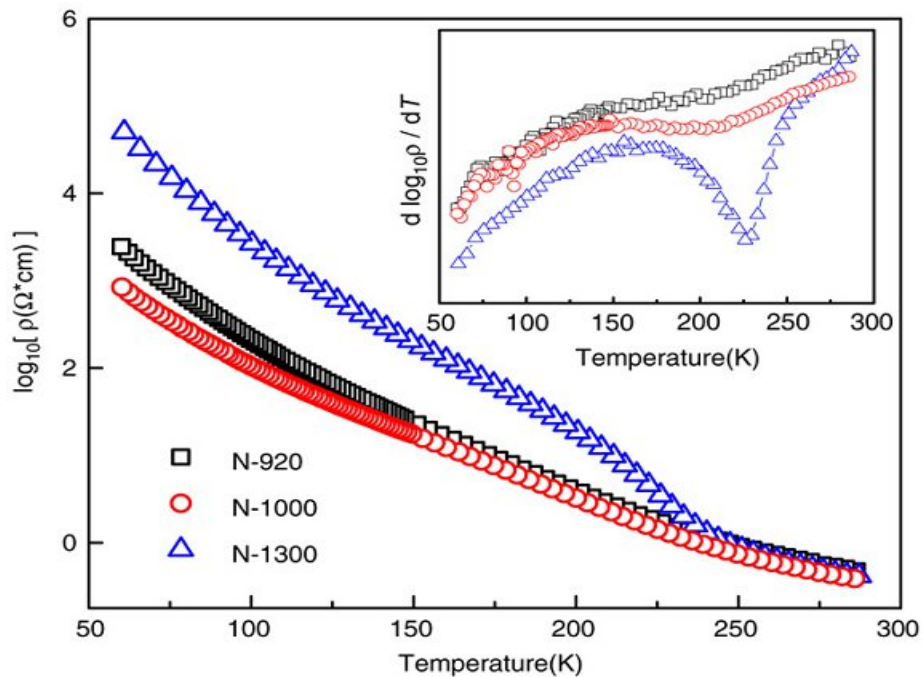
۱-۴- خواص الکتریکی نانو ذرات نیکلایت و مقایسه آن با نمونه کپه ای

آقای زائو^۱ و همکارانش نانوذرات $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ را با روش سل - ژل ساختند. و نمونه ها را در دماهای مختلف، ۹۲۰، ۱۰۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد بازپخت نمودند. اندازه گیریهای مقاومت ویژه در مقیاس لگاریتمی بر حسب دما در شکل (۱-۷) نشان داده شده است. اندازه ذرات برای نمونه های N-920، N-1000 و N-1300 به ترتیب برابر ۱۰۰ نانومتر، ۳۰۰ نانومتر و ۳ میکرومتر می باشد [۱۵].

یک رفتار شبه عایق در بازه دمایی ۵۵ تا ۲۹۰ کلوین برای همه نمونه ها مشاهده می شود. اندازه مقاومت برای همه نمونه ها در بالاتر از ۲۴۰K یکسان است. با این وجود، زیر ۲۴۰K، یک افزایش شدید برای نمونه N-1300 مشاهده شده است [۱۵]. این ناهنجاریها را به تشکیل نوارهای نظم بار قطری^۲ نسبت داده اند. بر خلاف N-1300 هیچ افزایش مشابهی در منحنی مقاومت نمونه های نانو ذرات دیده نشد. این تفاوت قابل توجه با از بین رفتن حالت نظم بار ایجاد شده است، همانند آنچه که در نانوذرات منگنایتها رخ می دهد [۱۶-۱۸].

¹ Jiyin Zhao

² Diagonal charge ordering



شکل ۷-۱- وابستگی دمایی لگاریتم مقاومت ویژه برای نمونه های N-920, N-1000 و N-1300. درون شکل: مشتق دمایی لگاریتم مقاومت ویژه بر حسب دما [۱۵].

مشتق اول لگاریتم مقاومت بر حسب دما برای نمونه ها در داخل شکل (۷-۱) نشان داده شده است. یک ناهنجاری واضح برای نمونه N-1300 در ۲۳۰K در آن آشکار است که به عنوان دمای گذار نظم بار مشخص شده است. اما این ناهنجاری به طور قابل ملاحظه ای در منحنی نانوذررات ضعیف شده است. برای N-920 مینیمم $d(\log\rho)/dT$ بر حسب T برای تشخیص دمای گذار نظم بار خیلی مبهم است. اگر چه دمای گذار نظم بار برای N-920 تأیید نمی شود. با این وجود همان طوریکه در درون شکل (۷-۱) نشان داده شده است، شیب مقاومت در یک بازه دمایی گسترده در حدود ۲۲۰K تغییرات اندکی را نشان می دهد که امکان نظم بار کوتاه برد را نشان می دهد [۱۵ و ۱۹]. در حالیکه ساختار منظم شده استاتیک بلند برد با کاهش اندازه ذرات از بین می رود.

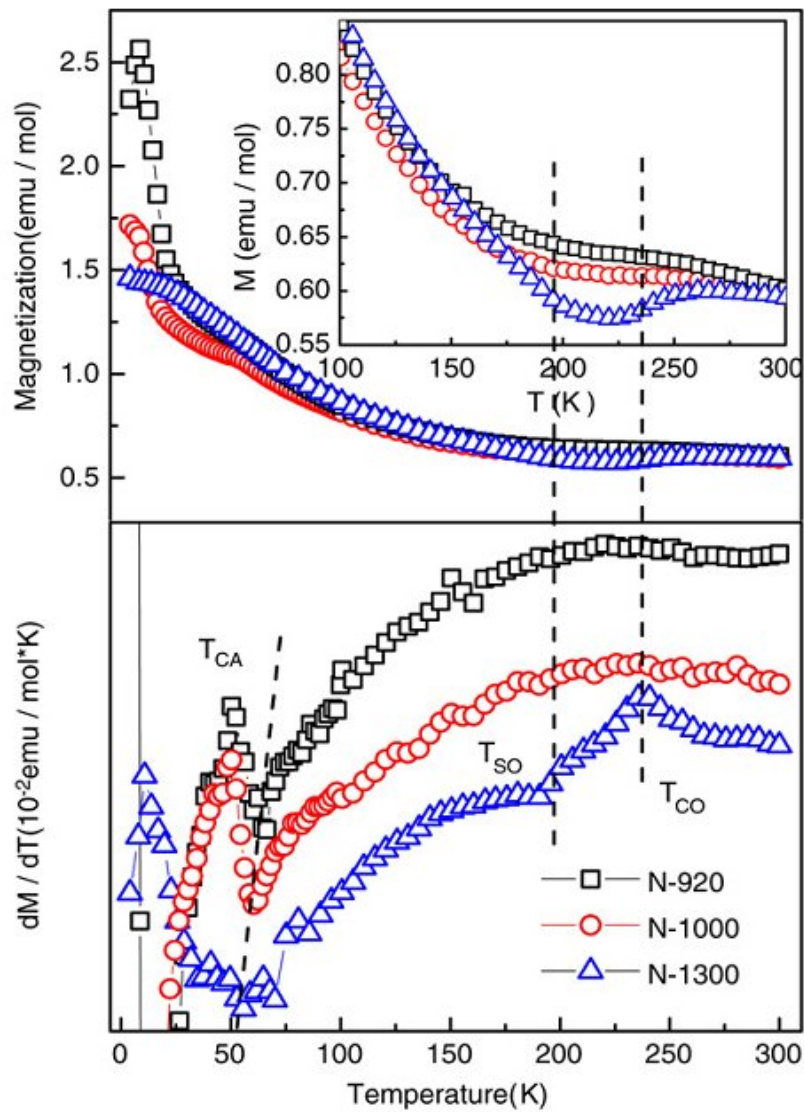
۱-۵- خواص مغناطیسی نانو ذرات و مقایسه آن با نمونه کپه ای

در بالای شکل (۸-۱) منحنیهای وابستگی دمایی مغناطش برای سه نمونه بازپخت شده در دماهای ۹۲۰، ۱۰۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است که اندازه گیری تحت میدان اعمالی ۵۰۰ Oe انجام شده است. به خاطر وضوح بیشتر، در منحنی داخلی شکل (۸-۱)، ناحیه دمایی ۱۰۰-۳۰۰ کلوین نشان داده شده است. برای N-1300، دو ناهنجاری در منحنی مغناطش مشاهده می گردد. یکی افت تدریجی در حوالی ۲۴۰ K که مطابق با دمای گذار نظم بار می باشد و دیگری افزایش شدید مغناطش در حوالی ۱۹۰ K می باشد. این ناهنجاری مربوط به گذار نظم اسپینی آنتی فرومغناطیس می باشد [۴۳]. همانطوریکه اندازه گیری مغناطیدگی نشان می دهد، در نانو ذرات نمونه های N-920 و N-1000 گذارهای نظم اسپینی آنتی فرومغناطیس و نظم بار به طور همزمان ضعیف شده اند. پذیرفتاری دو نمونه نانو ذره زیر $T \approx 23K$ افزایش شدیدی دارد که می تواند هم مربوط به تشکیل نظم فرو مغناطیسی بلند برد و یا خوشه های شیشه ای^۱ فرو مغناطیسی کوتاه برد باشد [۲۰ و ۱۷].

مقایسه مغناطش نمونه های کپه ای و نانو ذرات نشان میدهد که با کاهش اندازه ذرات فاز نظم بار ضعیف شده و همراه با حذف نظم اسپینی آنتی فرو مغناطیس، یک افزایش در سیگنال فرو مغناطیس پدیدار می شود. منحنی پایینی در شکل (۸-۱) مشتق دمایی مغناطش را بر حسب دما برای نمونه ها نشان می دهد. در این شکل دمای گذار نظم بار T_{co} و دمای گذار نظم آنتی فرو مغناطیس T_{so} برای نمونه N-1300 مشخص می باشد. تغییرات مشاهده شده در دمای حدود ۵۰ K را به باز جهت گیری اسپین نسبت داده اند. همانطوریکه مشاهده می شود با تغییر اندازه ذرات هم در خواص الکتریکی و هم خواص مغناطیسی نیکلایتها تغییر ایجاد می گردد. لازم به ذکر است که اگر چه کارهای زیادی روی مطالعه نمونه های حجمی نیکلایتها انجام شده است، ولی مطالعات زیادی روی خواص نانوذرات

^۱ cluster glass

نیکالایتها انجام نشده است (فقط حدود چند مقاله). هدف ما در این پایان نامه رشد نانوذرات و بررسی خواص آنها می باشد.



شکل ۸-۱- نمودار بالایی: وابستگی دمایی مغناطش برای نمونه های N-920، N-1000 و N-1300. درون شکل بالا، بازه دمایی ۱۰۰ تا ۳۰۰K را نشان می دهد. نمودار پایینی: منحنی dM/dT بر حسب دما از ۴ تا ۳۰۰K [۴۳].

فصل دوم

روشهای ساخت نانو ذرات

۲-۱- مقدمه

نانوتکنولوژی تولید کارآمد مواد، دستگاه‌ها و سیستم‌ها با کنترل ماده در مقیاس نانومتری است و در نهایت بهره برداری از خواص و پدیده‌های جدیدی است که در مقیاس نانو پدیدار می‌گردد. این مواد و سیستم‌ها دارای خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی جدید و بهتری خواهند بود. از آنجا که ویژگیها و جنبه های کاربردی پودرهای ابرریز بستگی زیادی به اندازه ذره و ریخت آن دارد و این دو ویژگی بسته به نوع عملیات حرارتی مورد استفاده برای تهیه پودرها تغییر میکنند، در نتیجه تهیه این ذرات با اندازه و ریخت مناسب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بایستی اذعان نمود که رفتارهای جدیدی که در مقیاس نانو مشاهده می‌گردند، لزوماً از رفتارهای مشاهده شده در سایزهای بزرگتر قابل پیش‌بینی نیستند. تغییرات مهم رفتاری عمدتاً ناشی از اثرات کوانتومی کاهش سایز به علت نزدیکی و قابل مقایسه بودن سایز اندازه ذرات و یا ریز ساختارها با مقیاس طولی میانگین پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی رخ می‌دهند [۲۱].

اصولاً ذرات نانومتری یا به عنوان پیش‌سازنده^۱ برای تولید ساختارها و یا افزارآلات پیچیده به کار می‌روند یا به عنوان اصلاح کننده^۲ پدیده‌های فیزیکی، شیمیایی و یا فرایندهای بیولوژیکی عمل می‌نمایند.

در سال‌های اخیر مواد بسیاری مانند نیم رساناها، مواد مغناطیسی و... ساخته شده اند که ویژگی-های فیزیکی شان با تغییر اندازه آنها کنترل شده است. تغییر در فاصله بین اتمها و نسبت سطح به حجم بزرگ در نانوذرات تأثیر زیادی بر ویژگی‌های مواد دارد. نانومواد تقریباً بالاترین سطح مقطع افزایش یافته را نسبت به مواد کپه ای از خود نشان می‌دهند. مواد با سطح مقطع بالا، خواص شیمیایی، مکانیکی، نوری و مغناطیسی بهتری را از خود نشان می‌دهند و به همین دلیل کاربردهای ساختاری و غیرساختاری فراوانی دارند. برای نمونه نقطه ذوب با کاهش اندازه ذرات کاهش می‌یابد و آهنگ کاهش ذوب در اندازه‌های خیلی کوچک، بسیار شدید است. همه این تغییرها را می‌توان بدون

¹Precursor

² Modifier

تغییر در ساختار یا ترکیب شیمیایی ماده و تنها با کوچک کردن اندازه ذرات به وجود آورد. اما چه عامل یا عواملی می توانند علت این تغییرها باشند؟ دو عامل مهم می تواند از اصلی ترین عوامل این تغییرها به حساب آورده شوند. عامل نخست افزایش نسبت شمار اتم‌های سطحی به اتم‌های حجمی در ماده، با کوچک شدن اندازه ذره است. عامل دوم پدیدار شدن ویژگی‌های کوانتومی در این اندازه‌ها است که خود سبب دگرگونی ویژگی‌های این مواد نسبت به نمونه‌های کپه‌ای می‌گردد [۲۲].

۲-۲- انواع نانو ذرات

با توجه به ترکیب شیمیایی، این ذرات به انواع فلزی، سرامیکی، پلیمری و نیمه‌هادی تقسیم می‌شوند. همچنین نانوکره‌ها، نانومیله‌ها، و نانوفنجان‌ها نیز اشکالی از نانو ذرات در نظر گرفته می‌شوند. نانوذرات در اندازه‌های پایین نانوحوشه به حساب می‌آیند. نانوبلورها و نقاط کوانتومی نیمه هادی نیز زیرمجموعه نانوذرات هستند.

نانو مواد را گاهی اوقات، وقتی که متراکم و فشرده نشده باشند نانوپودر می‌نامند که اندازه دانه های آنها حداقل در یک بعد و یا معمولاً در سه بعد، در محدوده $1-100\text{nm}$ می‌باشد. تحت شرایط معمولی این ذرات بلورهایی را تشکیل می‌دهند که اندازه آنها به بزرگی یک میلی‌متر مکعب است، اما نشان داده شده است که این ریزدانه‌ها به عنوان نانوذرات، طولی کمتر از 100nm دارند و بی‌شکل نیستند چرا که اتمها در آرایشی از بلورهای مجزا، مرتب گردیده‌اند [۲۳].

۲-۳- روش‌های سنتز نانوذرات

ذرات نانو ساختار و پوششهای با اندازه دانه کمتر از 100nm بوسیله بسیاری از روشها قابل تولید می باشد، مانند:

۱- روش‌های مبتنی بر رسوبدهی از محلول

۲- روش سل _ ژل

۳- روش تراکمی گاز

۴- روش پلاسما

۵- روش احتراق

۶- روش اسپری پایرولیزر

۷- روش آسیاب مکانیکی

۸- روش انفجاری

سه روش معروف و اصلی در تهیه این مواد عبارتند از: نشست شیمیایی یا فیزیکی بخار، شیمی محلولها و آسیاب مکانیکی.

در هر دو روش فاز بخار و فاز محلول روند تهیه مواد از چینش اتمها (یا مولکولها) آغاز شده و به پدیدار شدن نانو ذرات می انجامد در واقع این همان تکنیکی است که بعنوان معماری از پایین به بالا نامیده می شود [۲۴].

در روش آسیاب مکانیکی، جسم کپه‌ای را با آسیاب کاری خرد کرده تا ابعاد ذرات به محدوده نانو برسد که به آن روش بالا به پایین یا روش فیزیکی نیز می گویند. از روش فاز بخار و فاز محلول در تهیه پودرها و پوششها استفاده میشود و لیکن از روش آسیاب مکانیکی فقط در تهیه پودرها می توان بهره جست [۲۴ و ۲۵].

سنتز شیمیایی مواد بر پایه دست چینی اتمها و مولکولها به منظور دست یابی به ماده نانو ساختار، معماری از پایین به بالا می باشد، که دارای برتری‌هایی از نقطه نظر یکنواختی شیمیایی و قابل کنترل بودن پارامترها به منظور کنترل جوانه‌زنی و رشد ذرات در مقایسه با اغلب روش‌های فیزیکی برخوردار هستند. پارامترهای مهم کنترل کننده در این روش شامل درجه حرارت، غلظت مواد، افزودنی‌ها، حلال‌ها و PH هستند. البته این روش در عین حال از محدودیت انتخاب مواد مناسب و احتمال وجود ناخالصی‌ها نیز برخوردار می‌باشد [۲۴].

از آنجا که در این پژوهش نیکلایتهای موردنظر با روش سل _ ژل تهیه شده اند، تنها این روش توضیح داده می‌شود و برای آشنایی با روش‌های دیگر می‌توان به مراجع پایانی مراجعه کرد [۳۱-۳۴].

۲-۴- اهمیت فرآیند سل-ژل در تولید نانو ذرات

در سالهای اخیر فن سل _ ژل روش نوینی برای سنتز مواد معدنی اکسیدی در دمای پایین و در مقیاس نانو بوده که مورد توجه بسیار قرار گرفته است. در واقع سل _ ژل یک روش کارآمد شیمیایی و فیزیکی برای تهیه مواد بصورت پودر، پوشش سرامیکی، الیاف، لایه های نازک و توده مواد متخلخل است. در این روش هیدرولیز و واکنشهای پی در پی تراکمی یک ترکیب آلکوکسید در مجاورت رطوبت منجر به تولید اکسیدهای معدنی می‌شود که اندازه ذرات آنها از نانومتر تا میکرون قابل کنترل است. هدف از روش سل _ ژل، انجام واکنش‌های شیمیایی در دمای پایین برای تهیه فیلم‌ها، تارها، ذرات یا کامپوزیت‌هایی با شکل و سطح مناسب است. این مواد، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی دارند [۳۲].

۲-۵- تاریخچه

اگر چه آغاز فرایند سرامیکی بر پایه علم شیمی به ۴۰۰۰ سال پیش از میلاد مربوط می‌شود، ولی مفهوم کنترل شکل و ساختار مولکولی سرامیک‌ها و شیشه‌ها با کمک شیمی سل _ ژل، احتمالاً به مطالعات برگمن^۱ بر روی شیشه‌های آب در سال ۱۷۷۹ و بررسی‌های ابلمن^۲، گراهام^۳ روی ژل سیلیکا در سال ۱۸۴۷ و ۱۸۶۴ مربوط می‌شود. در اوایل سال‌های ۱۹۰۰ روش سل _ ژل برای تولید سیلیکا

¹ Bergman

² Ebleman

³ Graham

ژل خیلی متخلخل به کار رفت که توانست به عنوان ماده جاذب رطوبت و کاتالیزور استفاده شود. اولین موارد استفاده اقتصادی از تکنولوژی سل _ ژل مربوط به استفاده از محلول آلکوکسی سیلان هیدرولیز شده به صورت جزئی در سنگ‌های متخلخل، سیمان، آجر و چسب دندان پزشکی و جداره داخلی لامپ‌ها در ۱۹۳۰ بود [۳۳].

ویژگیهای مهم و یکتای روش سل _ ژل زمانی آشکار شد که مواد هیبریدی آلی- معدنی را اسمیت^۱ و مواد سیلیکایی در بردارنده مولکول‌های آلی را آونیر^۲ در دهه ۱۹۸۰ در دماهای کم، نزدیک به دمای اتاق، دمایی که هیچ تجزیه شیمیایی ماده آلی در آن رخ نمی دهد، تهیه کردند. از آنجا که سنتز دما پایین و تهیه مواد وظیفه اصلی شیمیدانهاست این موارد باعث شد که روش سل _ ژل به طور گسترده ای نه فقط برای تهیه شیشه‌ها و سرامیک‌ها، بلکه برای تهیه مواد آلی و بیو مواد نیز به کار گرفته شود [۳۴].

از آنجا که مواد ویژگی‌های اساسی شان را بر پایه ساختار ریزشان نشان می دهند، ویژگی‌های ساختاری از اهمیت زیادی برخوردار است. از سوی دیگر ساختار ریز و ویژگی‌های ساختاری مانند شکل، اندازه، ریخت سطح و ناهمسانگری وابستگی روشنی به روش تهیه دارند. در روش سل _ ژل تحقیق و یافتن این وابستگی، هرچند به سختی، ولی امکانپذیر است و با مشخصه یابی‌هایی که از دستگاه‌های مورد استفاده و شرایط تهیه مواد انجام می شود، می توان ویژگی‌های ساختاری و در پی آن ویژگی‌های اساسی ماده تولید شده را در جهت دلخواه کنترل کرد [۳۴].

۲-۶- بررسی فرآیند سل-ژل

در حقیقت فرایند سل _ ژل سنتز شبکه معدنی توسط واکنش‌های شیمیایی در محلول و در دمای پایین است که به دلیل تشکیل شبکه بی‌شکل (در مراحل اولیه) در مقابل فرآیند کریستاله

¹ H. Schmidt

² Avnir

شدن در محلول قرار دارد. در فرآیند سل _ ژل می توان ریز ساختار را در محدوده ابعاد نانومتر یعنی ۱-۱۰۰nm کنترل نمود.

فرآیند سل _ ژل شامل یک سری واکنشهای شیمیایی تغییرناپذیر است که در حقیقت این واکنشها باعث تبدیل مولکولهای محلول هموزن اولیه به عنوان سل به یک مولکول نامحدود سنگین سه بعدی پلیمری به عنوان ژل می شوند، در حقیقت جامد الاستیک به وجود آمده باعث پر شدن حجم محلول موجود می شود.

با مخلوط کردن نمکهای اولیه مورد استفاده همچنین می توان سیستمهای دوتایی و یا سیستمهای سه تایی تولید نمود. هر مولکول از نمکهای اولیه دارای سرعت واکنش مربوط به خودش است که این سرعت واکنش بستگی به شرایطی چون PH، غلظت، حلال و دما دارد.

ژل پلیمری ایجاد شده به صورت یک اسکلت سه بعدی باعث بهم پیوستن حفرات به هم شده و پس از خشک شدن با جمع شدن و انقباض ایجاد یک جامد صلب محکم می کنند. می توان گفت که مواد نهایی و محصولات را می توان به صورتی طراحی کرد که باعث بهم پیوستن تخلخلهای نانسایز بهم شده و در نتیجه سطح ویژه بالایی را خواهیم داشت.

در فرآیند سل _ ژل انتقال سل به حالت ژل اغلب به وسیله تغییر PH و یا تغییر غلظت محلول به دست می آید. منفعت و استفاده اصلی فرآیند سل _ ژل در تولید محصولی با خلوص بالا و دست یافتن به نانو ساختاری یکنواخت در دمای پایین است. اغلب روش سل _ ژل جهت سنتز نانو اکسیدهای فلزی کاربرد داشته و استفاده می شود. این فرآیند معمولا در بر گیرنده تغییر فرم به حالت ژل با استفاده از تکنیکهای مختلف و متفاوت است که در اکثر آنها از خشک کردن آهسته و ملایم به همراه برداشتن حلال استفاده می شود. باید توجه داشت که به دلیل وجود پدیده انقباض در فرآیند سل _ ژل اغلب باید در طول فرآیند خشک کردن نکات لازم برای جلوگیری از به وجود آمدن ترک را رعایت نمود.

۲-۷- مزیت‌های فرآیند سل _ ژل

- ۱- یکنواختی بالا به دلیل استفاده از ترکیبات مایع
- ۲- خلوص زیاد به دلیل استفاده از مواد اولیه تهیه شده به روش شیمیایی
- ۳- دمای پایین فرآیند
- ۴- تهیه فازهای کریستالی جدید و جامدات غیر کریستالی
- ۵- کنترل ساختار مواد با امکان تنظیم متغیرهای مرحله اولیه تشکیل سل و تشکیل شبکه
- ۶- امکان استفاده از محصول به اشکال خاص الیاف ، فیلم و آنروژل
- ۷- تولید قطعات اپتیکی با اشکال پیچیده
- ۸- تولید مواد دارای خواص فیزیکی اصلاح شده مانند ضریب انبساط حرارتی پایین و جذب اشعه UV کم و شفافیت اپتیکی بالا
- ۹- تولید مواد متخلخل که اجازه آبستن سازی با ترکیبات آلی و پلیمری را می‌دهد.

۲-۸- معایب روش سل

- ۱- قیمت زیاد مواد اولیه
- ۲- زمان طولانی پروسه
- ۲- احتمال باقیماندن آب یا مواد آلی
- ۳- تشکیل ترک در حین خشک کردن و گرم نمودن

۲-۹- اصطلاحات کلیدی و رایج در فرایند سل _ ژل

۲-۹-۱- سل

سل‌ها ذرات کلوییدی پراکنده در محلول به ابعاد ۱-۱۰۰ nm هستند که به علت کوچکی بیش از حد بوسیله حرکت براونی در محلول به حالت معلق باقی می‌مانند.

سل محلولی شامل اجزا ترکیبی اسیدی و یا سرامیک است. این اجزا به صورت کلوییدی و معلق در محلول بوده و پایدار هستند. همچنین دارای ابعادی هستند که از یک سو آنها را در برابر حل شدن پایدار می‌سازد و از سوی دیگر از رسوب نمودن آنها جلوگیری می‌کند، ولی چنانچه مقداری رشد نمایند و یا خاصیت شیمیایی محلول تغییر کند رسوب خواهند نمود.

۲-۹-۱-۱- طبقه بندی سل‌ها

مثال‌های زیادی از سل‌ها وجود دارد، اما تقسیم بندی آن‌ها به گروه‌هایی به صورت زیر امکان پذیر است:

۱- سل‌های کلوییدی هم اندازه.

در این حالت همه ذرات درای اندازه و شکل یکسانند. اما به دلیل گرایش ذرات در به هم پیوستن و تشکیل توده‌های متراکم، مشکل‌هایی در تهیه و آماده سازی چنین سل‌هایی وجود دارد. با این وجود در شرایط کنترل شده، به ویژه با تهیه محلول‌های ابر سیر، دست یابی به آن‌ها امکان پذیر است. سل‌های هم اندازه به عنوان یک روش مناسب برای تولید پودرهای سرامیکی با کیفیت بالا به کار می‌روند.

۲- سل‌های کلوییدی چند اندازه.

این دسته نوع متداول‌تری از سامانه‌های کلوییدی است که ذرات آن، اندازه با توزیع مشخصی دارند. در چنین سامانه‌هایی، تعریف دقیقی از وزن مولکولی یا اندازه ذره وجود ندارد. به جای آن نیاز به در نظر گرفتن دستگاهی آماری و در نتیجه تعیین مقادیر میانگین است. این سل‌های کلوییدی

بیشتر می‌خواهند که بر پایه سامانه‌های آبی باشند و ذرات ریزی به عنوان مواد اولیهٔ سرامیکی فراهم می‌آورند.

۳- سل‌های ماکرومولکولی.

این سامانه‌ها در چندین مورد با سل‌های کلوییدی متفاوت‌اند. در سل‌های ماکرومولکولی، رشد ذرات با پلیمری کردن و پیوند عرضی بین مولکول‌های پلیمری، صورت می‌گیرد. هم‌زمان با رشد نمونه‌های پلیمری، آن‌ها به یکدیگر پیوسته و رسوب می‌کنند. فاز به دست آمده جامد ماندی، به نام ژل است. این سل‌ها بیشتر از محلول‌های آلی فلزی در حلال‌های الکلی به دست می‌آیند. قبلاً بیشترین توجه‌ها به این نوع سل‌ها معطوف شده و به عنوان فناوری سل _ ژل شناخته می‌شوند. اختلاف اساسی بین این سل‌های ماکرومولکولی و کلوییدهای سنتی این است که تشکیل ژل در این سیستم‌ها اغلب برگشت پذیر است. حتی ژل خشک شده هم می‌تواند دوباره درون حلال شناور گردد. نکتهٔ مهم و اصلی، انعطاف و توانایی یکتای این دسته در تهیهٔ شیمیایی مواد غیرآلی است که برتری‌های زیر را به وجود می‌آورد :

۱- کنترل ترکیب

۲- یکنواختی مولکولی

۳- روش‌های گوناگون تهیهٔ یک فاز _ پودرها، پوشش‌ها، اجسام بی شکل و تارها

۴- روش‌های شکل دهی متنوع برای تولید محصول‌ها در قسمت قبل، که بیشتر فرآیند دمایی

خیلی پایین نیاز دارند [۳۵].

۲-۹-۲- کلویید

کلویید یک سوسپانسیون است به گونه ای که فاز ناپیوستهٔ آن به حدی کوچک است (nm ۱۰۰ -

۱) که نیروهای گرانشی در آن ناچیز بوده و برهمکنش‌های کوتاه بردی مانند واندروالس و برهمکنش

بارهای سطحی در آن چیره‌اند. در کلویید جرم فاز ناپیوسته به اندازه‌ای کم است که ذرات با اندازه

حرکت دریافتی از برخورد با مولکول‌های معلق محیط، حرکت براونی یا پخش براونی دارند. البته فاز پیوسته می‌تواند یک جامد یا یک گاز نیز باشد. مثلاً آبروسل^۱ یک سوسپانسیون^۲ کلوییدی از ذرات در یک گاز است، اگر ذرات مایع باشند، سوسپانسیون ابر^۳ نامیده می‌شود و اگر ذرات جامد باشند سوسپانسیون دود^۴ نامیده می‌شود. امولسیون^۵ یک سوسپانسیون از قطره‌های ریز مایعی در مایع دیگر است. همه این نوع کلویدها می‌توانند برای تهیه پلیمرها یا ذراتی که مواد سرمایی از آنها تهیه می‌شوند، به کار روند [۳۴]. مولکول‌ها و اتم‌ها گاهی در تأثیر نیروهای مولکولی، توده‌هایی ایجاد می‌کنند که اگر این توده‌ها پایدار بمانند کلویید نامیده می‌شوند. موردی که بیشتر بررسی شده است، سوسپانسیون کلوییدی یک جامد در یک مایع است که سل نامیده می‌شود [۳۵].

۲-۹-۳- ژل

ژل نیز عبارتست از یک شبکه جامد و به هم پیوسته‌ای با منافذی به ابعاد زیر میکرومتر و زنجیرهای پلیمری که طول متوسط آنها بزرگتر از یک میکرومتر است. یک ژل نوعاً شامل حداقل دو فاز می‌باشد. یک شبکه جامد که فاز مایع را دربرگرفته است.

۲-۹-۳-۱- انواع ژل‌ها

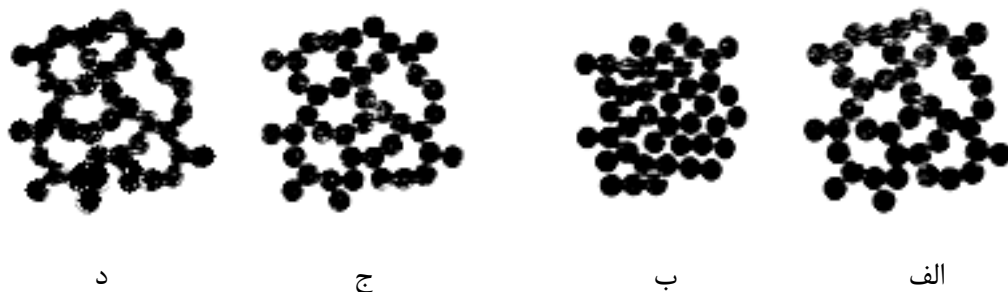
۱- هیدروژل: ژل‌ها را عموماً در محیط آبی تهیه می‌کنند، اصطلاح هیدروژل به ژلی گفته می‌شود که حفره‌های آن با آب پر شده‌اند البته گاهی اوقات به آن اکوژل^۶ نیز گفته می‌شود.

۲- الکوژل: ژلی که حفره‌های آن توسط الکل پر شده باشد. ژلهایی که از خشک کردن الکوژل بدست می‌آیند دارای حفره‌های بیشتر و ساختار ژلی آبی تقریباً حفظ می‌شود و شکستگی کمتری در ساختار در هنگام خشک کردن روی می‌دهد.

¹ Aerosol
² Suspension
³ Fog
⁴ Smoke
⁵ Emulsion
⁶ Equagel

۳- زروژل^۱: به ژلی گفته می‌شود که تمام مایع درون حفره‌های ژل خارج شده باشد به گونه‌ای که ساختار ژل، کمی متراکم‌تر و فشرده‌تر شده باشد و چروکیدگی نسبت به وضعیت هیدروژل در آن آشکار است. در ضمن سطح ویژه ژل در زروژل کاهش می‌یابد.

۴- آیروژل: گونه‌ای ژل خشک است که محلول درون ژل، به صورتی بیرون آمده که هیچ فشردگی یا تغییری در ساختار ژل ایجاد نشده است. این نوع ژل عموماً بدین صورت تهیه می‌شود که ژل را تا دمای بحرانی حلال گرما می‌دهند بنابراین هیچ ترازمندی بین مایع و بخار وجود ندارد و ژل با سطح ویژه بالا با حفظ ساختار در حالت هیدروژل به دست می‌آید. انواع ژل‌ها در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل ۱-۰- انواع مختلف ژل (الف) هیدروژل (ب) زروژل (ج) آیروژل (د) زروژل با دانسیته متوسط [۳۵].

۲-۱۰- شیمی سل _ ژل

سل _ ژل یک روش شیمیایی تر (مرطوب) است که در آن یک پیش ماده با ساختار $M(OR)_n$ به یک شبکه معدنی حاوی یک اکسید فلزی منتهی می‌شود که در آن پیش ماده حاوی گروه‌های آبکافت شونده (OR) است.

^۱ Xerogel

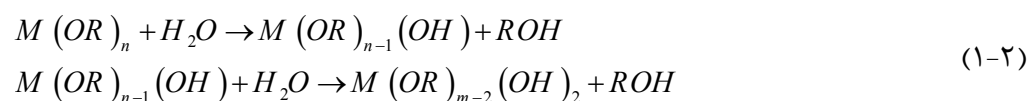
آلکوکسید یک فلز مانند عناصر واسطه بوده و R یک گروه آلی نظیر متیل، بوتیل و ... است. این فرآیند که به دلیل واکنش آلکوکسید در مجاورت آب (رطوبت) از یک مایع (محلول) به یک شبکه ژل مانند و در نهایت به ماده جامدی تبدیل می شود، یک واکنش پلیمر شدن معدنی به شمار می رود که محصول نهایی آن شبکه اکسیدی حاوی خوشه های اکسید فلزی M-O-M است.

۲-۱۱- انواع فرایند سل _ ژل

۲-۱۱-۱- فرایند در مسیر الوکسیدی

مهم ترین و متداول ترین روش سل _ ژل در تهیه مواد کانی مانند شیشه ها، پایه کاتالیست ها و سرامیک های پیشرفته، مسیر الوکسیدی است. این روش براساس شیمی آلکوکسیدها بنا شده است. آلکیل (R) یک لیگاند حاصل از برداشتن یک یون هیدروژن (پروتون) از یک مولکول آلکان است. الکل، یک مولکول حاصل از اضافه کردن یک گروه هیدروکسیل به رادیکال آلکیل برای نمونه مانند متانول یا اتانول است. یک آلکوکسی، لیگاند تشکیل شده با حذف یک یون هیدروژن (پروتون) از هیدروکسیل در یک الکل مانند متوکسی یا اتوکسی است. آلکوکسیدهای فلزی، با فرمول شیمیایی $M(OR)_n$ که در آن M^{n+} یک یون فلزی n ظرفیتی است، از الکل ها جدا شده اند. معمولاً ترکیب های آلی در دسترس و ارزان بوده و اسیدهای خیلی ضعیفی اند. به آسانی از راه هیدرولیز و پخت قابل زدودن هستند و اکسیدهای آبدار بسیار خالصی باقی می گذارند [۳۴].

آلکوکسیدهای فلزی چون به آسانی با آب واکنش می دهند، متداولترین پیش سازها هستند. این واکنش هیدرولیز نامیده می شود و در طی آن یک یون هیدروکسیل به اتم فلزی متصل می شود. مانند واکنش زیر :



R یک پروتون یا لیگاندی دیگر است. اگر R یک آلکیل باشد، آنگاه OR یک گروه آلكوكسى است و ROH یک الكل است. بسته به مقدار آب و کاتالیست موجود، هیدرولیز ممکن است کامل انجام شود، به گونه‌ای که همهٔ گروه‌های OR با OH جایگزین شوند یا در حالی که فلز فقط به طور جزئی هیدرولیز شده است، متوقف شود. سرعت واکنش هیدرولیز با افزایش اسید یا باز تغییر می‌کند. واکنش‌های هیدرولیز در دستگاه‌های چند جزئی بسیار پیچیده است. نخست گروه‌های آلكوكسىد فلزی برای تشکیل هیدروکسیدها هیدرولیز شده، سپس این گروه‌ها با یکدیگر یا گروه‌های آلكوكسىدی واکنش کرده و با ایجاد پیوندهای m_1 -O- m_2 (m_1 و m_2 یون‌های فلزی‌اند)، به تشکیل پلیمرهای پیچیده‌ای منجر می‌گردد. با افزایش وزن مولکولی و شمار پیوندهای عرضی پلیمر، پلیمر حل نشدنی می‌گردد و تشکیل ژل می‌دهد. که در رابطه (۱-۲)، M می‌تواند Si، Al، Ti، Zn، Sn، Pb، Ta، Cu، Ni و Co و غیره باشد. و R یک گروه آلکیل مانند متیل، اتیل، ایزوپروپیل، بوتیل و ... می‌باشد [۳۵].

۲-۱۱-۲- فرایند در مسیر کلوییدی

در این مسیر از اصول شیمی کلویدها برای تولید ذرات کلوییدی از گونه‌های یونی و غیر یونی در یک محیط آبی استفاده می‌شود. در این روش، سل از ذرات کلوییدی که در یک مایع (معمولاً آب) پراکنده شده‌اند تشکیل یافته است. وقتی ویسکوزیته این سل، با ازدست دادن جزئی از مایع افزایش یابد به یک ژل سخت تبدیل می‌شود. بنابراین در این روش شبکه معدنی از آرایش ذرات مجزا و ژل شدن محلول این ذرات بوجود می‌آید.

از دو مسیر ذکر شده در فرایند سل _ ژل امروزه مسیر الکوکسید بیشتر مورد توجه قرار گرفته است و اکثر کارهای انجام شده در این زمینه با استفاده از الکوکسیدها به عنوان پیش ماده بوده است. زیرا الکوکسید منبع مناسبی برای مونومرهای معدنی هستند و همچنین در مسیر الکوکسید، بوسیله روشهای شیمیایی مثلاً با کنترل سرعت واکنش هیدرولیز و تراکم می‌توان سرعت واکنشهای کلی را

کنترل کرد. بنابراین شیمی فرایند سل _ ژل براساس الکوکسید آسانتر از پدیده‌های شیمی کلوییدی مثل بارهای سطحی یا گونه‌های جذب شده روی سطح ذرات قابل کنترل است. علاوه بر آن مسیر الکوکسید امکان تهیه محصولات با درجه خلوص و همگنی بالا در دمای پایین تر را میسر می‌سازد [۳۴].

۲-۱۲- روش‌های سنتز ژل‌های چند فلزی

منظور از ژل‌های چند فلزی، ژل‌هایی است که دارای چند کاتیون فلزی مختلف می‌باشند. برای تهیه این ژل‌ها به روش الکوکسیدی، چندین روش وجود دارد که در ادامه توضیح داده می‌شود.

۱- سنتز الکوکسیدی

ساده ترین روش، ساخت مخلوطی از الکوکسیدهای ترکیب‌های موردنظر در الکل است. این محلول با آب واکنش می‌دهد. اکثر الکوکسیدها هیدرولیز می‌شوند اما استثنائاتی نیز وجود دارد. الکوکسید سیلیکونی خیلی آرام هیدرولیز می‌شود و برای این منظور به یک کاتالیست بازی یا اسیدی احتیاج است.

۲- روش‌های نمک الکوکسید

در این روش ژل‌های چندجزئی بدون کاربرد الکوکسیدها تشکیل می‌شوند و به دلایل اقتصادی کاهش تعداد الکوکسیدها در تهیه ماده، خواستنی است. در بسیاری از مواد، امکان کاربرد نمک‌های فلزی تامین کننده نمک‌های محلول در الکل وجود دارد. این مورد به خصوص برای عناصر گروه‌های اول و دوم که الکوکسیدهای نامحلول تولید می‌کنند، مفید است. نمک‌های مصرفی عبارتند از: سیترات‌ها، استات‌ها، فرمات‌ها، تارتارات‌ها و نیترات‌ها.

کلریدها و سولفیدها نسبت به نیترات‌ها تمایل بیشتری به پایداری دارند و بنابراین حذف آنیون مشکل است. مادامی که نیترات‌ها به عنوان متداول‌ترین افزودنی‌ها به کار می‌روند، باید به یک مورد

ایمینی توجه نمود، زیرا که نیترات‌ها از توانایی اکسیداسیون بالایی برخوردارند و می‌توانند در طی خشک کردن (اگر در محلول‌های الکلی حل شوند)، انفجار ایجاد کنند. استات‌ها از ایمینی بیشتری برخوردار بوده و اغلب حلالیت بیشتری نسبت به نیترات‌ها دارند اما این مواد همانند نیترات‌ها با حرارت دفع نمی‌شوند. لذا زدودن آن‌ها از ژل اندکی مشکل است.

۳- تبدیل سل‌های چندجزئی آمورف

تاکنون روی ژل‌های مشتق شده از آلکوکسیدها بحث شد. امروزه بیشتر گرایش به دستگاه‌های آبی به عنوان مواد اولیه برای تهیه پودر است. چون ژل‌های پایدار در دستگاه‌های آبی نیز تولید می‌شوند، روش‌های مختلفی برای تهیه این ژل‌ها وجود دارد اما آشناترین حالت مربوط به هیدرولیز نمک‌های فلزی است. به تازگی، تولید مواد با ساختارهای اسپینل و پروسکایت با استفاده از این روش، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. سنتز سیترات‌ها، منجر به تولید اکسیدهای اسپینلی و پروسکایتی یکنواختی می‌شود که قابلیت تشکیل ژل‌های آمورف را دارند. مواد اولیه معمولاً از تبدیل نیترات فلزها به سیترات آن‌ها با کاربرد اسید سیتریک به دست می‌آید. هر مقدار ماده اولیه ای که مخلوط می‌شود، باید اسید سیتریک کافی جهت پیوند یون‌های فلزی به کار رود، به گونه‌ای که همه یون‌های NO_3 جانشین شوند. نیترات فلزی با سیترات، کمپلکس تشکیل می‌دهد. ژلاسیون با حذف آب روی می‌دهد. حذف آب اولیه معمولاً با سرعت به هنگام تبخیر انجام می‌گردد. این ژل‌ها برای هر هدفی به کار می‌روند، اما بیشتر به عنوان مواد اولیه برای تهیه پودر استفاده می‌شوند. این روش برای تهیه ابررساناها هم استفاده می‌شود و ابررساناهای دمای بالا ($T_c = 93 \text{ K}$) به طور موفقیت آمیزی با این روش تهیه شده‌اند.

۴- روش‌های دیگر تبدیل به ژل

روش‌های دیگری برای تهیه ژل‌ها بدون توسل به آلکوکسیدها، نمک‌ها یا سیستم‌های آبی وجود دارد. اکسیدهای فلزی و هیدروکسیدها در الکل حل شده تا محلول‌های آلکوکسیدی جزئی تشکیل شود. بسیاری از اکسیدها و هیدروکسیدهای گروه فلزی اول در این فهرست قرار می‌گیرند [۳۵].

۲-۱۳- مراحل تهیه مواد به روش سل _ ژل

۲-۱۳-۱- مخلوط کردن پیش ماده‌ها

اندازه ذرات سل و اتصالات عرضی بین ذرات یعنی دانسیته، بستگی به PH محلول دارد. در این مرحله مواد اولیه با توجه به ماده‌ای که مورد نظر است تا با روش سل _ ژل تهیه شود با یکدیگر مخلوط می‌شوند. این که مواد اولیه در ابتدا در مایع محلول شوند سپس با یکدیگر مخلوط شوند یا همه در یک مایع با هم محلول شوند، همچنین PH محلول بر ویژگی‌های محصول تهیه شده تاثیر می‌گذارد [۳۶-۳۸].

۲-۱۳-۲- قالبگیری و شکل‌دهی

چون سل یک مایع با ویسکوزیته کم است می‌تواند داخل قالب ریخته شود قالب باید طوری انتخاب شود که ژل به آن نچسبد. سل می‌تواند به عنوان یک پوشش بر روی سطح یا به صورت فیبر یا امولسیون به کار رود.

۲-۱۳-۳- انعقاد یا ژل شدن

بعد از مدتی ذرات کلوییدی به هم متصل شده و یک شبکه سه بعدی را تشکیل می‌دهند. خواص فیزیکی شبکه ژل بستگی زیادی به اندازه ذرات و اندازه اتصالات عرضی قبل از ژل شدن دارد. در ژل شدن یا انعقاد ویسکوزیته به سرعت افزایش یافته و یک جسم جامد به شکل قالب به دست می‌آید. اکنون مرحله تبدیل سل به ژل شرح داده می‌شود. در یک سل، که همان ذرات کم وزن شناور در محلول است، در صورت دادن فرصت کافی، ذرات جامد در محلول ته نشین می‌شوند. ذرات جامد جدا شده از محلول، حجم معینی از محلول را اشغال خواهند کرد. حجم نهایی رسوب را میزان به هم پیوستگی ذرات کلوییدی در محلول و ریز ساختار رسوب تعیین می‌نماید. سه حالت مهم عبارتند از :

۱- ذرات کلوییدی به صورت متراکم جمع شده و رسوبی تشکیل می‌دهند که دوباره پراکنده نخواهند شد.

۲- ذرات به طور جزئی به هم پیوسته‌اند و یک رسوب سست تشکیل می‌دهند که اغلب دوباره پراکنده می‌شوند.

۳- در بیشتر حالت‌ها، حجم رسوب با حجم محلول مساوی می‌شود. در این حالت ماکرومولکول‌ها یا ذرات به گونه‌ای به هم پیوسته‌اند که یک ساختار شبکه‌ای سه بعدی پیوسته را در میان حجم کلی محلول تشکیل می‌دهند.

در حالت سوم که حجم رسوب برابر حجم محلول است، ذرات یا ماکرومولکول‌ها پیوندهای عرضی داشته و ساختاری تشکیل می‌دهند که توانایی نگهداری حلال را دارد. محلول باقیمانده توانایی حرکت ندارد، لذا یک ساختار جامد با ویژگی‌های یک جامد ژلاتینی را ارائه می‌دهد. این حالت ژل نام دارد. حالت مکانیکی این ژل به مقدار زیادی به تعداد پیوندهای عرضی در شبکه بستگی دارد. در بسیاری از روش‌ها، می‌توان پیوند عرضی را با در نظر گرفتن پلیمرهای ساده تفسیر نمود. مولکول‌های پلیمری گرایش به تشکیل مولکول‌های زنجیره‌ای دارای مولکول‌های سنگین دارند. در حالت جامد، این مولکول‌ها مخلوط شده و به وسیله نیروهای واندروالس به یکدیگر متصل شده‌اند [۳۵].

۲-۱۳-۴- پیرسازی^۱

فرآیند درگیر در تغییر پیوسته ساختار و خواص ژل غوطه‌ور در مایع بعد از نقطه ژل شدن پیرسازی نامیده می‌شود. انقباض ژل و در نتیجه خروج مایع از خلل و فرج در مرحله پیرسازی همگرفت نامیده می‌شود. در مرحله پیرسازی واکنش پلیمریزاسیون تراکمی در محلول داخل شبکه و خارج شبکه ادامه می‌یابد که باعث افزایش ضخامت ذرات و کاهش تخلخل می‌شود. بنابراین استحکام ژل با پیرسازی افزایش می‌یابد. یک ژل باید به قدر کافی استحکام یابد تا در مقابل ترک خوردگی در مرحله خشک کردن مقاومت کند.

هنگامی که یک ژل در حالت آبدارش باقی می‌ماند، ساختار و ویژگی‌هایش به تغییر ادامه می‌دهند این فرآیند پیر شدن نامیده می‌شود. در پیر شدن چهار مرحله، یک به یک یا به طور همزمان، شامل

^۱ aging

چگالش بیشتر، همگرفت، خشن شدن و گذار فاز می‌تواند اتفاق بیفتد. چگالش بیشتر، اتصال شبکه را افزایش می‌دهد. همگرفت، چروکیدگی همزمان ژل و خروج مایع از سوراخ‌های ژل است. خشن شدن، کاهش غیر قابل بازگشت در مساحت سطح است [۲۴].

۲-۱۳-۵- خشک کردن

در طی مرحله خشک کردن مایع از داخل خلل و فرج شبکه خارج می‌گردد. وقتی که خلل و فرج کوچک هستند (حدود ۲۰ نانو متر) فشار موئین زیادی در مرحله خشک کردن ایجاد می‌شود که این فشار می‌تواند سبب ترک خوردگی شدید گردد. برای اجتناب از این مشکل می‌توان سطح انرژی مایع را با افزودن مواد فعال سطحی کاهش داد، خلل و فرج ریز را حذف کرد، یا با تبخیر فوق بحرانی سطح مشترک مایع-بخار را حذف کرد.

اکثراً این مرحله را مشکل‌ترین بخش کار می‌دانند. پس از ژل سازی جامدی داریم که توانایی انحلال زیادی دارد و حلال در آن به دام افتاده است. اگر حلال با خشک کردن زدوده شود، در این صورت تخلخل‌هایی به وجود خواهد آمد که اندازه و مقدار آن‌ها طبیعت جامد نهایی را مشخص خواهد کرد.

فرآیند خشک کردن، زدایش حلال‌های عمده موجود در ژل است. هنگامی که مرحله خشک کردن روی می‌دهد، انقباض ژل با مقدار زیادی تخلخل در مقیاس میکرو همراه خواهد بود. چنین جامدی زروژل نام دارد. راه بهینه چنین فرآیندی، خشک کردن آهسته در غیاب دماهای بسیار بالاست. سرعت خشک کردن بستگی به اندازه قطعه مورد نظر دارد. اگر قطعه بزرگ و یکپارچه‌ای نیاز باشد، خشک کردن ماه‌ها به طول می‌انجامد و اگر نگرانی در مورد ترک ژل وجود نداشته باشد و احتمالاً آسیاب کردن برای تولید پودر ریز مورد نظر باشد، هرچه ژل ترک داشته باشد، بهتر است، در نتیجه باید خشک کردن، تندتر انجام شود. ترک با نیروهای موئینگی ایجاد می‌شود.

روش ساده و معمول برای کم کردن ترک‌ها، خشک کردن آهسته است که اجازه می‌دهد تنش‌های موجود در ساختار ژل به طور یکنواخت پخش شوند. روش دوم خشک کردن ابر بحرانی ژل است که باعث ایجاد آبروژل می‌شود. روش دیگر، اصلاح ساختار ژل به منظور افزایش اندازه حفره و کاهش این نیروهاست. با توجه به اثر کاتالیزورها بر تشکیل ژل، دیده می‌شود که آلکوکسیدهای کاتالیز شده اسیدی، شاخه‌های زنجیره‌ای پلیمری درهم پیچیده تشکیل می‌دهند و پیچیدگی این زنجیره‌های پلیمری در یکدیگر است که ژل را به وجود می‌آورد. ساختار ژل بیشتر هنگامی که با قلیا کاتالیز می‌شود، کاملاً متفاوت است. زنجیره‌ها قبل از پیچیدگی با یکدیگر، شاخه‌های بسیاری ایجاد می‌کنند. در این حالت عمل ژلاسیون از طریق گونه‌های به هم متصل روی می‌دهد. در حین خشک کردن این ژل‌های پلیمری، ساختار فشرده شده و پیوندهای عرضی بیشتری ایجاد می‌گردد تا اینکه شبکه ژل می‌تواند در برابر نیروهای کشش سطحی مقاومت نماید به گونه‌ای که حفره‌های بیشتری در اثر خشک کردن ایجاد خواهد شد. مواد کاتالیز شده قلیایی در اثر خشک کردن مانند یک ژل کلوییدی واقعی رفتار می‌کنند. در این مورد خوشه‌ها به عنوان ذرات بزرگتر عمل می‌کنند و در اثر خشک کردن به طور مؤثری چگالیده نمی‌شوند. بنابراین چگالی کم همراه با ذرات بزرگتر و حفره‌های بزرگتر به دست می‌آید و در نتیجه نیروهای موینگی کمتری دارند.

۲-۱۳-۶- آبگیری یا پایدار سازی شیمیایی^۱

حذف پیوندهای Sr - OH سطحی از خلل و فرج شبکه باعث ایجاد جامدی فوق متخلخل با

پایداری شیمیایی می‌گردد.

¹ dehydration or chemical stabilization

۲-۱۳-۷- متراکم کردن

حرارت دادن ژل متخلخل در دماهای بالا باعث ایجاد تراکم می گردد. درجه حرارت تراکم به طور قابل توجهی به ابعاد خلل و فرج شبکه ، اتصالات بین خلل و فرج و به اندازه سطح بستگی دارد. بعد از اینکه ژل خشک شد تخلخل‌های باقیمانده باید از بین برود و یک جامد متراکم تشکیل شود. در حالت کلی ژل دارای انرژی سطحی بالایی است و کوشش خواهد کرد انرژی خود را کاهش دهد. این مورد باعث می‌شود که دمای کلسینه به نحو چشم گیری کاهش یابد. کلسینه باعث می‌شود تخلخل‌هایی که در مراحل ابتدایی ایجاد شده‌اند و همچنین مواد آلی باقیمانده از بین بروند. هم در خشک سازی و هم در مراحل ابتدایی چگالش، ژل در انقباض زیادی قرار می‌گیرد که می‌تواند در برخی موارد مشکل‌هایی ایجاد کند، مانند چگالش در ژلی که بر روی یک فلز (به عنوان زیر لایه) نشاندہ شده است در حین چگالش، فلز در مقابل انقباض مقاومت می‌کند که باعث ایجاد تنش‌هایی در ژل شده و موجب بروز ترک می‌شود [۳۵ و ۳۹].

فصل سوم

مواد مغناطیسی

۳-۱- مقدمه

خواص مغناطیسی جامدات ناشی از گشتاورهای مغناطیسی اتم‌ها و برهمکنش متقابل بین آن‌هاست. گشتاورهای مغناطیسی در اتم‌ها خود ناشی از اسپین‌های جفت نشده در لایه‌های نیمه پر و یا تکانه مدار الکترون می‌باشد.

گشتاور هسته اتم‌ها به طور تقریبی کمتر از یک هزارم گشتاور مغناطیسی ناشی از لایه‌های الکترونی اتم می‌باشد. بنابراین می‌توان گشتاور مغناطیسی جسم را تنها ناشی از الکترون‌ها فرض کرد. گشتاور مغناطیسی الکترون‌ها ناشی از تکانه‌های زاویه‌ای مداری و اسپینی می‌باشد. گشتاور مغناطیسی اسپینی یک الکترون در دستگاه SI برابر با $10^{-24} \times 9/27$ آمپر مترمربع است که یک مگنتون بور^۱ (μ_B) نامیده می‌شود. گشتاور مغناطیسی مداری الکترون‌ها در بسیاری از مواد مغناطیسی سرامیکی با تقریب خوبی صفر است. در مواد مختلف، پذیرفتاری مغناطیسی χ به صورت نسبت مغناطش M (اندازه گشتاور مغناطیسی کل در واحد حجم جسم) به شدت میدان مغناطیسی H تعریف می‌شود [۴۰].

۳-۲- دسته بندی مواد از نظر مغناطیسی

بر حسب مقادیر مختلف χ ، می‌توان مواد مختلف را به پنج گروه تقسیم نمود که عبارتند از :

الف) مواد دیامغناطیس

ب) مواد پارامغناطیس

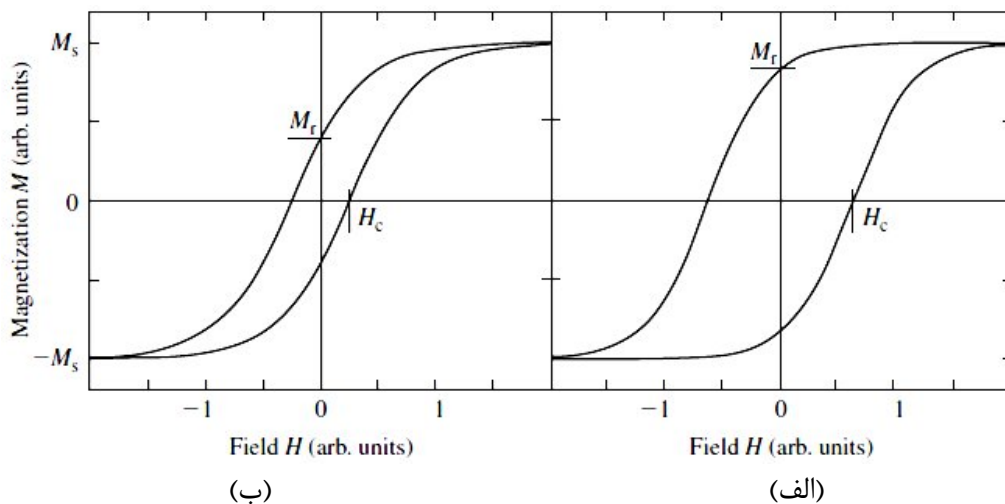
پ) مواد فرومغناطیس

ت) مواد پادفرومغناطیس

ث) مواد فری مغناطیس

¹ Bohr magneton

مواد دیامغناطیس، پارامغناطیس و پادفرومغناطیس را می‌توان در گروه مواد مغناطیسی ضعیف و مواد فرومغناطیس و فری‌مغناطیس را در گروهی با خاصیت های مغناطیسی قوی قرار داد. از نظر پایداری ویژگی‌های مغناطیسی، می‌توان مواد مغناطیسی را به دو دسته نرم و سخت تقسیم نمود. مواد مغناطیسی نرم، موادی هستند که به راحتی با میدان مغناطیسی خارجی به حالت اشباع می‌رسند و مساحت محصور شده توسط حلقه پسماند در این مواد بسیار ناچیز است. در شکل (۳-۱) حلقه های پسماند نوعی برای مواد نرم و سخت رسم شده است. برای یک ماده مغناطیسی رسم شده است. M_r و H_c به ترتیب میدان وادارندگی و مغناطش پسماند (مغناطش باقیمانده) هستند. دسته دیگر، یعنی مواد مغناطیسی سخت، می‌توانند دارای ویژگی های مغناطیسی دائمی باشند، یعنی پس از یک بار قرار گرفتن در یک میدان مغناطیسی خارجی و به اندازه کافی قوی، حوزه‌ها نظم و ترتیب به دست آورده را، حتی در غیاب میدان خارجی از دست نمی‌دهند و جسم دارای پسماند مغناطیسی بزرگی است. حلقه پسماند در این نوع از مواد دارای مساحت قابل توجهی می‌باشد [۴۱].



شکل ۳-۱- حلقه پسماند (الف) یک ماده مغناطیسی سخت (ب) یک ماده مغناطیسی نرم [۴۱].

با توجه به اینکه مواد فرو مغناطیس دارای اهمیت بیشتری هستند در ادامه ویژگی‌های این مواد به طور مختصر توضیح داده می‌شوند.

۳-۳- مواد فرومغناطیس

مواد فرومغناطیس موادی هستند که در مجاورت میدان، مغناطیده می‌شوند. این مواد به صورت خالص، آلیاژ یا پودر فشرده چند ماده و یا لایه‌های بسیار نازک، کاربرد فراوان دارند. منشأ گشتاورهای دوقطبی در اتمها، گشتاورهای حاصل از اندازه حرکت زاویه ای مداری و حرکت اسپینی الکترون است.

$$\mu = \mu_B (L + 2S) \quad (۱-۳)$$

ضریب ۲ نشان دهنده آن است که اثر اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین، در تولید گشتاورمغناطیسی، دو برابر اثر اندازه حرکت زاویه‌ای مداری است. بنابراین سهم یک پوسته بسته از الکترون‌ها در L و S صفر است به طوری که گشتاورهای دوقطبی دائمی تنها در اتمها یا یونهای با پوسته ناکامل از قبیل فلزات واسطه و خاک‌های کمیاب که به ترتیب پوسته‌های 3d و 4f ناکامل دارند پدیدار می‌شود. در این مواد، این گشتاورها با هم، هم‌خط و موازی می‌شوند. بنابراین حتی در نبود میدان، مغناطیدگی صفر نیست. موادی مانند Ni، Co و F، تعدادی از آلیاژهای آنها را می‌توان به عنوان مواد کاربردی در صنعت فرومغناطیس نام برد.

مواد فرومغناطیس دارای چند مشخصه اصلی هستند که عبارتند از:

۱- مغناطش خودبه‌خودی و مغناطش در حضور میدان

نظریه فرومغناطیس توسط وایس^۱ و هایزنبرگ^۲ به صورت زیر پایه گذاری شده است:

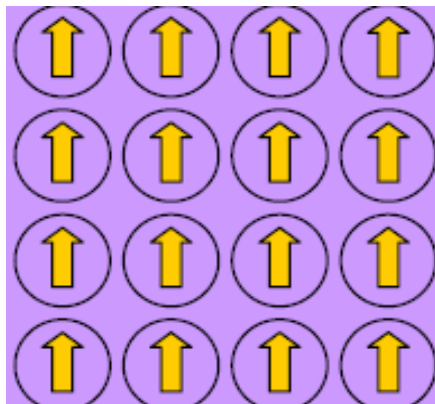
فرومغناطیس‌ها دارای نواحی بسیار کوچک (کوچکتر از دانه‌های بلوری) با مغناطش خودبه‌خودی هستند. هر ناحیه تقریباً دارای 10^{15} - 10^9 اتم است (شکل ۳-۲). منظور از مغناطیدگی خودبه‌خودی،

^۱ P. Weiss

^۲ W. Heisenberg

مغناطیدگی خالصی است که به طور یکنواخت در حجم میکروسکوپی و درغیاب میدان، ایجاد می‌شود و در دمای صفر مطلق به اسپین مربوط است.

در داخل هر ناحیه، گشتاورهای مغناطیسی مربوط به حرکت مداری و اسپینی الکترونها در اتمهای مختلف به طور خودبه‌خودی در راستاهای مشخصی که مربوط به برهم‌کنش آنها می‌شود، مرتب شده‌اند.



شکل ۳-۲- موازی شدن گشتاورهای مغناطیسی اتمی

سمت گیری این نواحی که حوزه نامیده می‌شوند به صورت کاتوره‌ای است به طوری که در شرایط عادی به نظر می‌آید، ماده هیچ گشتاور مغناطیسی ندارد (شکل ۳-۳).



شکل ۳-۳- نواحی یا حوزه‌های مغناطیسی در یک ماده فرومغناطیس

وقتی میدان مغناطیسی خارجی اعمال می‌شود، حوزه‌هایی که سمت‌گیری آنها نزدیک به سمت‌گیری میدان مغناطیسی است شروع به رشد نموده و حوزه‌های دیگر می‌چرخند. برآیند گشتاور

مغناطیسی حاصل از این نواحی مغناطیسی برابر با مغناطش کل ماده است که نسبت به میدان خارجی خطی نیست.

۲- حساسیت مغناطش به دما

میدان مولکولی که باعث هم جهت شدن اسپینها در یک ناحیه مغناطیسی می‌شود، به شدت تابع دما است. در دماهای پایین تمام اسپینها هم جهت اند. ولی وقتی دما افزایش پیدا می‌کند، انرژی حرارتی سبب نامرتب شدن اسپینها می‌گردد و بالاخره به‌طور کاتوره‌ای در جهت‌های مختلف قرار می‌گیرند و خاصیت مربوط به حوزه مفروض از بین می‌رود.

۳- مغناطش اشباع

با افزایش شدت میدان خارجی، مغناطش بیشتر می‌شود، اما وقتی شدت میدان به مقدار معینی برسد مغناطش به حد اشباع رسیده و افزایش نمی‌یابد. این زمانی است که تمام حوزه‌ها دارای سمت گیری یکسانی شده اند. البته مغناطش اشباع به دمای نمونه نیز بستگی دارد و با افزایش دما مقدار آن کاهش می‌یابد [۴۲].

فصل چهارم

روش ها و تجهیزات شناسایی و اندازه گیری

خواص

۴-۱- مقدمه

مبحث شناسایی خصوصاً برای پودرهای با اندازه نانو اهمیت بسیاری دارد. در یک نگاه کلی روش های شناسایی و اندازه گیری خواص مواد را می توان در سه دسته زیر قرار داد:

روش های بررسی و آنالیز شیمیایی

روش های بررسی و آنالیز ساختاری

روش های بررسی و آنالیز حرارتی

۴-۲- تجهیزات اندازه گیری و شناسایی ترکیب

دانشمندان ابزارها و روش های زیادی برای مشخص کردن ترکیب مواد در اختیار دارند. تعیین ترکیب یا به صورت کمی است یا به صورت کیفی.

۴-۲-۱- میکروسکوپ های الکترونی

هر دو نوع میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱ و روبشی^۲، تجهیزات جانبی برای آنالیزهای کیفی و کمی مواد دارند. در بررسی مواد به کمک میکروسکوپ ها از ساختار به عنوان یکی از ارکان اصلی شناخت یاد می شود. برای بررسی ساختاری از ابزارهایی استفاده می شود که بر اساس اصول علمی خاصی کار می کنند. میکروسکوپ های نوری و انواع میکروسکوپ های الکترونی که براساس خواص فیزیکی مواد و واکنش های ماده و الکترون کار می کنند، ابزارهای اصلی بررسی ساختاری هستند. بررسی مواد بدون مطالعه ریزساختارها امکان پذیر نیست. امروزه دانشمندان با استفاده از میکروسکوپ الکترونی به بزرگنمایی های بیش از یک میلیون در حد تفکیک اتمی به صورت سه بعدی

^۱ Transmission Electron Microscopy (TEM)

^۲ Scanning Electron Microscopy (SEM)

رسیده اند. روش های نوری به دلیل محدودیت های ذاتی، برای بررسی های مواد نانو ساختاری قابل استفاده نیستند. به همین دلیل در این قسمت فقط میکروسکوپ های الکترونی بحث می شوند:

۴-۲-۱-۱- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

پیدایش میکروسکوپ الکترونی عبوری به صورت تجاری به سال ۱۹۴۰ برمی گردد، اما از سال ۱۹۵۰ به بعد کاربردهای گسترده ای در بررسی فلزات پیدا کردند. مهم ترین عامل کاهش کاربردهای TEM مطالعه فلزات در آن سال ها با مشکلات تهیه نمونه مربوط می شد. اما امروزه به خاطر روش های مختلف تهیه نانو ذرات، میکروسکوپ های الکترونی جایگاه خاصی در میان متخصصین نانو فناوری دارند.

به طور کلی می توان قابلیت های میکروسکوپ ها را مرهون چهار پیشرفت زیر دانست که دو مورد از آن ساختمان دستگاه و دو مورد دیگر از نحوه تهیه نمونه حاصل شده اند:

۱- استفاده از چند عدسی جمع کننده

۲- پراش الکترونی سطح انتخابی

۳- نازک کردن نمونه برای تهیه نمونه های شفاف در برابر الکترون ها

۴- تهیه نمونه ها به روش ماسک برداری

در بررسی مواد، میکروسکوپ الکترونی عبوری دارای سه مزیت اصلی می باشد، که عبارتند از:

۱- قابلیت دسترسی به بزرگنمایی های بسیار بالا (حتی بیش از یک میلیون برابر) به دلیل

بکارگیری انرژی بالای الکترونی و در نتیجه طول موج کمتر پرتوها.

۲- قابلیت مشاهده ساختمان داخلی فلزات و آلیاژها به دلیل قدرت عبور الکترون های پر انرژی از

نمونه نازک.

۳- قابلیت بررسی سطوح انتخابی نمونه به دلیل وجود حالت بررسی با پراش الکترونها.

۴-۲-۱-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی گروهی از تجهیزات گوناگون را در بر می‌گیرد که در یک واحد مجتمع شده اند، به طوری که خاصیت مشترک آن‌ها تشکیل تصویر میکروسکوپی، بزرگنمایی الکترونیکی و استفاده از یک پرتوی الکترونی برای بررسی تصویر است. وجه تمایز آن‌ها نیز در نوع اثر متقابل است که بین الکترون‌ها و سطح نمونه رخ می‌دهد. طبیعت و شدت این اثر متقابل به طور مستقیم با تصویر حاصل مرتبط است و بدین ترتیب اطلاعات لازم از تصویر بزرگنمایی شده استخراج می‌شود.

SEM یک میکروسکوپ الکترونی معمولی نیست که در آن تصویر از یک جسم شفاف توسط عدسی‌های الکترونی به بزرگنمایی‌های بالاتر رسانده شود. در SEM هیچ سیستم نوری _ الکترونی برای تشکیل تصویر و بزرگنمایی وجود ندارد. بلکه تصویر از مشاهده نقطه به نقطه پدیده‌های سطحی منتج از اثر متقابل پرتوی الکترونی با سطح نمونه تشکیل می‌شود. منطقه مورد مطالعه با یک حالت ویدیویی توسط پرتوی الکترونی روبش شده و تصویر متقابل نیز به همان طریق ساخته می‌شود. در این صورت عدسی‌های الکترونی نقش مهمی را ایفا می‌نمایند.

تاریخچه طراحی SEM به حدود سال ۱۹۳۵ باز می‌گردد که در آن سال کنول^۱ آلمانی امکان ساخت وسیله‌ای مشابه میکروسکوپ‌های روبشی امروزی را حدس زد. مشابه این طرح در سال ۱۹۳۸ توسط ون آردن^۲ ساخته شد. و در سال ۱۹۴۲ توسط زورکین^۳ به قدرت تفکیک 500 \AA ارتقاء یافت. در SEM نمونه با اشعه الکترونی باریکی به قطر 100 \AA یا کمتر، بمباران می‌شود. اشعه تنها به یک نقطه از نمونه برخورد می‌کند، در نتیجه می‌بایست اطلاعات را از نقاط متعددی جمع‌آوری و ذخیره نمود تا بتوان ناحیه کوچکی از نمونه را مورد بررسی قرار داد. بنابراین روبش سطح نمونه با پرتوی الکترونی در خطوط نزدیک به هم صورت می‌گیرد. وسعت روبش و فاصله خطوط بر نتایج

¹Knoll

² Von Ardenne

³ Zworkin

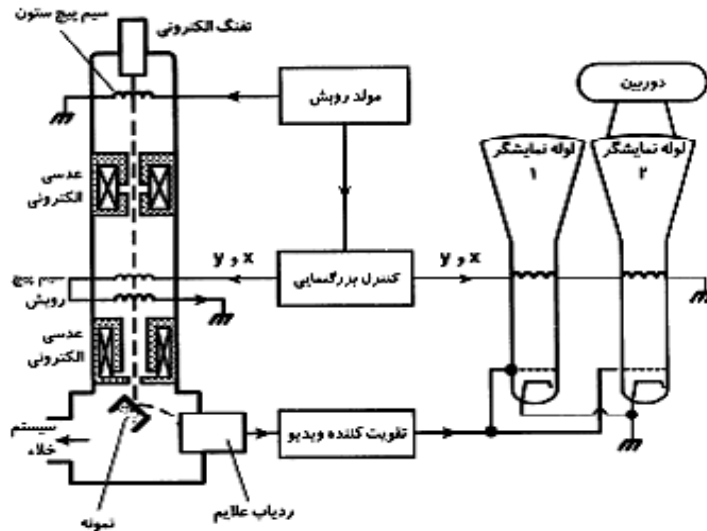
تصویری مؤثر است. در عمل ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ خط در زمانی حدود ثانیه روبش می‌شوند، پس با دستگاه هایی که بتوانند سریعاً اشعه را آشکار کنند تصویر تلویزیونی به دست می‌آید.

اصول عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل (۴-۱) قابل تشریح است. پرتوی الکترونی از یک کاتد تنگستنی داغ منتشر شده و توسط سه عدسی، معمولاً شامل دو عدسی جمع کننده و یک عدسی شیئی بر روی سطح نمونه متمرکز می‌شود. قطر این عدسی‌ها کم بوده، در دستگاه استاندارد، تقریباً ۱۰ نانومتر و در دستگاه با قدرت تفکیک بالا، حدود یک نانومتر است. ولتاژ شتاب دهنده تقریباً ۵۰-۱ KV است. جریان با استفاده از منابع الکترونی مؤثر نظیر کاتدهای هگزابورآید لانتانیم (LaB_6) افزایش می‌یابد. برای تولید خلاء مورد نیاز از یک پمپ نفوذی یا پمپ توربو مولکولی استفاده می‌شود. استفاده از پمپ توربو مولکولی در حذف آلودگی هیدروکربنی ناشی از روغن پمپ مؤثر است.

اشعه الکترونی، نمونه را مشابه با لوله اشعه کاتدی که برای تشکیل تصویر در صفحه تلویزیون به کار می‌رود، روبش می‌کند. یک مولد روبش، شدت جریان سیم پیچ‌ها را کنترل نموده و اشعه را به صورت خطوط نزدیک به هم منحرف می‌سازد. بزرگنمایی به وسیله تنظیم جریان در سیم پیچ‌های منحرف کننده در یک دامنه طبیعی بین ۱۰ تا ۱۵۰۰۰۰ برابر تغییر می‌کند.

الکترون‌های برانگیخته شده به وسیله پرتوی الکترونی، از سطح نمونه منتشر شده و توسط یک آشکار ساز دریافت کننده الکترونی جمع آوری می‌گردند. شدت جریان الکترون‌هایی که به دریافت کننده برخورد می‌کنند، هنوز کمتر از شدت جریان پرتوی اولیه است و باید توسط تقویت کننده‌هایی خاص تقویت شود. اشعه تقویت کننده، روشنایی پرتو را کنترل می‌کند. در این حالت یک همزمانی با پرتوی الکترونی موجود در ستون میکروسکوپ وجود دارد که باعث ایجاد تصویر می‌شود. به عبارت دیگر وجود اختلاف در مسیر و در نتیجه در شدت جریان پرتوی اولیه و پرتوی ثانویه (پرتوی اولیه پس از برخورد با نمونه) باعث ایجاد تصویر در آشکار ساز می‌شود.

با برخورد الکترون ها با نمونه، ممکن است جذب، بازتاب، پراش، پراکندگی و یا قطبی شدن الکترون روی دهد. از هر یک از این موارد می توان به نتایجی خاص دست یافت. به طور کلی هر اثر ناشی از برهم کنش پرتوی الکترونی و سطح نمونه می تواند منشأ بررسی خصوصیات ماده باشد.



شکل ۴-۱- طرح عمومی SEM برای تصویر سازی از یک الکترون های ثانویه .

آنالیزهای کیفی در مورد وجود و یا عدم وجود یک عنصر و یا ترکیب، اطلاعاتی در اختیار محقق قرار می دهند. اکثر تجهیزات آنالیز کیفی می توانند در مورد مقدار هم اظهار نظر نمایند ولی به دلیل دقت پایین، گرانی و وجود تجهیزات دقیق تر در این زمینه، اغلب برای آنالیز کمی از تجهیزات خاص خود استفاده می نمایند.

۴-۳- روش های آنالیز کیفی مواد

۱- پراش اشعه ایکس^۱ (XRD)

۲- آنالیز تصویری^۱ (IA)

^۱ X-Ray Diffraction

۳- تبدیل فوریه طیف سنجی مادون قرمز^۲ (FTIR)

۴- طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته‌ای

NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)

۵- طیف رامان (Raman spectroscopy)

۴-۳-۱- پراش اشعه ایکس

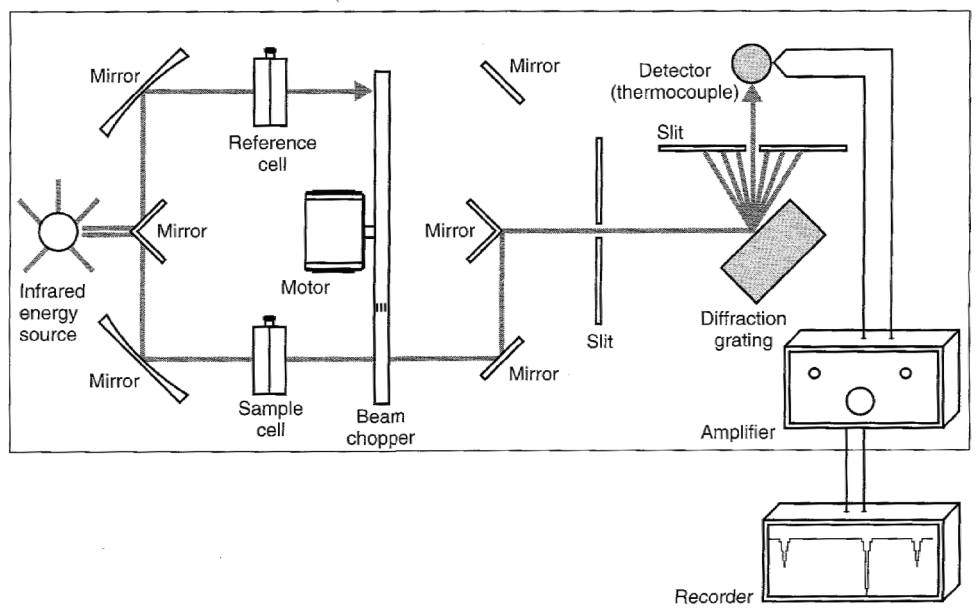
در این روش، لامپ تولید اشعه ایکس، نمونه و آشکار ساز در یک وضعیت هندسی خاصی نسبت به هم قرار می‌گیرند. به طوری که اشعه اولیه که از لامپ می‌آید با زاویه θ به نمونه برخورد می‌کند و اشعه پراش شده از نمونه با اشعه اولیه زاویه 2θ بسازد. این اشعه مستقیماً وارد آشکار ساز می‌شود. برای تأمین این هدف یک دایره اصلی به شعاع ۱۵ تا ۲۰ سانتی متر به نام دیفرکتومتري وجود دارد که شمارش گر روی آن نصب شده و حرکت دایره باعث حرکت شمارش گر می‌شود و دایره دیگری نیز وجود دارد که نمونه روی آن قرار گرفته و در مقابل اشعه چرخانده می‌شود. سرعت چرخش دایره اول دو برابر سرعت چرخش دایره دوم است و این عمل باعث می‌شود که در ازای زاویه θ برای برخورد اشعه اولیه 2θ برای اشعه پراشیده تأمین گردد. اساس اندازه گیری در این روش قانون براگ است. XRD یکی از ابزارهای مناسب و ارزان برای آنالیز کیفی است و به همین دلیل در اکثر مراکز تحقیقاتی و تولیدی مواد وجود دارد. این روش کاربردهای دیگری نظیر اندازه گیری کشش‌های پسماند و تعیین ساختار کریستالی دارد.

¹ Image Analysis

² Fourier Transform Infra Red Spectroscopy

۴-۳-۲- طیف مادون قرمز

ناحیه مادون قرمز، تابش با اعداد موجی در گستره‌ای از ۳۳ تا 1300 cm^{-1} و یا طول موج‌هایی از 0.75 تا $300\text{ }\mu\text{m}$ را در بر می‌گیرد. با این وجود، اکثر کاربردهای اندازه‌گیری جذبی مادون قرمز به نواحی از حدود 4000 تا 667 cm^{-1} محدود می‌شوند.



شکل ۲-۴- طرح شماتیک یک طیف سنج مادون قرمز

طیف سنجی مادون قرمز عمدتاً به طور وسیع برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی ماکسیمم و مینیمم دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای به کار گرفته شوند. در حقیقت طیف جذبی مادون قرمز یک ترکیب آلی، نمایشگر یکی از خواص به راستی بی نظیر فیزیکی آن ترکیب است. به استثنای ایزومرهای نورریف هیچ دو ترکیبی منحنی جذب یکسانی ندارند.

علاوه بر کاربرد این روش به عنوان یک وسیله تجزیه‌ای کیفی، طیف سنجی مادون قرمز برای تجزیه‌های کمی هم به کار می‌رود. با این وجود، از آنجایی که اغلب اوقات می‌توان روش‌های کمی مناسب‌تر و دقیق‌تر پیدا کرد، در نتیجه موارد کاربرد کمی این روش نسبت به موارد کاربرد کیفی آن

از اهمیت کمتری برخوردار است. شکل (۲-۴) طرح شماتیک ارتباط اجزای سازنده دستگاه FTIR را نشان می دهد.

با جذب انرژی در ناحیه ذکر شده، مولکول ها به حالت انرژی بالاتر برانگیخته می شوند. انرژی در طیف مادون قرمز در محدوده ۸ تا ۴۵ KJ/mol است. تابش در این محدوده انرژی متناظر با نوسانات کششی و خمشی پیوندهای موجود در مولکول های کووالانس است. قابل توجه است که هر پیوندی در مولکول قادر به جذب تابش مادون قرمز است، حتی اگر با مد نوسانی آن پیوند مطابقت داشته باشد. تنها پیوندهایی که تکانه دوقطبی به صورت تابعی از زمان تغییر کنند قادر به جذب هستند. پیوند های متقارنی مانند H_2 و Cl_2 نمی توانند مادون قرمز را جذب کنند. یک پیوند باید دو قطبی الکتریکی داشته باشد تا بتواند با میدان الکترومغناطیسی تابش فرودی جفت شده تا برانگیخته شود.

کاربرد روش مادون قرمز در تجزیه کیفی همراه با چندین محدودیت است. یکی از محدودیت های آن پیچیدگی طیف هاست، دوم این که سبب افزایش همپوشانی پیک ها می شود. علاوه بر این، باریکی زیاد پیک ها سبب می شوند که اندازه گیری های جذب به عرض شکاف (شکل (۲-۴)) و تنظیم طول موج بستگی شدیدی پیدا کنند. در هر حال، کاربرد سلول های باریک مورد نیاز برای انجام بسیاری از تجزیه ها، آسان نیست و می تواند باعث بروز خطاهای تخمینی تجزیه ای قابل ملاحظه ای شود.

۴-۴- اندازه گیری مقاومت ویژه الکتریکی

برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی از روش چهار میله ای (۴-probe) استفاده می شود. یکی از فاکتورهای مهم در اندازه گیری مقاومت الکتریکی با این روش، برقراری یک اتصال خوب می باشد. برای این منظور باید مقاومت اتصال حتی المقدور پایین باشد. در اندازه گیری مقاومت الکتریکی نمونه ها از چسب نقره استفاده شده است.

جریان I از طریق اتصالات خارجی از داخل نمونه عبور می کند و افت ولتاژ ناشی از جریان، توسط اتصالات درونی اندازه گیری می شود. اگر نمونه کاملاً یکنواخت و نمونه به شکل مکعب مستطیل کامل باشد می توان رابطه مقاومت ویژه و جریان I و ولتاژ V را به صورت زیر نوشت:

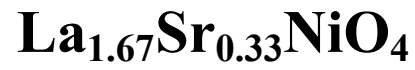
$$\frac{V}{I} = \rho \frac{L}{ab} \quad (1-4)$$

که در این رابطه ρ مقاومت ویژه بر حسب $\Omega \cdot \text{cm}$ ، L فاصله میان دو اتصال ولتاژ بر حسب Cm و ab سطح مقطع عمود بر جهت جریان بر حسب cm^2 و V ولتاژی است (بر حسب ولت) که توسط نمایشگر مشاهده می شود و I جریان عبوری بر حسب آمپر است. رابطه فوق در حالتی برقرار است که چگالی جریان داخل نمونه یکنواخت باشد. برای برقراری این شرط تا حد ممکن باید فاصله دو اتصال را بزرگ در نظر گرفت.

برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی نمونه ها با دما از یک یخچال مدار بسته ساخت شرکت Leybold استفاده شده است. این یخچال با انجام یک چرخه ترمودینامیکی و با استفاده از گاز هلیوم دما را تا ۱۰ تا کلوین کاهش می دهد. دقت این سیستم ۰/۰۱ کلوین بوده و از طریق یک گرم کننده می تواند دمای سیستم را در دمای خاص، ثابت نگه دارد.

فصل ۵

ساخت و مطالعه خواص فیزیکی ترکیب



۵-۱- مقدمه

در فصول گذشته روشهای مختلف سنتز نانو ذرات بیان شد. در این فصل جزئیات روش مورد استفاده برای سنتز نانو ذرات نیکلایت $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ارائه شده است.

سنتز نانو ذرات نیکلایت به روش سل _ ژل انجام شده است. در مراحل بعدی اثر دماهای مختلف خشک سازی و بازپخت بر خواص ساختاری نانو ذرات و مقاومت ویژه الکتریکی این مواد مورد مطالعه قرار گرفت. خواص ساختاری نانوذرات (تشکیل فاز بلوری خالص ترکیب مورد نظر، فازهای ترکیبی و اندازه بلورکها) توسط پراش اشعه X و مورفولوژی سطح نمونه ها (اندازه، شکل و توزیع ذرات) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورد مطالعه قرار گرفت.

در روش سل _ ژل ابتدا پودرهای معدنی عناصر اولیه در یک حلال مناسب حل می شوند. سپس یک عامل کمپلکس ساز با کاتیونها پیوند ضعیف تشکیل می دهد. اگر مواد اولیه فلز باشند عامل کمپلکس ساز یک اسید عالی است. عامل کمپلکس ساز از تجمع ذرات در کنار یکدیگر جلوگیری میکند و همچنین مانع تشکیل خوشه های بزرگتر و در نتیجه مانع رشد نانو ذرات می شود. در این تحقیق اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس ساز انتخاب شده است.

ضمناً از اتیلن گلیکول نیز به عنوان عامل پلیمر ساز استفاده شد. عامل پلیمر ساز با قطبی کردن کمپلکس ها آنها را به هم متصل کرده و کلوئید را به وجود می آورد. در حقیقت عامل پلیمر ساز باعث همگن ساختن توزیع ذرات می شود.

۵-۲- جزئیات مراحل سنتز نانو ذرات

فرآیند سنتز نانو ذرات با روش سل _ ژل شامل مراحل زیر می باشد:

۱- مخلوط کردن مواد و تهیه سل

۲- حرارت دادن غیر مستقیم سل (تشکیل ژل تر)

۳- حرارت دادن مستقیم ژل تر (تشکیل ژل نیمه خشک)

۴- خشک کردن ژل نیمه خشک

۵- ساییدن

۶- بازپخت

۵-۲-۱- مخلوط کردن مواد و تهیه سل

با توجه به گزارش مقالات در نمونه حجمی $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ، وقتی $x=0/33$ باشد، دمای گذار نظم بار ماکزیمم مقدار حدود 240K را داراست [۱۰]. بنابراین ما نیز سعی نمودیم نمونه های نانوذرات ترکیب فوق را با $x=0/33$ تهیه نماییم.

ابتدا مواد اولیه را توسط ترازوی دیجیتال وزن می کنیم. مقادیر مواد مورد استفاده برای تهیه سل در جدول (۵-۱) آورده شده است.

جدول ۵-۱- مقادیر مواد مورد استفاده برای تهیه سل

ماده	مقدار(گرم)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۵/۷۷۲
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	۰/۵۶۵
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۲/۳۲۶
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	۵/۰۶۴

بعد از توزین مواد ابتدا مقداری آب دو بار یونیزه را داخل بشر ریخته و روی هات پلیت قرار داده و بدون گرمادهی یکی یکی مواد فوق را به آن اضافه می کنیم. به این ترتیب که بعد از اضافه کردن هر ماده اجازه می دهیم تا به مدت ۱۵ دقیقه توسط هم زن مغناطیسی خوب در آب هم زده شود، تا به طور کامل در آب حل شود. سپس دو قطره اسید نیتریک غلیظ را اضافه می کنیم. به این ترتیب که ابتدا یک قطره اسید اضافه کرده و به مدت ۱۰ دقیقه هم میزنیم، سپس قطره بعدی را به همین

ترتیب اضافه می کنیم و در انتها ۲ml اتیلن گلیکول را به آهستگی و آرام آرام به محلول می افزاییم. در این هنگام حجم محلول را در بالن ژورژه با اضافه کردن آب دو بار یونیزه به مقدار ۱۰۰ml رسانیده و برای ۵ دقیقه آن را به شدت تکان می دهیم تا یک محلول کاملاً شفاف تهیه شود. سپس سل حاصله را به بشر منتقل می کنیم.

۵-۲-۲- حرارت دادن غیر مستقیم سل (تشکیل ژل تر)

در این مرحله سل را داخل بشر ریخته و آن را داخل حمام روغن، که روی هات پلیت قرار گرفته قرار می دهیم و سپس دمای محلول را به آهستگی به ۸۰ درجه سانتیگراد می رسانیم. بعد از گذشت چند ساعت، کمپلکسهای ایجاد شده توسط عامل کمپلکس ساز، به وسیله عامل پلیمر ساز به هم می چسبند و در نهایت با تبخیر حلال ها و انجام واکنشهای پلیمریزاسیون به تدریج یک ژل چسبناک تشکیل می شود. در این حالت حجم مایع به شدت کاهش یافته و رنگ آن نیز پر رنگ تر می شود.

۵-۲-۳- حرارت دادن مستقیم و تشکیل ژل نیمه خشک

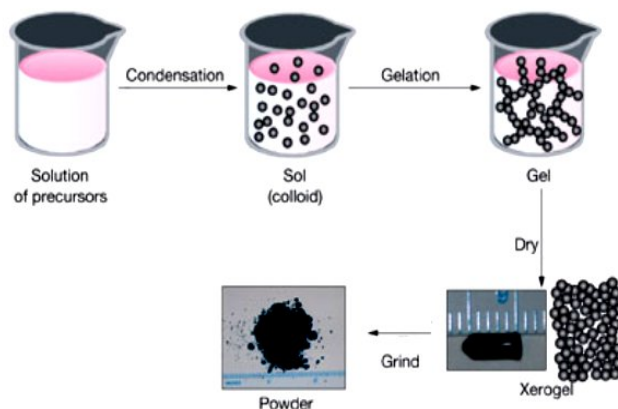
در این مرحله، ظرف بشر را از حمام روغن خارج می کنیم، سپس برای حرارت دهی مستقیم بشر حاوی نمونه را روی هات پلیت با دمای حدود ۱۱۰ درجه سانتی گراد قرار می دهیم. بعد از گذشت حدود یک ساعت، برای حرارت دهی همزمان محلول، از قسمت بالا لامپ IR را نیز در بالای بشر نمونه قرار می دهیم. در دقایق اولیه حرارت دهی مستقیم و با خارج شدن حلال ها، نمونه شروع به پف کردن می کند که این ناشی از خارج شدن مواد آلی از ژل تر می باشد. بعد از گذشت سه ساعت رنگ نمونه کمی تیره تر شده و به ماده متخلخل تبدیل می شود. با ادامه حرارت دهی مستقیم، دمای هات پلیت را تا ۱۶۰ درجه سانتیگراد بالا برده حرارت دهی را در حدود سه تا چهار ساعت دیگر ادامه می دهیم تا به یک ژل نیمه خشک دست پیدا کنیم.

۵-۲-۴- خشک کردن ژل نیمه خشک

برای خشک شدن و تبخیر کامل حلال ها، ژل نیمه خشک را در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای دو ساعت درون کوره قرار می دهیم. سپس با سرد کردن آهسته نمونه، ژل پفکی کاملاً خشک شده، به زیروژل تبدیل می شود و به رنگ قهوه ای متمایل به سیاه تغییر رنگ می دهد. در این زمان اکثر پیوندهایی که باعث تشکیل سل و ژل شده اند شکسته شده و بیشتر پیوندهایی که باعث تشکیل ماده مورد نظر می شوند شکل می گیرد.

۵-۲-۵- ساییدن

برای اینکه درصد واکنش پذیری و در نتیجه سطح تماس بین ذرات افزایش یابد زیروژل حاصل از مرحله قبل را آسیاب می کنند. چون زیروژل تولیدی در این تحقیق بسیار ترد است لذا نیاز خاصی به آسیاب کاری ندارد. پس پودر حاصل از مرحله قبل را به کمک هاون دستی کاملاً ساییده، تا پودر یکنواخت و بسیار ریزی بدست آید. شکل (۵-۱) نمایی از مراحل مختلف فرآیند سل _ ژل راه، برای تهیه پودر $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x \approx 0.33$) نشان می دهد.



شکل ۵-۱- نمایی از مراحل مختلف فرآیند سل _ ژل برای تهیه پودر [۴۰].

۵-۲-۶- بازپخت

در این مرحله ژل خشک شده را حرارت می دهند تا در طی آن مواد آلی و غیر فلزی مانند کربن، نیتروژن و اکسیژن اضافی که از مرحله قبل باقی مانده اند از ماده خارج و یاخته بلوری محصول، تشکیل شود. پودر حاصل از مرحله قبل را در دماهای مختلف برای ۶ ساعت بازپخت می کنیم که جزئیات آن در جدول (۲-۵) آورده شده است. این مرحله بدین منظور انجام شده است تا پایین ترین دمایی را که در آن تمام ناخالصی ها خارج شده و فاز خالص مورد نظر شکل بگیرد، را بدست آوریم. نمونه بدون بازپخت، UNANEAL و نمونه های بازپخت شده در دماهای ۸۰۰، ۹۲۰، ۱۰۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد به ترتیب N-800، N-920، N-1000 و N-1300 نامگذاری شدند. در جدول (۲-۵) تغییر در وزن نمونه ها بدلیل بازپخت درج شده است.

جدول ۲-۵- وزن نمونه ها قبل و بعد از بازپخت در دماهای بازپخت مختلف

شماره نمونه	دمای بازپخت	وزن قبل از بازپخت (گرم)	وزن بعد از بازپخت (گرم)	درصد کاهش وزن (درصد)
UNANEAL	-	-	-	-
N-800	۸۰۰°C	۱/۵	۱/۲۴۳	۱۷/۱۳
N-920	۹۲۰°C	۲/۵	۲/۰۵۹۲	۱۷/۶۳
N-1000	۱۰۰۰°C	۱/۵	۱/۲۳۲۱	۱۷/۸۶
N-1300	۱۳۰۰°C	۰/۸۵	۰/۶۹۶۵	۱۸/۰۶

با توجه به درصد کاهش وزن همانطور که در جدول فوق مشاهده می شود با بازپخت نمونه ها تقریباً افزودنیها از پودرها خارج شده است.

۵-۳- ویژگی‌های ساختاری

۵-۳-۱- بررسی طیفهای حاصل از پراش پرتو ایکس (XRD)

بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از طریق طیف پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه مدل Bruker AXS با طول موج $1/5405$ آنگستروم $CuK\alpha$ در بازه زاویه $2\theta=20-70$ درجه انجام شده است. با استفاده از داده‌های این طیف می‌توان نوع ساختار و راستاهای بلوری، همچنین اندازه بلورکها و ثابتهای شبکه را محاسبه کرد.

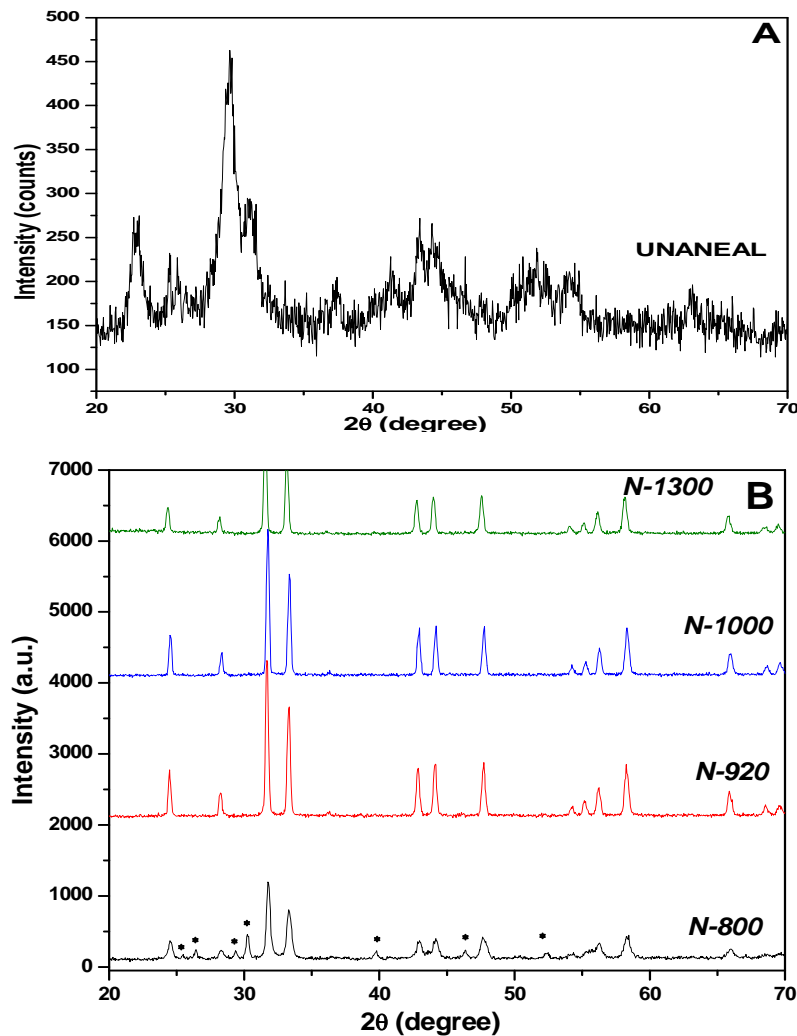
طیف پراش پرتو X نمونه‌های UNANEAL، N-800، N-920، N-1000 و N-1300 در شکل (۵-۲) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود قله‌های پراش در نمونه بدون بازپخت و بازپخت در دمای 800 درجه سانتیگراد از شدت کافی برخوردار نیستند و فاز مربوط به مواد ناخالصی هنوز در طیف پراش آنها وجود دارد که با علامت * در محل قله‌ها مشخص شده است. با افزایش دمای بازپخت به 920 درجه سانتیگراد، به طور کاملاً واضحی قله‌های پراشی مربوط به مواد ناخالصی از طیف حذف گردیده است و فاز مورد نظر به خوبی تشکیل شده است. با افزایش دمای بازپخت نیز فاز مورد نظر تشکیل شد اما پایین‌ترین دمایی که فاز خالص را نشان داد و ناخالصی‌های آن به طور کامل حذف گردیده بود، دمای 920 درجه سانتیگراد، مربوط به نمونه N-920 بود. در این دما ساختار کاملاً بلوری نمونه مشاهده می‌شود که در قسمت تحلیل ریتولد (صفحه ۶۰) در مورد ساختار و راستاهای بلوری توضیح داده خواهد شد. پس در یک نگاه کلی به شکل (۵-۲) می‌توان دید که با افزایش دمای بازپخت، شدت قله‌ها در طیف پراش افزایش و پهنای قله‌های حاصل از پراش پرتو x در نیمه‌ماکزیمم کاهش می‌یابد، که این می‌تواند بیانگر افزایش اندازه بلورکها و بهبود خاصیت بلوری باشد.

برای نمونه‌های فوق می‌توان اندازه بلورکها و کرنش را با استفاده از رابطه‌ای که توسط

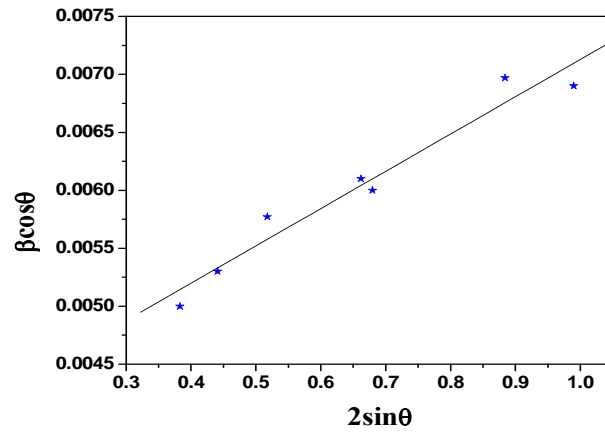
ویلیامسون و هال توسعه داده شد و به رابطه ویلیامسون _ هال معروف است، محاسبه کرد [۴۴]:

$$\beta \cos \theta = \frac{K \lambda}{D} + 2 \varepsilon \sin \theta \quad (1-5)$$

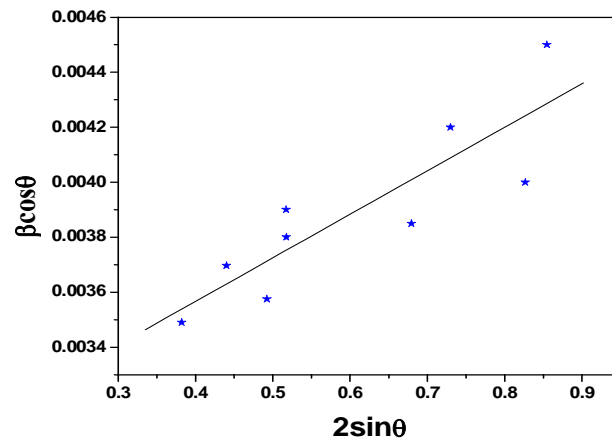
که در آن D اندازه بلورکها، β پهناي قله مورد نظر در نیمه ماکزیمم (FWHM)، λ طول موج پرتو X ، K ثابت شرر (برابر با 0.9)، ε کرنش و θ زاویه براگ مورد نظر می باشد. در این روش $\beta \cos \theta$ بر حسب $2 \sin \theta$ رسم می شود. با رسم بهترین خط گذرنده از مجموعه نقاط منحنی، مربوط به هر نمونه می توان با استفاده از شیب خط و عرض از مبدأ آن مقادیر کرنش و $K\lambda/D$ را بدست آورد. این نمودار برای نمونه های $N-800$ ، $N-920$ ، $N-1000$ و $N-1300$ به ترتیب در شکل های (۳-۵)، (۴-۵)، (۵-۵) و (۶-۵)، رسم و نتایج حاصل از آنها در جدول (۳-۵) گزارش شده است.



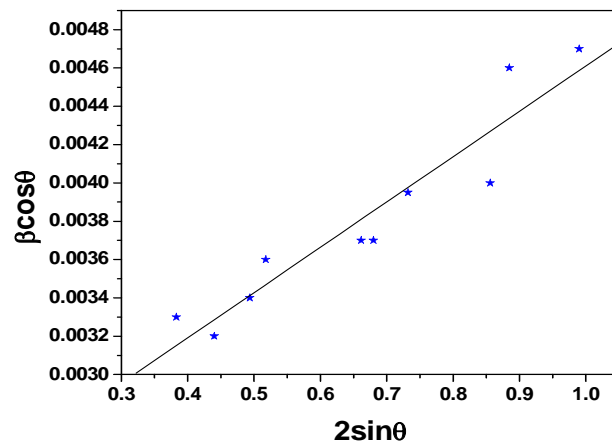
شکل ۵-۲- طیفهای XRD (A) نمونه بدون باز پخت (B) نمونه های باز پخت شده در دماهای مختلف. قله های مربوط به ناخالصی با علامت * مشخص شده است.



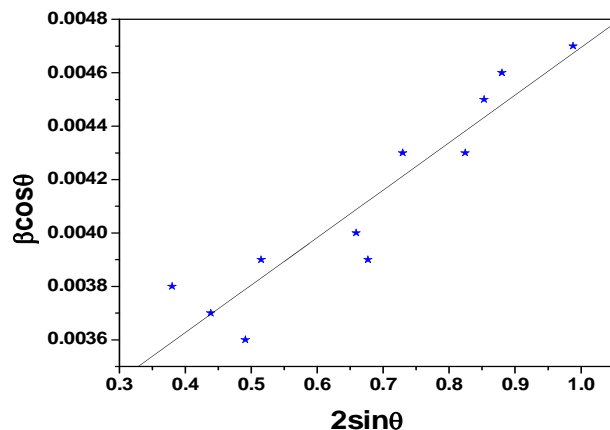
شکل ۳-۵- نمودار ویلیامسون _ هال برای نمونه N-800



شکل ۴-۵- نمودار ویلیامسون _ هال برای نمونه N-920



شکل ۵-۵- نمودار ویلیامسون _ هال برای نمونه N-1000



شکل ۵-۶- نمودار ویلیامسون _ حال برای نمونه N-1300

جدول ۵-۳- اندازه بلورکها و کرنش با استفاده از رابطه ویلیامسون _ حال برای نمونه های بازپخت شده.

نمونه	اندازه بلورک (نانومتر)	کرنش (نانومتر)
N-800	۳۵/۵	۰/۰۰۳۲۲
N-920	۴۷/۶	۰/۰۰۱۵۸
N-1000	۵۸/۷	۰/۰۰۲۳۶
N-1300	۷۷/۸۶	۰/۰۰۱۷۸

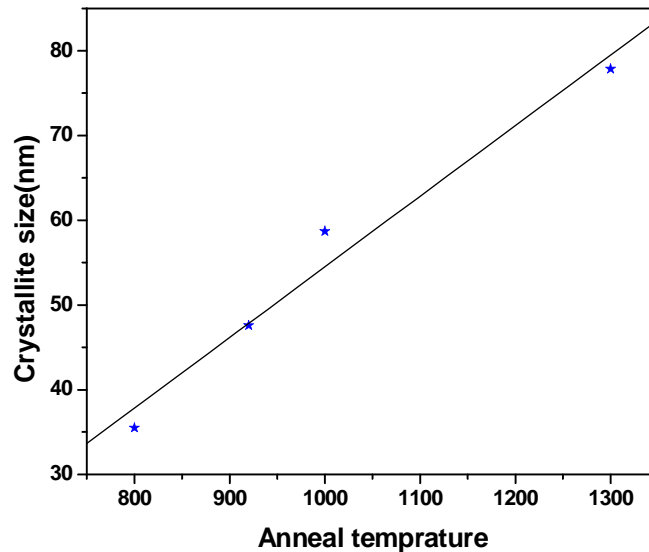
همان طور که از جدول (۵-۳) دیده می شود اندازه بلورک ها در نمونه هایی که در دمای بالاتری بازپخت شده اند، بزرگتر است. این ناشی از دمای پخت بالاتر این نمونه ها می باشد که بلورینگی ساختار آن را بیشتر کرده و باعث رشد بلورک های آن شده است [۴۵ و ۴۶]. نمودار اندازه بلورک ها بر حسب دمای بازپخت در شکل (۵-۷) نشان داده شده است.

با توجه به اینکه طبق گزارش مقالات نمونه ها دارای ساختار تتراگونال می باشند، ثابتهای شبکه

a و c را می توان با استفاده از رابطه زیر [۴۷]:

$$\frac{1}{d^2} = \left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲-۵)$$

محاسبه کرد. در این رابطه h, k و l تعیین کننده شاخصهای میلر صفحات بلوری و $d_{(hkl)}$ فاصله بین صفحات هم خانواده بلوری در راستایی $[hkl]$ است که از رابطه براگ به صورت زیر محاسبه می شود [۴۸].



شکل ۵-۷- نمودار اندازه بلورک ها بر حسب دمای بازپخت

$$n \lambda = 2d_{hkl} (\sin \theta_{hkl}) \quad (3-5)$$

با محاسبه $d_{(hkl)}$ در راستاهای مختلف و قرار دادن در رابطه (۴-۲) می توان ثابتهای a و c و حجم یاخته واحد را محاسبه کرد که در جدول (۴-۵) ذکر شده است. همانطوریکه روند کلی جدول نشان می دهد اندازه ثابتهای شبکه و حجم یاخته با افزایش دمای بازپخت افزایش یافته است.

جدول ۴-۵- ثابتهای شبکه a و c و حجم یاخته واحد برای نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف

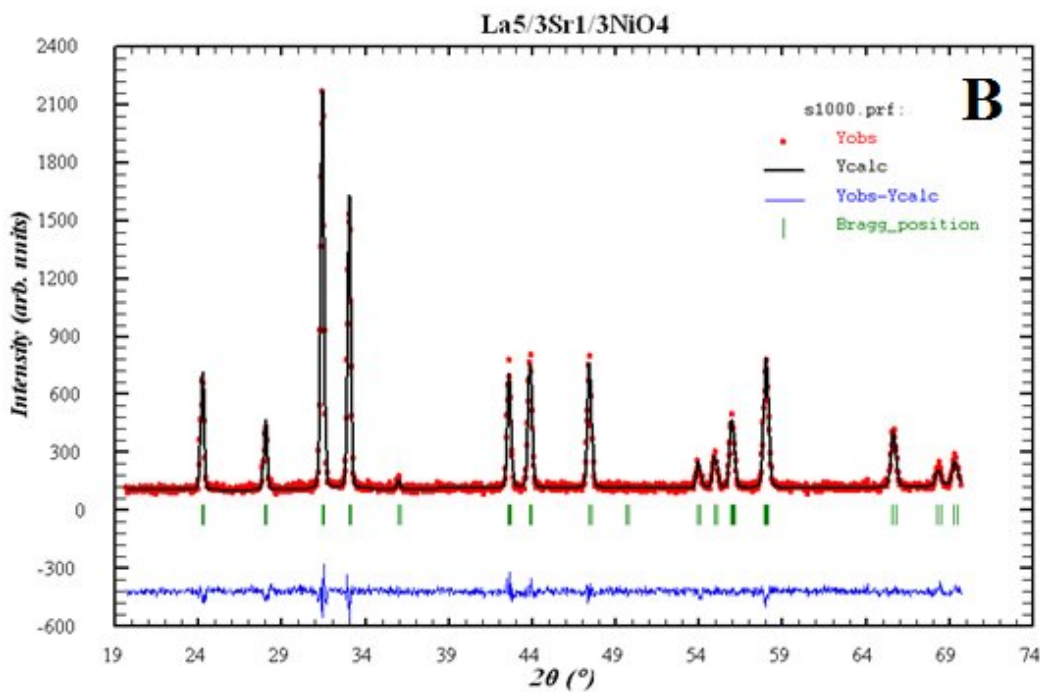
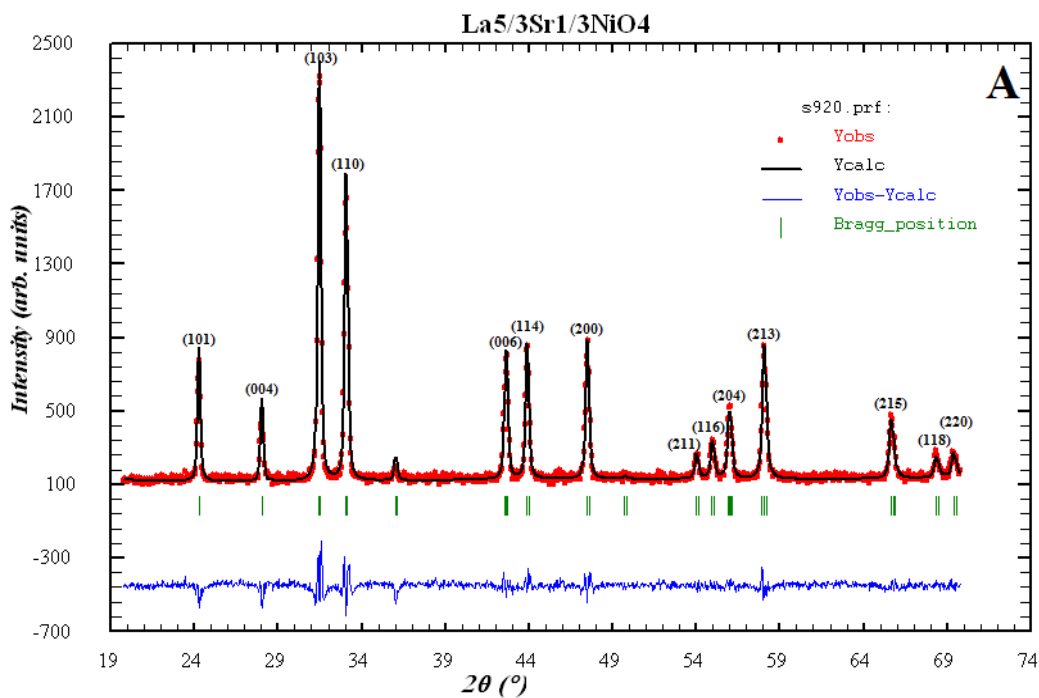
نمونه	N-800	N-920	N-1000	N-1300
$a=b$ (nm)	۳/۸۰۴	۳/۸۰۶	۳/۸۰۲	۳/۸۱۹
c (nm)	۱۲/۵۳۷	۱۲/۶۱۶	۱۲/۵۷۹	۱۲/۶۶۸
V (nm) ^۳	۱۸۱/۳۸۲	۱۸۲/۷۴۸	۱۸۱/۸۲۴	۱۸۴/۷۷۸

برای تشخیص نوع ساختار و راستاهای شبکه از نرم افزار ریتولد استفاده شد، که داده های آزمایشگاهی در این تحقیق با مقادیر حاصل از تئوری مقایسه شدند. در شکل‌های (۵-۸) و (۵-۹) طرح

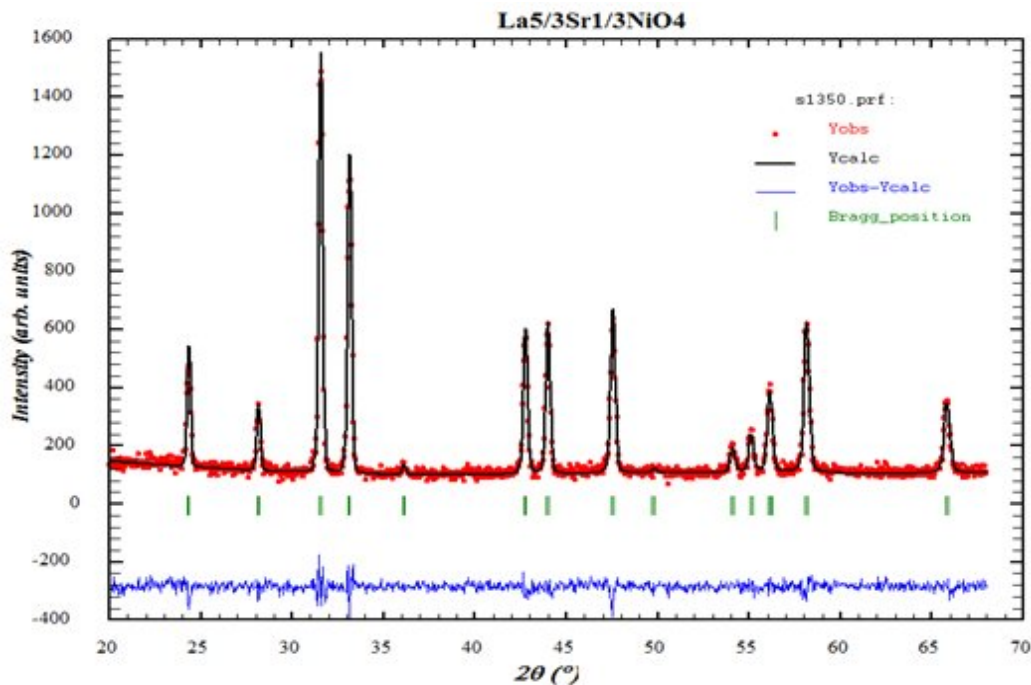
های پراش XRD به همراه تحلیل ریتولد نمونه های N-920، N-1000 و N-1300 نشان داده شده است. در قسمت پایین هر شکل تفاضل بین طرح پراش نمونه با طرح محاسبه شده نرم افزار نشان داده شده است که نسبتاً تطابق خوبی دارند. از برازش داده ها به وسیله ریتولد، ساختار نمونه های نیکلایت استرانسیم لانتانیم تطابق خوبی با ساختار گزارش شده K_2NiF_4 با گروه فضایی I4/mmm نشان می دهد. همچنین از تطبیق داده ها با مقادیر تئوری، و نزدیکی خوب این داده ها با یکدیگر، راستاهای بلور نیز مشخص شدند، که در شکل گزارش شده است. از تحلیل ریتولد ثابتهای شبکه نیز محاسبه که در جدول (۵-۵) گزارش شده است. از مقایسه ثابتهای شبکه منتج از ریتولد با یکدیگر (جدول (۵-۵)) مشاهده می شود که با افزایش دمای بازپخت از ۹۲۰ به ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، ثابتهای a و c افزایش یافته است و به تبع آن حجم یاخته نیز افزایش یافته است. اما با افزایش دما از ۱۰۰۰ به ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد، ثابتهای a و c کاهش یافته است و در نتیجه حجم یاخته هم کاهش یافته است. این تغییرات احتمالاً به این دلیل است که در بازپخت نهایی تهی جاها و نواقص شبکه کمتر شده که منجر به کاهش حجم یاخته واحد شده است.

جدول ۵-۵- ثابتهای شبکه a و c برای نمونه های مختلف و حجم یاخته مربوط به آنها بر اساس تحلیل ریتولد

نمونه	N-920	N-1000	N-1300
a=b	۳/۸۲۹	۳/۸۳۳	۳/۸۲۸
C	۱۲/۷۳۱	۱۲/۷۳۳	۱۲/۷۰۱
V	۱۸۶/۶۱۷	۱۸۷/۰۳۷	۱۸۶/۰۹۶



شکل ۵-۸ و A و B الگوهای پراش اشعه x نمونه های N-920 و N-1000 به همراه تحلیل ریتولد آنها. پایین ترین نمودار درون هر شکل اختلاف بین داده های تجربی و تحلیل ریتولد می باشد. Yobs; داده های تجربی، Ycalc; محاسبه ریتولد، Yobs - Ycalc تفاوت داده های تجربی با محاسبه ریتولد.



شکل ۵-۹- الگوی پراش اشعه x نمونه N-1300 به همراه تحلیل ریتولد آنها. پایین ترین نمودار درون شکل اختلاف بین داده های تجربی و تحلیل ریتولد می باشد. Yobs; داده های تجربی، Ycalc; محاسبه ریتولد، Yobs - Ycalc تفاوت داده های تجربی با محاسبه ریتولد.

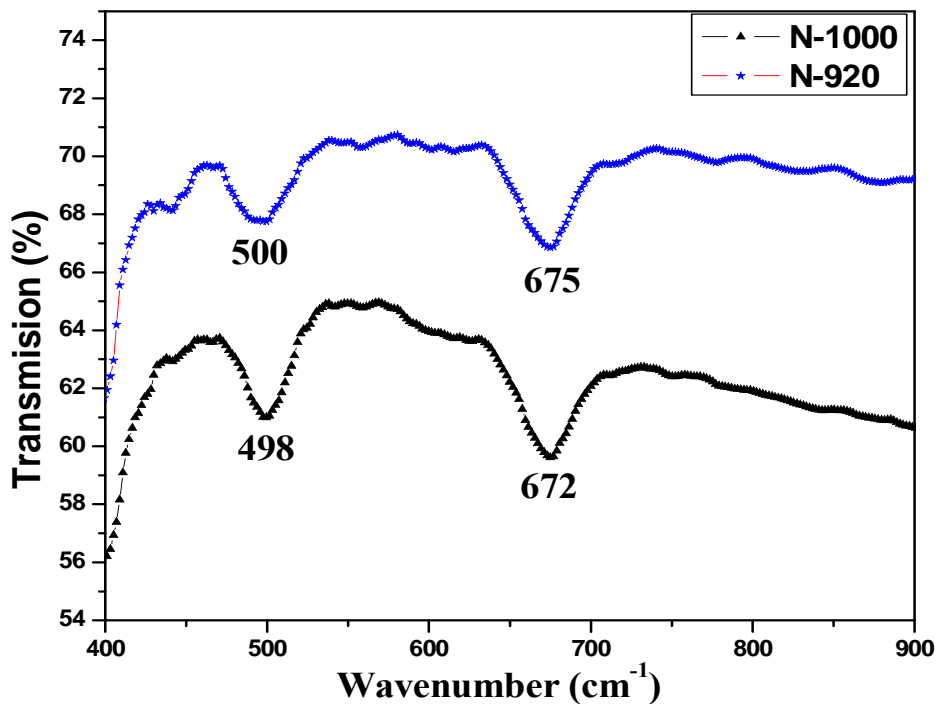
۵-۴- مطالعه تبدیل فوریه طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) نمونه ها

از آنجاییکه هر پیوند شیمیایی با یک فرکانس خاص ارتعاش می کند و این فرکانس، وابسته به ماهیت پیوند شیمیایی است، ساختارهای مولکولی از نظر نوع و قدرت پیوندهای موجود در نمونه های تولیدی به کمک تبدیل فوریه طیف مادون قرمز عبوری مورد بررسی قرار گرفت. این طیف که به صورت یک منحنی است، چگونگی جذب انرژی توسط نمونه ها را در طول موجهای مختلف نشان می دهد و با توجه به مقدار جذب، نوع پیوند ها مشخص می گردد.

برای گرفتن طیف عبور اپتیکی در محدوده طول موج IR، ابتدا مقدار کمی از نانوپودر با مقدار کمی از برومید پتاسیم مخلوط و آسیاب شد. سپس مخلوط بدست آمده تحت فشار حدود ۶ تن، به

قرص نازکی تبدیل شد. در نهایت قرصهای بدست آمده در دستگاه FTIR قرار داده شد و طیف عبور اپتیکی آنها اندازه گیری شد. طیف عبور اپتیکی نانوذرات توسط دستگاه تبدیل فوریه طیف سنجی مادون قرمز مدل S-Shimadzu 8400 انجام شد. برای این منظور از نمونه های N-920 و N-1000 طیف مادون قرمز گرفته شد که در شکل (۵-۱۰) نشان داده شده است.

همانطوریکه در شکل دیده می شود دو قله عبور در 498 cm^{-1} و 672 cm^{-1} برای نمونه N-1000 وجود دارد که در تطابق با نتایج گزارش شده است [۵۳]. این قله ها را به ترتیب به مد کششی در راستای محور C و در صفحه پیوند Ni-O نسبت می دهند [۵۱ و ۵۰]. مقایسه قله ها برای نمونه های N-920 و N-1000 نشان می دهد که هر دو قله متناظر با مدهای کششی در صفحه و در راستای محور C به مقدار حدود بین ۲ الی 3 cm^{-1} افزایش می یابد که نشان می دهد پیوند Ni-O در نمونه دارای اندازه بلورک کوچکتر، کوتاهتر می باشد. این نتیجه در تطابق با کاهش ثابتهای شبکه a و c با کاهش دمای بازپخت و اندازه بلورکهاست [۴۹].



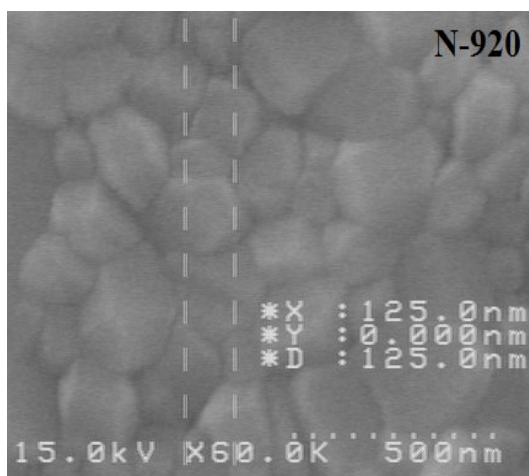
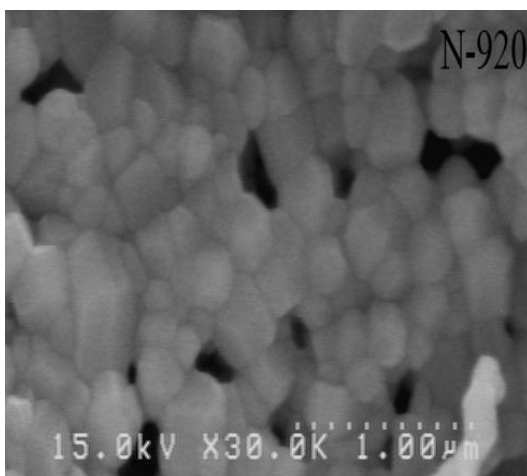
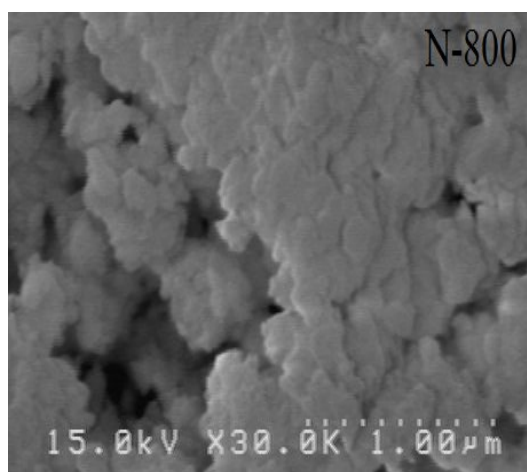
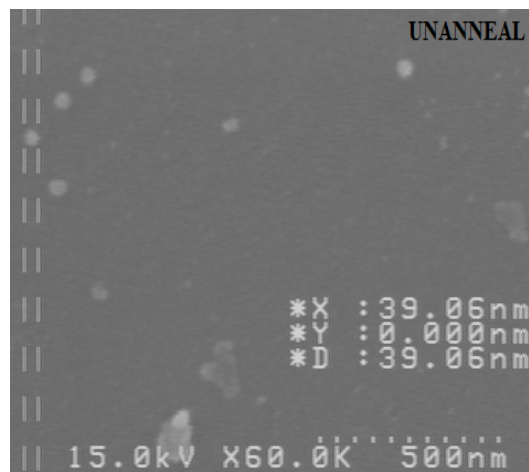
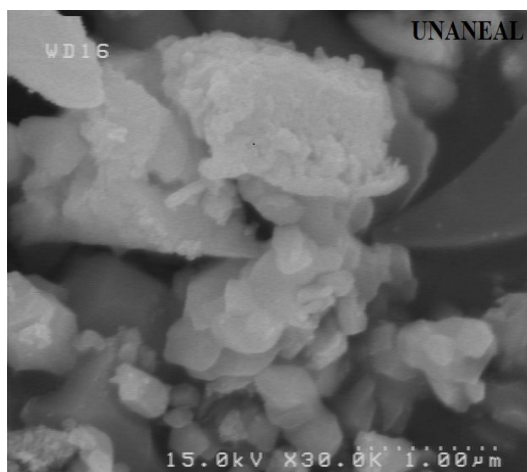
شکل ۵-۱۰- طیف FTIR برای نمونه های N-920 و N-1000.

۵-۵- بررسی ریز ساختار نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی

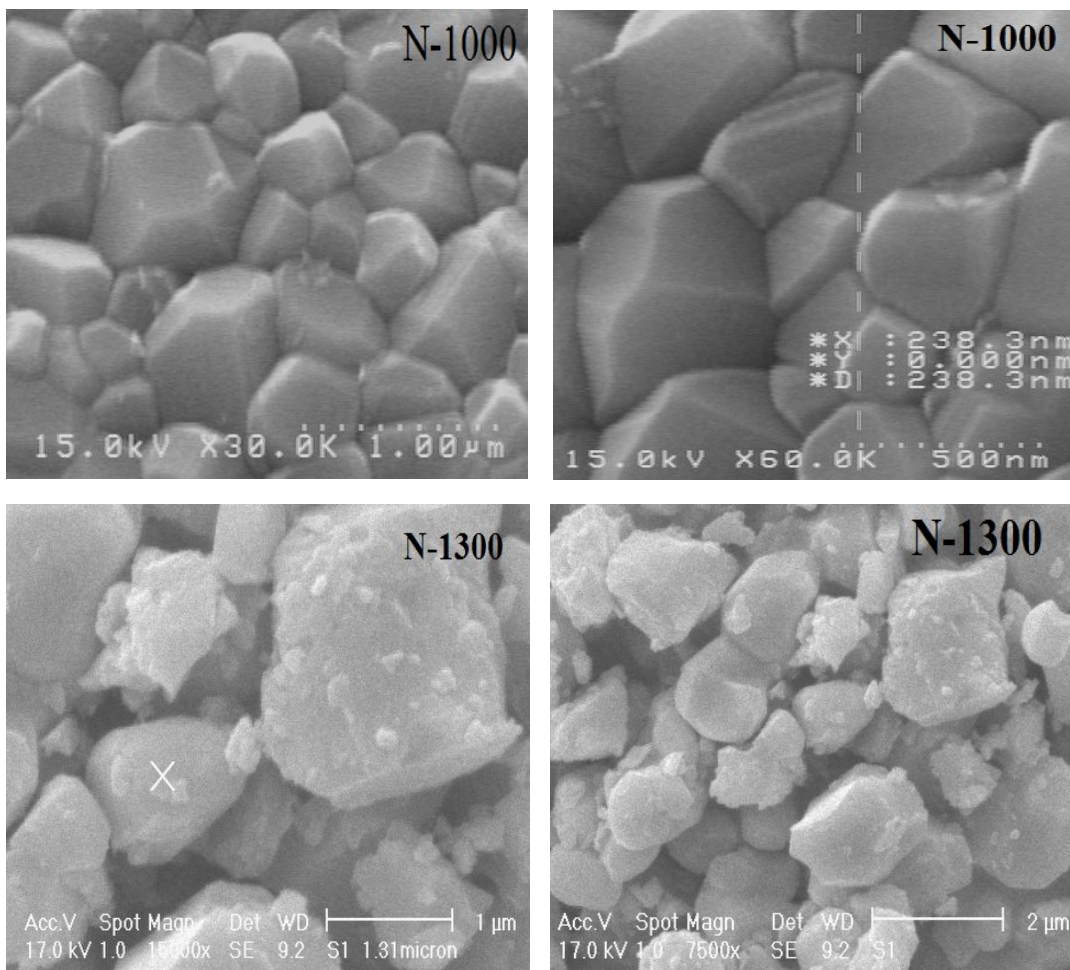
روبشی

برای بررسی مورفولوژی سطح پودرهای تولید شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Leo1455VP استفاده شد. تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه‌های بدون بازپخت و نمونه‌های بازپخت شده N-800، N-920، N-1000 و N-1300 در شکل (۵-۱۱) و (۵-۱۲) نشان داده شده است. همانطور که در تصاویر مربوط به نمونه‌ها دیده می‌شود، نمونه بازپخت شده در دمای 800°C هنوز فاز خالصی را نشان نمی‌دهد علاوه بر اینکه ذرات به شدت بهم چسبیده و مرز مشخصی را نمی‌توان بین آنها تمیز داد. با افزایش دمای بازپخت، پایین‌ترین دمایی که در آن ذرات دارای مرزهای مشخص بین یکدیگر و تقارن تتراگونال در ماده قابل مشاهده می‌باشد، دمای بازپخت 920°C می‌باشد. با افزایش دمای بازپخت به 1000°C ، باز هم شرایط فوق قابل مشاهده است با این تفاوت که اندازه ذرات نسبت به حالت قبل کمی بزرگتر شده است.

همانطوریکه در تصاویر FESEM مشاهده می‌شود، نمونه باز پخت شده در دمای 800°C متشکل از نانو ذراتی با قطر میانگین 80 nm است. با افزایش دمای باز پخت به 920°C نانو ذراتی با قطر میانگین 140 nm تشکیل شده است. با افزایش بیشتر دمای باز پخت به 1000 و 1300 درجه سانتیگراد به ترتیب ذراتی با قطر میانگین 300 nm و $2\text{ }\mu\text{m}$ تشکیل شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند با افزایش دمای باز پخت، اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد و مرز دانه‌ها مشخص تر و توزیع آنها یکنواخت تر می‌گردد.



شکل ۵-۱۱- تصاویر FESEM برای نمونه های UNANEAL، N-800 و N-920.



شکل ۵-۱۲- تصاویر FESEM برای نمونه های N-1000 و N-1300.

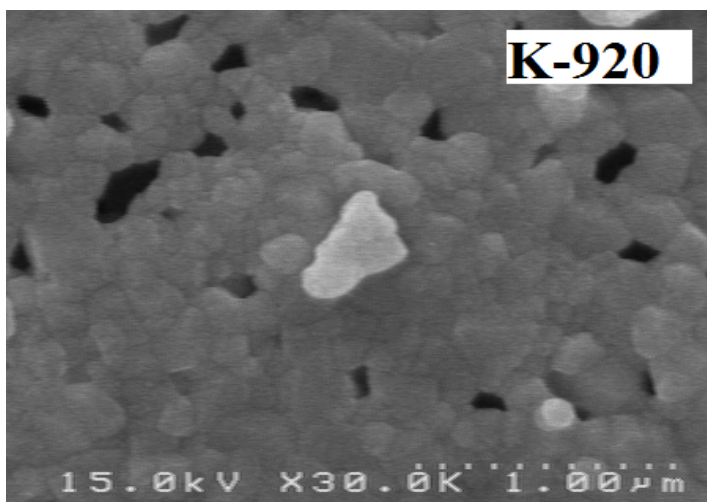
۵-۵-۱- سنتز نمونه با تغییر دمای سل به ژل

در این تحقیق تلاش نمودیم تا با تغییر پارامترهای رشد نانوذرات، به ذرات با ابعاد کوچکتری دست یابیم. در این بخش به بررسی نتایج حاصل از مطالعه ریز ساختار می پردازیم.

۵-۵-۱-۱- تغییر دمای سل به ژل از ۸۰ درجه سانتیگراد به ۱۰۰ درجه سانتیگراد

برای بررسی تغییراتی که با تغییر دمای آماده سازی ژل در نانو پودرها ایجاد می شود، محلول دیگری به همان مقدار و با شرایط قبلی آماده کردیم. با این تفاوت که بعد از آماده سازی سل محلول

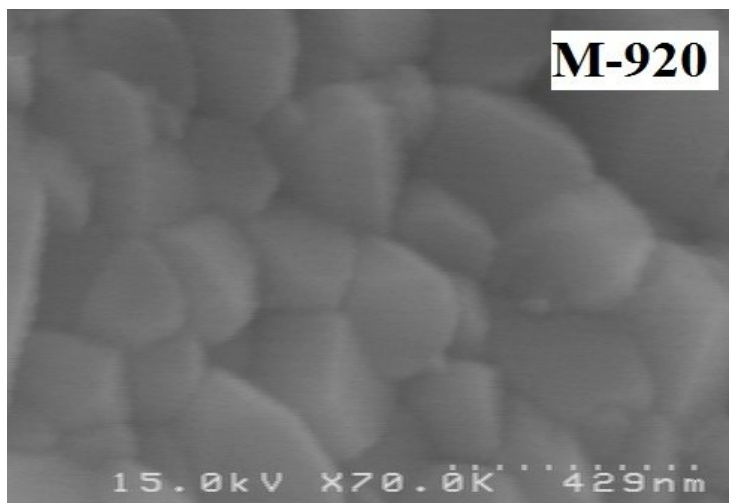
را روی هات پلیت قرار داده، و در حین اینکه محلول توسط همزن مغناطیسی به طور پیوسته هم می خورد، حرارت غیر مستقیم را به آهستگی آغاز می کنیم تا به دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد برسیم. بعد از گذشت مدتی، ژل چسبناک آماده شده را در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت حرارت مستقیم می دهیم. در این حین، برای حرارت دهی همزمان از قسمت بالای نمونه لامپ IR را نیز در بالای بشر نمونه قرار دادیم. بعد از گذشت سه ساعت رنگ نمونه کمی تیره تر شده و به ماده ای متخلخل تبدیل می شود. با ادامه حرارت دهی مستقیم، دمای هات پلیت را تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد بالا برده، حرارت دهی را در حدود سه تا چهار ساعت دیگر ادامه می دهیم که در این زمان به یک ژل نیمه خشک دست پیدا می کنیم. برای خشک شدن کامل و تبخیر کامل حلال ها، ژل نیمه خشک را در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای دو ساعت درون کوره قرار دادیم. پودر حاصل را به کمک هاون دستی کاملاً ساییده، تا پودر یکنواخت و بسیار ریزی بدست آید. سپس آن را در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد برای ۶ ساعت بازپخت نمودیم. این نمونه K-920 نامگذاری شد، که تصویر FESEM مربوط به آن در شکل (۵-۱۳) نشان داده شده است.



شکل ۵-۱۳- تصویر FESEM مربوط به نمونه K-920

۵-۱-۲- تغییر دمای سل به ژل از ۸۰ درجه سانتیگراد به ۱۳۰ درجه سانتیگراد

این نمونه را نیز مطابق با شرایط قبلی آماده می کنیم. با این تفاوت که بعد از آماده سازی سل محلول را روی هات پلیت قرار داده، و در حین اینکه محلول توسط همزن مغناطیسی به طور پیوسته هم می خورد، حرارت غیر مستقیم را به آهستگی آغاز می کنیم تا به دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد برسیم. بعد از گذشت مدتی، ژل چسبناک آماده شده را در دمای ۱۷۵ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت حرارت مستقیم می دهیم. در این حین، برای حرارت دهی همزمان از قسمت بالای نمونه لامپ IR را نیز در بالای بشر نمونه قرار می دهیم. با ادامه حرارت دهی مستقیم، دمای هات پلیت را تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد بالا برده، حرارت دهی را در حدود سه تا چهار ساعت دیگر ادامه می دهیم که در این زمان به یک ژل نیمه خشک دست پیدا می کنیم. برای خشک شدن کامل و تبخیر کامل حلال ها، ژل نیمه خشک را در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای دو ساعت درون کوره قرار می دهیم. پودر حاصل را به کمک هاون دستی کاملاً ساییده، تا پودر یکنواخت و بسیار ریزی بدست آید. سپس آن را در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد برای ۶ ساعت بازپخت می کنیم. این نمونه M-920 نامگذاری شد، که تصویر FESEM مربوط به آن در شکل (۵-۱۴) مشاهده می شود.



شکل ۵-۱۴- تصویر FESEM مربوط به نمونه M-920

تصویر FESEM در شکل (۵-۱۳) نشان می‌دهد که با افزایش دمای سل از 80°C به 100°C ذراتی با اندازه کوچکتر و یکنواختی بیشتر (کلوخه‌ها تقریباً حذف شده‌اند) به دست می‌آید. در واقع با افزایش دمای سل از 80°C به 100°C ، ذرات انرژی بیشتری پیدا می‌کنند و الیگومرهای ریزتری حاصل می‌شود. در نتیجه سل سریعتر شفاف می‌شود و در نهایت الکل بیشتری در اطراف ذرات الکوکسیدی کوچک شده جذب سطحی می‌شود، به عبارت دیگر حلال پوشی قوی‌تری انجام می‌شود. با حلال پوشی بیشتر، فعالیت الیگومرها برای هیدرولیز و جذب آب افزایش می‌یابد. که منجر به کوتاه شدن زمان تشکیل ژل و نیز زمان تراکم می‌شود [۵۲].

چنانکه در شکل (۵-۱۴) دیده می‌شود، با افزایش بیشتر دمای سل به 130°C درجه سانتیگراد، اندازه ذرات افزایش یافته است. در حقیقت هنگامی که دمای سل افزایش می‌یابد، در عین اینکه باعث می‌شود تا بلورهای ریزتری به دست آیند به همان اندازه از ضخامت لایه مضاعف الکتریکی که عاملی برای ایجاد دافعه بین ذرات است، کاسته می‌شود. بنابراین بلورهای کوچک با جاذبه بیشتری باهم برهم کنش می‌کنند و منجر به تولید ذرات درشت‌تر می‌شود.

با افزایش هر چه بیشتر دمای سل دافعه الکتروستاتیک کاهش می‌یابد. در نتیجه ذرات به واسطه نیروی واندروالسی تمایل بیشتری به سمت یکدیگر پیدا می‌کنند که باعث بزرگتر شدن اندازه نهایی ذرات و به وجود آمدن کلوخه‌های بزرگتر می‌شود [۵۳].

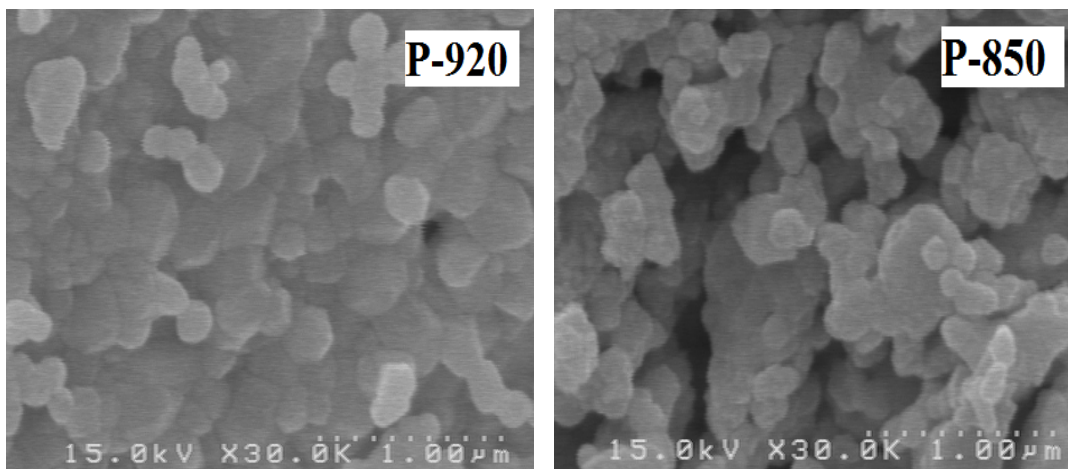
۵-۵-۲- سنتز نمونه با تغییر دمای خشک سازی

سل این نمونه را نیز مطابق با شرایط قبلی آماده می‌کنیم. بعد از آماده سازی سل محلول را روی هات پلیت قرار داده، و در حین اینکه محلول توسط همزن مغناطیسی به طور پیوسته هم می‌خورد، حرارت غیر مستقیم را به آهستگی آغاز می‌کنیم تا به دمای 130°C درجه سانتیگراد برسیم. بعد از گذشت مدتی، ژل چسبناک آماده شده را، در همین دما حرارت مستقیم می‌دهیم تا ژل چسبناک به

پودر تبدیل شود. سپس پودر حاصل از مرحله قبل را به کمک هاون دستی کاملاً ساییده، تا پودر یکنواختی بدست آید. در این هنگام نمونه را به دو قسمت تقسیم می کنیم:

نمونه اول: پودر آماده شده از مرحله قبل را در دمای ۱۷۵ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت حرارت مستقیم می دهیم در این حین، برای حرارت دهی همزمان از قسمت بالای نمونه لامپ IR را نیز در بالای بشر نمونه قرار می دهیم. با ادامه حرارت دهی مستقیم، دمای هات پلیت را تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد بالا برده، حرارت دهی را در حدود سه تا چهار ساعت دیگر ادامه می دهیم که در این زمان به یک ژل نیمه خشک دست پیدا می کنیم. برای خشک شدن کامل و تبخیر کامل حلال ها، ژل نیمه خشک را در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد برای ۵ ساعت درون کوره قرار می دهیم. پودر حاصل را به کمک هاون دستی کاملاً ساییده، تا پودر یکنواخت و بسیار ریزی بدست آید. نمونه حاصل را به دو قسمت تقسیم می کنیم: یکی را در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد برای ۶ ساعت بازپخت می کنیم. این نمونه P-920 نامگذاری شد، و بعدی را در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد برای ۶ ساعت بازپخت می کنیم. این نمونه P-850 نامگذاری شد، که تصویرهای FESEM آنها در شکل (۵-۱۵) مشاهده می شود.

نمونه دوم: پودر حاصل از مرحله قبل را به مدت ۴۸ ساعت در کوره در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت می دهیم. سپس پودر حاصل را به کمک هاون دستی کاملاً ساییده، تا پودر یکنواخت و بسیار ریزی بدست آید. نمونه حاصل را به سه قسمت تقسیم می کنیم: یکی را در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد برای ۶ ساعت بازپخت می کنیم. این نمونه Q-1000 نامگذاری شد، بعدی را در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد برای ۶ ساعت بازپخت می کنیم. این نمونه Q-920 نامگذاری شد، و دیگری را در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد برای ۶ ساعت بازپخت می کنیم. این نمونه Q-850 نام گذاری شد، که تصویرهای FESEM مربوط به آنها در شکل (۵-۱۶) مشاهده می شود.

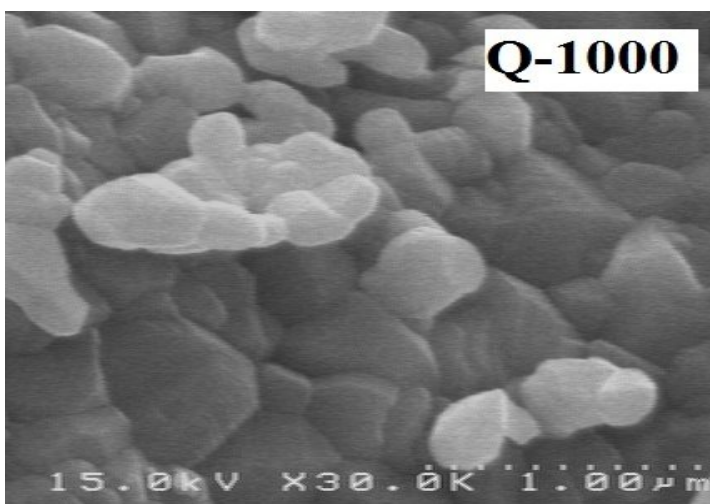
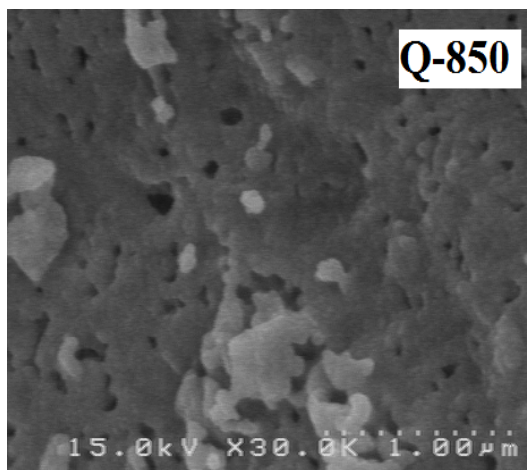
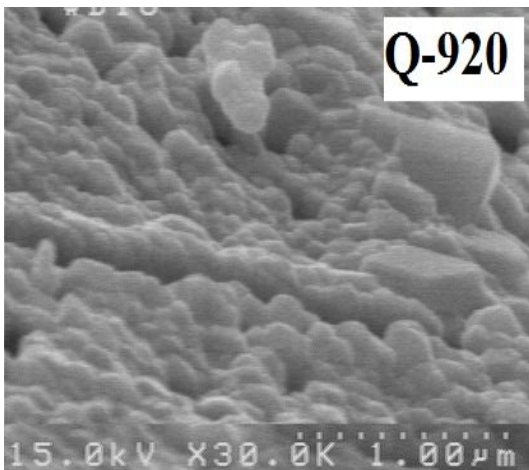


شکل ۵-۱۵- تصویر FESEM مربوط به نمونه های P-920 و P-850

روش خشک کردن می تواند اطلاعات مفیدی را دربارهٔ بر هم کنش بین ذرات در طول فرآیند خشک سازی فراهم کند. همانطوریکه در شکل های (۵-۱۵) و (۵-۱۶) دیده می شود، تشکیل جزایری^۱ که از تجمع ذرات نزدیک به هم ایجاد می شود نشان می دهد که نیروی موینگی قوی در طول فرآیند خشک سازی ایجاد می شود [۵۲]. این فرآیند را به این شکل می توان توضیح داد که، حذف مولکولهای آب در طول فرآیند خشک سازی به طور پیوسته ادامه می یابد. حذف مولکولهای آب در طول فرآیند باعث افزایش غلظت سل و همچنین ایجاد مایعی چسبناک می شود، که منجر به نزدیک شدن ذرات به یکدیگر می شود. در یک نقطه بحرانی، این ذرات در تماس با یکدیگر قرار می گیرند و برای رسیدن به پایداری بیشتر، ذرات ریزی را به وجود می آورند. نیروهای واندروالس و موینگی بر نیروهای جاذبه که روی این نانو ذرات اعمال می شود، غلبه می کند [۵۴ و ۵۵]. تهی جاها و ترکهایی در حد میکرو که در منطقه های تجمع ذرات مشاهده شده بود با تبخیر سطحی آبی که به طور فیزیکی جذب سطح شده، ایجاد شده است. تجدید آرایش این نانوذرات می تواند به خاطر پدیده های ترموفورسیس و حرکت دورانی سیال در حد میکرو باشد، همانطوریکه به وسیلهٔ اسکاندر^۲ پیشنهاد شده است [۵۶].

¹ Island

² Iscandar



شکل ۵-۱۶- تصاویر FESEM مربوط به نمونه های Q-850، Q-920 و Q-1000

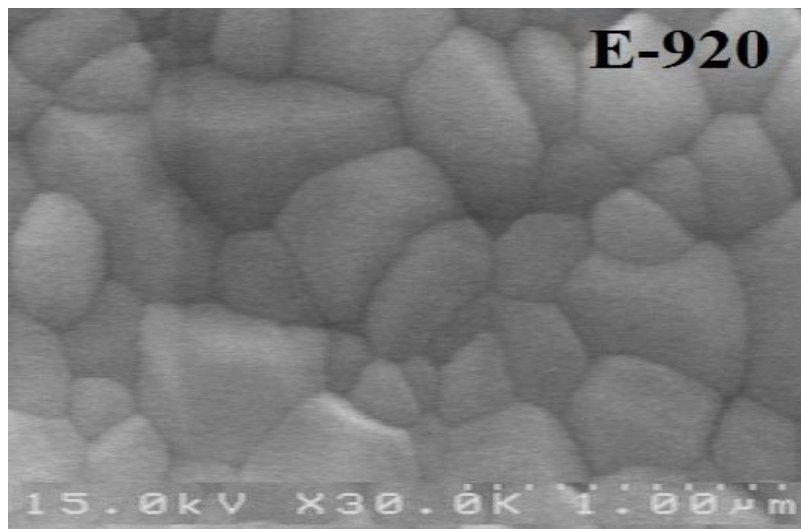
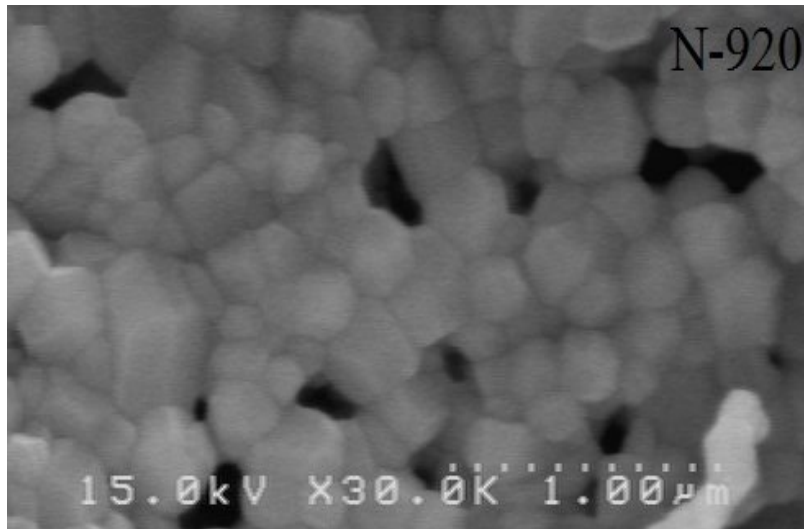
از مقایسه تصاویر نمونه های P و Q به وضوح مشاهده می شود که با تغییر روش خشک سازی نمونه دارای مورفولوژی سطح به مراتب بهتر نسبت به نمونه P می باشد ضمن اینکه با کاهش دما و افزایش زمان خشک سازی، ذرات دارای مرز مشخص تری می باشند. اما هر دو نمونه از یکنواختی خوبی برخوردارند هر چند که در اندازه ذرات تغییرات قابل ملاحظه ای مشاهده نمی شود.

۵-۵-۳- سنتز نمونه با تغییر حلال

برای بررسی تغییراتی که با تغییر حلال در نانوپودرها ایجاد می شود، محلول دیگری به همان مقدار و با شرایط قبلی آماده می کنیم. با این تفاوت که به جای آب دو بار یونیزه از اتانول به عنوان

حلال استفاده می کنیم. بعد از آماده سازی سل، محلول را روی هات پلیت قرار داده، و در حین اینکه محلول توسط همزن مغناطیسی به طور پیوسته هم می خورد، حرارت غیر مستقیم را به آهستگی آغاز می کنیم تا به دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد برسیم. بعد از گذشت مدتی، ژل چسبناک آماده شده را در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت حرارت مستقیم می دهیم. در این حین، برای حرارت دهی همزمان از قسمت بالای نمونه مشابه حالات قبلی از لامپ IR استفاده می کنیم. بعد از گذشت سه ساعت رنگ نمونه کمی تیره تر شده و به ماده ای متخلخل تبدیل شده است. با ادامه حرارت دهی مستقیم، دمای هات پلیت را تا ۱۷۰ درجه سانتیگراد بالا برده، حرارت دهی را در حدود سه تا چهار ساعت دیگر ادامه می دهیم که در این زمان به یک ژل نیمه خشک دست پیدا می کنیم. برای خشک شدن کامل و تبخیر کامل حلال ها، ژل نیمه خشک را در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای دو ساعت درون کوره قرار می دهیم. پودر حاصل را به کمک هاون دستی کاملاً ساییده، تا پودر یکنواخت و بسیار ریزی بدست آید. سپس آن را در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد برای ۶ ساعت بازپخت می کنیم. این نمونه E-920 نامگذاری شد، که تصویر FESEM مربوط به آن و همچنین تصویر FESEM نمونه N-920 نیز جهت مقایسه در شکل (۵-۱۷) نشان داده شده است.

از مقایسه این نمونه با نمونه N-920 به وضوح مشاهده می شود که اندازه ذرات در این نمونه افزایش قابل توجهی داشته است ضمن اینکه یکنواختی ذرات کاهش یافته و کلوخه های بیشتری در تصویر مشاهده می شود. که این می تواند به خاطر حذف مولکولهای آب از سیستم باشد.



شکل ۵-۱۷- تصویر FESEM مربوط به نمونه E-920 و N-920.

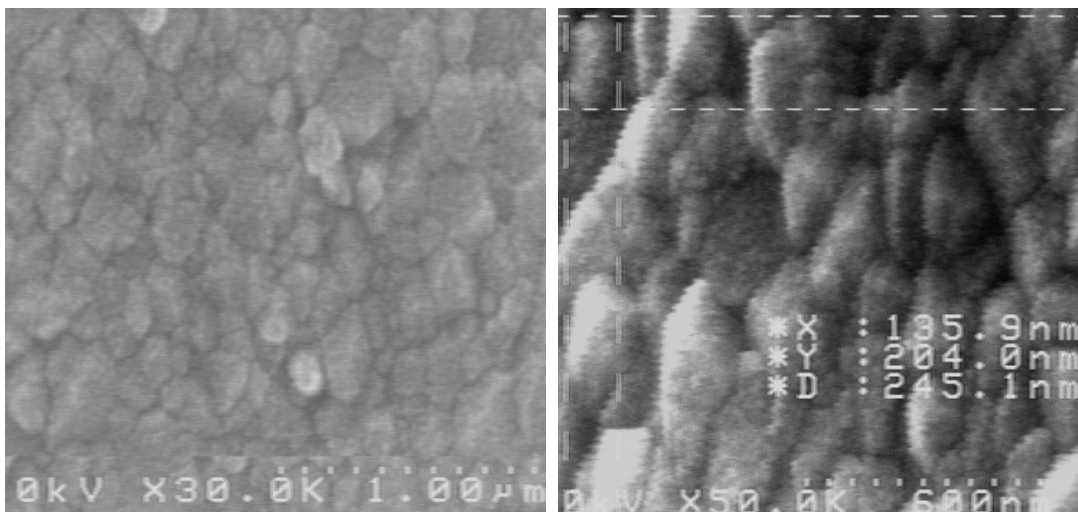
۵-۴-۵- سنتز نانوذرات با استفاده از امواج ماکروویو^۱

در ادامه سعی نمودیم که به جای اینکه از هات پلیت برای خشک کردن استفاده کنیم، از ماکروویو بهره بگیریم. ماکروویو به امواج الکترومغناطیسی با طول موج کمتر از امواج رادیویی و بیشتر از امواج فرسرخ، گفته می‌شود. فرکانس چنین امواجی، بین ۳۰۰ مگاهرتز تا چند گیگاهرتز می‌باشد. برد چنین امواجی کوتاه بوده و در حد چند متر است، ولی میزان نفوذ آن‌ها نسبتاً بالا است و از درون ابر و غبار عبور می‌کنند. هر چه فرکانس بیشتر باشد، شدت نفوذ بیشتر ولی برد امواج، کوتاه‌تر می‌شود. به عنوان مثال هر چیزی که در مجاورت دستگاه نوسان ساز اجاق‌های ماکروویو معمولی قرار داشته باشد، به شدت تحت تاثیر ارتعاشات قرار می‌گیرد. در حالی که اگر نیم متر از منبع ارتعاش دور شود، قدرت امواج به یک صدم کاهش خواهد یافت. این امواج دارای طول موج کوتاه، هنگام برخورد به ماده، چنان موجب ارتعاش و تغییر قطب‌های منفی و مثبت موجود در آن می‌شوند که این جنبش بالای ملکول‌ها موجب به هم خوردن شدید آن‌ها و ایجاد اصطکاک در ملکول‌ها و در نهایت سبب گرم شدن آن ماده می‌شود. در این میان نقش آب در درون ماده بارزتر است. زیرا ملکول‌های آب که قطبی هستند (همچون دیگر ملکول‌های قطبی)، بیشتر تحت تاثیر نوسانات قرار گرفته و به شدت شروع به جابه‌جایی در محل خود می‌کنند. به همین دلیل هر چه ماده رطوبت بیشتری داشته باشد سریع‌تر تحت تاثیر این امواج قرار می‌گیرد. البته اغلب دستگاه‌های ماکروویو علاوه بر نوسان ساز، دارای یک یا چند المنت هستند که برای تولید حرارت داخل دستگاه قرار داده شده‌اند. پس در فرآیند خشک کردن علاوه بر گرمادهی، به طور همزمان از امواج ماکروویو نیز استفاده می‌کنیم. دو نمونه با این روش آماده شد: یکی با در نظر گرفتن عامل پلیمر ساز و کمپلکس ساز و دیگری بدون عامل پلیمر ساز و کمپلکس ساز که در زیر بیان شده است.

^۱ Microwave

۵-۵-۴-۱- با استفاده از عامل پلیمرساز و کمپلکس ساز

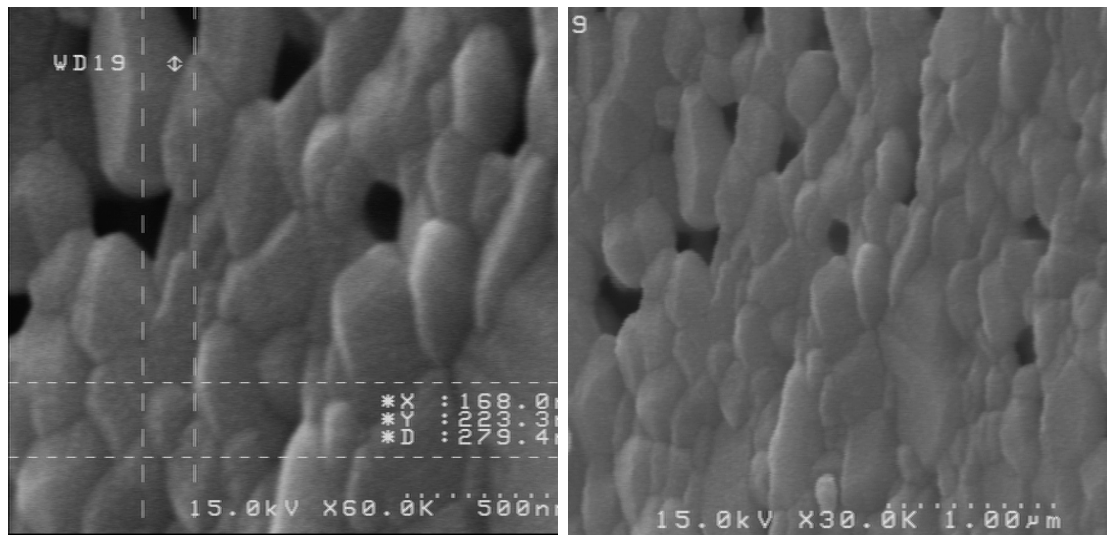
سل این نمونه را نیز مطابق با شرایط قبلی آماده می کنیم. در این نمونه به جای مرحله فوق العاده زمان بر خشک سازی، از ماکروویو برای خشک سازی استفاده شد. به این صورت که سل آماده شده را برای مدت ۱۰ دقیقه و در توان ۹۰۰ وات درون ماکروویو قرار داده شد. بعد از خارج کردن نمونه، سل به یک پودر بسیار نرم فسفری رنگ تبدیل شد. در این مرحله پودر حاصل برای مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد در کوره حرارت مستقیم داده شد. پودر حاصل به علت نرمی زیاد نیاز به ساییدن در هاون دستی را نداشت. سپس آن را در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد برای ۶ ساعت بازپخت می کنیم. این نمونه F-920 نامگذاری شد، که تصویر FESEM مربوط به آن در شکل (۵-۱۸) قابل رویت می باشد.



شکل ۵-۱۸- تصویر FESEM مربوط به نمونه F-920.

۵-۴-۲- بدون استفاده از عامل پلیمرساز و کمپلکس ساز

این نمونه نیز با همان شرایط ۱-۹-۵ آماده شد. فقط در مرحله آماده سازی سل از اتیلن گلیکول و اسید نیتریک استفاده نشد. این نمونه J-920 نامگذاری شد، که تصویر FESEM مربوط به آن در شکل (۱۹-۵) قابل رویت می باشد.



شکل ۱۹-۵- تصویر FESEM مربوط به نمونه J-920

با مقایسه تصاویر (۱۸-۵) و (۱۹-۵) می توان نتیجه گرفت که با حذف عامل پلیمرساز و کمپلکس ساز نمونه ها دارای مرز مشخص تری می باشند ضمن اینکه پیوستگی بین ذرات نیز کاهش یافته است. مقایسه تصاویر FESEM نمونه خشک شده با میکروویو و نمونه های قبلی نشان می دهد هر چند که به نظر می آید توزیع اندازه ذرات یکنواختر شده است ولی دانه ها تقارن تترگونال را نشان نمی دهند و در یک راستا کشیده شده اند. که این ممکن است به بدلیل ارتعاش دو قطبی ها در راستای میدان در فرآیند رشد باشد.

در مجموع از بررسی تصاویر FESEM می توان نتیجه گرفت که کاهش دمای بازپخت فقط تا مقدار معینی اندازه ذرات را کاهش می دهد و با کاهش بیشتر دما فاز مورد نظر تشکیل نشده و

بلورینگی از بین می رود. اما از طرف دیگر افزایش دمای خشک سازی و بازپخت باعث افزایش اندازه ذرات می شود پس باید بهترین دمایی که در آن هم کوچکترین ذرات و هم ذراتی با مرز مشخص و دانه هایی با اندازه یکنواخت داشته باشیم را انتخاب کنیم. با توجه به این آزمایشها و تصاویر FESEM بنظر میرسد که دمای ۹۲۰ درجه سانتی گراد دمای مناسبی می باشد. همانطوریکه در تصاویر نیز مشاهده شد با تغییر دمای خشک سازی و همچنین تغییر روش خشک سازی و حتی با تغییر دمای بازپخت نتوانستیم اندازه ذرات را از مقدار معینی کوچکتر کنیم هر چند که با اعمال این تغییرات در دانه های تولیدی از نظر مورفولوژی سطح تفاوتی قابل ملاحظه ای مشاهده شد. اثر تغییر حلال در اندازه ذرات نیز بررسی شد که با این تغییر نیز توفیق چندانی در کوچک کردن اندازه دانه ها حاصل نشد هر چند که در اینجا نیز در مورفولوژی سطح تغییراتی مشاهده شد. به طور کلی آنچه که در این تحقیق مشاهده شد این است که برای دستیابی به نانو ذراتی با کیفیت، بهتر است دمای آماده سازی سل به ژل و دمای خشک سازی حتی المقدور پایین و به جای آنکه دما را افزایش دهیم مدت زمان آماده سازی سل به ژل و خشک سازی را افزایش دهیم.

در روش خشک سازی با ماکروویو تقریباً ۲۵ ساعت زمان رسیدن به نانوذرات کاهش می یابد ولی همانطوریکه در تصاویر مربوط به ماکروویو مشاهده شد اندازه دانه ها در مقایسه با روشهای دیگر خشک سازی، تغییر فاحشی را نشان نمی دهد.

۵-۶- طیف سنجی پاشندگی انرژی پرتو X ساع شده^۱ (EDX)

EDX یک روش تحلیلی است که برای محاسبه مقادیر اجزای سازنده عناصر در ترکیب یا تحلیل مشخصه های شیمیایی نمونه به کار می رود. در این روش یک باریکه ذرات پر انرژی از الکترونها، پروتونها و یا پرتو X به نمونه تابیده و گسیل پرتوهای X از آن مورد مطالعه قرار می گیرد.

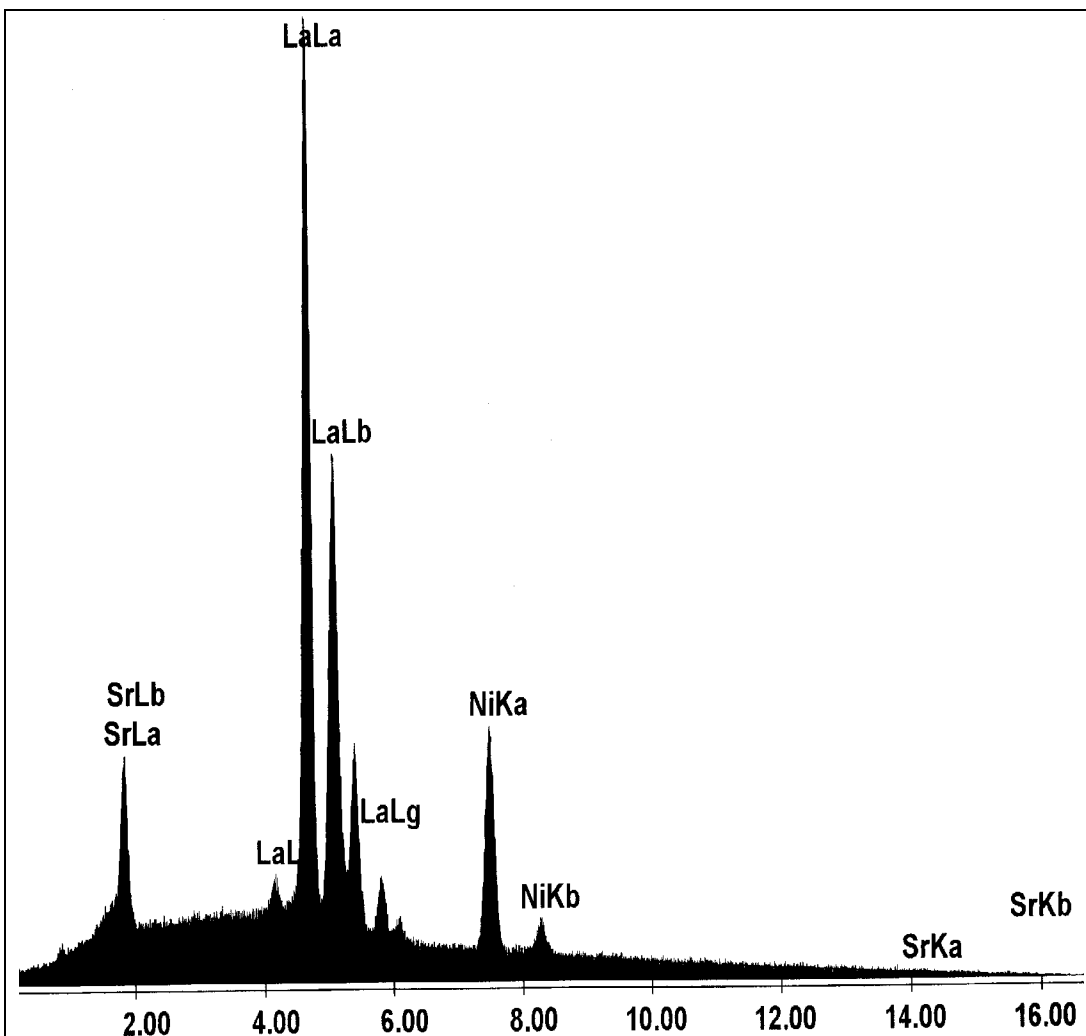
^۱ Energy dispersive X-ray spectroscopy

یک اتم در حال سکون دارای الکترونیایی است که در حالت پایه یا در حالت برانگیخته قرار دارند. پرتو فرودی ممکن است یک الکترون لایه داخلی را برانگیخته و آن را از لایه داخلی خارج نماید که باعث ایجاد حفره در محل الکترون می نماید. یک الکترون از لایه خارجی با انرژی بالاتر حفره را اشغال و اختلاف انرژی بین این دو لایه ممکن است به فرم پرتو X آزاد شود. تعداد و انرژی پرتو های X ساطع شده توسط دستگاه EDX اندازه گیری شده که این امکان مشخص کردن ترکیب عنصری نمونه را می دهد.

طیف EDX ترکیب $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ برای دو نمونه N-920 و N-1300 به ترتیب در شکل های (۲۰-۵) و (۲۱-۵) نمایش داده شده است. تحلیل نتایج درصد اتمی EDX نشان داد که در نمونه های N-920 و N-1300 مقدار Sr به ترتیب برابر ۰/۲۶ و ۰/۳۰۴ می باشد بر اساس این نتایج نمونه ها به ترتیب دارای فرمول $La_{1.74}Sr_{0.26}NiO_4$ و $La_{1.696}Sr_{0.304}NiO_4$ می باشند.

۵-۷- تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه ها با دما

برای بررسی خواص الکتریکی نمونه ها و مشاهده تأثیر اندازه ذرات در دمای گذار نظم بار و تغییرات احتمالی آن، مقاومت الکتریکی نمونه ها به روش چهار میله ای و در بازه دمایی ۶۰ تا ۲۶۰ کلونین اندازه گیری شد. نتایج حاصل از این اندازه گیری در بخش بعد ارائه خواهد شد. بدلیل اینکه برای تحلیل نتایج حاصل از اندازه گیری مقاومت الکتریکی نمونه ها با دما، نیاز به معرفی مکانیزم های ارائه شده برای رسانش الکتریکی بر حسب تابعی از دما در این ترکیبات می باشد، ابتدا به معرفی دو مدل ارائه شده برای مکانیزم رسانش الکتریکی در این مواد می پردازیم:

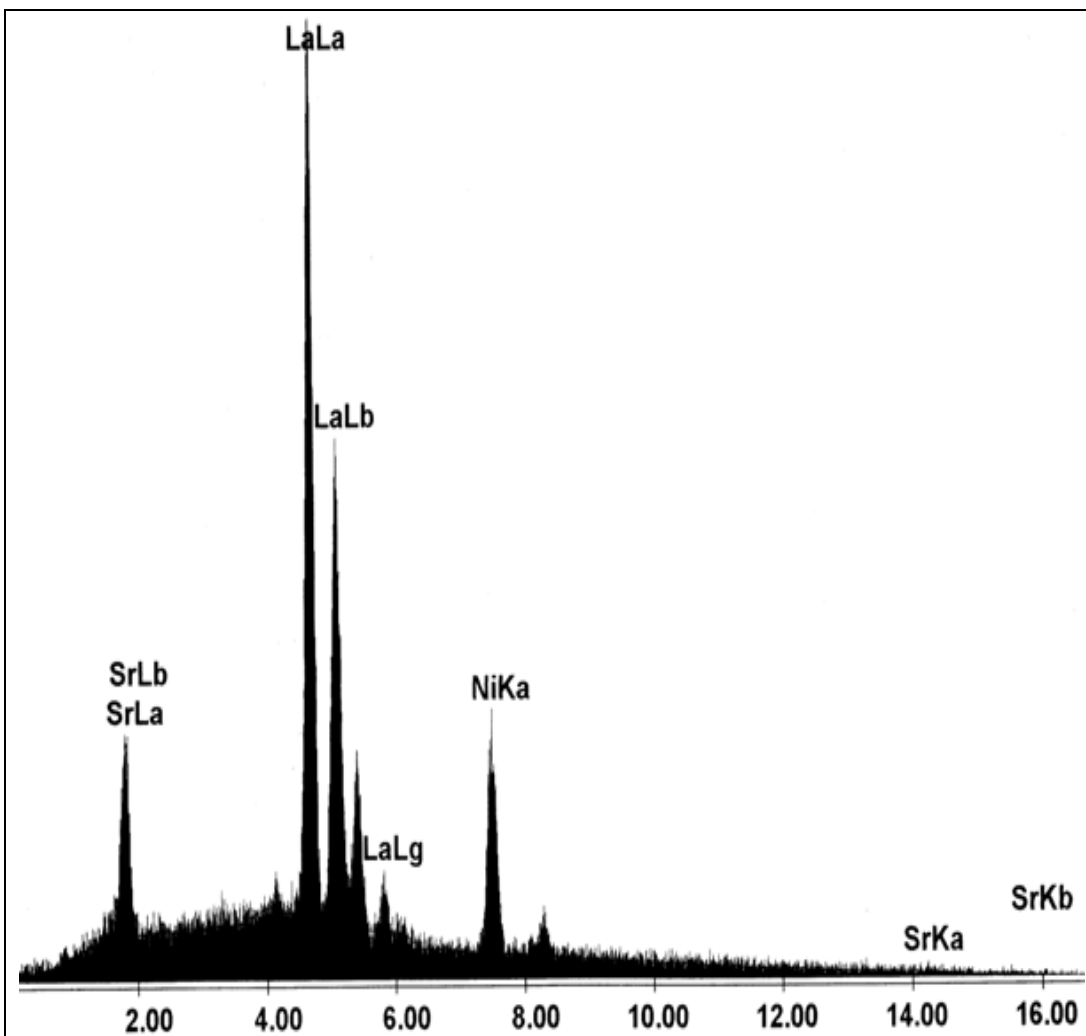


EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized

Element	Wt %	At %
SrL	6.99	8.51
LaL	73.95	56.82
NiK	19.07	34.67
Total	100.00	100.00

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
SrL	102.48	37.17	1.19	2.76
LaL	617.21	38.47	0.43	16.04
NiK	166.78	27.24	0.86	6.12
SrK	2.50	8.26	13.54	0.30

شکل ۵-۲۰-: آنالیز EDX برای نمونه N-920



**EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized**

Element	Wt %	At %
SrL	8.25	10.01
LaL	72.82	55.72
NiK	18.93	34.27
Total	100.00	100.00

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
SrL	42.91	11.20	2.43	3.83
LaL	213.69	18.44	1.01	11.59
NiK	58.30	8.82	1.99	6.61
SrK	1.92	2.30	15.13	0.83

شکل ۵-۲۱-: آنالیز EDX برای نمونه N-1300

۵-۷-۱- مدل جهش پلارون های کوچک در نزدیک ترین همسایه ها^۱

در این مدل با توجه به مقایسه حرکت حاملهای بار با ارتعاشات شبکه، تئوری های متفاوتی بیان شده است که منجر به روابط متفاوتی برای مقاومت الکتریکی می شود. اگر حرکت حاملهای بار سریعتر از ارتعاشات شبکه باشد تئوری به مدل آدیاباتیک منتج می شود که رفتار دمایی تحرک و مقاومت توسط رابطه زیر بیان شده است [۵۵]:

$$\mu = \frac{3ea^2}{2} \frac{\omega_0}{2\pi kT} \exp\left[-\frac{W_p}{kT}\right] \quad (۴-۵)$$

که $E_p, W_p = E_p/2 - t$ انرژی تشکیل پلارون، t انتگرال انتقال الکترون، ω_0 فرکانس فونون اپتیکی، a فاصله جهش و e بار الکترون می باشد. معادله فوق برای دماهای بالاتر از نصف دمای دبای^۲ θ_D بیان شده است. با توجه به اینکه $\rho = 1/(ne\mu)$ می باشد مقاومت الکتریکی در مدل پلارون های کوچک آدیاباتیک^۳ (ASPH) از رابطه زیر پیروی می کند:

$$\rho = \rho_a T \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (۵-۵)$$

اگر حرکت حاملها قابل مقایسه با ارتعاشات شبکه باشد روابط زیر برای بررسی رفتار تحرک پذیری و مقاومت الکتریکی بیان شده است. تحرک پذیری در این حالت برابر است با [۵۹]:

$$\mu = \frac{3ea^2}{2h} \frac{t^2}{KT} \left(\frac{\pi}{4W_p kT}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{W_p}{kT}\right] \quad (۶-۵)$$

که $W_p = \frac{E_p}{2}$ می باشد. در محدوده

$$t \ll t_{\max} = \left(\frac{2W_p KT}{\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{h\omega_0}{\pi}\right)^{1/2} \quad (۷-۵)$$

^۱ Small polaron hopping between nearest neighbours

^۲ Debye

^۳ Adiabatic small polaron hopping

تئوری غیر ادیاباتیک معتبر می باشد. در نتیجه مقاومت الکتریکی در مدل پلارون های کوچک غیر ادیاباتیک^۱ توسط رابطه زیر بیان می شود [۵۷]:

$$\rho = \rho_{\alpha} T^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (۸-۵)$$

۵-۷-۲- مدل جهش با دامنه متغیر^۲ (VRH)

کوی^۳ و مات مدل جایگزیدگی حامل ها توسط اعوجاجات تصادفی در جفت شدگی هوند را پیشنهاد کردند که جایگزیدگی ممکن است منجر به تشکیل دیواره تحرک یا جهش با دامنه متغیر بین حامل های جایگزیده شود [۵۸].

اگر حامل ها توسط اعوجاجات پتانسیل تصادفی جایگزیده شوند مدل جهش با دامنه متغیر مناسب برای توصیف داده های تجربی می باشد. در دماهای خیلی پایین، آهنگ جهش گرمایی به همسایه خیلی کم است و احتمال اینکه الکترون بتواند، با تونل زنی به مکانهای دورتری در آن سوی همسایه های اولش، حالتی با انرژی مشابه را بیابد بیشتر است. این مدل را جهش با دامنه متغیر (VRH) می نامند. مقاومت الکتریکی بر اساس مدل جهش با دامنه متغیر مات به صورت زیر بیان می شود:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (۹-۵)$$

که در رابطه فوق T_0 بصورت زیر می باشد:

$$kT_0 = \frac{24}{\pi N(E_F) \xi^3} \quad (۱۰-۵)$$

که در آن ξ طول جایگزیدگی^۴ و $N(E_F)$ چگالی حالتها در تراز فرمی است [۵۹].

^۱ Non adiabatic small polaron hopping

^۲ Variable range hopping

^۳ Coey

^۴ Localization length

۵-۷-۳- آنالیز داده های حاصل از اندازه گیری مقاومت الکتریکی

اندازه گیری مقاومت ویژه الکتریکی بر حسب دما بوسیله روش چهار میله ای و بدون اعمال میدان مغناطیسی در بازه دمایی ۶۰ تا ۲۷۰ کلوین برای نمونه های N-920، N-1000 و N-1300 انجام شد که نتایج آن در شکل (۵-۲۲) نشان داده شده است.

در دماهای بالا نزدیک دمای اتاق، مقاومت ویژه کمی دارند ولی با کاهش دما مشاهده می گردد که مقاومت ویژه چندین مرتبه در بزرگی افزایش می یابند. این تغییرات در نمونه N-920 در دماهای پایین خیلی شدید می باشد. مقدار مقاومت ویژه اندازه گیری شده در سه نمونه در سه دمای مختلف در جدول (۵-۶) جهت مقایسه ارائه شده است. ملاحظه می گردد که با افزایش دمای بازپخت که با افزایش در اندازه ذرات همراه می باشد، مقاومت ویژه کاهش می یابد. لازم به ذکر است چنانچه در تصاویر FESEM ملاحظه گردید نمونه N-1300 دارای اندازه ذرات حدود ۲ میکرومتر بوده و بسمت نمونه حجمی میل می کند.

جدول ۵-۶- اندازه مقاومت ویژه نمونه ها بر حسب اهم سانتی متر در سه دمای مختلف

دما(کلوین) نمونه	۲۶۵	۲۲۵	۲۰۰
N-920	۰/۶۰	۲/۶۷	۹/۹۷
N-1000	۰/۴۰	۱/۰۰	۳/۲۰
N-1300	۰/۲۵	۰/۶۰	۱/۴۳

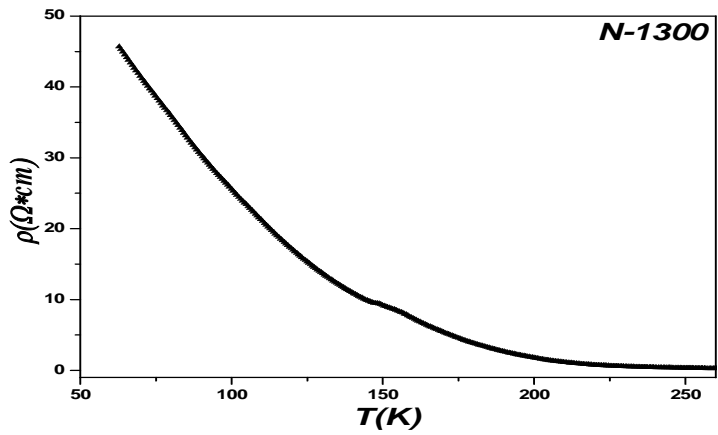
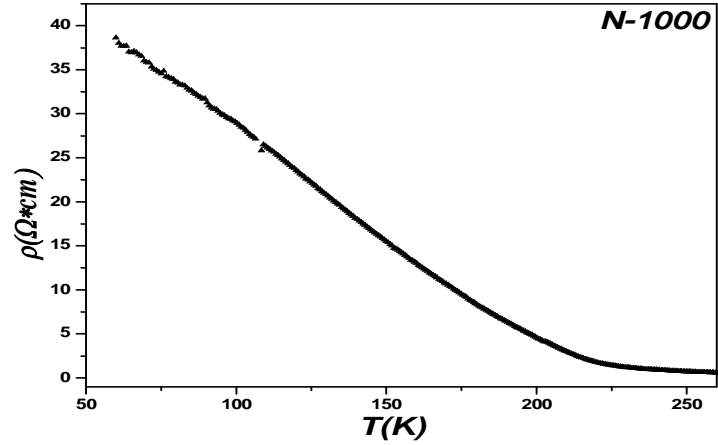
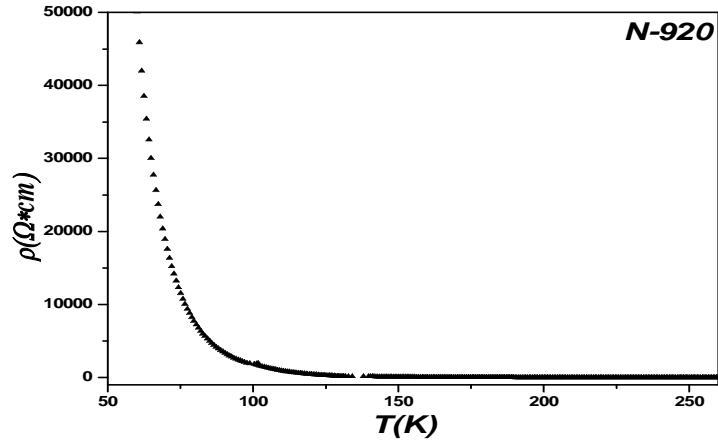
افزایش در مقاومت می تواند به علت افزایش پراکندگی حاملهای بار با کاهش اندازه دانه ها باشد. پراکندگی حاملها می تواند با کوچکتر شدن دانه ها از چگالی زیاد بی نظمی مغناطیسی در مرز دانه ها نیز ناشی شود. با افزایش دمای بازپخت و به تبع آن افزایش اندازه دانه ها، مرز دانه ها کاهش پیدا

² Decay length

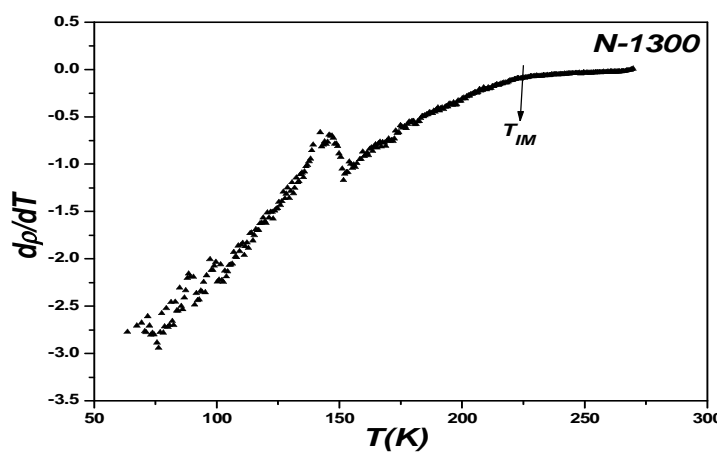
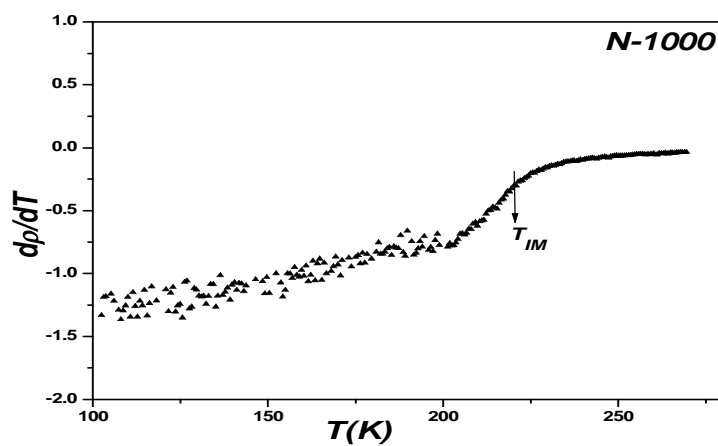
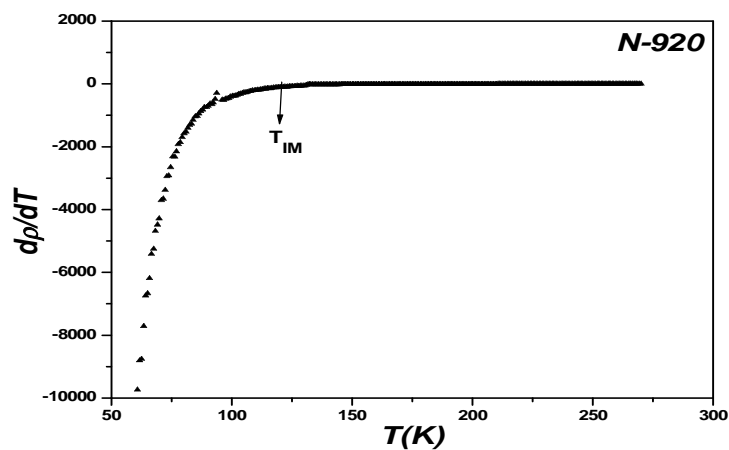
کرده و باعث ایجاد بی‌نظمی می‌گردد که در نتیجه با کاهش پراکندگی حاملها، مقاومت نیز کاهش می‌یابد [۶۰].

همانطوریکه در شکل (۵-۲۲) مشاهده می‌شود، همه نمونه‌ها در یک دمای مشخص، یک افزایش زیاد در مقدار مقاومت را نشان می‌دهند. با رسم منحنی مشتق دمایی مقاومت ویژه می‌توان دمای گذار را تعیین کرد که $dp/dT < 0$ متناظر با یک گذار عایق و $dp/dT > 0$ متناظر با گذار فلزی میباشد [۶۱]. با رسم نمودارهای dp/dT بر حسب T نمونه‌ها در شکل (۵-۲۳) نشان داده شده است.

با استفاده از این نمودارها دمای گذار نظم بار نمونه‌ها به ترتیب ۱۳۰، ۲۲۰ و ۲۳۰ کلوین برای نمونه N-920، N-1000 و N-1300 به دست آمد. لازم به ذکر است که چون نظم بار به معنی جایگزینی حاملهای بار می‌باشد با تغییر شدید در منحنی مقاومت ویژه همراه می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای بازپخت و با بزرگتر شدن اندازه دانه‌ها، دمای گذار نظم بار به سمت دماهای بالا جابجا می‌شود مقدار گزارش دمای نظم بار برای نمونه حجمی حدود ۲۴۰ کلوین می‌باشد [۱۰]. چون دمای گذار به شدت وابسته به روش ساخت و میکروساختار (یعنی چگالی مرز دانه‌ها) می‌باشد [۶۱]. در نمودار مقاومت ویژه مربوط به نمونه N-1300 یک تغییر کوچکی حدود $K 160$ مشاهده می‌گردد که در نمودار مشتق آن نیز به وضوح قابل تشخیص است. این تغییر ممکن است به دلیل گذار نظم آنتی فرومغناطیس اسپینی باشد که در نمونه‌های حجمی حدود ۱۸۰ تا ۱۹۰ کلوین گزارش شده است [۴۹] نتایج این اندازه‌گیری نشان می‌دهد که با کاهش اندازه ذرات، دمای گذار نظم بار به دماهای پایین‌تر منتقل می‌گردد که این تغییر در نمونه با اندازه ذرات خیلی کوچک N-920 خیلی شدید بوده و ممکن است با کاهش بیشتر اندازه ذرات این گذار ناپدید گردد. آقای زائو و همکاران بیان کردند که اعوجاج شبکه و بی‌نظمی سطح ذرات با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد. در نتیجه همبستگی بلند برد در حضور بی‌نظمی کاهش و این حوزه نوارهای نظم بار را خراب می‌کند [۱۵].



شکل ۵-۲۲- وابستگی مقاومت ویژه بر حسب دما برای نمونه های N-920، N-1000 و N-1300



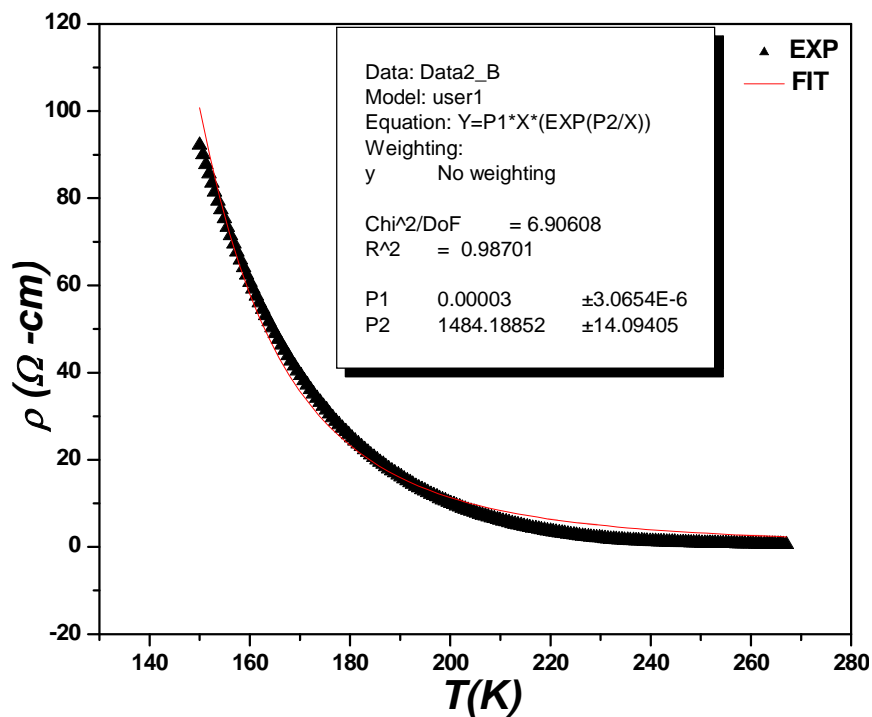
شکل ۵-۲۳- مشتق اول دمایی مقاومت ویژه بر حسب دما برای نمونه های N-920، N-1000 و N-1300

۵-۷-۴- مقایسهٔ مقادیر تجربی مقاومت ویژه با تئوری های ارائه شده

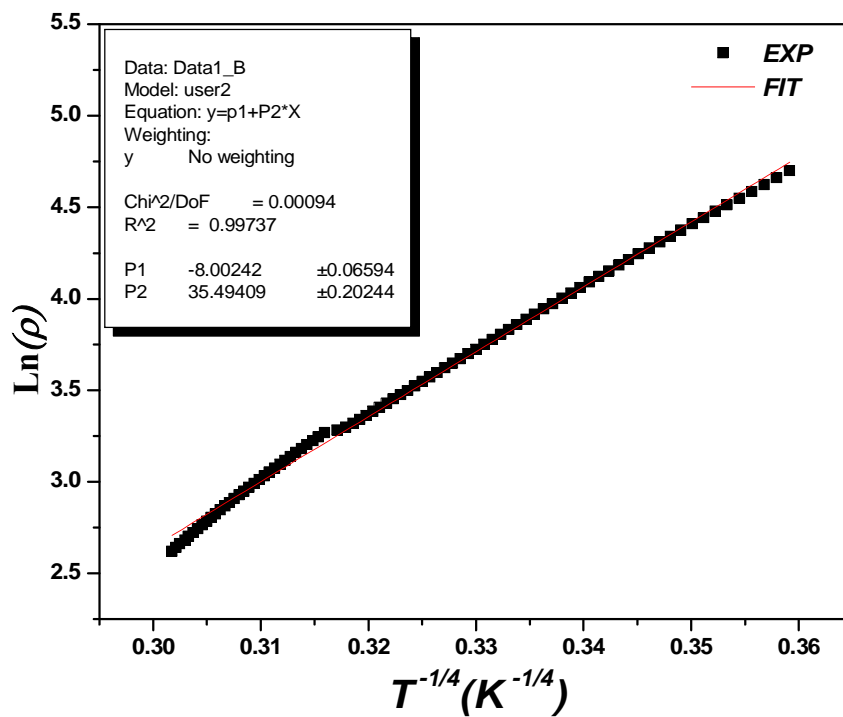
برای برازش و تطبیق داده های حاصل از اندازه گیری نمونه ها با مکانیزم های ارائه شده برای مقاومت ویژه بر حسب تابعی از دما از نرم افزار Origin استفاده شده است. برای هر یک از نمونه ها، هر سه مدل جهش پلارون های کوچک آدیاباتیک (ASPH)، پلارون های کوچک غیر آدیاباتیک (NASPH) و جهش با برد متغییر (VRH) را با داده های تجربی مورد برازش قرار می دهیم. برای هر نمونه بهترین برازش را مشخص و نتایج را مورد تجزیه و تحلیل قرار خواهیم داد. چون با توجه به نتایج تجربی، دماهای گذار نظم بار به اندازهٔ دانهٔ نمونه وابسته می باشد (شکل ۵-۲۳)، بنابراین بازهٔ دمایی انتخاب شده برای برازش، وابسته به دمای گذار، متفاوت می باشد.

۵-۷-۴-۱- نمونه N-920

برای تعیین مکانیزم رسانش الکتریکی در این نمونه، داده های تجربی با مدل های ASPH، NASPH و VRH برازش گردید. نتایج این برازش نشان داد که در بازهٔ دمایی ۱۵۰K تا ۲۷۰K مطابقت نسبتاً خوبی با مدل ASPH (رابطهٔ شمارهٔ (۵-۵)) وجود دارد، که نتیجهٔ آن در شکل (۵-۲۴) نشان داده شده است. یادآوری می گردد که دمای گذار نظم بار حدود ۱۳۰K می باشد. شکل (۵-۲۴) نشان می دهد مدل جهش پلارونهای کوچک در بالای دمای گذار نظم بار، فرآیند غالب رسانش با آدیاباتیک قابل توضیح می باشد. انرژی فعال سازی به دست آمده از برازش E_a در حدود ۱۲۷meV است [۶۲]. در ناحیهٔ نظم بار یعنی زیر دمای ۱۳۰K، از آنجاییکه حفره ها جایگزیده شده اند رسانش الکتریکی از قانون جهش برد متغییر مات تبعیت می کند. همانطوریکه در شکل (۵-۲۵) دیده می شود داده های تجربی با این مدل در بازهٔ دمایی ۶۰K تا ۱۲۰K مطابقت خوبی دارد.



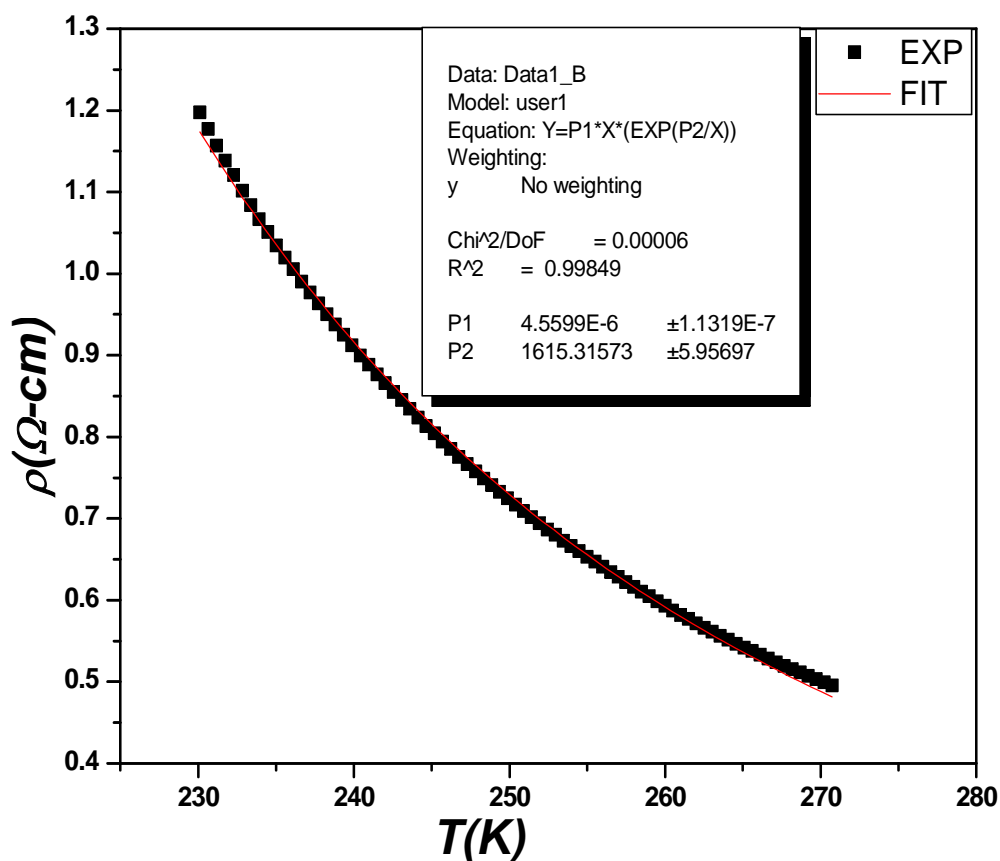
شکل ۵-۲۴- نمودار مقاومت ویژه نمونه N-920 در بازه دمایی ۱۵۰ تا ۲۷۰ K و نتیجه برازش آن با مدل ASPH.



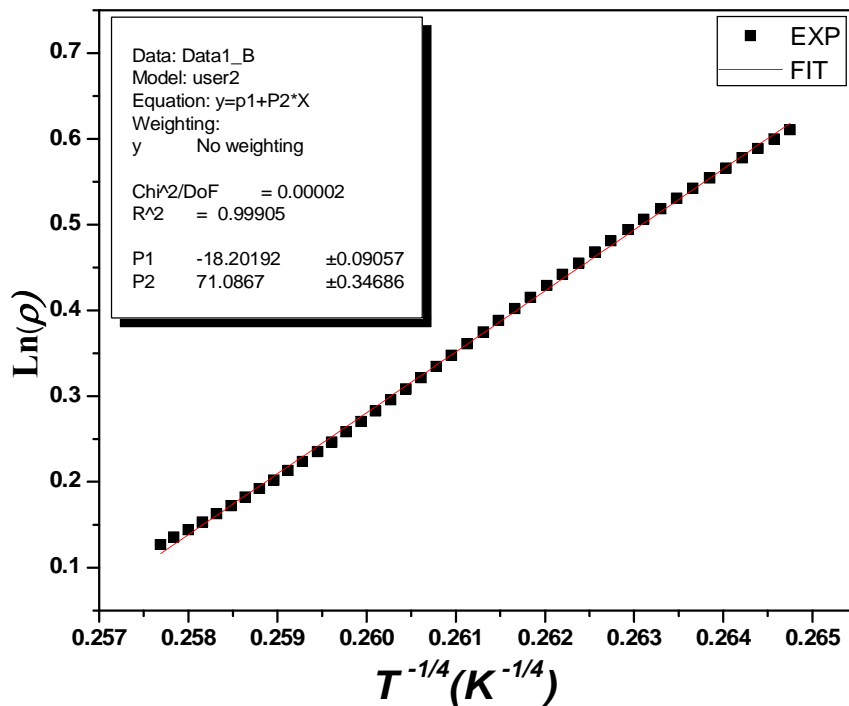
شکل ۵-۲۵- نمودار مقاومت ویژه بر حسب $T^{-1/4}$ و برازش آن با مدل VRH در ناحیه دمایی ۶۰ تا ۱۲۰ K برای N-920.

۵-۷-۴-۲- نمونه N-1000

در این نمونه بعد از برازش داده های مقاومت ویژه با مدل های ASPH، NASPH و VRH در بالای دمای گذار یعنی بازه دمایی ۲۳۰ تا ۲۷۰ کلوین، در این نمونه نیز مناسبترین مدلی که همخوانی خوبی با داده های تجربی در این بازه دمایی داشت مدل ASPH بود که در شکل (۵-۲۶) قابل مشاهده می باشد. انرژی فعال سازی به دست آمده از برازش در حدود ۱۳۹ meV است که کمی بیشتر از نمونه N-920 می باشد. اما در زیر دمای گذار و در بازه ۱۹۰ تا ۲۱۷ کلوین مناسبترین تطابق با مدل VRH بدست آمد که در شکل (۵-۲۷) نشان داده شده است.



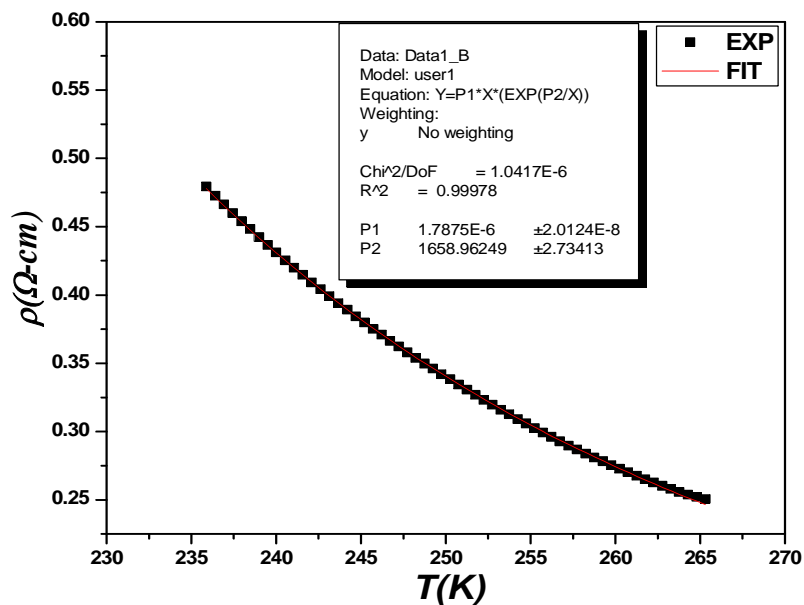
شکل ۵-۲۶- نمودار مقاومت ویژه نمونه N-1000 در بازه دمایی ۲۳۰ تا ۲۷۰ K و نتیجه برازش آن با مدل ASPH.



شکل ۵-۲۷- نمودار مقاومت ویژه بر حسب $T^{-1/4}$ برای نمونه N-1000 در بازه دمایی ۱۹۰ تا ۲۱۷K و نتیجه برازش آن با مدل VRH.

۵-۷-۴-۳- نمونه N-1300

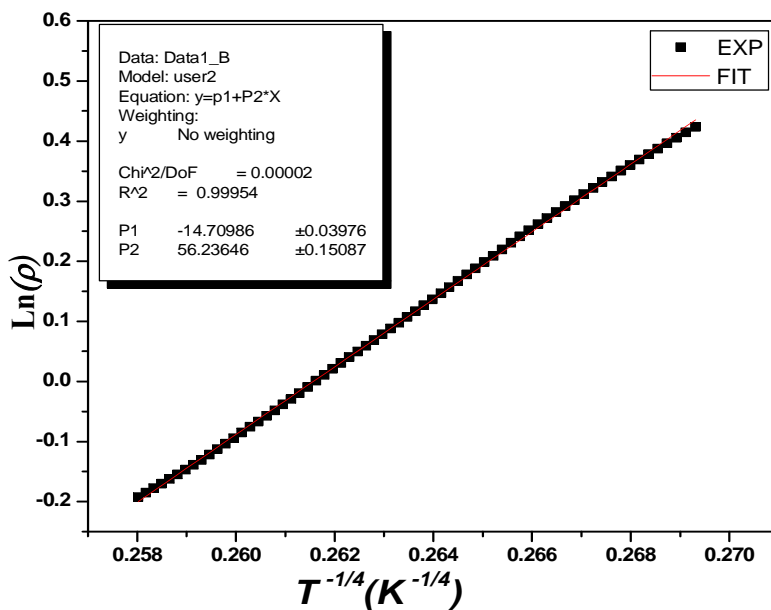
برازش مدل‌های مختلف رسانش الکتریکی با داده‌های تجربی برای این نمونه نیز بررسی شد که در بالای دمای گذار یعنی بازه ۲۳۵ تا ۲۷۰ کلون بهترین برازش با مدل ASPH حاصل شد که تصویر آن در شکل (۵-۲۸) مشاهده می‌شود. انرژی فعال سازی پولارون به دست آمده از برازش در حدود ۱۴۴ meV است. این نتیجه نشان می‌دهد که E_a با افزایش اندازه دانه، افزایش یافته است.



شکل ۵-۲۸- نمودار مقاومت ویژه نمونه N-1300 در بازه دمایی ۲۳۵ تا ۲۷۰ K و نتیجه برازش آن با مدل ASPH.

در زیر دمای گذار نظم بار، در بازه ۱۹۰ تا ۲۲۵ کلوین، داده های تجربی تطابق خوبی را با مدل

VRH نشان داد که در شکل (۵-۲۹) نشان داده شده است.



شکل ۵-۲۹- مقایسه نمودار مقاومت ویژه بر حسب $T^{-1/4}$ برای نمونه N-1300 در بازه دمایی ۱۹۰ تا ۲۲۵K و نتیجه برازش آن با مدل VRH.

برای مقایسهٔ مقادیر بدست آمده از برازش نمونه ها با یکدیگر در بالای دمای گذار، نتایج در جدول (۷-۵) ارائه شده است. E_a انرژی فعال سازی و ρ_α کمیتی ثابتی است که به نفوذ و تراکم پولارون وابسته می باشد. همانطوریکه در جدول نیز مشاهده می شود با افزایش دمای بازپخت و به تبع آن افزایش در اندازهٔ دانه ها انرژی فعال سازی افزایش می یابد در حالی که مقدار ρ_α کاهش می یابد. کاهش مقدار ρ_α می تواند به دلیل افزایش در اندازهٔ دانه و کاهش پراکندگی از مرز دانه ها باشد. افزایش انرژی فعال سازی برای نمونه های N-1000 و N-1300 احتمالاً به دلیل این است که دمای نظم بار در دماهای بالاتر نسبت به نمونهٔ N-920 اتفاق می افتد. آقای Zaghrioui و همکاران برای نمونهٔ $Nd_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ مقدار $E_a=129$ meV [۶۴] و آقای Wu و همکاران برای نمونهٔ $La_{1.75}Sr_{0.25}NiO_4$ مقدار $E_a=105$ meV را گزارش نموده اند [۶۲].

جدول ۷-۵- مقادیر ثابت بدست آمده از برازش با رابطهٔ (۵-۵).

ثابت نمونه	$\rho_\alpha(\Omega\text{cm/K})$	$E_a(\text{meV})$
N-920	3×10^{-5}	۱۲۷
N-1000	0.46×10^{-5}	۱۳۹
N-1300	0.18×10^{-5}	۱۴۴

برای مقایسهٔ مقادیر بدست آمده از برازش نمونه ها با یکدیگر در پایین دمای گذار، نتایج در جدول (۸-۵) ارائه شده است. در این بازه، رفتار دمایی مقاومت با رابطهٔ (۹-۵) بیان می شود که در آن T_0 متناسب با چگالی حالتها در تراز فرمی $((N(E_F))^{-1})$ می باشد و ρ یک ثابت عددی می باشد. مقادیر ρ نشان می دهد که با کاهش اندازهٔ دانه در حد ابعاد نانومتر (نمونه N-920) مقدار ρ که معرف مقاومت باقی مانده نیز می باشد چندین مرتبه افزایش می یابد که می تواند به دلیل پراکندگی از مرز دانه ها باشد. مقدار T_0 این نمونهٔ نانو ذره، نشان می دهد که چگالی حالتها در تراز فرمی برای این نمونه بزرگتر از نمونه های دیگر می باشد.

جدول ۵-۸- مقادیر ثابت بدست آمده از برازش با رابطه (۵-۹).

ثابت نمونه	$\rho(\Omega\text{cm})$	$T_0(K)$
N-920	$3/35 \times 10^{-4}$	$1/6 \times 10^6$
N-1000	$1/25 \times 10^{-8}$	$25/6 \times 10^6$
N-1300	$40/9 \times 10^{-8}$	10×10^6

از مقایسه آنالیز نمونه ها با یکدیگر می توان نتیجه گرفت، از آنجا که با کاهش دمای بازپخت و کاهش اندازه دانه ها، چگالی مرز دانه ها افزایش پیدا می کند، پراکندگی حاملها افزایش یافته و در نتیجه مقاومت ویژه با کاهش دمای بازپخت، افزایش می یابد. همچنین می توان نتیجه گرفت که مکانیزم رسانش الکتریکی در بالا و زیر دمای گذار نظم بار، متفاوت می باشد و همچنین دمای گذار نظم بار به اندازه دانه حساس می باشد.

۵-۸- نتیجه گیری

نانو ذرات نیکلایت $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ به روش سل _ ژل تهیه شدند و ساختار بلوری و خصوصیات فیزیکی ذرات آماده شده بوسیله XRD، FTIR، FESEM، EDX و اندازه گیری مقاومت الکتریکی بررسی شدند. نتایج XRD نشان داد که پایین ترین دمای بازپختی که در آن فاز مورد نظر تشکیل می شود، ۹۲۰ درجه سانتی گراد است. با افزایش دمای بازپخت، شدت قله ها افزایش و پهنای قله ها در نیمه ماکزیمم کاهش یافت که این مؤید افزایش اندازه بلورکها و بهبود خاصیت بلوری می باشد. از برازش داده های XRD بوسیله نرم افزار ریتولد ساختار نمونه و راستاهای بلور و ثابتهای شبکه محاسبه شدند که در تطابق با ساختار تتراگونال گزارش شده است.

با اندازه گیری طیف عبور اپتیکی (FTIR) مشخص شد دو قله عبوری را می توان به ترتیب به مد کششی در راستای محور C و در صفحه پیوند Ni-O نسبت داد که نشان می دهد پیوند Ni-O در

نمونه دارای اندازه بلورک کوچکتر، کوتاهتر می باشد. این نتیجه در تطابق با کاهش ثابتهای شبکه a و c با کاهش دمای بازپخت و اندازه بلورکهاست.

بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها توسط SEM نشان داد که پایین ترین دمایی که در آن ساختار تتراگونال شکل گرفته و بلورینگی به طور واضح مشاهده شد ۹۲۰ درجه سانتی گراد است. با افزایش دمای بازپخت اندازه دانه ها بزرگتر و مرز بین دانه ها واضح تر و توزیع آنها یکنواختر شده بود.

با تغییر دمای آماده سازی سل به ژل مشخص شد هر چه دمای آماده سازی سل به ژل افزایش یابد اندازه ذرات نیز افزایش می یابد که این می تواند به خاطر کاهش ضخامت لایه مضاعف الکتریکی باشد. برای بررسی تأثیر دمای خشک سازی، نمونه ها در دماهای مختلف خشک شدند که مشخص شد با کاهش دما و افزایش زمان خشک سازی، مورفولوژی سطح بهتر و ذرات دارای مرز مشخص تری می باشند هر چند که تغییر خاصی در اندازه ذرات مشاهده نشد.

اما با تغییر حلال آب با الکل، نه تنها اندازه دانه ها کاهش نیافت بلکه یکنواختی ذرات نیز کمتر شد که احتمالاً به خاطر حذف مولکولهای آب از سیستم می باشد.

به طور کلی می توان گفت دمای آماده سازی سل به ژل، دمای خشک سازی، مدت زمان خشک سازی، دمای بازپخت و مدت زمان بازپخت از عوامل مهمی هستند که در تولید نانوذرات سهم عمده ای را در روش سل _ ژل ایفا می کنند و انتخاب بهترین دما و مدت زمان برای هر کدام از سه مرحله آماده سازی سل به ژل، خشک سازی و بازپخت وابسته به نوع ماده می تواند تأثیرات متفاوتی روی اندازه ذرات و مورفولوژی سطح داشته باشد.

با توجه به تصاویر SEM و XRD نمونه ها می توان گفت که نمونه ای که با شرایط N-920 ساخته شده دارای خاصیت بلوری و اندازه و شکل دانه های بهتری می باشد.

اجزای سازنده عناصر در ترکیب به وسیله تحلیل EDX مشخص شد که برای نمونه های N-920 و N-1300 به ترتیب مقدار تراکم استرانسیم ۰/۲۴ و ۰/۳ به دست آمد.

خواص الکتریکی و دمای گذار نظم بار با اندازه گیری مقاومت الکتریکی بررسی شد. مشاهده شد با افزایش در اندازه ذرات، مقاومت ویژه با کاهش پراکندگی حاملهای بار کاهش می یابد. با رسم نمودار دمایی مقاومت ویژه و مشتق آن، دمای گذار نظم بار برای نمونه های N-920، N-1000 و N-1300 به ترتیب ۱۳۰، ۲۲۰ و ۲۳۰ کلوین به دست آمد. از آنجاییکه دمای گذار وابسته به روش ساخت و میکروساختار می باشد، مشاهده شد با افزایش اندازه دانه ها، دمای گذار نظم بار به سمت دماهای بالاتر جابجا شد.

- [1] Aeppli G and Buttrey D. J. (1988) “Magnetic Correlations in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ” Phys. Rev. Lett **61**, 203.
- [2] Anisimov V. I, Korotin M. A and Zaanen J. (1992) “Spin bags, polarons, and impurity potentials in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ from first principles” Phys. Rev. Lett **68**, 345.
- [3] Hayden S. M, Lander G. H, Zarestky J, Brown P. J, Stassis C, Metcalf P and Honig M (1992) “Incommensurate magnetic correlation in $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ ” Phys. Rev. Lett **68**, 1061.
- [4] Cava R. J, Batlogg B, Palstra T. T, Krajewski J. J, Peck W. F, Ramirez A. P and Rupp L. W. (1991) “Magnetic and electrical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ ” Phys. Rev. B **43**, 1229.
- [5] Bi X. X and Eklund P. C. (1993) “Polaron contribution to the infrared optical response of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ” Phys. Rev. Lett **70**, 2625.
- [6] Cheong S. W, Aeppli G, Mason T. E, Mook H, Hayden S. M, Canfield P. C, Fisk Z, Kalusen K. N and Martinez J. L. (1991) “Incommensurate magnetic fluctuations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ” Phys. Rev. Lett **67**, 1791.
- [7] Wochner P, Tranquada J. M, Buttrey D. J and Sachan V. (1998) “Neutron-diffraction study of stripe order in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ with $\delta=2/15$ ” Phys. Rev. B **57**, 1066.
- [8] Sachan V, Buttrey D. J, Tranquada J. M, Lorenzo J. E and Shirane. (1995) “Charge and spin ordering in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ with $x=0.135$ and 0.2 ” Phys. Rev. B **51**, 12742.
- [9] Chen C. H, Cheong S. W, and Cooper A. S. (1993) “Charge modulations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+y}$: ordering of polarons” Phys. Rev. Lett **71**, 2461.
- [10] Du C-H, Ghazi M.E, Su Y, Pape I, Hatton P.D, Brown S.D, Stirling W. G, Cooper M. J and Cheong S-W. (2000) “Critical Fluctuations and Quenched Disordered Two-Dimensional Charge Stripes in $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ ” Phys. Rev. Lett **84**, 3911.
- [11] Lee S. H, Cheong S. W, Yamada K. and Majkrzak C. F. (2001) “Charge and canted spin order in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($X=0.275$ and $1/3$)” Phys. Rev. B **63**, 0405.
- [12] Cheong S. W, Hwang H. Y, Chen C. H, Batlogg B, Rupp L. W and Carter S. A. (1994) “Charge-ordered states in $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ for hole concentrations $n_h=1/3$ and $1/2$ ” Phys. Rev. B **49**, 7088.

- [13] Han S. H, Maple M. B, Fisk Z, Cheong S-W, Cooper A. S, Chmaissem O, Sullivan J. D and Marezio. (1995) “Structural aspects of pressure-dependent hole ordering in $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ (M=Ca, Sr, Or Ba)” *Phys. Rev. B* **52**, 1347.
- [14] Ramirez A.P, Schiffer P, Cheong S-W, Chen C.H, Bao W, Palstra T. T. M, Gammel P.L., Bishop D.J and Zegarski B. (1996) “Thermodynamic and Electron Diffraction Signatures of Charge and Spin Ordering in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ” *Phys. Rev. Lett* **76**, 447.
- [15] Zhao. J.Y, Shi. L, Zhou. S.M, He. L.F and Chen. L. (2008) “Particle size effects on stripe ordering and magnetic properties in nanosized $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ ” *Solid State Communications*. **147**, 258-261.
- [16] Rao S.S, Anuradha K.N, Sarangi S and Bhat S.V. (2005) *Appl. Phys. Lett.* **87** 182503.
- [17] Rao S.S, Tripathi S, Pandey D and Bhat S.V. (2006) “Suppression of charge order, disappearance of antiferromagnetism, and emergence of ferromagnetism in $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ nanoparticles” *Phys. Rev. B* **74** 144416.
- [18] Lu C. L, Dong S, Wang K. F, Gao F, Li P.L, Lv Y and Liu J-M. (2007) “Charge-order breaking and ferromagnetism in $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ nanoparticles” *Appl. Phys. Lett.* **91**, 032502.
- [19] Mathieu R, Uchida M, Kaneko Y, He J.P, Yu X.Z, Kumai R, Arima T, Tomioka Y, Asamitsu A, Matsui Y and Tokura Y. (2006) “Bandwidth-disorder phase diagram of half-doped layered manganites” *Phys. Rev. B* **74** 020404(R).
- [20] Zhang T, Zhou T.F, Qian T and Li X.G. (2007) “Particle size effects on interplay between charge ordering and magnetic properties in nanosized $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ ” *Phys. Rev. B* **76**, 174415.
- [21] Matijevic, Egon (1993) “Preparation and Properties of Uniform Size Colloids” *chem. mater.* **5**, 412.
- [22] Binder K. (1972) “Statistical mechanics of finite three-dimensional Ising models”, *Physica* **62**, 508.
- [23] Ostiguy C, Lapointe G, Ménard L, Cloutier Y, Trottier M, Boutin M, Antoun M and Normand C. (2006) “Studies and Research projects, Nanoparticles - Current Knowledge about Occupational Health and Safety Risks and Prevention Measures”
- [24] Hench L. L and West J. K. (1990) “The Sol-Gel Process” *Chem. Rev.* **90**, 33.

- [25] Berkowitz A. E, Kodama R. H, Makhlof S. A, Parker F. T, Spada F. E, McNiff Jr E. J and Foner S. (1999) "Anomalous properties of magnetic nanoparticles" J. Magn. Mater. **196**, 591.
- [26] Muroi M, Street R, McCormick P. G and Amighian J. (2001) "Magnetic properties of ultrafine $MnFe_2O_4$ Powders prepared by mechanochemical processing" Phys. Rev. B **63**, 184414.
- [27] Jr E. L, Drago V, Fichtner P. F. P and Domingues P. H. P. (2003) "Tetrataenite and other Fe-Ni equilibrium phases produced by reduction of nanocrystalline $NiFe_2O_4$ " Solid State Communications **128**, 345.
- [28] Yang D. P, Lavoie L. K, Zhang Y, Zhang Z, and Ge S. (2003) "Mossbauer spectroscopic and x-ray diffraction studies of structural and magnetic properties of heat-treated $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles" J. Appl. Phys. **93**, 7492.
- [29] Feng J, Guo L, Xu X, Qi S and Zhang M. (2007) "Hydrothermal synthesis and characterization of $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles" Physica B **394**, 100.
- [30] Azadmanjiri J, Salehani H. K, Barati M. R and Farzan F. (2007) "Preparation and electromagnetic by sol-gel auto-combustion method" Materials Letters **61**, 84.
- [31] Joshi U. A, Jang J. S, Borse P. H and Lee J. S. (2008) "Microwave synthesis of single-crystalline perovskite $BiFeO_3$ nanocubes for photoelectrode and photocatalytic applications" Appl. Phys. Lett. **92**, 242106.
- [32] Shobana M. k, Rajendran V, Jeyasubramanian K and Suresh Kumar N. (2007) "Preparation and characterization of NiCo ferrite nano particles" Mater Lett. **61**. 2616.
- [۳۳] طاهری م, (۱۳۸۵) "تهیه ی پودرهای نانو متری فریت باریم شش گوشه نوع M به روش سل-ژل و بررسی ویژگی های مغناطیسی آنها", پایان نامه کارشناسی ارشد, گروه فیزیک, دانشگاه اصفهان.
- [34] Sakka S. (1991) "Hand book of sol-gel science and technology processing, characterization and applications" kluwer academic publishers, P. 4.
- [35] Jones R. W. (1990) "Fundamental Principles of Sol-Gel Technology" Institute of Metals, P. 10.
- [36] Sileo E. E, Rotelo R and Jacobo S. E. (2002) "Nickel zinc ferrites prepared by the citrate precursor method" Physica B **320**, 257.
- [37] Rao B. P, Rao G. S. N, Kumar A. M, Rao K. H, Murthy Y. L. N, Hong S. M, Kim C. O and Kim C. G. (2007) "Soft chemical synthesis and characterization of $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ nanoparticles" J. Appl. Phys. **101**, 123902.

- [38] Yue Z, Gue W, Zhou J, Gui Z and Li L. (2004) "Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol-gel combustion process: the influence of PH value of solution" J. Magn. Magn. Mater. **270**, 216.
- [39] Brinker C. J and Scherer G. W. (1990) "Sol-gel science" Academic Press, Inc. P. **496**.
- [40] Chikazumi S. (1964) "Physics of magnetism", Jhon Wiley and Sons, Inc. P. **37**.
- [41] Kittel C. (1996) "Introduction to solid state physics" John Wiley and sons, Inc. New York, P. **441**.
- [42] Cullity B. D and Graham C. D. (2009) "Introduction to magnetic materials" John Wiley and Sons, Inc. New Jersey, P. **23**.
- [43] Takagi H, Ido T, Ishibashi S, Uota M, Uchida S and Tokura Y. (1989) "Superconductor-to-nonsuperconductor transition in $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ as investigated by transport and magnetic measurements" Phys. Rev. B **40**, 2254.
- [44] Zhang N, Ding W, Zhong W, Xing D and Du Y. (1997) "Tunnel-type giant magnetoresistance in the granular perovskite $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ " phys. Rev. B.Vol. **56** pp .8138-8142.
- [45] Chinnasamy C. N, Narayanasamy A, Ponpandian N, Joseyphus R. J, Jeyadevan B, Tohji K and Chattopadhyay K. (2002) "Grain size effect on the Neel temperature and magnetic properties of nanocrystalline $NiFe_2O_4$ spinel" J. Magn. Magn. Mater. **238**, 281.
- [46] Chinnasamy C. N, Narayanasamy A, Ponpandian N, Chattopadhyay K, Shinoda K, Jeyadevan B, Tohji K, Nakatsuka K, Furubayashi T and Nakatani I. (2001) "Mixed spinel structure in nanocrystalline $NiFe_2O_4$ " Phys. Rev. B, **63**, 184108.
- [47] Millburn J.E, Green M.A, Neumann D.A and Rosseinsky M.J. (1999) "Evolution of the Structure of the K_2NiF_4 Phases $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ with Oxidation State: Octahedral Distortion and Phase Separation ($0.2 \leq x \leq 1.0$)" J. Solid State Chem. **145**, 401.
- [48] Raybaud P, Digne M, Iftimie R, Wellens W, Euzen P and Toulhoat H. (2001) "Morphology and Surface Properties of Boehmite (γ - $AlOOH$): A Density Functional Theory Study" J. Catal **201** 236-246.
- [49] Zhao J, Shi L, He L, Guo Y, Zhou S. (2010) "Ferromagnetism Enhanced by Lattice Distortion in Fine $La_{5/3}Sr_{1/3}NiO_4$ Particles" J Supercond Nov Magn **23**: 411–415.

- [50] Stavola M, Cava R. J and Rietman E.A. (1987) “Evidence for a Peierls distortion in La_2CuO_4 from vibrational spectroscopy” *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1571.
- [51] Gervais F, Echegut P, Bassat J. M and Odier P. (1988) “Analysis of infrared reflection spectra of oxides of the La_2CuO_4 high-Tc superconductor family in polarized light”: *Phys. Rev. B* **37**, 9364.
- [52] Dumeignil F, Sato K, Imamura M, Matsubayashi N, Payen E and Shimada H. (2003) “Modification of structural and acidic properties of sol–gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio” *Applied Catalysis A: General* **241** 319–329.
- [53] Gwang D, Guo F, Chen J.f, shao L, Liu H and Zhang Z.T. (2007) “A two-step way to synthesize nano inner-modified aluminum trihydroxide A:physicochemical and Engineering Aspects **293** 201-209.
- [54] Kwon S and Messing G.L. (1997) “The effect of particle solubility on the strength of nanocrystalline agglomerates” *Boehmite, Nanostruct. Mater.* **8**, 399–418.
- [55] Brinker C.J and Scherer G.W. (1990) “Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing” Academic Press Inc. San Diego.
- [56] Iskandar F, Gradon L and Okuyama K. (2003) “Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol” *J. Colloid Interface Sci.* **265**, 296–303.
- [57] Asamitsu A, Moritomo Y, Tomioka Y, Arima T and Tokura Y. (1995) “A structural phase transition induced by an external magnetic field” *Nature* **373**, 407!.
- [58] Millis A. J, Shraiman B. I and Mueller R. (1996) “Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ” *Phys. Rev. Lett.* **77**,175!.
- [59] Sir Nevill Mott (1993) “Conduction in Non-Crystalline Materials” ~Clarendon Press, Oxford, p. 17ff.
- [60] Zaghrioui M, Giovannelli F, Pruvost S, Poirot N and Monot-Laffez I. (2006) “Magnetic and transport properties of $\text{Nd}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ ” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **305**, 71 – 75.
- [61] Siwach P. K, Gautam U. K, Srivastava p.,Singh H. K, Tiwari R. S and Srivastava O. N. (2006) “Colossal magnetoresistance study in nanophasic $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ mangnite” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 14–20.
- [62] Wu G, Neumeier J.J. (2003) “Small polaron transport and pressure dependence of the electrical resistivity of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($0 < x < 1.2$)” *Phys. Rev. B* **67**, 125116.

Abstract

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ is isostructure to high temperature superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ system, but in state of superconductivity shows localization of the charge carriers named charge ordering at a temperature T_{CO} which depends on hole concentration. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x \approx 0.33$) nanoparticles were synthesized by the sol-gel method and sintered at different temperatures to study the effects of sintering temperature on structure and size of the particles. The structures of the samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform IR spectroscopy (FTIR) and field emission scanning electron microanalyzer (FESEM). Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was used for elemental identification. Rietveld refinement of the X-ray data revealed all samples have K_2NiF_4 structure with $I4/mmm$ space group.

Resistivity (ρ) of the samples was measured by a standard four-point probe method in temperature range of 60–260K. These data indicated that the charge ordering transition temperature is 230K for sample annealed at 1300°C which has a particle size about 2 μm . By decreasing annealed temperature and so reduction of the particle size, reduction of the charge ordering transition temperature was observed. The charge ordering transition temperature is around 130 K for sample annealed at 920°C with particle size of about 140nm.

The resistivity data were fitted with different conduction models to determine the conduction mechanism. The best fits were observed with a variable range hopping (VRH) conduction mode below charge ordering transition temperature and an activated small polaron hopping (SPH) mode above charge ordering transition temperature.



Shahrood University of Technology
Faculty of physics

Master of Science Thesis

Growth and characterization of Nicklate by sol-gel technique

Mehdi Hassanshah

Supervisors:

Dr. M. E. Ghazi

Advisor:

Dr. B. Bahramian

March – 2011