تأثیر اندازه ذرات روی خواص نانومواد

- نانومواد موادی هستند که حداقل در یک بعد اندازه ۱-۱۰۰nm دارند.
- به دلیل نسبت بالای مساحت سطح به حجم، کسر قابل توجهی از اتم‌های سطحی، اندازه دانه کاهش یافته و کسر حجمی بالایی از مرزهای دانه و نقاط اتصالات سه‌گانه، نانومواد در مقایسه با مواد پلی‌کریستالی یا آمورف، خواص حرارتی، مکانیکی، الکتریکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی غیرمعمولی از خود نشان می‌دهند.

خواص حرارتی

مشاهده شده است که با تبدیل حالت بالک به نانو در بعضی از مواد، خواص حرارتی آنها تغییر قابل توجهی می‌کند. دلایل این امر می‌تواند مواردی همچون افزایش سهم اتم‌های سطحی، کاهش ثابت شبکه، افزایش نقوص و جاهای خالی، افزایش ارتعاشات و ناپایداری حرارتی باشند.

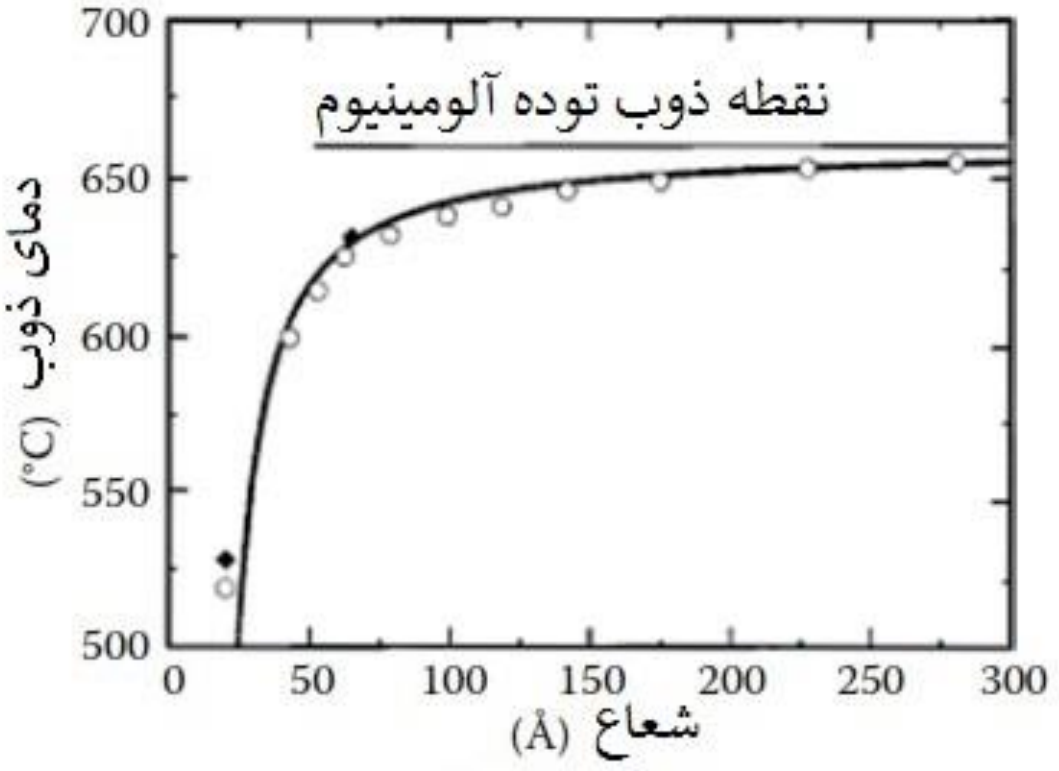
عوامل بسیار زیادی روی خواص حرارتی مواد تاثیر دارند که از مهم‌ترین آنها می‌توان به ساختار اتمی، ساختار الکترونی و پیوندهای شیمیایی اشاره کرد. علت اصلی تفاوت در خواص حرارتی مواد مختلف، تفاوت در این موارد است.

از جمله مواردی که در نانومواد نسبت به مواد بالک تغییر قابل توجهی می‌یابند و روی خواص حرارتی تاثیر فراوان دارند، می‌توان به نقش عیوب و جاهای خالی اشاره نمود که به خوبی بررسی نشده‌اند.

خواص حرارتی

نقطه ذوب

- نقطه ذوب دمایی است که اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌های مواد کریستالی، حالت منظم دوره‌ای خود را به حالتی بی‌نظم تغییر می‌دهند.
- ذوب شدن از سطح مواد شروع می‌شود و بصورت افزایش تحرک اتم‌ها یا مولکول‌ها در لایه‌های سطحی نمایان می‌گردد.
- مقدار ضریب نفوذ این اتم‌ها در دماهای بسیار پایین‌تر از نقطه ذوب مواد توده، نزدیک به حالت مایع است. این امر به دلیل نسبت بالای مساحت سطح به حجم نانوذرات است که به نوبه خود دارای انرژی سطحی بالایی هستند؛
- انرژی فعال‌سازی لازم برای ذوب کردن اتم‌های سطحی کمتر از حالت توده‌ای است.



فلز/آلیاژ	شعاع اتمی (nm)	T_{mB}[a] (°C)	T_m[b] (°C)	ΔT[c] (°C)	قطر توده ذرات (nm)	قطر آغازین ذرات (nm)	قطر پایانی ذرات (nm)
Sn-Ag	Sn = 0.151 Ag = 0.144	220	195	25	35	20	5
Bi	0.150	271	150	121	100	10	2
Zn	0.133	420	409	11	225	50	25
Al	0.143	660	500	160	60	20	5
Au	0.144	937	187	750	200	20	5

[a] T_{mB}: نقطه ذوب توده ای

[b] T_m : نقطه ذوب نانوذرات یا نانولوله ها

[c] $\Delta T = (T_{mB} - T_m)$.

کاهش نقطه ذوب با کاهش اندازه دانه فلزات را می‌توان به چند طریق زیر تشریح نمود:

- بر اساس مدل ترمودینامیک کلاسیک، سطح یک خوشه جامد در دماهای زیر نقطه ذوب توده‌ای شروع به ذوب شدن می‌کند و یک پوسته مایع در اطراف هسته جامد تشکیل می‌شود. هنگامیکه ضخامت لایه مایع از مقدار بحرانی بزرگتر شود، کل خوشه به صورت همگن ذوب می‌گردد.

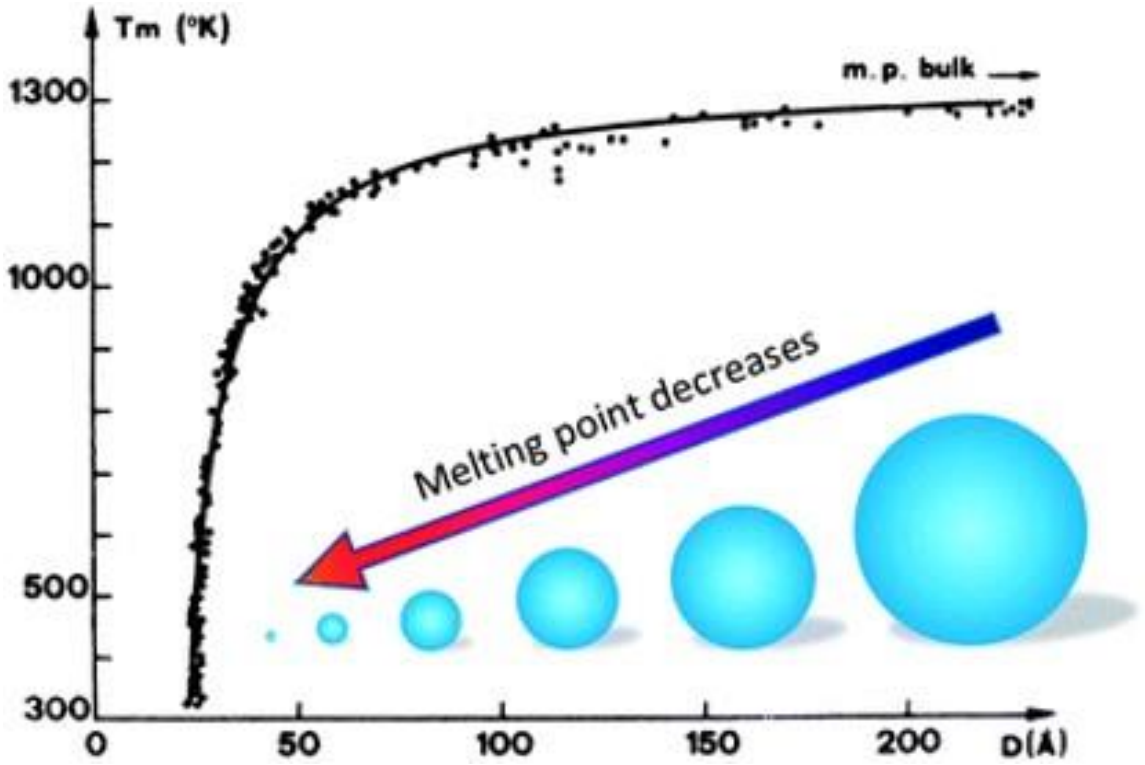
ابتدا لایه سطحی با ضخامت چند نانومتر ذوب می‌شود و سپس با ذوب هسته ادامه می‌یابد. بنابراین ذرات کوچک با شعاعی کمتر از ضخامت این لایه سطحی ممکن است در یک لحظه کاملاً ذوب شوند. ولی در ذره ضخیم‌تر از لایه سطحی، ذوب در مرحله دوم ذوب اتفاق می‌افتد.

- افزایش مساحت سطح ویژه با کاهش اندازه دانه نانوذرات منجر به زیاد شدن انرژی سطحی می‌شود که نانوذرات را "ناپایدار" یا "شبه‌پایدار" می‌کند.
- کسر حجمی مرز دانه با افزایش اندازه دانه به شدت زیاد می‌شود. در مرزهای دانه به دلیل آنکه جهت‌گیری اتمی در میان دو دانه مجاور تغییر می‌کند، مناطق بی‌نظم اتمی هستند. این افزایش بی‌نظمی در انرژی آزاد می‌تواند در مرزهای دانه، منجر به بی‌ثباتی ارتعاشی در حین حرارت دهی و در نتیجه ذوب شود.

- از آنجا که مساحت سطح با کاهش اندازه دانه افزایش می‌یابد، اتم‌های بیشتر و بیشتری به سطح آورده می‌شوند. این موضوع منجر به کاهش میانگین عدد همسایگی برای کریستال می‌شود و در نتیجه پیوندهای شکسته شده اتم‌ها افزایش می‌یابد.

انرژی همبستگی، یعنی انرژی مورد نیاز برای شکستن تمامی پیوندهای متصل به یک اتم، کاهش می‌یابد. با کاهش انرژی همبستگی، نانوذرات از لحاظ حرارتی در مقایسه با همتایان توده‌ای خود، ناپایدار بوده و منجر به کاهش نقطه ذوب آنها می‌شود.

کاهش نقطه ذوب فلزات و آلیاژها می‌تواند برای برخی کاربردهای مفید مهم باشد. برای مثال، قلع و آلیاژهای آن برای اتصالات مواد در کاربردهای تراشه‌ای استفاده می‌شوند.



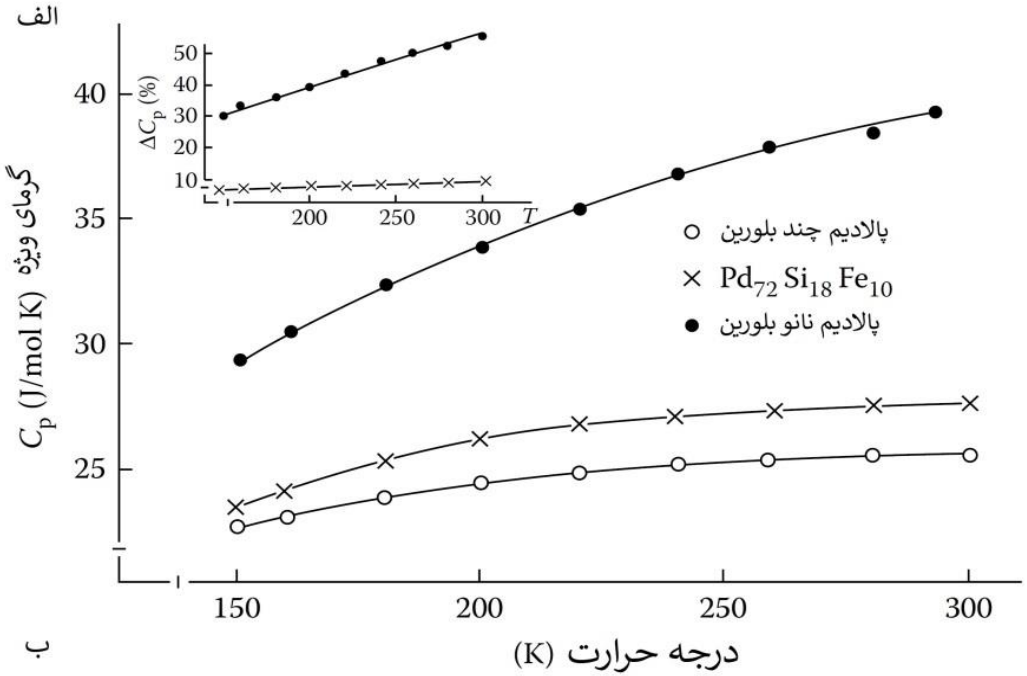
Gibbs-Thomson effect for an isolated spherical particle:

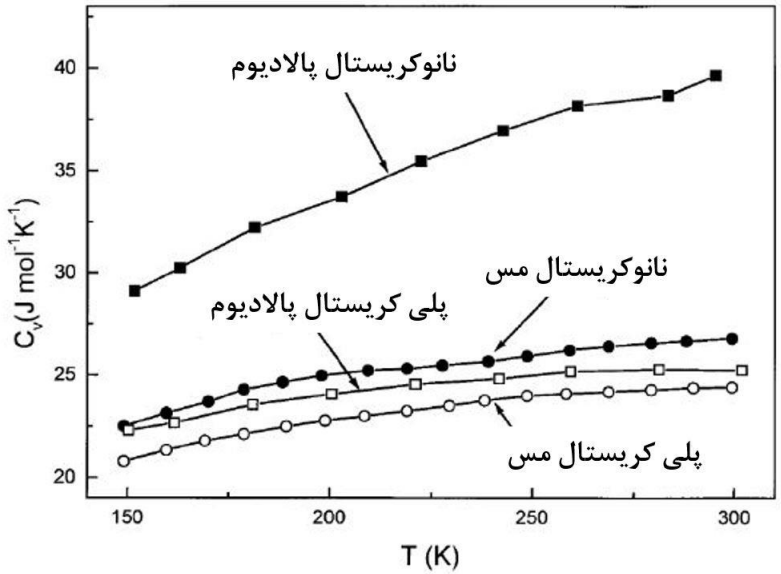
$$T_{MP}(d) = T_{mB}(1 - \frac{4\sigma_{sl}}{H_f \rho_s d})$$

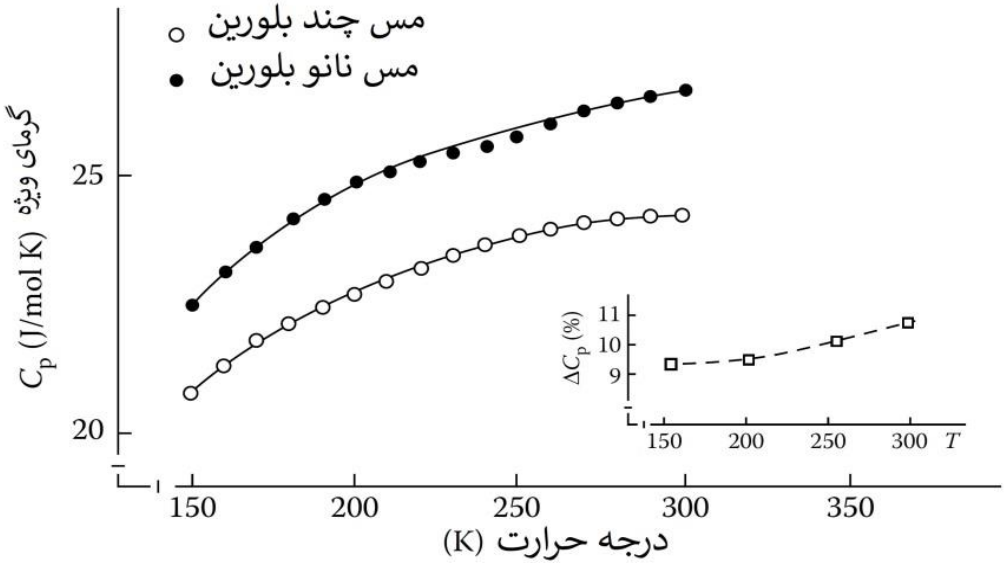
T_{mB} is the bulk melting temperature, σ_{sl} is the solid-liquid interface energy, H_f is the bulk enthalpy of fusion and ρ_s is the molar volume of the solid.

ظرفیت گرمایی

- ظرفیت گرمایی یک جسم عبارت است از: مقدار انرژی گرمایی لازم برای افزایش دمای آن جسم به اندازه یک درجه سانتی‌گراد.
- ظرفیت گرمایی ویژه: ظرفیت گرمایی به واحد جرم (که معمولا یک گرم در نظر گرفته می‌شود) است.
- ظرفیت گرمایی نانوپودر حدوداً ۲-۲/۱ بار بیشتر از ماده توده‌ای آن است.
- افزایش ظرفیت گرمایی (C_p) نانوپودرها به علت مساحت سطح زیاد آنهاست.
- ظرفیت گرمایی بالای مواد نانوکریستالی به کسر زیاد مرزهای دانه نسبت داده می‌شود که حاوی فضاهای آزاد و حضور برخی از ناخالصی‌ها مانند هیدروژن است.
- ظرفیت گرمایی نمونه‌های نانو پالادیوم و نانو مس به ترتیب ۵۳-۲۹٪ و ۱۱-۹٪ بیشتر از ظرفیت گرمایی پالادیوم توده‌ای و مس توده‌ای بدست آمده است







ماده	C_p (J mol^{-1} K^{-1}) پلی کریستال	C_p (J mol^{-1} K^{-1}) نانو کریستال	درصد افزایش ظرفیت حرارتی	اندازه نانوکریستالیت (نانومتر)
Pd	۲۵	۳۷	۴۸	۶
Cu	۲۴	۲۶	۸/۳	۸
Ru	۲۳	۲۸	۲۲	۱۵
$Ni_{80}P_{20}$	۲۳/۲	۲۳/۴	۰/۹	۶
Se	۲۴/۱	۲۴/۵	۱/۷	۱۰
Diamond	۷/۱	۸/۲	۱۵	۲۰

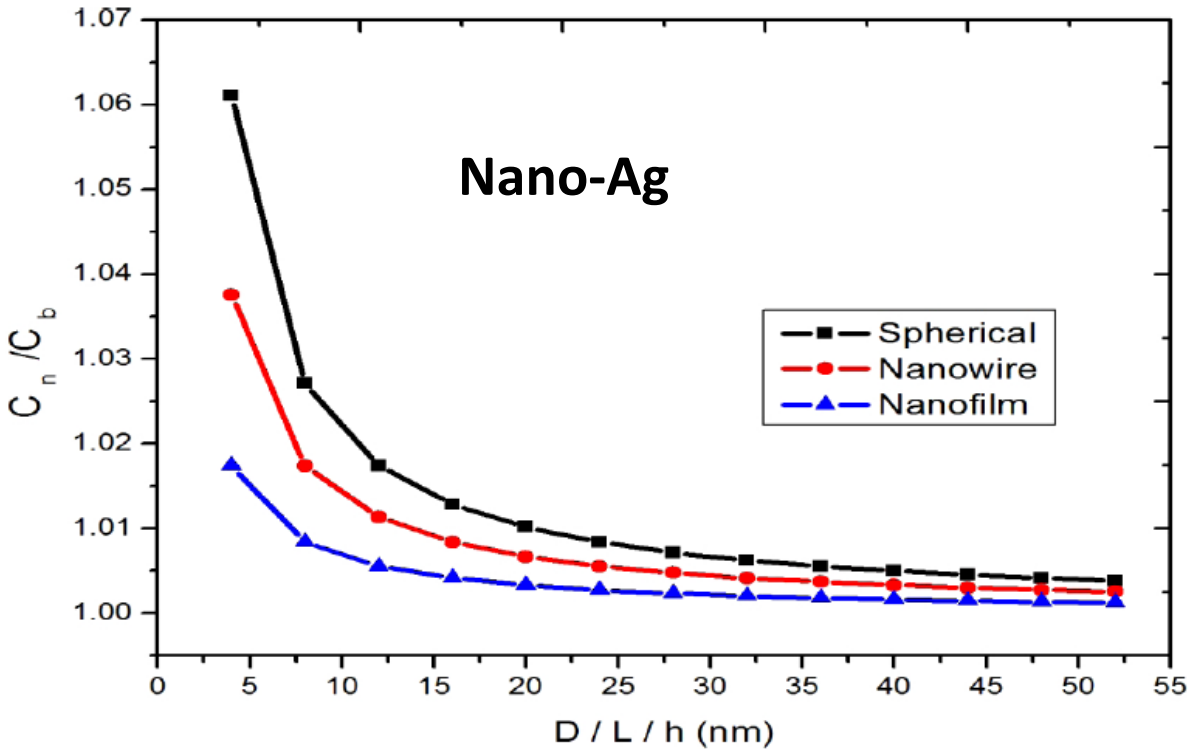
- **Specific heat of spherical nanoparticles:**

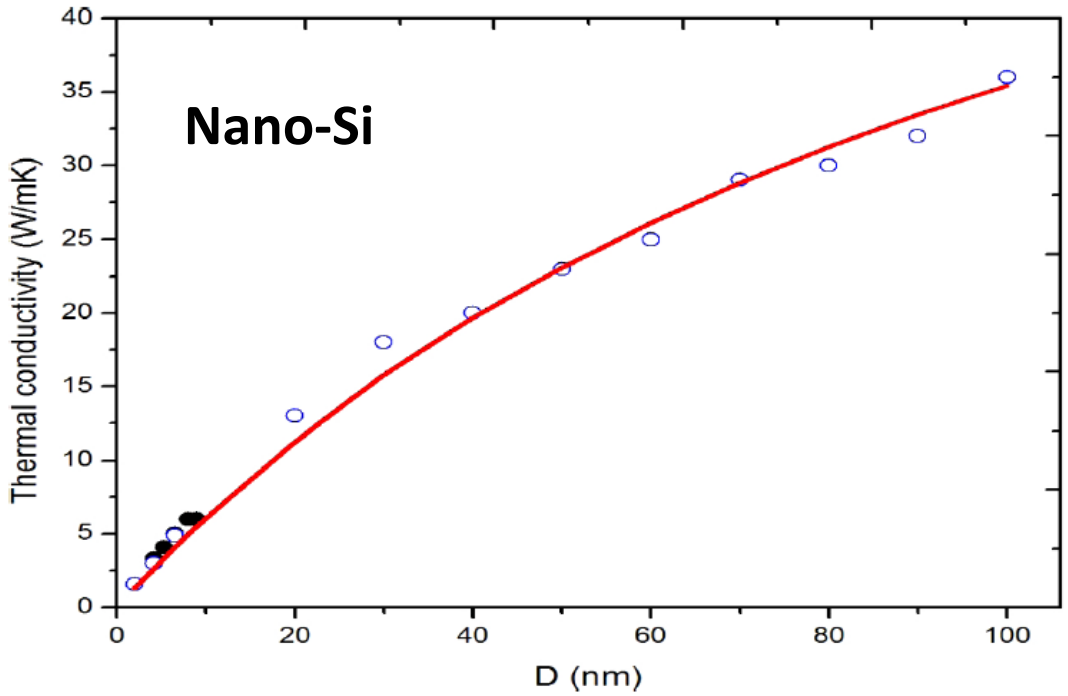
$$\frac{C_n}{C_b} = \left(1 - \frac{3d}{D}\right)\left[1 - \frac{3d}{D}\left(\frac{T_{mb}}{T_{mb} - T_0}\right)\right]^{-1}$$

d the diameter of atom and D diameter of spherical nanosolid

- **Efective thermal conductivity of a nanosolid:**

$$K = \frac{K_b\left(1 - \frac{N}{2n}\right)^{\frac{5}{2}}\left[1 - \frac{N}{2n}\left(\frac{T_{mb}}{T_{mb} - T_0}\right)\right]^{-1}}{1 + \frac{R_k K_b}{D}\left(1 - \frac{N}{2n}\right)^{\frac{5}{2}}\left[1 - \frac{N}{2n}\left(\frac{T_{mb}}{T_{mb} - T_0}\right)\right]^{-1}}$$





رسانایی حرارتی

The Highest Thermal Conductivity

Material	Conductivity, W/m•K
Diamond	2200
Silver	429
Copper	398
Gold	315
Aluminum nitride	310
Silicon carbide	270

Nano Material	Conductivity, W/m•K
Graphene	3000
Carbon nanotube	3000-6000
Nanodiamond	1000

انواع ناقل حرارتی: الکترون، فونون، فوتون

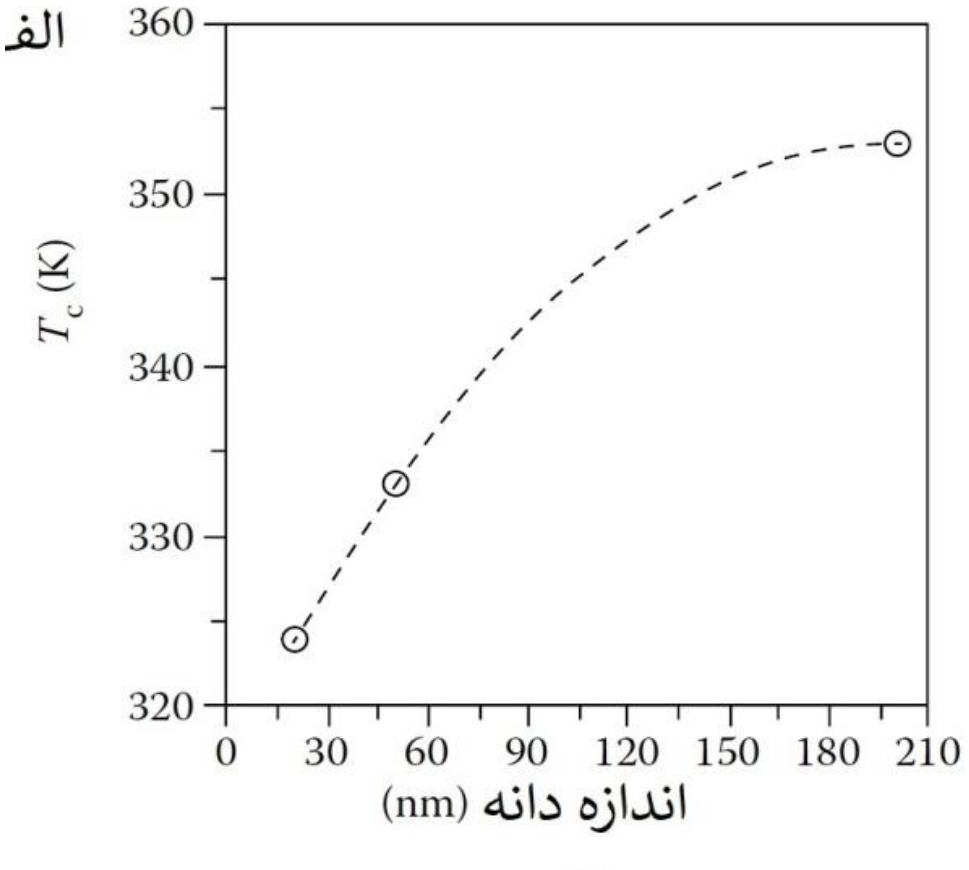
قابل ذکر است که به صورت کلی در تمام نانومواد شاهد افزایش رسانایی حرارتی نسبت به حالت بالک نیستیم و نمی‌توان یک نتیجه کلی از این جهت گرفت؛ ولی در موارد متعددی افزایش رسانایی حرارتی در اثر تبدیل ماده بالک به نانو گزارش شده است.

عوامل مختلفی بر روی رسانایی حرارتی نقش دارند: ظرفیت حرارتی ماده، نوع ناقل حرارتی، سرعت ناقل حرارتی و طول پویش آزاد میانگین ناقل‌های حرارتی

دمای کوری (Curie temperature)

- به دمایی گفته می‌شود که در آن مواد مغناطیسی خاصیت مغناطیسی ذاتی خود را از دست داده و به یک مغناطیس القایی تبدیل می‌شوند

Material	Curie temperature (K)	Curie temperature (°C)
Iron (Fe)	1043	770
Cobalt (Co)	1400	1127
Nickel (Ni)	627	354
Gadolinium (Gd)	292	19
Dysprosium (Dy)	88	-185
Manganese bismuthide (MnBi)	630	357
Manganese antimonide (MnSb)	587	314
Chromium(IV) oxide (CrO_2)	386	113
Manganese arsenide (MnAs)	318	45
Europium oxide (EuO)	69	-204
Iron(III) oxide (Fe_2O_3)	948	675
Iron(II,III) oxide ($FeOFe_2O_3$)	858	584



- انتقال دمای کوری با کاهش اندازه ذرات

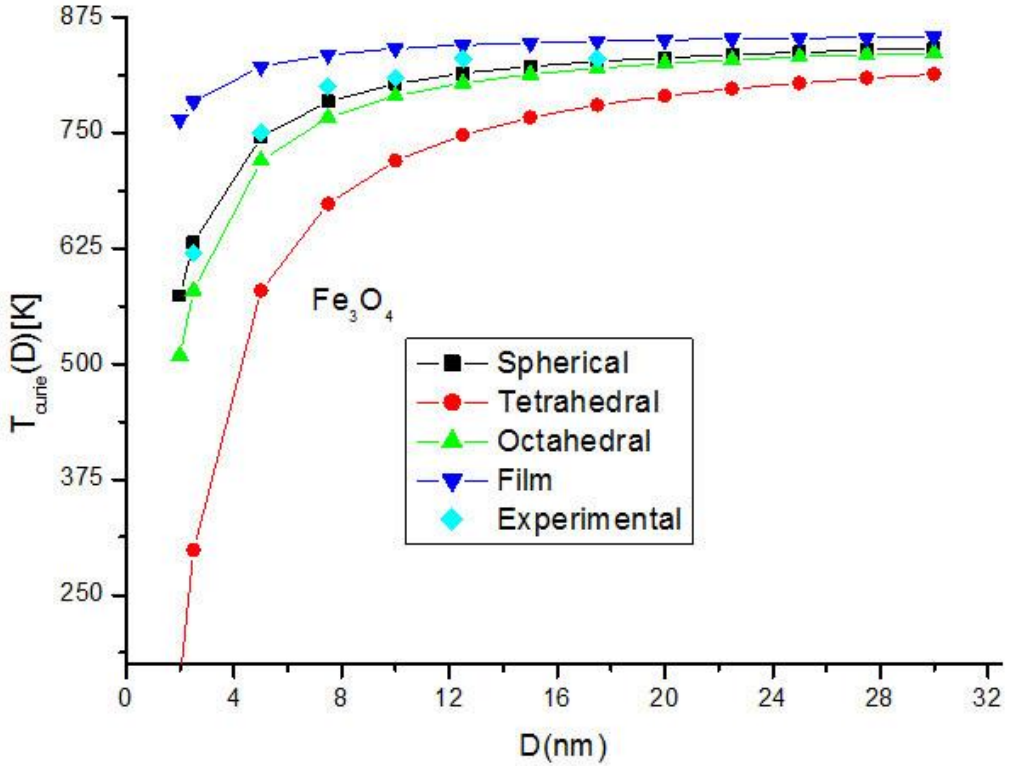


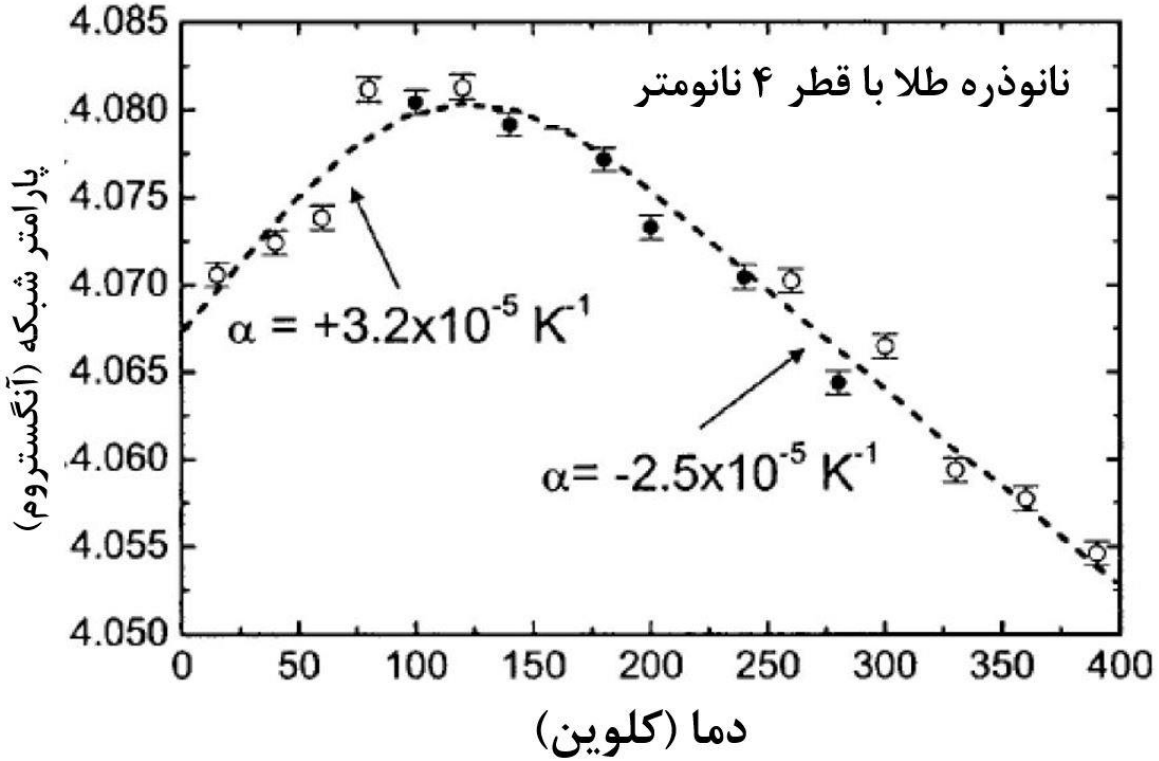
Figure 1: Variations of size and shape dependent Curie temperature of Fe_3O_4 nanomaterial.

ضریب انبساط حرارتی

- مواد بالک یا حجیم در حالت کلی در اثر اعمال حرارت به دو دلیل دچار انبساط می‌شوند: ارتعاش حرارتی و افزایش غلظت تخلخل‌ها
- ضریب انبساط حرارتی نانومواد متفاوت از حالت بالک است. علت: تغییرات ارتعاشات حرارتی در حالت نانو، کاهش ثابت شبکه در نانومواد، افزایش نقص‌ها و جاهای خالی در نانومواد و افزایش نسبت درصد اتم‌های سطحی
- مواد نانوکریستالی مقدار زیادی حجم بین سطحی دارند؛ از اینرو، انتظار می‌رود ضریب انبساط حرارتی (CTE)بزرگتری نسبت به ماده درشت دانه داشته باشند.
- مقدار بالای CTE برای مواد نانوکریستال به کسر زیاد مرزهای دانه نسبت داده شده است.
- CTE مرزهای دانه ($۸۰/۴۰\times۱۰^{-۶}K^{-1}$) حدود ۵/۲–۵ برابر بیشتر از مقدار آن برای مس درشت دانه است.

در نانومواد ضریب انبساط حرارتی تفاوت‌هایی را نسبت به حالت بالک از خود نشان می‌دهد. علت:

- تغییرات ارتعاشات حرارتی در حالت نانو،
- کاهش ثابت شبکه در نانومواد،
- افزایش نقص‌ها و جاهای خالی در نانومواد و
- افزایش نسبت درصد اتم‌های سطحی



تغییرات پارامتر شبکه و ضریب انبساط حرارتی با تغییرات دما در نانوذره طلا

CTE مواد نانوکریستال، آمورف و دانه درشت ($\times 10^{-6} K^{-1}$)

ماده	محدوده دمایی (K)	وضعیت		
		نانو بلورین	بی شکل	درشت دانه
Ni-P	300–400	21.6	14.2	13.7
$Fe_{78}B_{13}Si_9$	300–500	14.1	7.4	6.9
Cu	110–293	31	–	16

نانوسیالات

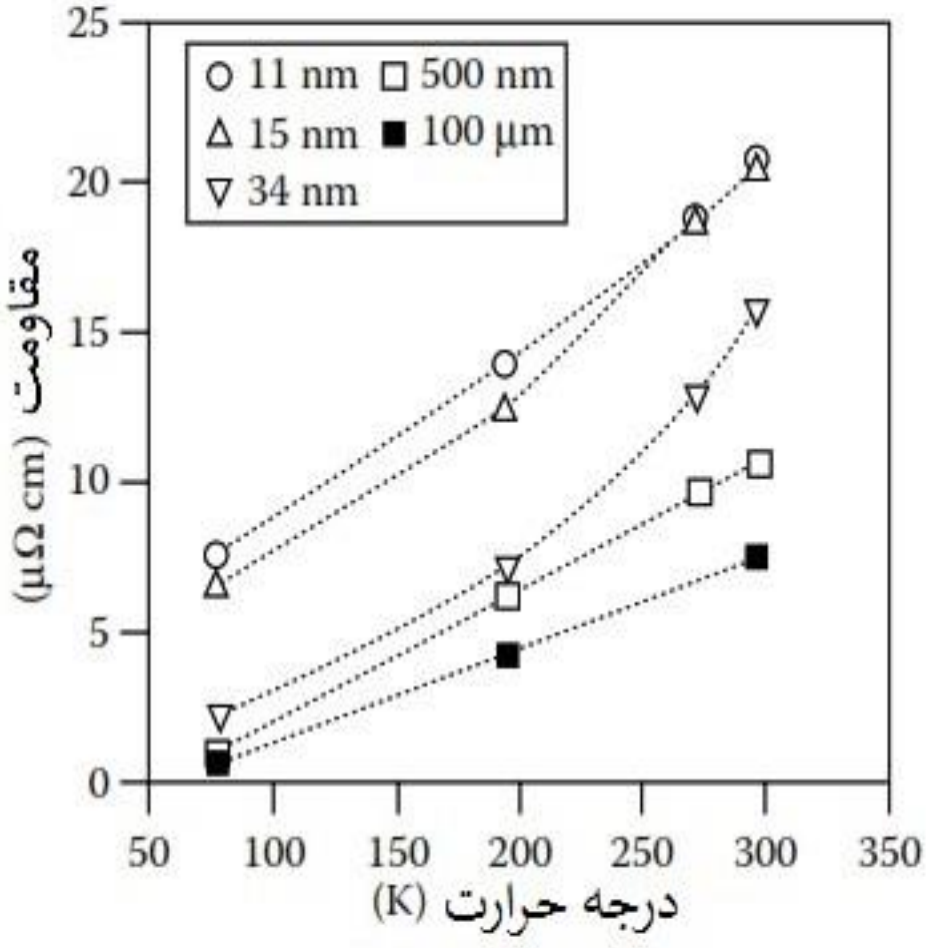
خواص الکتریکی

- هدایت الکتریکی مواد عکس مقاومت الکتریکی است.

Material	Resistivity p (Ω•m) at 20°C	Conductivity σ (S/m) at 20°C
Silver	1.59×10^{-8}	6.30×10^{7}
Copper	1.68×10^{-8}	5.98×10^{7}
Gold	2.44×10^{-8}	4.52×10^{7}
Aluminum	2.82×10^{-8}	3.5×10^{7}

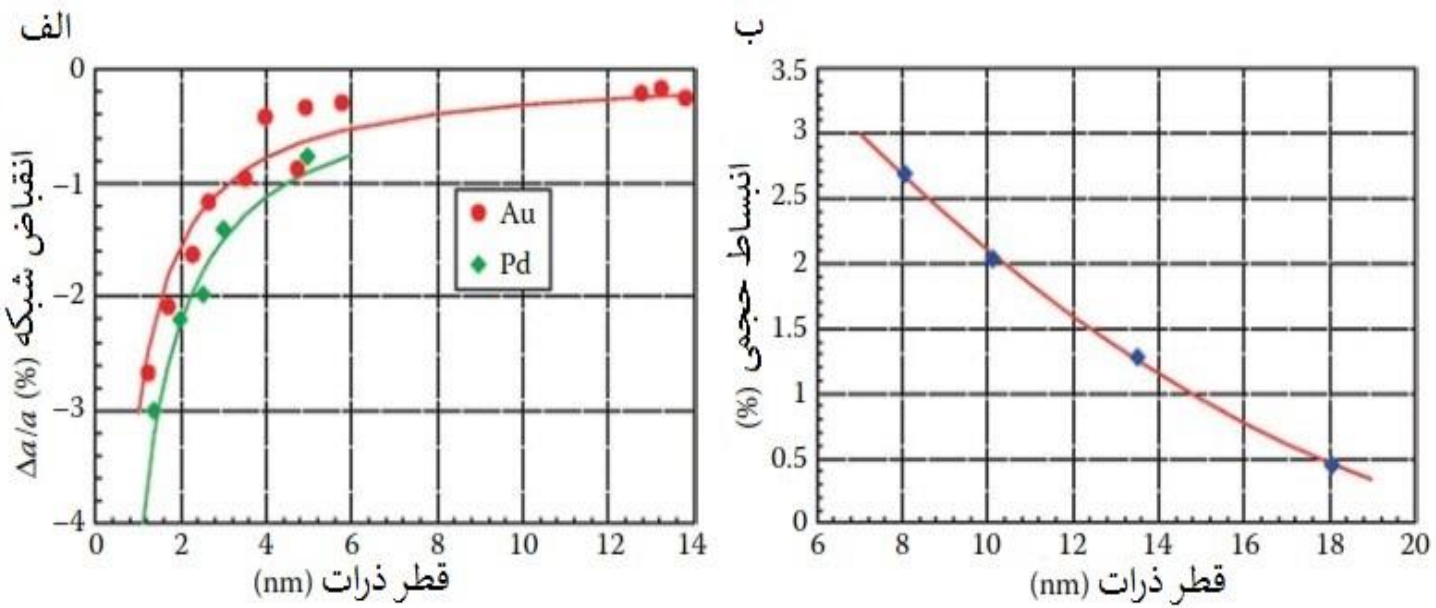
خواص الکتریکی

- هدایت الکتریکی مواد عکس مقاومت الکتریکی است.
- ضریب پراکندگی الکترون در مرزهای دانه مس نانوکریستالی دو برابر بیشتر از مس درشت دانه است. این اختلاف به دلیل کسر حجمی بیشتر مرزهای دانه و اختلاف در پهنا و ساختار مرزهای دانه در مس نانوکریستالی است.
- مقاومت الکتریکی بالای مس نانوکریستال به پراکندگی الکترون در مرزهای دانه و به میانگین مسیر آزاد کوتاه (λ) الکترون در مس کریستالی ($\lambda \approx 7/4nm$) در مقایسه با مس درشت دانه ($\lambda \approx 44nm$) نسبت داده شده است.
- کاهش در اندازه کریستالیت، غلظت حامل‌های بار را کاهش می‌دهد. بنابراین مقاومت الکتریکی ویژه زیاد می‌شود.



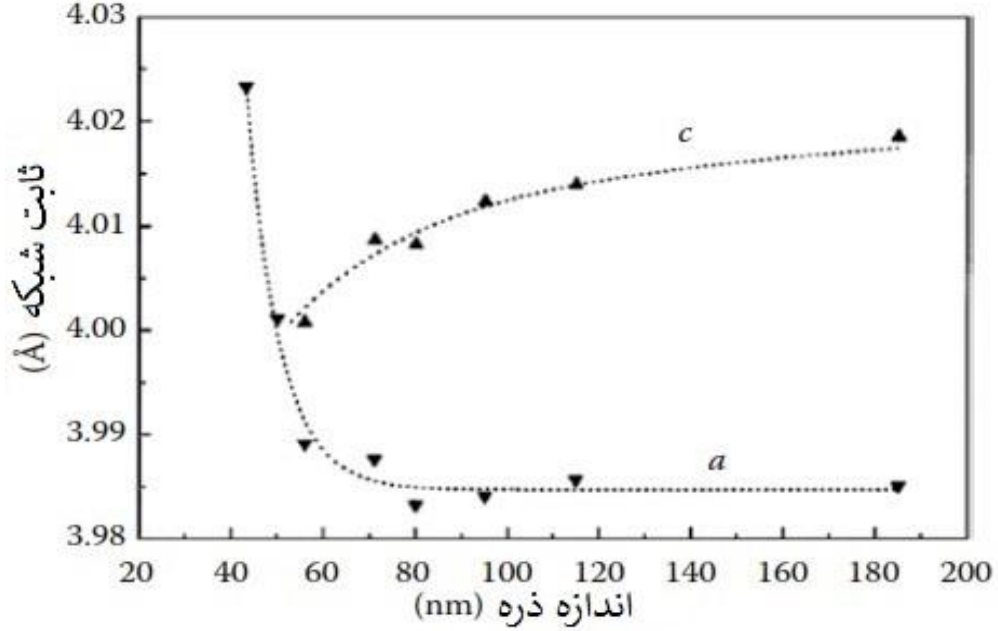
مقاومت الکتریکی نیکل نانوکریستالی در مقایسه با نیکل کریستالی معمولی.

ثابت شبکه



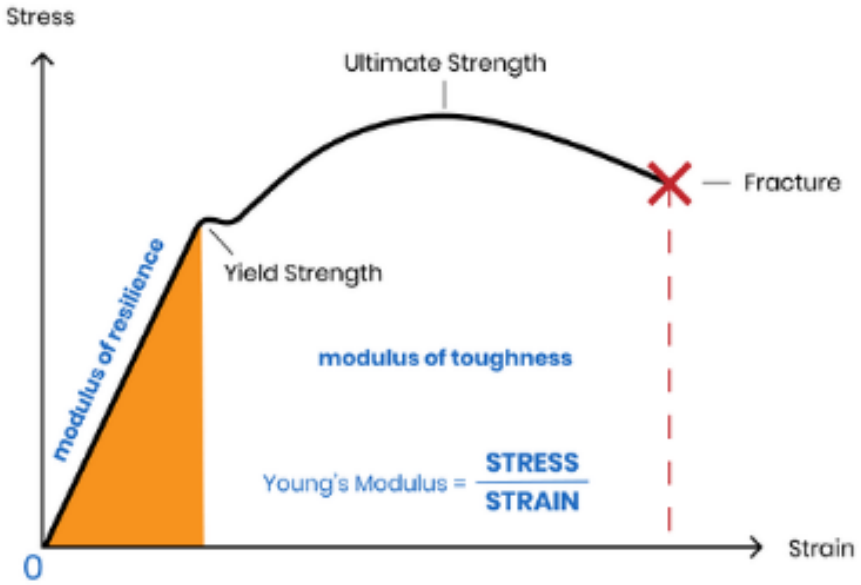
اثر اندازه ذره بر الف) ثابت شبکه نانوذرات طلا و پالادیوم و ب) انبساط حجمی γ-Fe_2O_3.

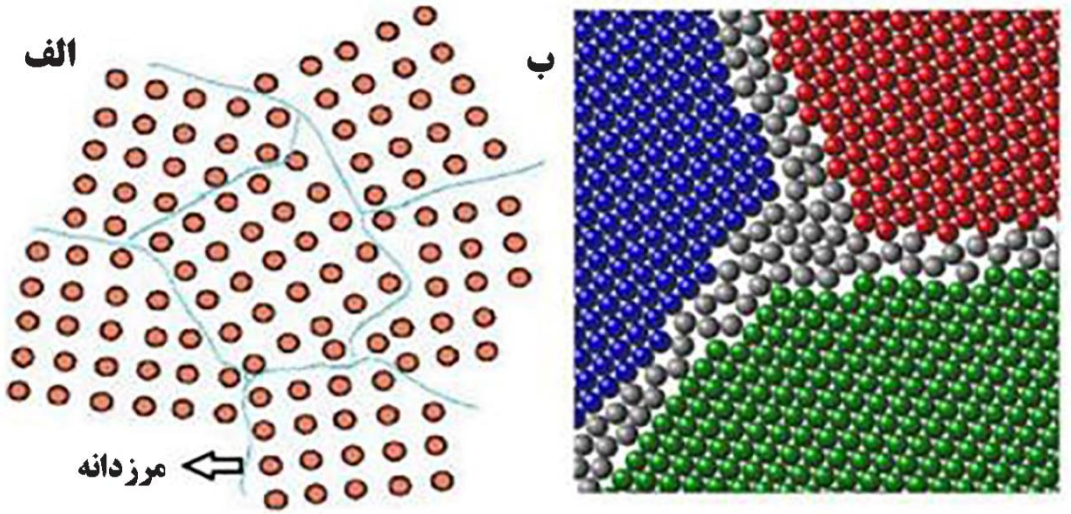
- علت کاهش پارامتر شبکه یا انقباض آن ممکن است بر اثر فشار هیدرواستاتیک یا آسایش سطح باشد.
- برای نانوذره کروی، انرژی سطح منجر به فشار هیدرواستاتیک در حد چند هزار بار می‌شود، که احتمالاً با ایجاد تغییر شکل منجر به تغییر پارامتر شبکه می‌شود. آسایش سطح نیز محتمل‌ترین دلیل برای کاهش ثابت شبکه نانوذرات کوچک در مقایسه با توده است.
- زمانیکه ذره در مقیاس نانو کوچک می‌شود، افزایش قابل توجهی در تعداد اتم‌های سطحی نسبت به اتم‌های توده‌ای رخ می‌دهد. چون اتم‌های سطحی توسط صفحات بالایی احاطه نمی‌شوند؛ آسایش صفحه رخ داده و در نتیجه فاصله بین صفحات اتمی در مجاورت سطح ذره کاهش می‌یابد.

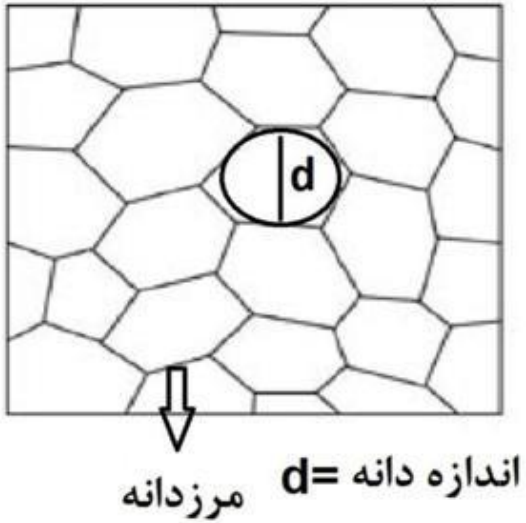


اثر قطر ذره بر ثابت شبکه $BaTiO_3$.

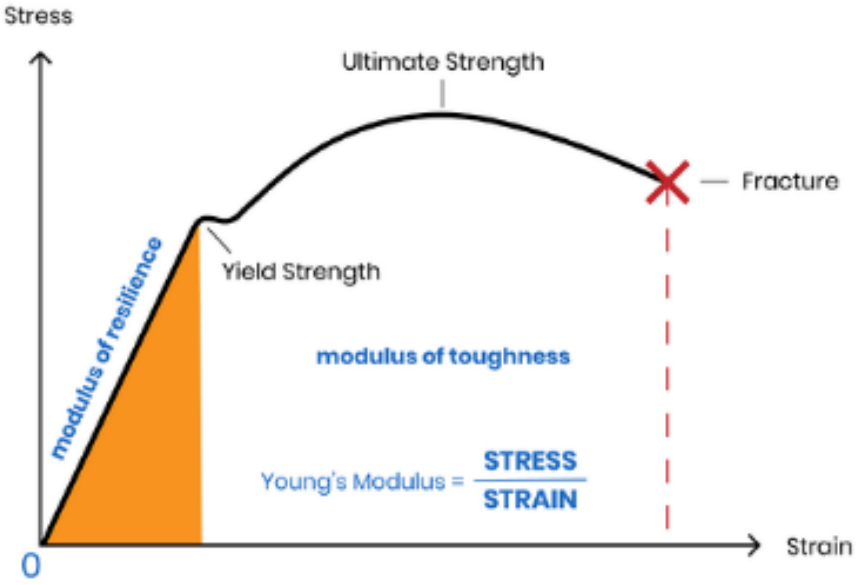
خواص مکانیکی







مواد توده‌ای نانوساختار (مواد بالک نانوساختار) و یا نانومواد سه بعدی



خواص مکانیکی

مدول الاستیک

- مدول الاستیک یک ماده متناسب با استحکام پیوند بین اتم‌ها یا مولکول‌ها است.
- هر چه استحکام پیوند بیشتر باشد، مدول الاستیک بالاتر خواهد بود.
- افزایش زیادی در غلظت عیوب و جای خالی، باعث کاهش مدول الاستیک شود.
- به دلیل غلظت بسیار بالای عیوب، مدول الاستیک نانومواد نسبت به مواد توده تا حدود ۵۰٪-۳۰٪ کاهش دارد.
- افت قابل توجه در مدول الاستیک مواد نانوکریستالی به خاطر حضور کسر حجمی زیاد مرز دانه با ضخامت ۱nm یا بیشتر است.
- مدول الاستیک مرز دانه تنها ۱۲٪ حالت توده‌ای آن است. برای مواد نانوکریستالی با اندازه دانه کمتر از ۱۰-۵nm، چون کسر اتم‌های واقع شده در مرزهای دانه بسیار زیاد است، ممکن است دارای ساختار اتمی نزدیک به نمونه آمورف داشته باشند.
- مدول الاستیک مواد آمورف تقریباً نصف مدول مواد کریستالی درشت دانه مشابه است.

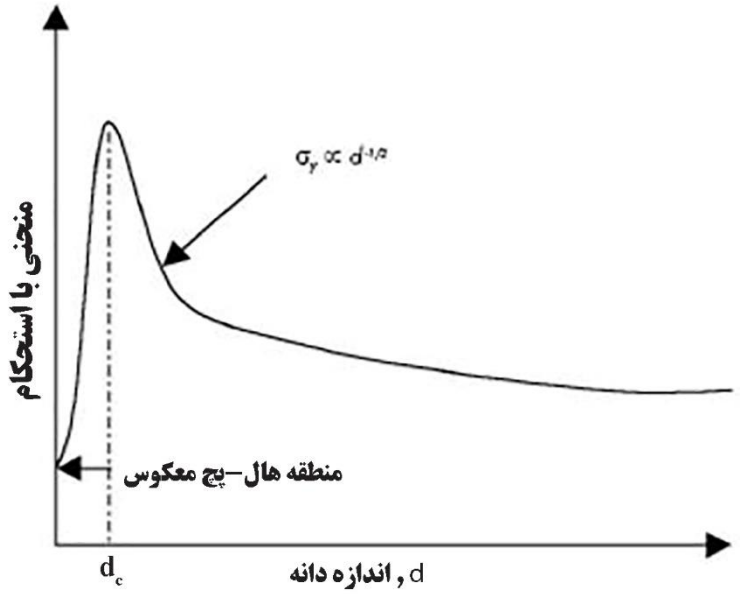
- مدول یانگ نمونه سربی با اندازه دانه ۸ نانومتر حدود ۸۸ گیگاپاسکال است. این مقدار برای اندازه دانه بزرگ در حدود ۱۲۳ گیگا پاسکال است.
- از دلایل کاهش مدول یانگ، حضور تخلخل‌ها در ساختار مواد توده‌ای نانوساختار است. این تخلخل‌ها در موادی که از زینترینگ نانوپودرها تولید شده‌اند نمایان‌تر است.
- هنگامی که نانوپودرها را فشرده می‌کنند، ما بین ذرات فضاهای خالی یا تخلخل‌هایی پدیدار می‌شود که بر خواص مکانیکی محصول توده‌ای نهایی موثر است. این تخلخل‌ها همانند ترک‌هایی درون ماده عمل کرده و مدول الاستیک را کاهش می‌دهند.

سختی و استحکام

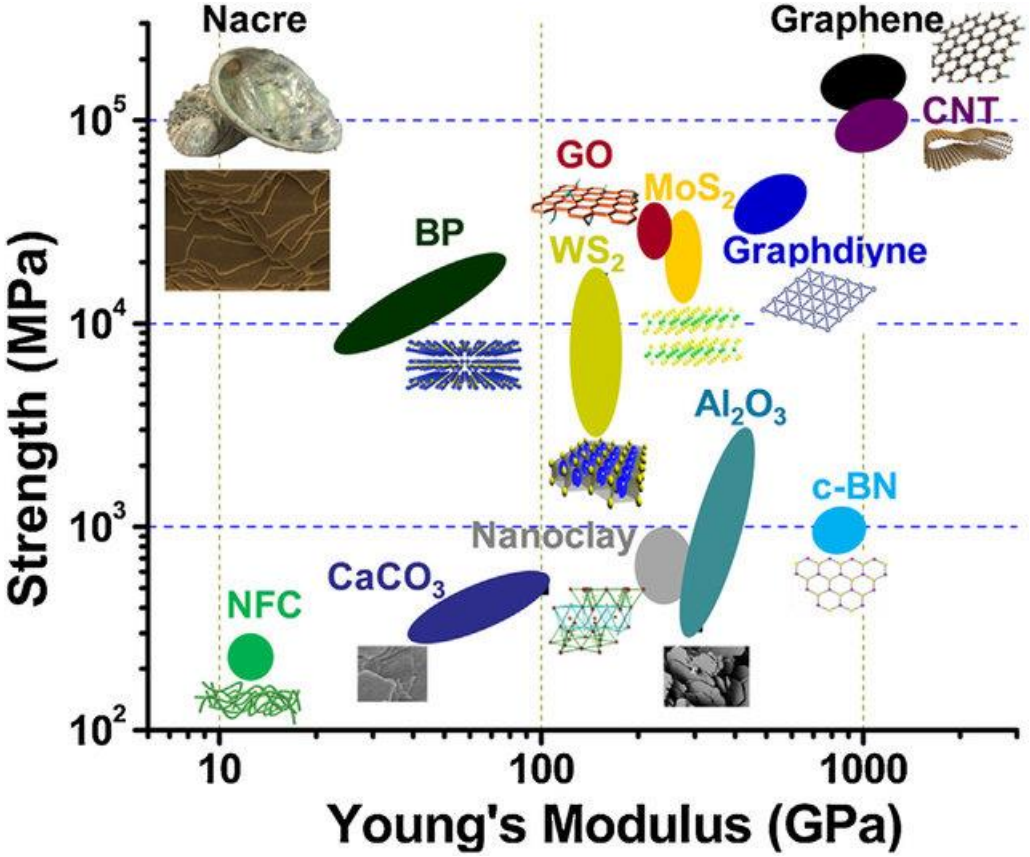
- تغییر شکل پلاستیک مواد کریستالی به علت حرکت نابجایی‌ها است.
- در مواد پلی‌کریستال، حرکت نابجایی‌ها توسط مرزهای دانه محدود می‌گردد. کاهش در اندازه دانه مواد منجر به افزایش کسر حجمی مرزهای دانه (مثلاً به حدود 10^{13} -10^{14} cm^{-3} برای نانوکریستالیت ۱۰nm) شده که به نوبه خود سختی و استحکام را افزایش می‌دهد.
- معادله هال-پچ:

$$\sigma = \sigma_0 + k \times d^{-1/2}$$

- افزایش استحکام در اثر کاهش اندازه دانه ذرات



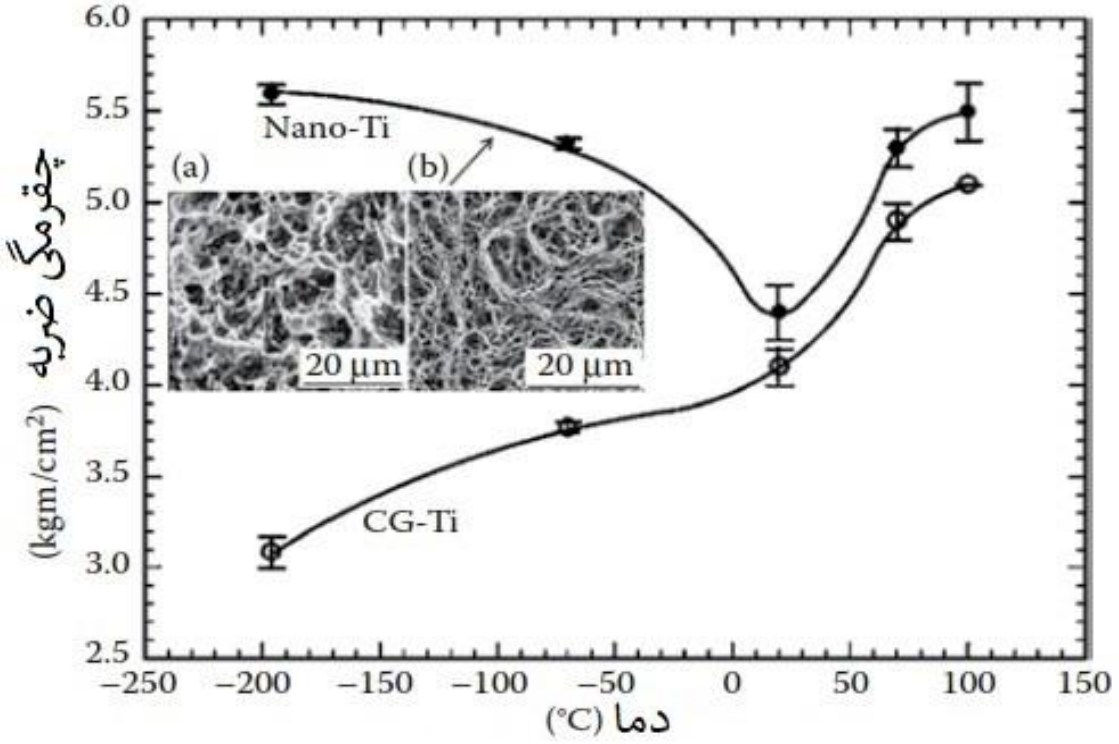
- در مواد پلی‌کریستال، با کاهش اندازه دانه از ده‌ها میکرون تا اندازه دانه بحرانی (d_c)، چگالی مرزهای دانه افزایش می‌یابد و چون بعنوان یک مانع برای حرکت نابجایی عمل می‌کنند، عامل تقویت‌کننده محسوب می‌شود.
- مقدار بحرانی d_c بین ۱۰ و ۳۰nm تغییر می‌کند که بستگی به ماده و پارامترهای ساختاری دارد.



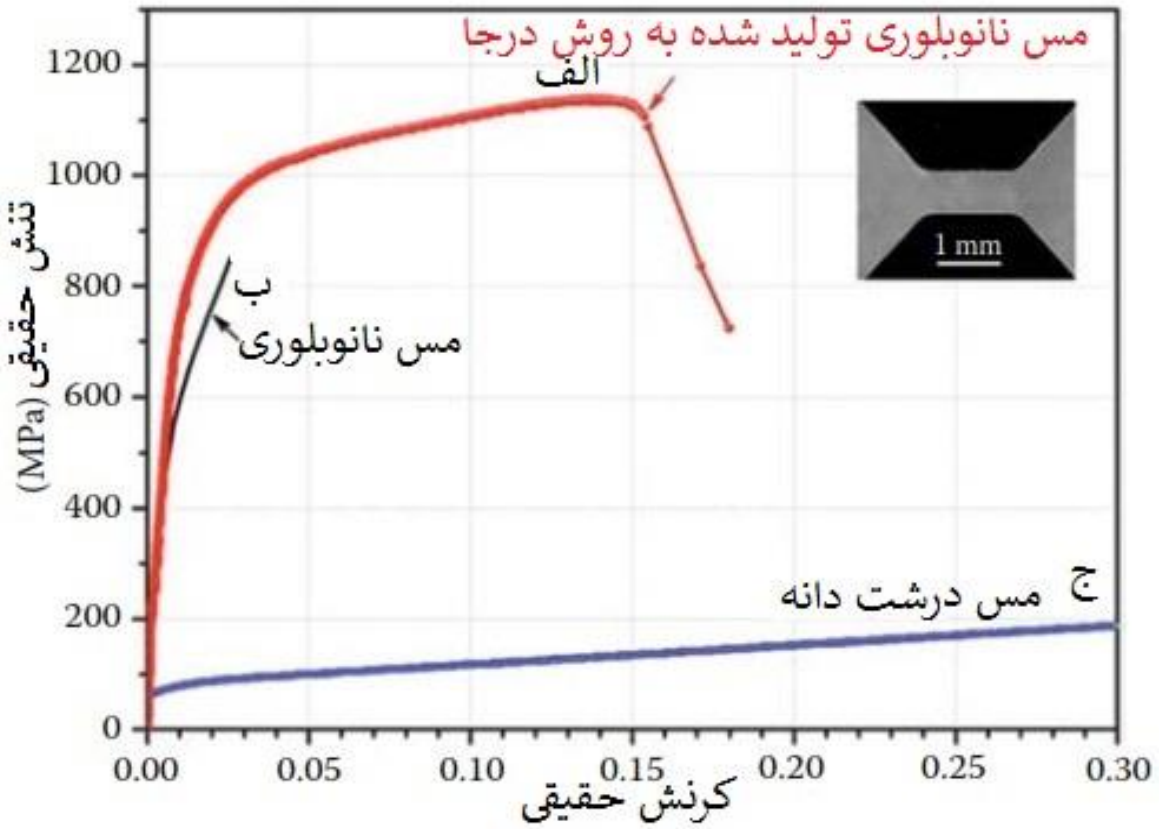
- مقدار تنش در مرزهای دانه باید برای آغاز لغزش در دانه بعدی کافی باشد بنابراین تنش کاربردی زیادی برای تسلیم مرزها لازم است، پس ماده مستحکم می‌شود.
- تنش مورد نیاز برای تسلیم مرز دانه به ساختار مرز دانه و حالت انرژی آن بستگی دارد. برای مثال، برای مرز دانه بزرگ زاویه، نیروی لازم برای تسلیم آن و شروع حرکت موفق نابجایی‌ها در دانه‌های مجاور، بیشتر از مرز دانه کوچک زاویه است.

چقرمگی

- چقرمگی ضربه یکی از خواص مکانیکی اصلی مواد ساختاری است.
- چقرمگی ضربه مواد درشت دانه با کاهش دمای تست، کم می‌شود.
- چقرمگی ضربه بالا برای جلوگیری از شکست ناگهانی در طول بارگذاری ضربه، به ویژه در دماهای پایین، مطلوب است.
- فلزات و آلیاژها (فولاد، Ti و Al) معمولاً با کاهش دما، چقرمگی ضربه کمتری نشان می‌دهند که می‌تواند کاربردهای آنها را در دماهای پایین محدود کند.
- هم استحکام بالا و هم انعطاف‌پذیری بالا برای داشتن چقرمگی ضربه بالا لازم است.

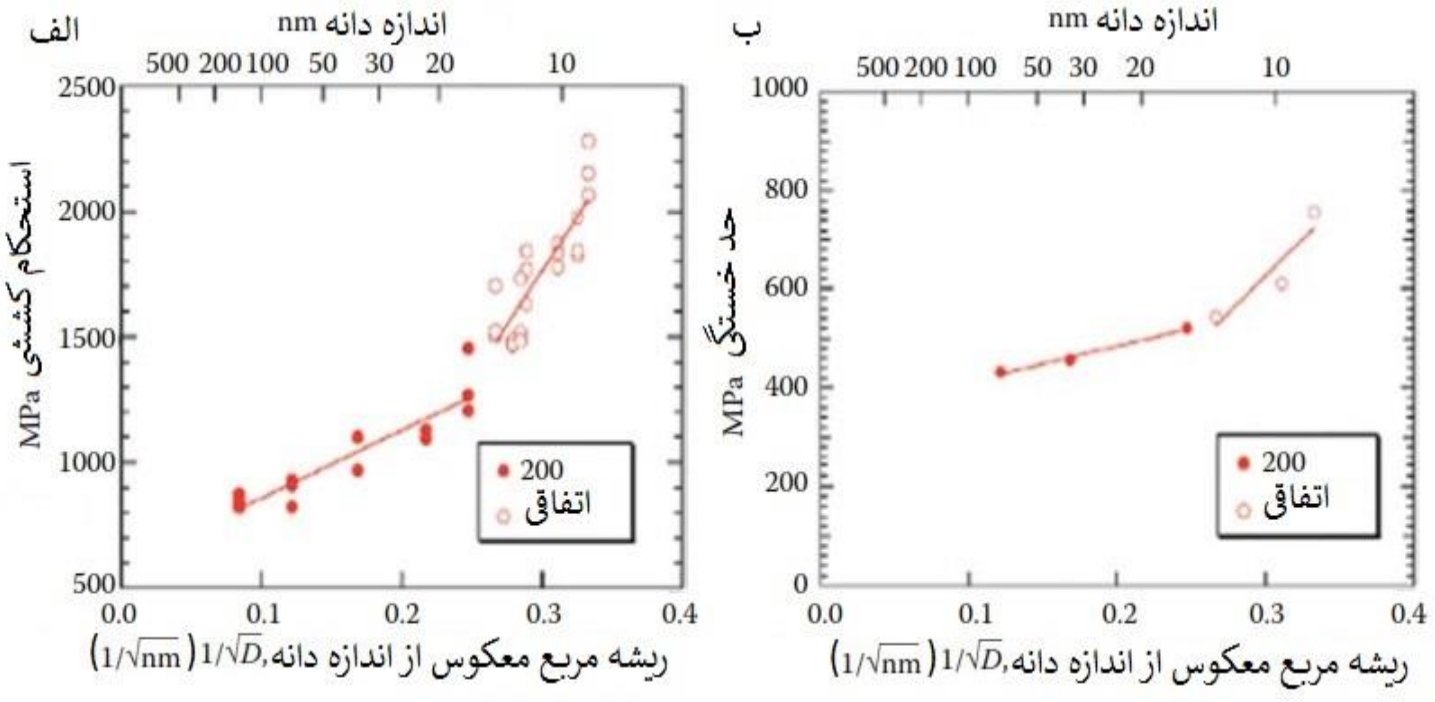


چقرمگی ضربه برای تیتانیوم نانوساختار و دانه درشت بر حسب دمای آزمایش.



منحنی تنش-کرنش کششی معمولی برای الف) نمونه توده مس نانوکریستالی تولید شده به روش درجا، ب) نمونه مس نانوکریستالی آماده شده به روش چگالش گاز خنثی و ج) نمونه مس پلی کریستال درشت دانه.

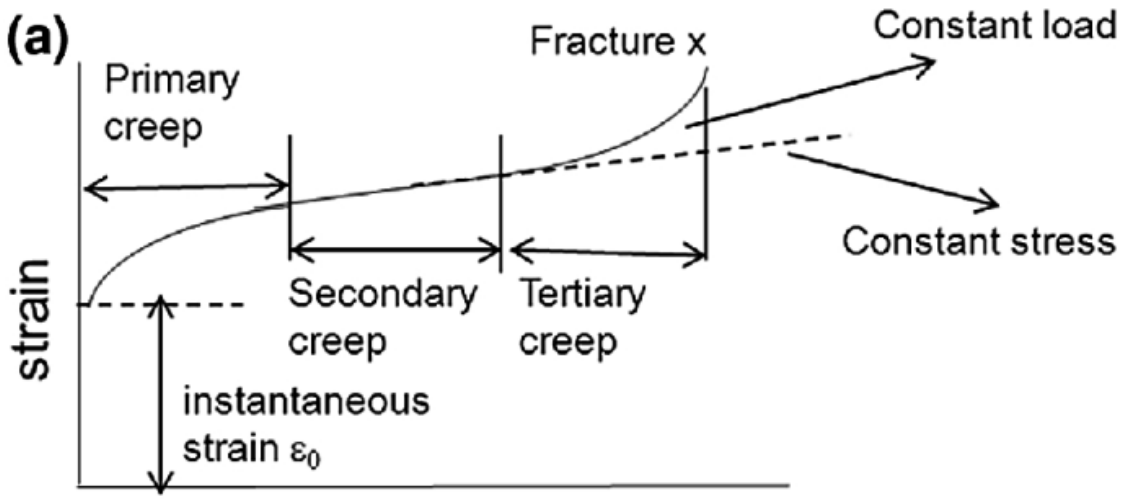
خستگی و خزش

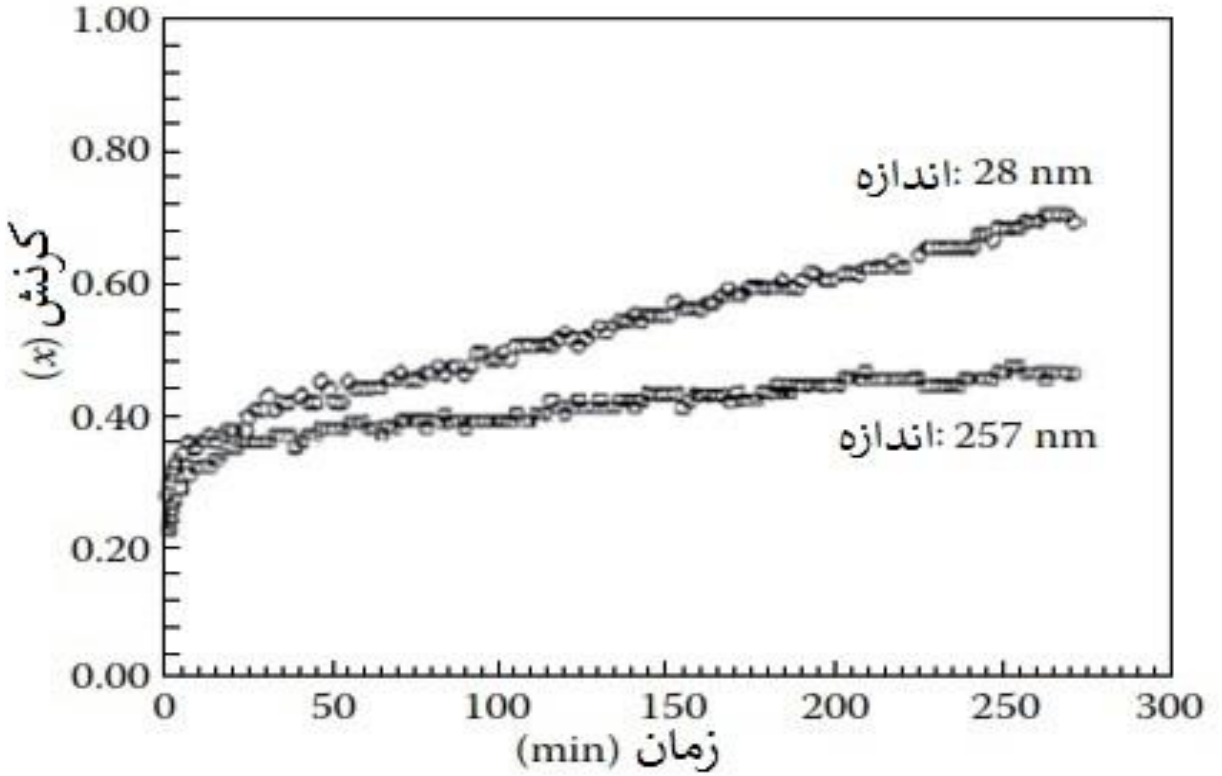


الف) استحکام کششی و ب) استحکام خستگی فیلم نازک نیکل.

- نرخ افزایش استحکام کششی فیلم‌ها زمانیکه اندازه دانه از ۱۵ به ۶۷nm افزایش می‌یابد آرام‌تر است، در حالیکه نرخ افزایش استحکام کششی برای فیلم‌هایی با اندازه دانه ۹-۱۵nm نسبتاً بیشتر است.

- این افزایش استحکام کششی می‌تواند مربوط به تجمع نابجایی‌ها در مرز دانه‌ها باشد. حرکت نابجایی‌ها در دانه‌ها، مکانیزم اصلی تغییر شکل پلاستیک است. بنابراین با کاهش اندازه دانه و به سبب قفل شدن حرکت نابجایی‌ها در مرز دانه، استحکام زیاد می‌شود، اما این امر منجر به کاهش انعطاف‌پذیری می‌گردد.
- برای فیلم‌ها با اندازه دانه ۹-۱۵nm نسبت به فیلم‌ها با اندازه دانه ۱۵-۶۷nm، با کاهش اندازه دانه انعطاف‌پذیری افزایش داشته است. دلیل این موضوع آنست که هیچ تجمع نابجایی وجود ندارد و لغزش مرز دانه مسئول افزایش انعطاف‌پذیری است.





رفتار خزشی آلیاژ Ni-P میکرو و نانوکریستال در ۵۷۳K و ۱۴۶MPa.

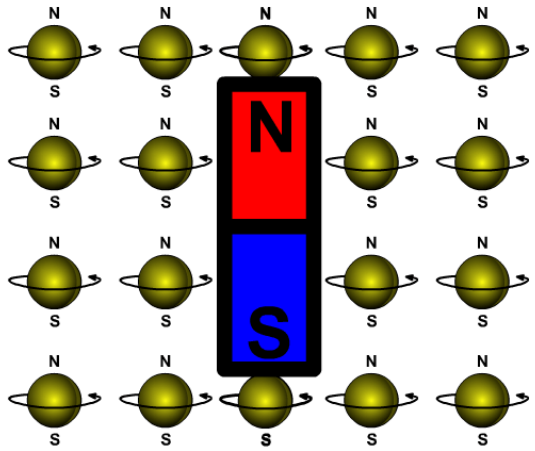
- مکانیزم نفوذ مرز دانه در فرآیند خزش نمونه نانوکریستالی غالب بوده است، درحالیکه نفوذ شبکه، خزش در نمونه درشت دانه را کنترل می‌کند.

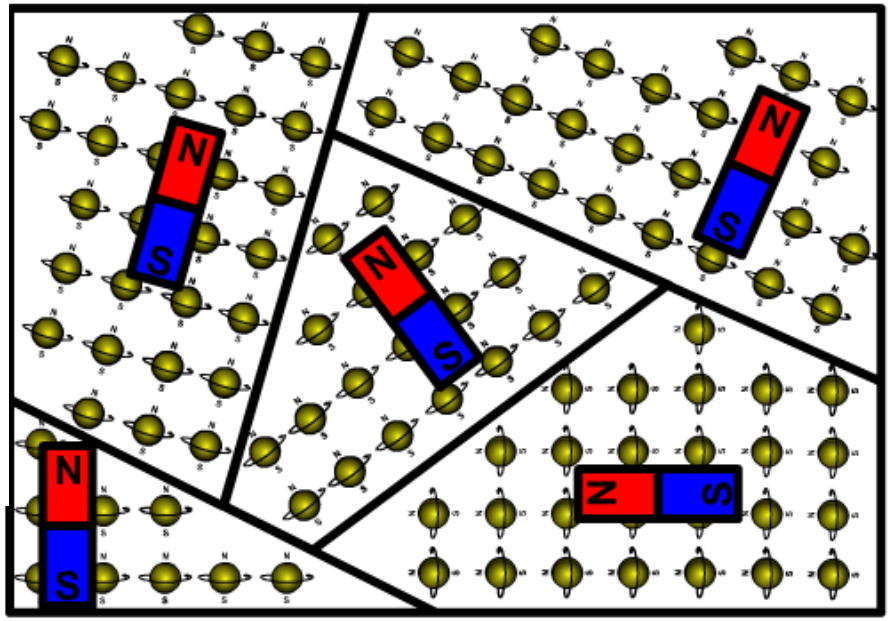
نانوساختارهای با خواص مکانیکی فوق‌العاده ذاتی

- نانولوله‌های کربنی خواص مکانیکی ذاتی فوق العاده‌ای دارد.
- این ساختار که از لوله شدن تک لایه‌های گرافیتی (گرافن) ایجاد شده است، استحکام بالا و انعطاف‌پذیری مناسبی دارد. استحکام نانولوله‌ها می‌تواند تا ۱۰۰ برابر بیشتر از فولاد باشد. نکته جالب توجه آن است که این ساختار می‌تواند تا ۶ برابر سبکتر از فولاد باشد.
- موادی که خواص مکانیکی مناسبی ندارند (مانند اکثر پلیمرها) را می‌توان از طریق کامپوزیت‌سازی با نانوساختارها تقویت کرد. پرکردن پلیمرها با نانوذرات، نانومیله‌ها یا نانولوله‌ها باعث بهبود چشم‌گیر خواص مکانیکی آنها می‌شود.
- نانومواد خواص مکانیکی جالب توجه دیگری نیز دارند. از جمله رفتار ابرپلاستیسیته و خواص خزش و خستگی متفاوت

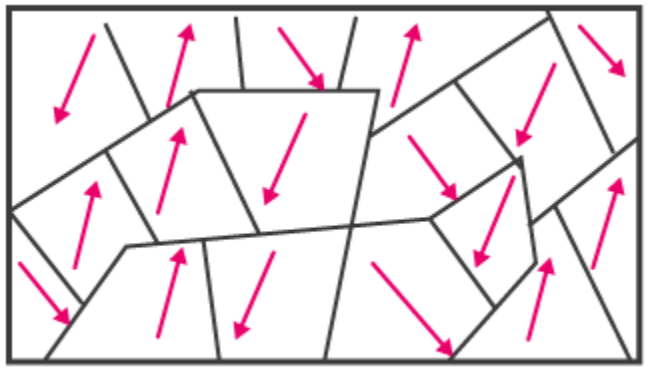
• سایش؟؟

خواص مغناطیسی

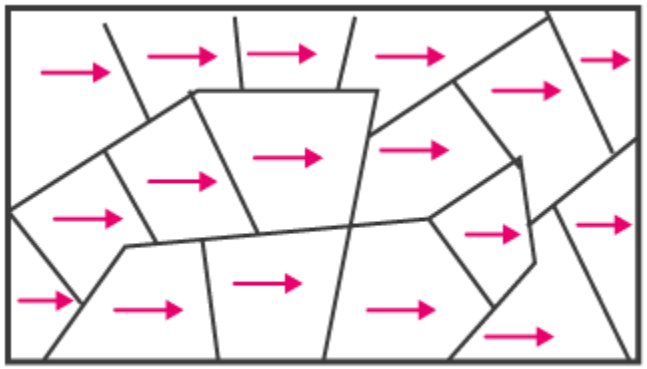




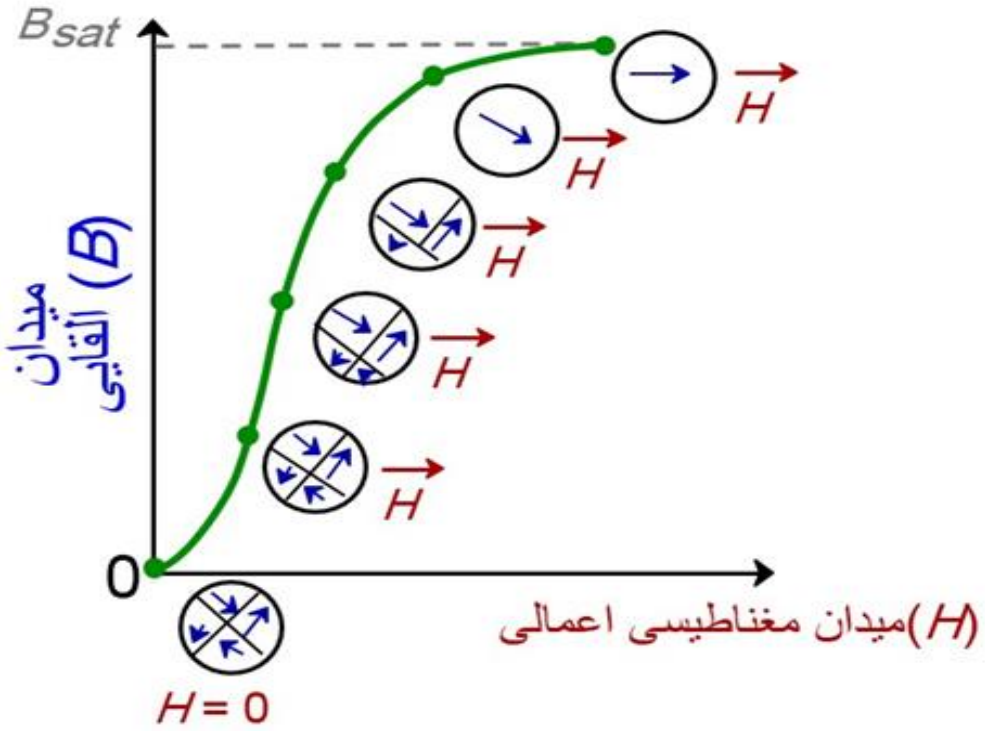
- با اعمال میدان خارجی، دومین‌های (domain) همسو یا همسوتر با میدان در ازای کاهش دومین‌های ناهمسو با میدان مغناطیسی، رشد می‌کنند و این باعث می‌شود ماده دارای خاصیت مغناطیسی شود.



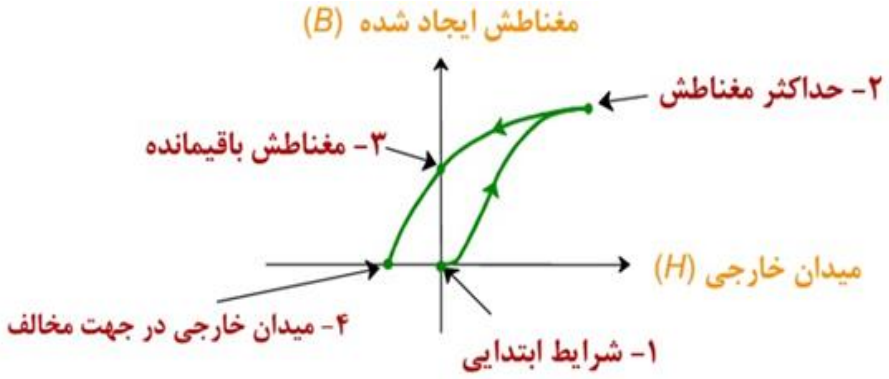
A. Random domain orientation

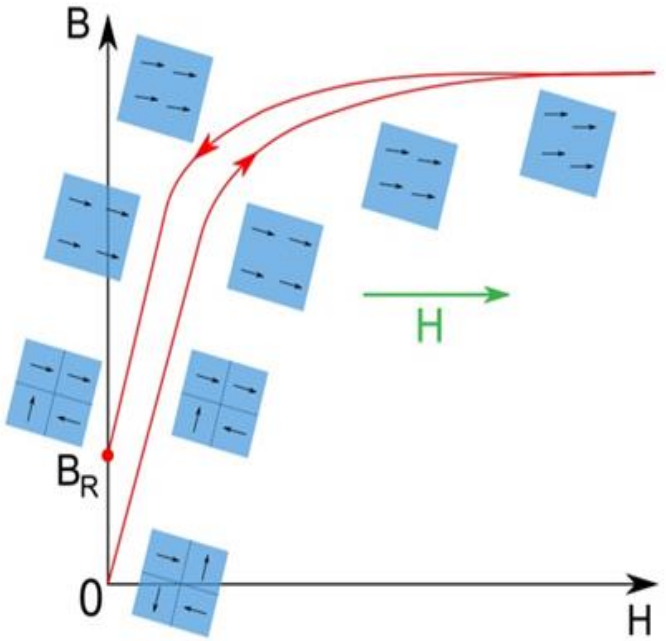


B. After magnetization

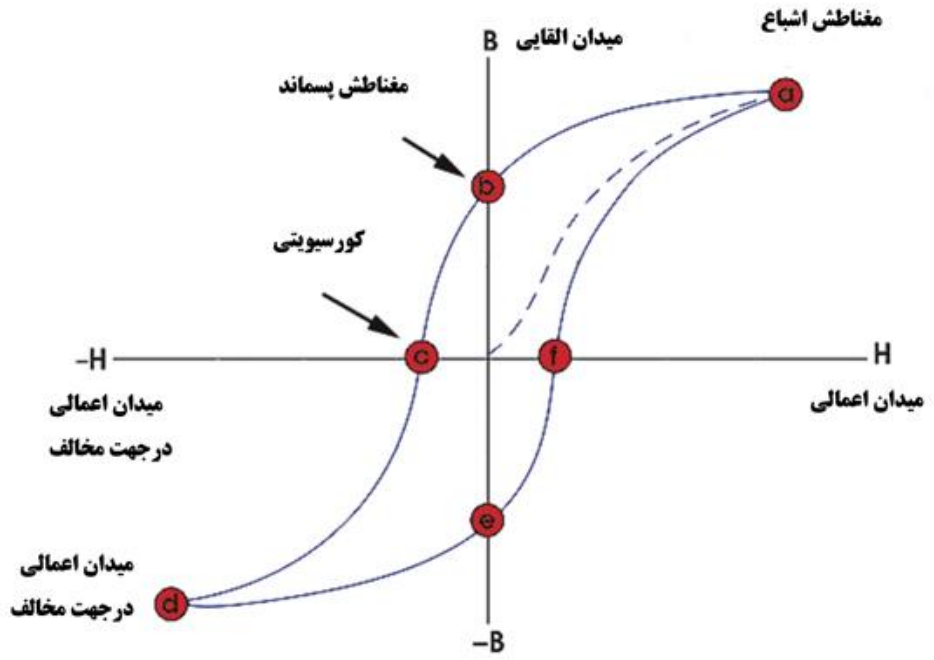


- با اعمال میدان مغناطیسی (H)، ابتدا دومین‌های همسوتر با میدان خارجی در ازای کاهش حجم دومین‌های ناهمسو، رشد می‌کنند تا این که ماده تک دومین شود.
- در ادامه وقتی ماده تک دومین شد، این تک دومین کاملاً می‌چرخد تا در جهت میدان قرار گیرد.
- در این حالت، حداکثر مقدار مغناطیسی در ماده مشاهده می‌شود. به این میزان مغناطیس، مغناطش اشباع (B_s) گویند.

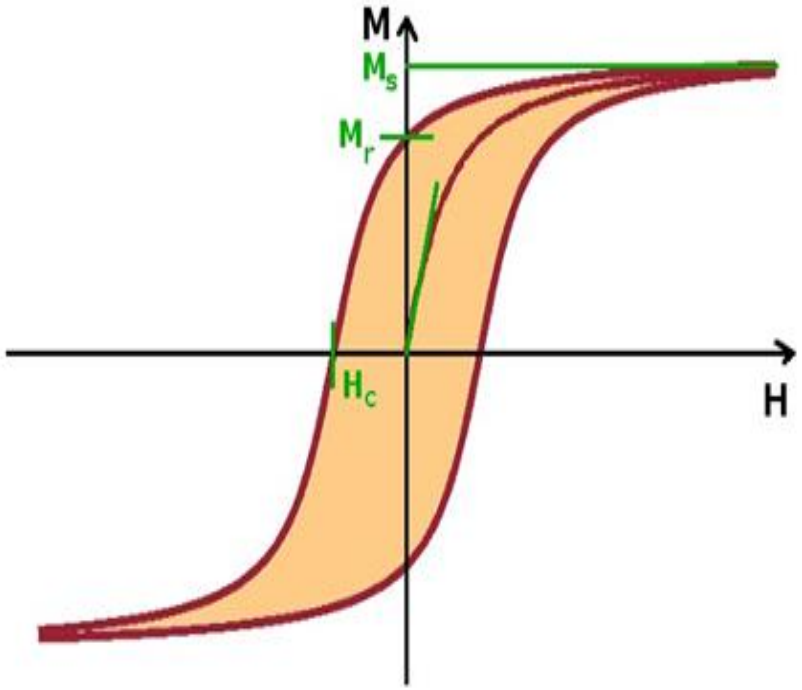




- بعد از رسیدن به مغناطش اشباع، با کاهش میدان مغناطیسی اعمالی، مسیر برگشت مانند مسیر ابتدایی نیست.
- حتی وقتی میدان اعمالی صفر می‌شود هنوز مقداری مغناطش درون ماده وجود دارد.
- به دلیل باقی ماندن بخشی از دومین‌های همسو با میدان خارجی، مقداری مغناطش به نام مغناطش پسماند (B_R) در ماده وجود دارد.
- براین اساس برخی مواد با این که میدان خارجی وجود ندارد، دارای مغناطش هستند.



- اگر میدان خارجی اعمالی برعکس شود، مغناطش پسماند کاهش می‌یابد تا این که با افزایش این میدان خارجی بتوان مغناطش داخلی پسماند را صفر کرد.
- میدان خارجی اعمالی را که قادر است مغناطش موجود در ماده را صفر کند، کورسیویتی (وادارندگی مغناطیسی) می‌نامند.
- بعد از صفر شدن مغناطش داخلی، با ادامه اعمال میدان، مغناطش معکوس در ماده ایجاد شده که در نهایت به مغناطش اشباع عکس می‌رسد.
- مقدار این مغناطش اشباع عکس درست برابر مغناطش اشباع مستقیم است، فقط جهت متفاوتی دارد.
- با تغییر جهت میدان (برگشت به جهت اولیه) مسیر طی شده توسط ماده مغناطیسی حلقه هیسترزیس را می‌سازد.



- میدان مغناطیسی اعمالی را با H نشان می‌دهند.
- در محور عمودی یا از B یا از M استفاده می‌شود که با یکدیگر تفاوت‌هایی دارند؛
- سه پارامتر مغناطش اشباع، مغناطش پسماند و کورسیویته به ترتیب با M_s، M_r و H_c نشان داده می شود.
- شیب ابتدای منحنی مغناطش معرف نفوذپذیری (permeability) است.

انواع مواد

فرو مغناطیس:

- مواد فلزی که دارای گشتاور مغناطیسی دائمی در غیاب میدان خارجی هستند و خاصیت مغناطیسی (مغناطش) خیلی بزرگ و دائمی از خود نشان می دهند. فلزات واسطه مثل آهن، کبالت، نیکل و بعضی ازفلزات خاکی نادر مانند گادولینیم (Gd) دارای این خاصیت هستند.

دیا مغناطیس:

- موادی هستند که مولکول‌ها، اتمها و یا یون‌های آنها به گونه‌ای رفتار میکنند که گشتاور مغناطیسی خالص آنها صفر است. اگر میدان مغناطیسی خارجی به این مواد اعمال شود، اتم‌های آن دارای گشتاور مغناطیسی القایی می‌شوند (مثل اتم مس) و جهت این گشتاور مغناطیسی خلاف جهت میدان اعمالی است.

پارامغناطیس:

- در این مواد، در مولکول ها، اتم‌ها و یا یونها گشتاور مغناطیسی کوچکی وجود دارد. ولی گشتاورها با جهات اتفاقی توزیع شده و یکدیگر را خنثی می‌کنند و مغناطش خالص برابر صفر می شود. اگر این دسته از مواد در یک میدان مغناطیسی قرار گیرند، تعدادی از گشتاورها درجهت میدان می‌چرخند و ماده خاصیت مغناطیسی ضعیفی از خود نشان می‌دهد. بعضی از فلزات قلیایی و یا برخی از فلزات واسطه مانند کروم، تیتانیم، تنگستن و پلاتین دارای خاصیت پارا مغناطیس هستند.

فری مغناطیس:

- در این مواد جهت بردارهای گشتاورهای مغناطیسی مجاور عکس یکدیگر است ولی اندازه آن‌ها برابر نیست. رفتار این مواد مشابه با مواد فرو مغناطیس است.

آنتی فرومغناطیس:

- بردارهای گشتاور مغناطیسی مجاور از نظر اندازه برابر ولی از نظر جهت، عکس یکدیگر هستند. بنابراین یکدیگر را خنثی می‌کنند. در صورتی‌که چنین ماده‌ای در میدان مغناطیسی قرار گیرد، گشتاورهای هم جهت با میدان تقویت می‌شوند و ماده خاصیت مغناطیسی ضعیفی از خود نشان می‌دهد.

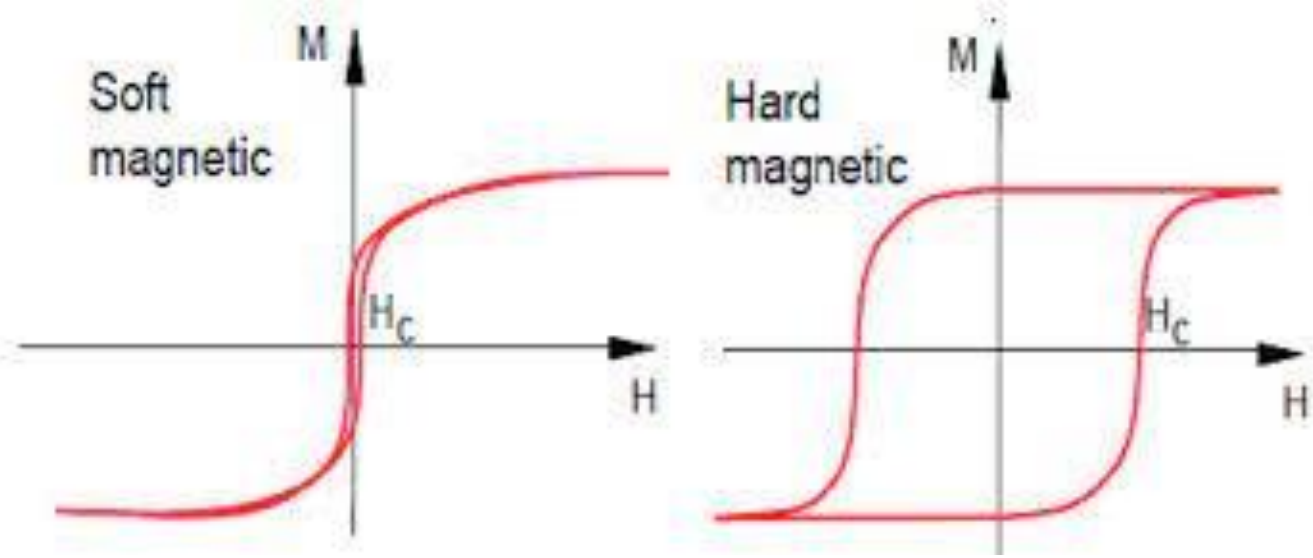
مواد فرومغناطیسی در میدان مغناطیسی:

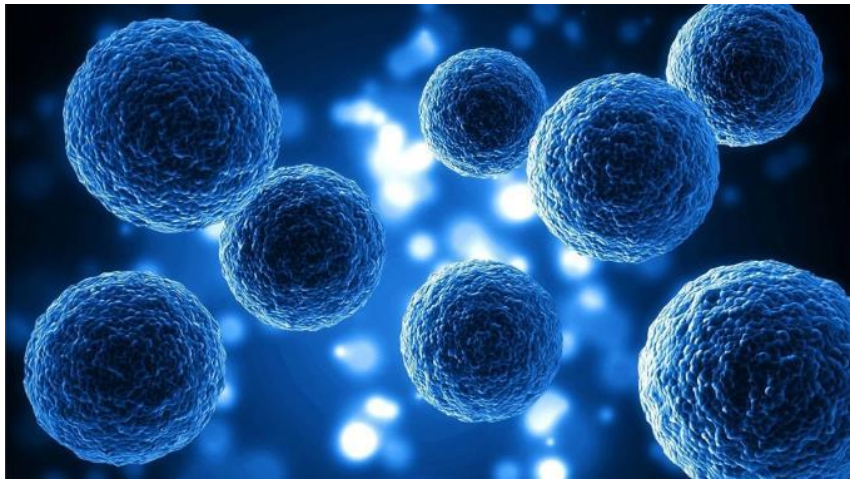
- **مواد مغناطیسی نرم:**

با اعمال میدان مغناطیسی کوچک به راحتی مغناطیده می‌شود و با قطع میدان سریعاً گشتاور مغناطیسی خود را از دست می‌دهند. به عبارتی این مواد دارای نیروی وادارندگی پایینی هستند. این مواد همچنین دارای اشباع مغناطیسی بالا و پسماند پایین هستند. مواد مغناطیسی نرم در جاهایی که به تغییر سریع گشتاور مغناطیسی با اعمال میدان مغناطیسی کوچک نیاز است، مانند موتورها، هدهای مغناطیسی، حسگرها، القاگرها و فیلترهای صوتی مورد استفاده قرار میگیرد.

- **مواد مغناطیسی سخت:**

موادی هستند که براحتی مواد مغناطیسی نرم، مغناطیده نمی‌شوند و به میدان مغناطیسی اعمالی بزرگ‌تری، جهت مغناطیدهَ کردن آنها نیاز است. این مواد، گشتاور مغناطیسی را تا مدت‌ها پس از قطع میدان مغناطیسی در خود حفظ می‌کنند. همچنین دارای اشباع مغناطیسی، گشتاور پسماند و نیروی وادارندگی بالایی هستند. کاربرد این مواد در آهن‌رباهای دائمی و حافظه‌های مغناطیسی است.


Soft
magnetic
M
H_C
H
Hard
magnetic
M
H_C
H



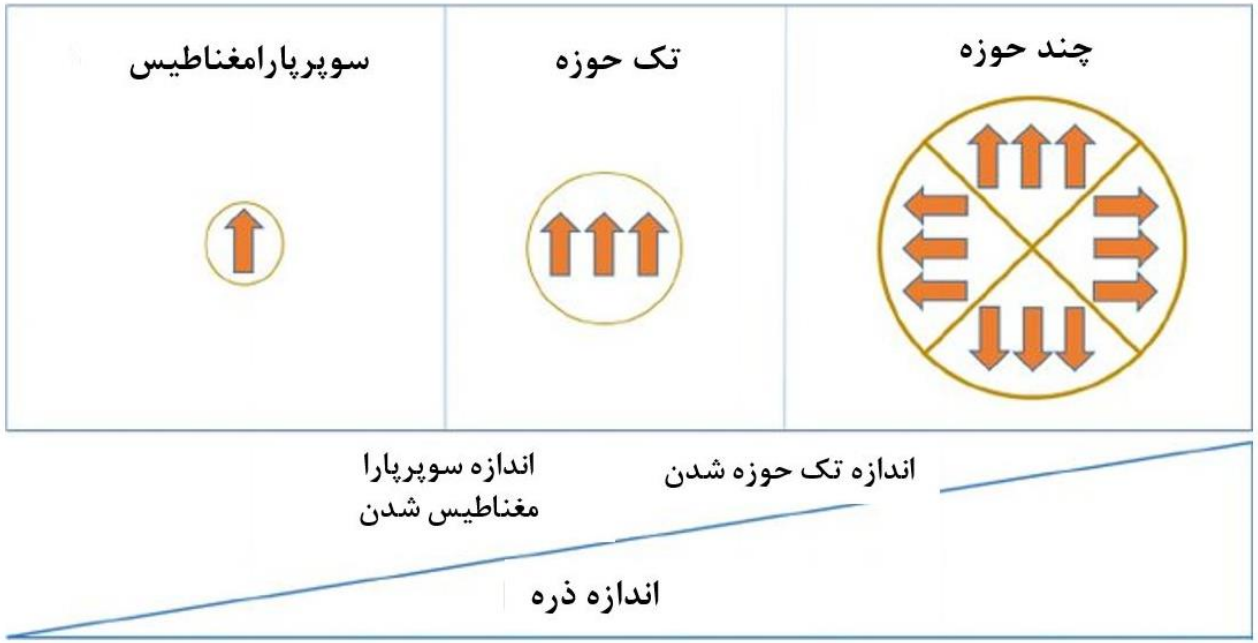
- **تغییر خواص مغناطیسی در ابعاد نانو**

- خواص مغناطیسی در اثر ایجاد ممان‌های مغناطیسی ناشی از اسپین الکترون‌های جفت نشده ایجاد می‌شود.
- در ابعاد نانو، نسبت سطح به حجم افزایش قابل توجهی می‌یابد و اتم‌های سطحی نسبت به حالت توده‌ای سهم بسیار زیادی را دارند.
- اتم‌های سطحی اتم‌هایی هستند که دارای پیوند شکسته شده می‌باشند و پیوند شکسته شده هم به معنای وجود الکترون‌های آزاد است.
- در نتیجه در ابعاد نانو می‌تواند الکترون‌هایی در ماده به وجود بیاید که اسپین‌های آنها جفت نشده باشد و در نتیجه ماده از خود خاصیت مغناطیسی نشان دهد.
- این درحالی است که همان ماده در حالت توده‌ای ممکن است هیچگونه خاصیت مغناطیسی از خود نشان ندهد.

ابرپارامغناطیسی

- با کوچکتر کردن نانومواد تا یک محدوده مشخص، ماده از حالت چند حوزه به تک‌حوزه تبدیل می‌شود.
- یعنی در یک ذره از ماده تنها یک حوزه وجود دارد که در آن ممان‌های مغناطیسی همه در یک جهت‌اند.
- دلیل: از یک اندازه‌ای (اندازه بحرانی تک‌حوزه‌ای شدن) کوچکتر، انرژی دیواره حوزه‌ها به قدری زیاد می‌شود که سیستم ترجیح می‌دهد برای حذف آن ماده تک حوزه شود.

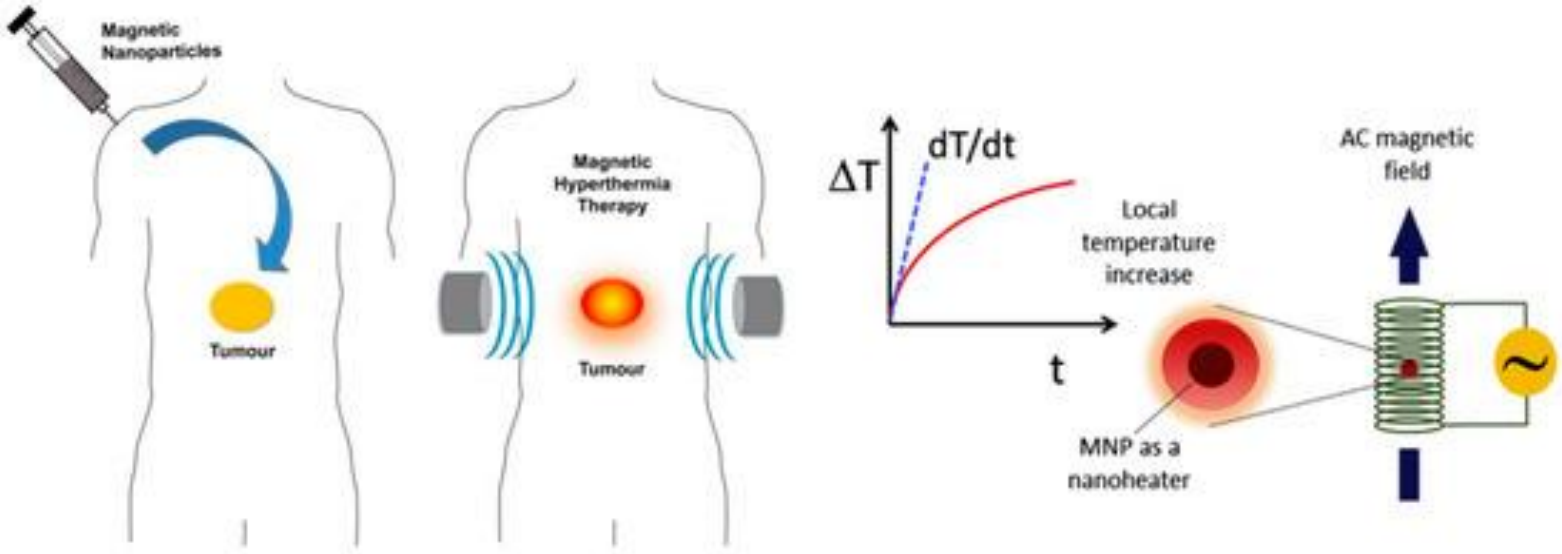
- با کاهش بیشتر اندازه ذرات ماده از اندازه بحرانی، تک‌حوزه‌ای شدن مشاهده می‌شود که ذرات به مرور با انرژی‌های کمتری جهت مغناطش آنها عوض می‌شود.
- با کاهش بیشتر اندازه ذرات به اندازه بحرانی دومی می‌رسیم که در آن ذرات حتی با انرژی گرمایی موجود در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) جهت مغناطش آنها عوض می‌شود و عملا خاصیت مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهند (در نبود میدان مغناطیسی).
- به این حد بحرانی دوم حد ابرپارامغناطیس شدن گفته می‌شود و اگر اندازه ذرات از آن نیز کمتر شود یک ماده تک‌حوزه و ابرپارامغناطیس حاصل می‌شود.

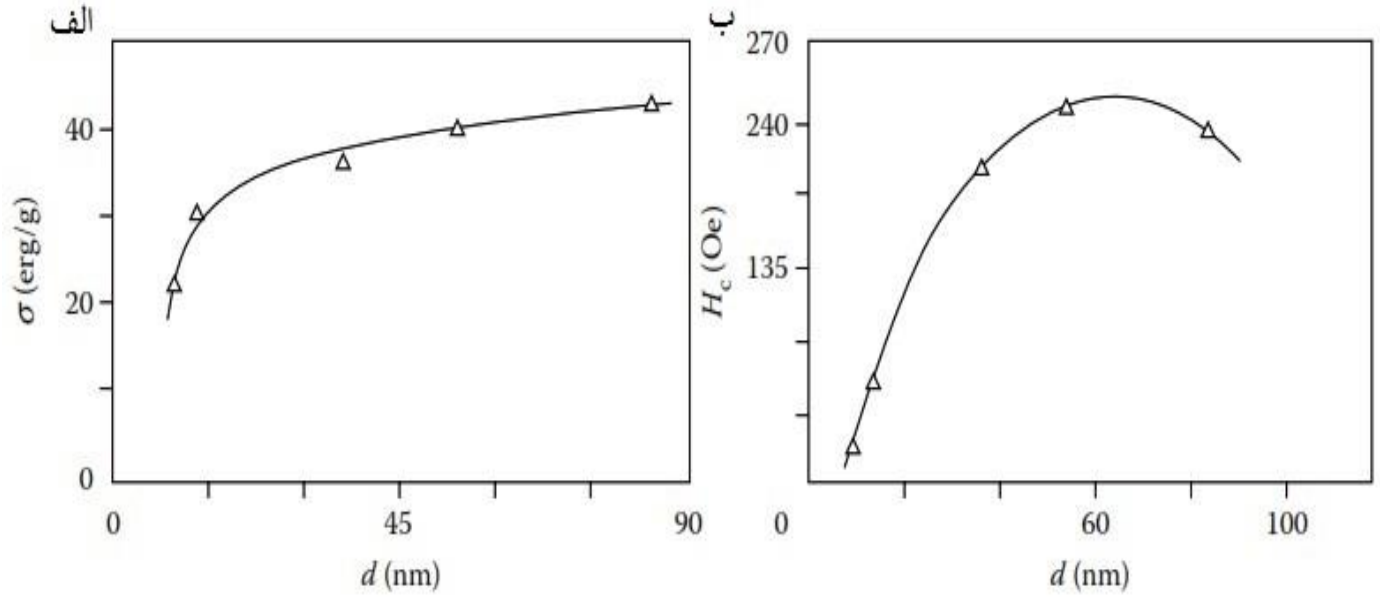


- برای نیکل مشاهده می‌شود که در ابعاد حدودی ۸۵ نانومتر تک‌حوزه‌ای شدن در آن مشاهده می‌شود و با ادامه کاهش اندازه آن و رسیدن به ابعاد تقریبی ۳۰ نانومتری به یک ماده ابرپارامغناطیس تبدیل می‌شود.

کاربردهای نانومواد ابرپارامغناطیس

- حامل دارو
- هایپرترمیا
- افزایش کنتراست در MRI
- حافظه‌های مغناطیسی





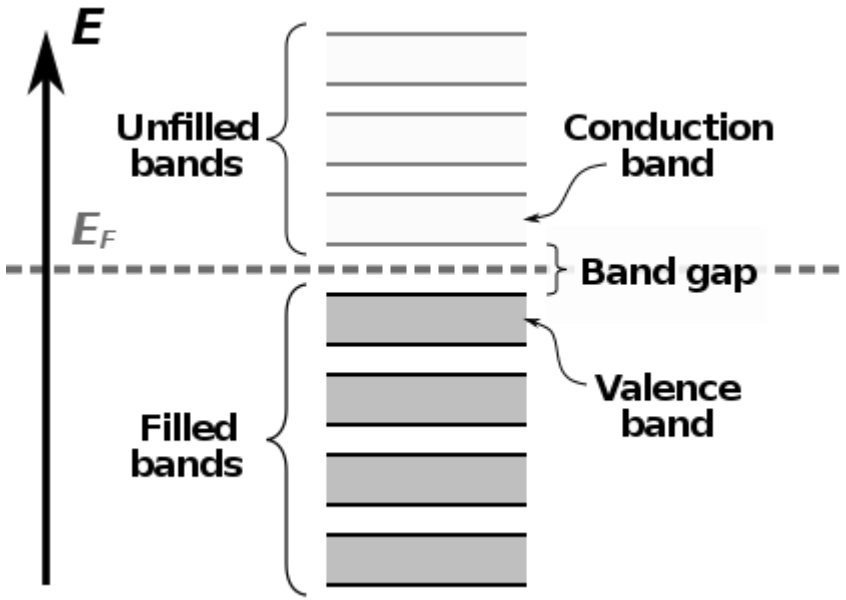
- اکثر ذرات در دمای اتاق به ابرپارامغناطیس تبدیل می‌شوند
- در ذرات سوپرپارامغناطیس، زمانیکه اندازه ذره نزدیک به اندازه ذره بحرانی (یعنی، ۱۵nm~) می‌شود، مقدار H_c به صفر نزدیک می‌گردد
- دمای کوری نانوذرات نیکل با اندازه ۹nm حدود ۳۰۰°C است که کمتر از نیکل توده (T_c ~۳۵۸°C) است. این موضوع به علت انقباض طول پیوند با کاهش اندازه خوشه نیکل است که فاصله بین اتم‌های نیکل را کم می‌کند. در نتیجه منجر به کوچکتر شدن مجموع تبادل می‌شود که به نوبه خود باعث کاهش دمای کوری می‌گردد.

خواص	مواد	مقدار	
		نانوساختار	درشت دانه
دمای کوری، K	Ni	595	631
اشباع مغناطیسی، Am^2/kg	Ni	38.1	56.2

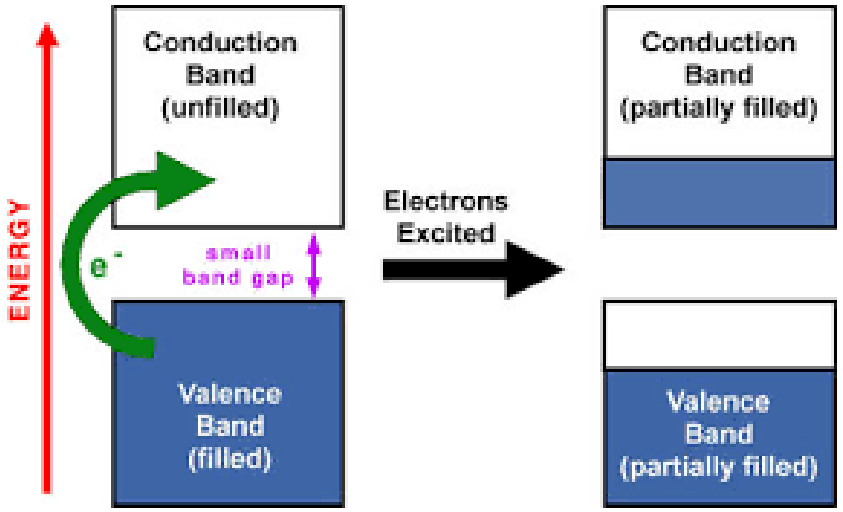
- **خواص نوری**

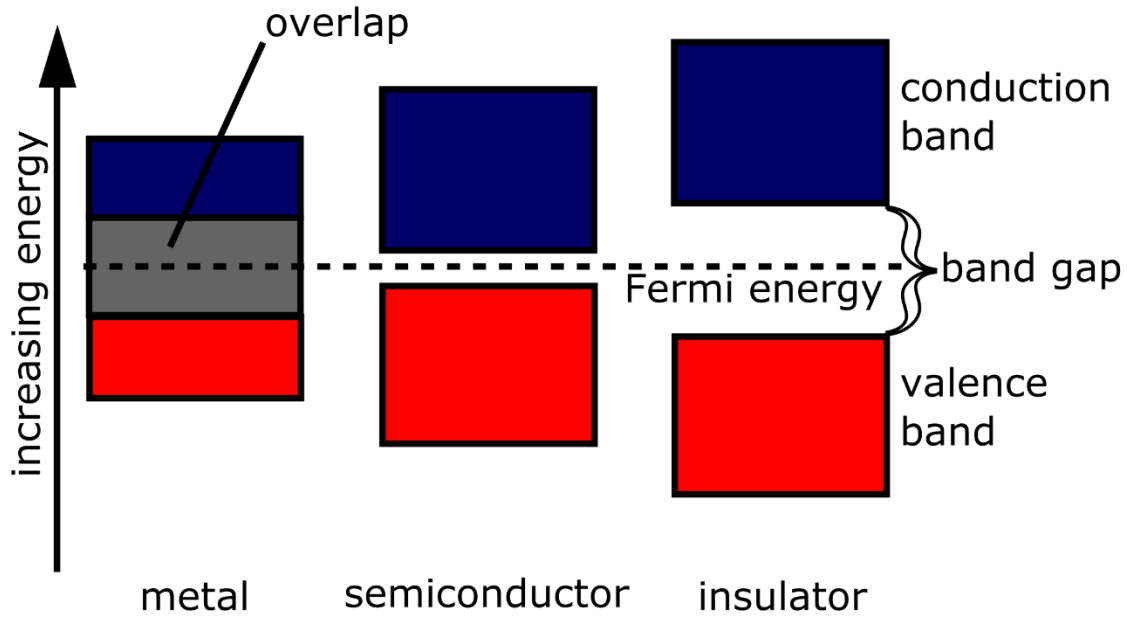
- ترازهای انرژی
- منطقه ممنوعه یا گاف انرژی: نوار ظرفیت و نوار رسانش

- زوج الکترون–حفره



نظریه نواری





- در نانوذرات با تغییر در اندازه آن‌ها، فاصله بین ترازهای انرژی تغییر کرده و بنابراین میزان جذب نور در آن‌ها تغییر می‌کند.
- در نتیجه نانوذرات از یک جنس مشخص با تغییر در اندازه، می‌توانند به رنگ‌های متفاوتی مشاهده شوند.

- رنگ ماده به علت برهمکنش بین نور و شیء است.
- نور با طول‌موج معین از محیط اطراف جسم به آن برخورد می‌کند، سپس بخشی از این نور با طول‌موج مشخص در محدوده نور مرئی به چشم منعکس می‌شود. این فرآیند، جسم را به رنگ خاصی نمایش می‌دهد.

- نور برخوردکننده به ماده می‌تواند عبور کند (T) جذب شود (A) و یا منعکس گردد (R):

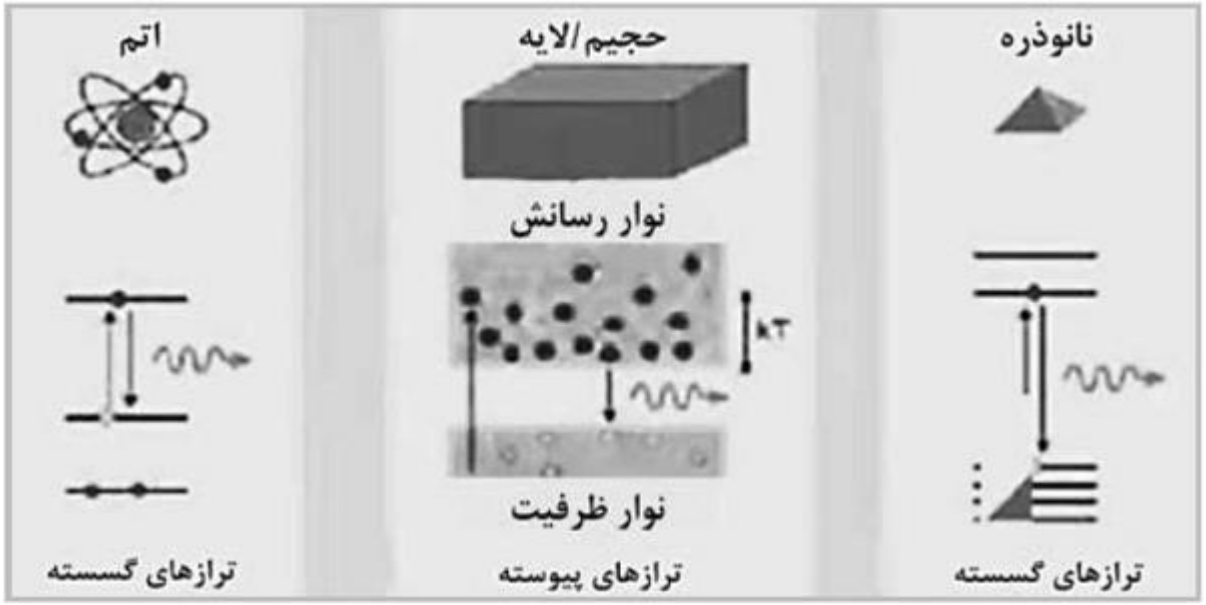
$$T+A+R=1$$

بازتاب (R) زمانی اتفاق می‌افتد که نور به سطح صافی برخورد کرده و امواج برخوردکننده بدون انحراف و مستقیما به محیط اولیه برگردد.

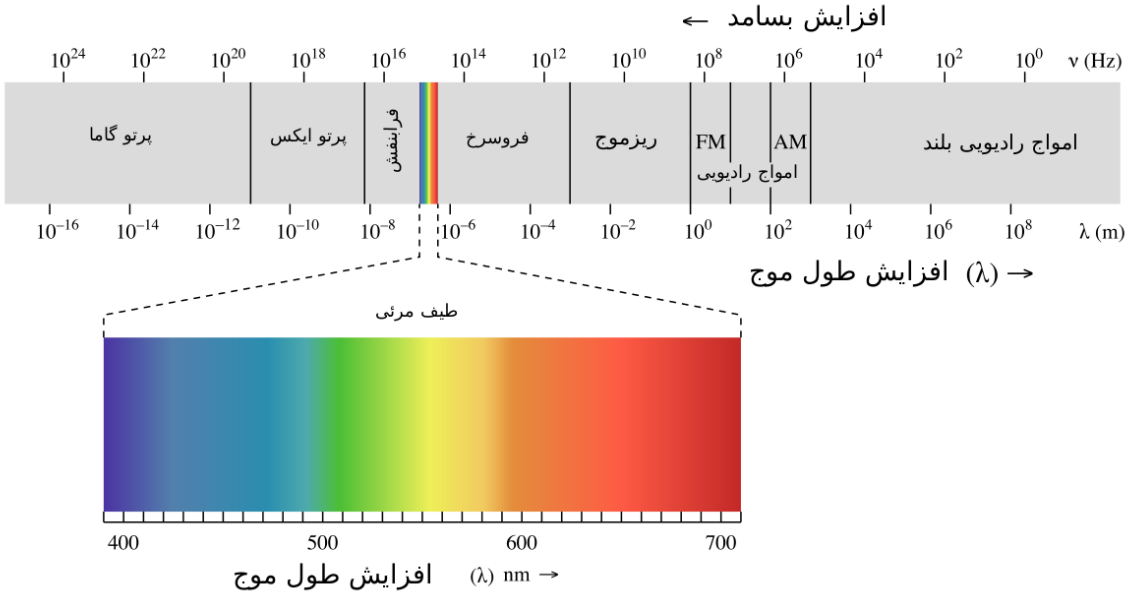
جذب (A) فرآیندی است که با انتقال انرژی همراه است. سطوح انرژی مواد که از تجمع ترازهای انرژی اتمی به‌وجود آمده است، امواج نوری معینی را جذب می‌کنند.

عبور (T) به قابلیت نور برای عبور از یک ماده گفته می‌شود. این پدیده مکمل جذب است. انتقال نور بعد از بازتاب، تفرق و جذب اتفاق می‌افتد.

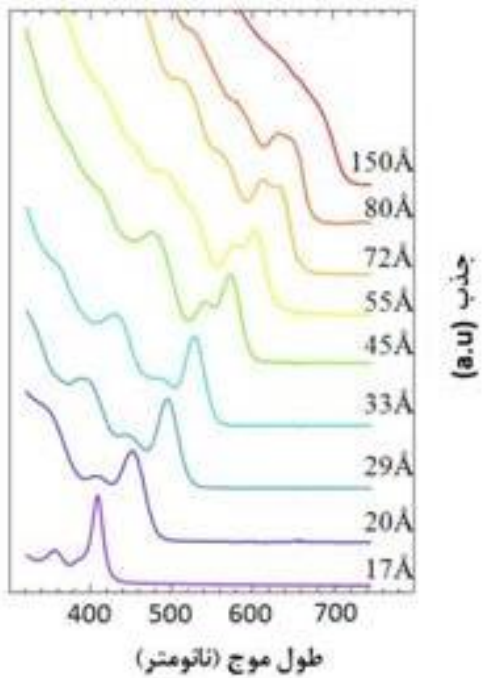
- با کوچکتر شدن اندازه ذرات تا ابعاد نانو، ترازهای انرژی آنها از حالت پیوسته به گسسته تغییر می‌کند.
- در صورتی که انرژی فوتون نور (امواج الکترومغناطیس) فرودی برابر با فاصله با ترازهای انرژی اتم باشند، الکترون‌های موجود در ترازهای انرژی اتم، انرژی نور را جذب و به ترازهای انرژی بالاتر برانگیخته می‌شوند.

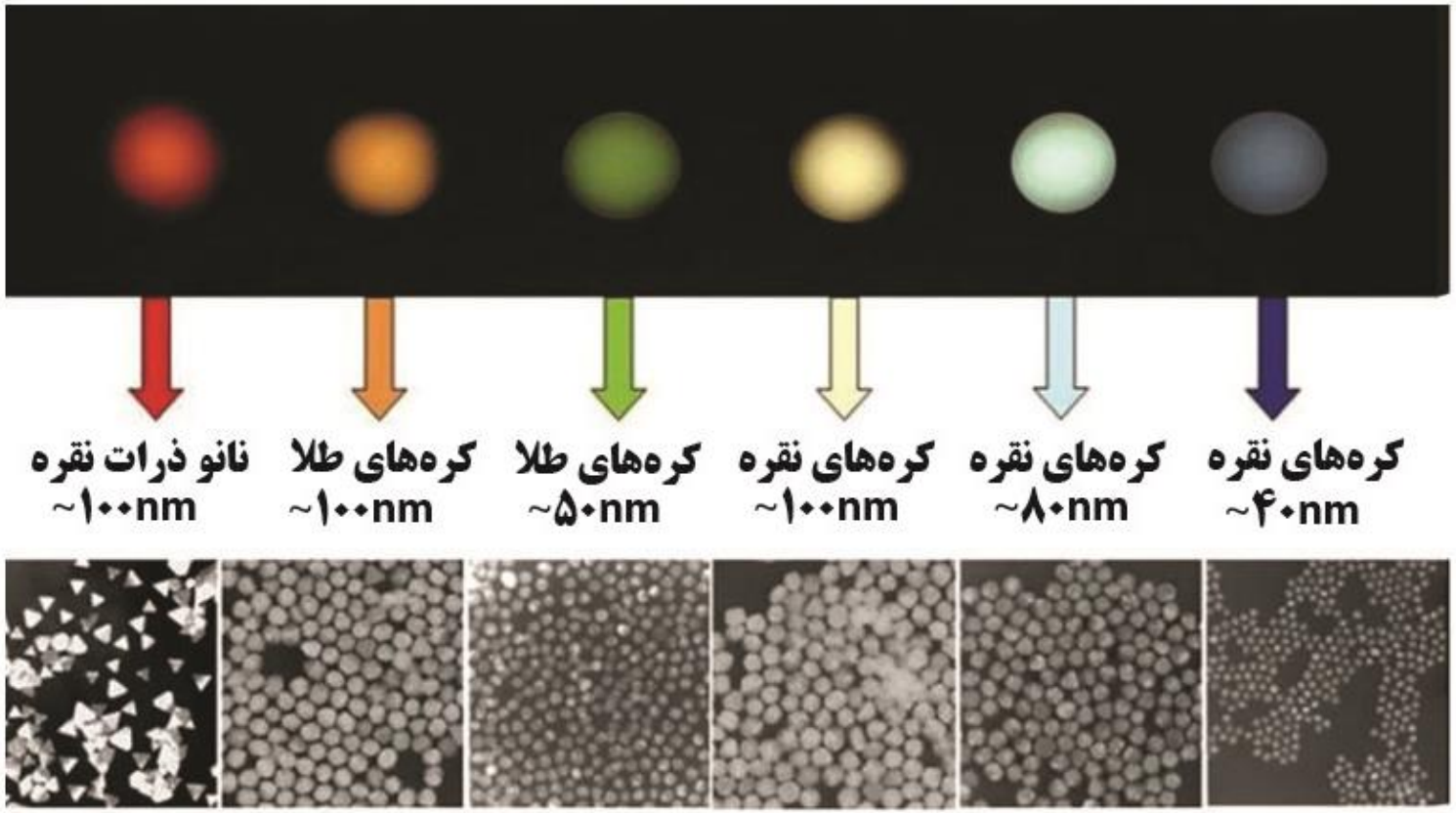


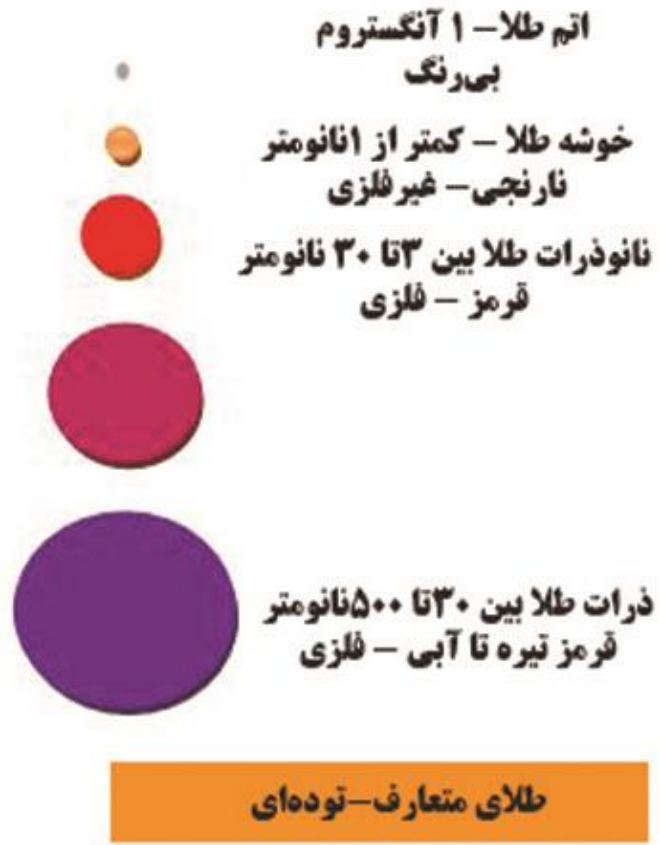
- نانوذرات دارای ترازهای انرژی گسسته هستند.
- به نانوذرات زیر ۱۰ نانومتر و خصوصا نانوذرات نیمه‌رسانا، نقطه کوانتومی گفته می‌شود.
- با تغییر اندازه نانوذرات نیمه‌رسانا، فاصله ترازهای انرژی در آن‌ها تغییر می‌کند.
- هرچه اندازه نانوذرات کوچکتر شود، فاصله بین ترازهای انرژی و باند ممنوعه بیشتر می‌شود.
- هرچه اندازه نانوذرات بزرگتر باشد، فاصله بین ترازهای انرژی کمتر می‌شود.
- این نکته باعث می‌شود که بتوان با تغییر اندازه نانوذرات، فاصله بین ترازهای انرژی آن‌ها را طوری تنظیم کرد که امواج خاصی را جذب کنند.


افزایش بسامد ←
10^{24} 10^{22} 10^{20} 10^{18} 10^{16} 10^{14} 10^{12} 10^{10} 10^{8} 10^{6} 10^{4} 10^{2} 10^{0} ν (Hz)
پرتو گاما
پرتو ایکس
فرابنفش
فروسرخ
ریزموج
FM
AM
امواج رادیویی
امواج رادیویی بلند
10^{-16} 10^{-14} 10^{-12} 10^{-10} 10^{-8} 10^{-6} 10^{-4} 10^{-2} 10^{0} 10^{2} 10^{4} 10^{6} 10^{8} λ (m)
افزایش طول موج (λ) →
طیف مرئی
400 500 600 700
افزایش طول موج (λ) nm →

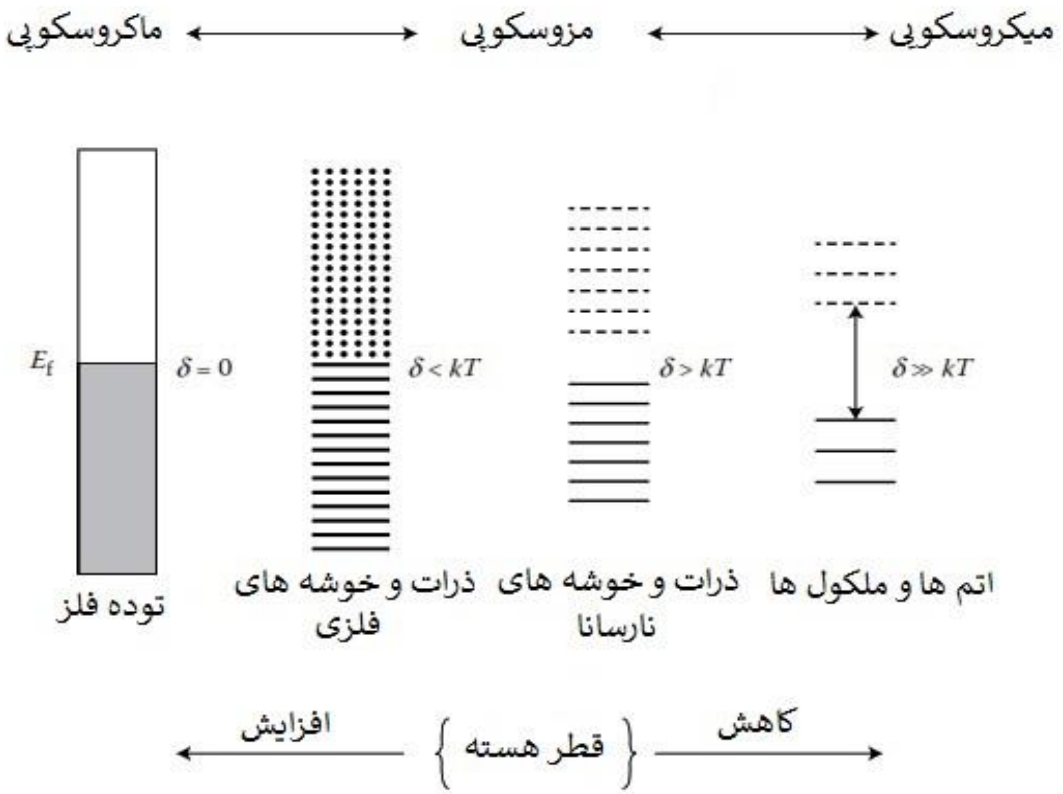
2 nm
CdSe
8 nm


150Å
80Å
72Å
55Å
45Å
33Å
29Å
20Å
17Å
400 500 600 700
طول موج (نانومتر)
جذب (a.u)


کره‌های نقره
~۴۰nm
کره‌های نقره
~۸۰nm
کره‌های نقره
~۱۰۰nm
کره‌های طلا
~۵۰nm
کره‌های طلا
~۱۰۰nm
نانو ذرات نقره
~۱۰۰nm
یکسان برای تمامی عکس‌ها ۲۰۰nm —


اتم طلا– ۱ آنگستروم
بی‌رنگ
خوشه طلا – کمتر از ۱نانومتر
نارنجی– غیرفلزی
نانوذرات طلا بین ۳تا ۳۰ نانومتر
قرمز – فلزی
ذرات طلا بین ۳۰تا ۵۰۰نانومتر
قرمز تیره تا آبی – فلزی
طلای متعارف–توده‌ای

نانوذرات اکسید تیتانیوم
ذرات بزرگ اکسید تیتانیوم



- برای نانوذرات فلزی بسیار کوچک، فاصله باند انرژی قابل توجه است و نانوذرات فلزی ممکن است در دمایی که انرژی فاصله باند بر انرژی حرارتی غالب شود، نیمه‌رسانا یا حتی عایق گردند.
- طلا که به درخشش فلزی، ماهیت نجیب بودن و رنگ زرد بدون کدری شناخته می‌شود ساختار مکعب با وجوه مرکزدار داشته و در ۱۳۳۶K ذوب می‌شود.
- ذره کوچکی از طلا با اندازه حدود ۱۰nm نور سبز را جذب می‌کند و قرمز به نظر می‌رسد.
- طلا بایستی نجیب باشد، ولی نانوذرات آن با اندازه ۲-۳nm کاتالیست‌های عالی بوده و مغناطش قابل توجهی نشان می‌دهند.