



مدل بهینه شده وابستگی دمای ذوب نانوذرات فلزی به اندازه نانوذره

پارسا همقللم^۱، محمود علی اف خضرای^۲، محمود فامیل صابریان^۱، رضا جعفری^۱

^۱. دانشگاه تربیت مدرس (دانشجوی کارشناسی ارشد)

^۲. دانشگاه تربیت مدرس (استادیار بخش آموزشی مهندسی مواد)

چکیده

مدلی برای بیان وابستگی دمای ذوب نانوذرات فلزی به اندازه، شکل و نوع شبکه آنها ارائه شده است. داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده با این مدل از سازگاری خوبی به ویژه در مورد سائزهای بسیار کوچک نانوذره برخوردارند. این مدل با اصلاح مدل‌های پیشین در زمینه تغییر عدد همسایگی اتم‌های سطحی، به پیش‌بینی‌های بهتری از تغییرات دمای ذوب به هنگام کوچک شدن ذرات رسیده است و سازگاری بهتری نسبت به مدل‌های پیشین دارد. معادله‌ای عمومی پیشنهاد شده در مدل‌های گذشته اصلاح شده است و این معادله به همراه اصلاحات مربوط به عدد همسایگی سطحی ظرفیت بالایی برای استفاده در تحقیق و توسعه دارا هستند.

واژه‌های کلیدی: نانوساختارها؛ ذوب نانوذرات؛ ساختار بلوری؛ عدد همسایگی سطحی.

^۱. khazraei@modares.ac.ir

مقدمه

مشخص شده است که دمای ذوب نانو ذرات فلزی، آلی و نیمه هادی پایین تر از توده‌ای از همان ماده است و این مقدار با کاهش ابعاد ذرات کاهش می‌یابد. درک این رفتار حرارتی نوین نانو ذرات می‌تواند منجر به پیدایش خواص جدیدی از مواد با کاربردهای گسترده بشود [1-3].

کاهش دمای ذوب می‌تواند با اثر نسبت سطح به حجم ماده توجیه شود. مدل‌هایی برای بیان توجیه وابستگی دمای ذوب به ابعاد ذرات ساخته شده‌اند که در بسیاری از این مدل‌ها نانو ذرات کروی فرض شده‌اند. این مدل‌ها عبارتند از: مدل قطره مایع، مدل گرمای نهان و مدل انرژی پیوند. عموماً انتظار می‌رود دمای ذوب تابعی خطی از معکوس اندازه نانو ذره باشد [1,4-6].

پیش‌تر عطاریان و همکارانش مدلی را ایجاد کرده بودند که نشان می‌داد دمای ذوب نانو ذره، تابعی خطی از معکوس اندازه نانو ذره نیست [7]. در این مقاله ما با مبنا قرار دادن برخی از دست‌یافت‌های آن‌ها، مدل اصلاح شده‌ای ارائه خواهیم داد که این فرض را تایید می‌کند. این مدل دمای ذوب نانو ذرات را - به ویژه در اندازه‌های بسیار کوچک - با دقت بیشتر از مدل‌های پیشین پیش‌بینی می‌کند. در فرمول‌نهایی این مدل تاثیر شکل ذره، نوع شبکه کریستالی و فاکتور تراکم در نظر گرفته شده است و برای بررسی تغییر عدد همسایگی اتم‌ها در سطح فلز، در قیاس با درون آن فرضیات تازه‌ای مطرح شده است.

مدل

نقطه ذوب نانو ذرات فلزی به عوامل متعددی بستگی دارد از جمله دمای ذوب فلز، اندازه نانو ذرات، شکل هندسی و ساختار شبکه کریستالی.

انرژی لازم برای جدا کردن اتم‌های نانو ذره به اتم‌های جدا از هم برابر است با [7]:

$$E_p = \left(\frac{1}{2} n_i \beta_L + \frac{1}{2} n_s \beta_s \right) \varepsilon \quad (1)$$

که در آن β_s عدد همسایگی در اتم‌های سطحی (ناپایدار) و β_L عدد همسایگی در شبکه است. ε انرژی هر پیوند و E_p انرژی همدوسی (عکس انرژی تشکیل) نانو ذره است. از طرفی رابطه بین دمای ذوب و انرژی همدوسی به صورت زیر می‌باشد

$$T_{mb} = \frac{0.032}{k_b} E_0 \quad (2)$$

$$T_{mp} = \frac{0.032}{k_b} E_p \quad (3)$$

$$\frac{T_{mp}}{T_{mb}} = \frac{E_p}{E_0} \quad (4)$$

که T_{mb} و T_{mp} به ترتیب دمای ذوب توده ماده و نانو ذره می‌باشد و E_0 انرژی همدوسی توده ماده می‌باشد [6,8].

عطاریان و همکاران برای پیش‌بینی کاهش دمای ذوب فلز با تغییرات اندازه ذرات آن رابطه زیر را ارائه کرده‌اند [7]:

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

$$\frac{T_{mp}}{T_{mb}} = \frac{P_L + 8\left(q - \frac{1}{2}\right)\alpha P_S \frac{r}{D}}{P_L + 4\alpha P_S \frac{r}{D}} \quad (5)$$

که r و D به ترتیب شعاع اتمی و قطر نانو ذره P_L و P_S به ترتیب فاکتور تراکم شبکه و فاکتور تراکم صفحات سطحی (که فشرده ترین صفحات اتمی در شبکه در نظر گرفته می شوند)، می باشند. فاکتور α در این رابطه توسط کی^۱ و همکاران [9] به صورت زیر تعریف گردیده است:

$$\alpha = \frac{S'}{S} \quad (6)$$

که S و S' به ترتیب مساحت سطح نانوذره کروی و نانوذره غیر کروی با حجم برابر می باشد. پارامتر q در رابطه ۵ بیان گر نسبت عدد همسایگی اتم در سطح نانو ذره به عدد همسایگی شبکه بلوری می باشد. مقادیر q برای ساختارها و اندازه های مختلف متفاوت در نظر گرفته شده است. در مطالعات پیشین مقدار $q=1/2$ برای ساختار مکعب مرکز وجه پر^۲ (که در آن عدد همسایگی اتم سطح ۶ و ماده ۱۲ فرض شده) به دست آمده است. هم چنین مقدار $q=1/4$ برای نانو ذرات کوچک تر از ۱۰ نانومتر تطابق بیشتری با داده های تجربی نسبت به $q=1/2$ نشان می داد [8]. پس می توان ادعا نمود که در مدل های ارائه شده پیشین انطباق مناسب تری برای مقادیر کمتر q ، با نانو ذرات کوچک تر دارد. در تحقیقات پیشین با جایگزینی مقادیر ثابت $q=1/2$ و $q=1/4$ در معادله ۵ معادلات ۷ و ۸ به ترتیب به دست می آید.

$$\frac{T_{mp}}{T_{mb}} = \frac{P_L - 2\alpha P_S \frac{r}{D}}{P_L + 4\alpha P_S \frac{r}{D}} \quad (7)$$

$$\frac{T_{mp}}{T_{mb}} = \frac{P_L}{P_L + 4\alpha P_S \frac{r}{D}} \quad (8)$$

به منظور بدست آوردن مقادیر بهتری برای q که انطباق مناسبی برای نانو ذرات در اندازه های مختلف داشته باشد، مدلی بر پایه تغییرات q با کاهش اندازه نانو ذره، در ادامه ارائه میشود. هدف ما در این بخش یافتن رابطه ای بین اندازه ذره و پارامتر q است که با جایگذاری آن در معادله ۵ بتوان به رابطه جدیدی دست یافت، که در آن هرچه ذره کوچک تر می شود عدد q به سمت مقادیر کسری کوچک تری میل کند.

در ادامه به بررسی مدل در ذره هایی با شبکه FCC می پردازیم.

در شبکه FCC عدد همسایگی اتم ها در صفحه فشرده (۱۱۱) برابر ۹ است و با توجه به این که عدد همسایگی در توده ماده برای این شبکه ۱۲ است، اگر یک ذره با این ساختار شبکه، بی نهایت بزرگ باشد و تمام سطح آن را صفحه فشرده شبکه (دارای انرژی سطح کمتر) تشکیل داده باشد، داریم:

$$q = \frac{3}{4} \quad (9)$$

^۱. Qi

^۲. Face-centered Cubic

که این مقدار متفاوت از فرضیات مدل‌های قبلی می‌باشد (حال با فرض ذره‌ای کروی که سطح آن از اتم‌هایی با چینش شکل ۱ تشکیل شده، به دنبال این هستیم که با کوچک شدن ذره، q چگونه تغییر می‌کند. (برای راحت تر شدن درک سه بعدی فرض کنید که صفحه کاغذ شکل ۱ را به صورت یک کره که در حال کوچک شدن است، تحذب می‌دهیم).

شکل ۲ مسئله را به صورت دو بعدی بررسی می‌کند و موقعیت نسبی اتم‌های سطحی را در شبکه FCC نشان می‌دهد.

ملاحظه می‌شود که با کوچک تر شدن R_p (شعاع ذره) اتم‌های سطحی نسبت به هم و یا نسبت به کل ذره تغییر موقعیت نسبی دارند و نسبت به هم عقب تر می‌روند.

این تغییر نسبی را نسبت به وقتی که ذره بی‌نهایت بزرگ است به عنوان معیاری از تغییرات q بر حسب شعاع ذره در نظر می‌گیریم.

وقتی که ذره از اندازه بی‌نهایت (توده ماده) رو به کوچک شدن می‌گذارد q هم از مقدار اولیه یعنی $3/4$ به سمت مقادیر کم تر می‌رود.

در ادامه مقدار این جابجایی نسبی را بر حسب اندازه ذره بدست می‌آوریم.

در شکل ۳: D قطر نانو ذره، r شعاع اتمی (که نصف طول پیوند است) و مقداری ثابت بسته به نوع اتم‌هاست و P_f همان فاکتور جابجایی نسبی مورد نظر ماست.

$$\hat{B} \text{ in } \Delta_{ABC} = \hat{C} \text{ in } \Delta_{BCD} \quad (10)$$

$$\cos \hat{B} = \cos \hat{C} \quad (11)$$

$$\frac{r}{\frac{D}{2}} = \frac{P_f}{2r} \quad (12)$$

$$P_f = \frac{4r^2}{D} \quad (13)$$

q یک کمیت بدون بعد است. برای این که P_f از جنس q و بدون بعد باشد آن را نسبت به شعاع اتمی نرمالیزه می‌کنیم.

$$\frac{P_f}{r} = \frac{4r}{D} \quad (14)$$

با توجه به این که در شبکه FCC، که در این جا مورد بحث است، هر اتم سطحی در صفحه فشرده (۱۱۱) با ۶ اتم دیگر در همان صفحه (که پیش تر صفحه سطحی ذره کروی بی‌نهایت بزرگ در نظر گرفته شده بود) پیوند دارد، ما فرمول جدید q را به عنوان تابعی از اندازه ذره با توجه به فرضیات مذکور به این شکل ارائه می‌دهیم.

$$q = \frac{3}{4} - 6 \frac{P_f}{r} = \frac{3}{4} - \frac{24r}{D} \quad (15)$$

در شرایط حدی $D \rightarrow \infty$ یعنی وقتی ذره کروی بی نهایت بزرگ شود، q به نسبت $3/4$ میل می کند که با در نظر داشتن فرضیه کره بی نهایت بزرگ، منطقی است. به عنوان فرضیه دیگر با در نظر گرفتن اشتراک پیوندهای اتم سطحی بین دو اتم، به جای کاستن $6 \frac{P_f}{r}$ ، عبارت $3 \frac{P_f}{r}$ را از نسبت q کسر می کنیم:

$$q = \frac{3}{4} - 3 \frac{P_f}{r} = \frac{3}{4} - \frac{12r}{D} \quad (16)$$

حال می توان q را به عنوان تابعی از D در مدل های دیگر از جمله مدل های ارائه شده در معادله ۵ جایگزین کرد. از معادلات (۵) و (۱۵) نتیجه می شود:

$$\frac{T_{mp}}{T_{mb}} = \frac{P_L + 8 \left(\left(\frac{3}{4} - \frac{24r}{D} \right) - \frac{1}{2} \right) \alpha P_S \frac{r}{D}}{P_L + 4\alpha P_S \frac{r}{D}} = \frac{P_L + 4\alpha P_S \frac{r}{D} - 192\alpha P_S \left(\frac{r}{D} \right)^2}{P_L + 4\alpha P_S \frac{r}{D}} \quad (17)$$

و از معادلات (۵) و (۱۶) خواهیم داشت:

$$\frac{T_{mp}}{T_{mb}} = \frac{P_L + 8 \left(\left(\frac{3}{4} - \frac{12r}{D} \right) - \frac{1}{2} \right) \alpha P_S \frac{r}{D}}{P_L + 4\alpha P_S \frac{r}{D}} = \frac{P_L + 4\alpha P_S \frac{r}{D} - 96\alpha P_S \left(\frac{r}{D} \right)^2}{P_L + 4\alpha P_S \frac{r}{D}} \quad (18)$$

با توجه به این که در شبکه مکعب مرکز پر^۱، هر اتم سطحی در صفحه فشرده (۱۱۰) با ۴ اتم دیگر در همان صفحه پیوند دارد، می توان مقادیر مختلف q را به ازای این ساختار به صورت زیر به دست آورد:

$$q = \frac{3}{4} - 4 \frac{P_f}{r} = \frac{3}{4} - \frac{16r}{D} \quad (19)$$

$$q = \frac{3}{4} - 2 \frac{P_f}{r} = \frac{3}{4} - \frac{8r}{D} \quad (20)$$

که معادلات ۱۹ و ۲۰ هم ارز معادلات ۱۵ و ۱۶ به ازای ساختار BCC است با قرار دهی معادلات ۱۹ و ۲۰ در معادله ۵ نسبت دمای ذوب نانو ذره فلزی با ساختار BCC به دمای ذوب فلز با شبکه BCC را می توان بدست آورد.

نتایج و بحث

در این بخش ما به مقایسه نتایج پژوهش های تجربی و هم چنین دو مدل از مدل های پیشین با معادلات به دست آمده از این مدل بهینه شده می پردازیم. فرض پیشین ما مبنی بر تشکیل سطح نانو ذره از صفحات فشرده FCC، (۱۱۱) این جا هم بر قرار است پس در این نمودارها $P_L=0.74$ و $P_S=0.91$ در نظر گرفته می شوند هم چنین فرض ما کماکان بر کروی بودن ذرات است ($\alpha = 1$).

در شکل ۴ و ۵ نمودار حاصل از فرمول مدل های قبلی به ازای مقادیر مختلف q ، داده های تجربی و هم چنین نمودارهای به دست آمده از مدل کنونی رسم گردیده است. شکل کلی نمودار بدست آمده از مدل این مطالعه نزدیکی بیشتری با شکل داده های آزمایشگاهی نسبت به مدل های قبلی دارد.

¹. Body-centered Cubic

شکل های ۴ و ۵ نشان می دهند که نمودار معادله ۱۷ و ۱۸ مبتنی بر مدل حاضر انطباق خوبی با داده های تجربی نسبت به مدل های پیشین دارد. این هم خوانی برای مقادیر نانو ذرات کوچک تر از ۱۰ نانومتر و معادله ۱۷ مشهودتر است.

می توان گفت که مدل کنونی توانسته است اصلاحی بر مدل های ارائه شده قبلی، انجام دهد. با استفاده از پارامتر Q به عنوان تابعی از اندازه ذره، شمای کلی نمودار حاصل از مدل بهینه شده به شکل کلی حاصل از داده های آزمایشگاهی نزدیک تر شده است.

نمودار حاصل از معادله ۱۷ برای هر دو داده های آزمایشگاهی طلا و سرب در محدوده اندازه نانو ذرات کوچک تر از ۱۰ نانومتر هم خوانی بهتری نسبت به نمودار حاصل از معادله ۱۸ و دیگر مدل های ارائه شده دارد. در شکل ۵ مشاهده می شود که نمودار حاصل از معادله ۱۸ برای نانو ذرات سرب بزرگ تر از ۱۵ نانومتر تطابق مناسب تری نشان می دهد. این در حالی است که در مورد نانو ذرات طلا بزرگ تر از ۱۰ نانومتر نمودار معادله ۱۷ و مدل ارائه شده عطاریان و همکاران (معادله ۷) هم خوانی بهتری با داده های آزمایشگاهی طلا دارد.

نتیجه گیری

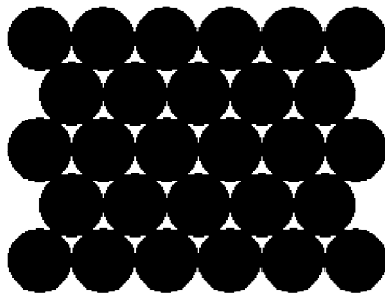
مدلی بهینه شده برای پیش بینی دمای ذوب نانو ذرات فلزی در اندازه های مختلف ارائه شد. در این مدل تاثیرات عوامل مختلفی هم چون فاکتور شکل ذره (α) و مشخصات شبکه بلوری مدنظر قرار گرفته است. با استفاده از این مدل می توان با دانستن ساختار بلوری فلز و پارامترهای مربوط به آن، اندازه نانو ذره فلزی و دمای ذوب فلز، مقدار دمای ذوب نانو ذره فلزی را با دقت بیشتر و بدون نیاز به جای گذاری مقادیر مختلف Q (نسبت عدد همسایگی اتم در صفحات سطح به عدد همسایگی اتم در شبکه) پیش بینی نمود.

مراجع

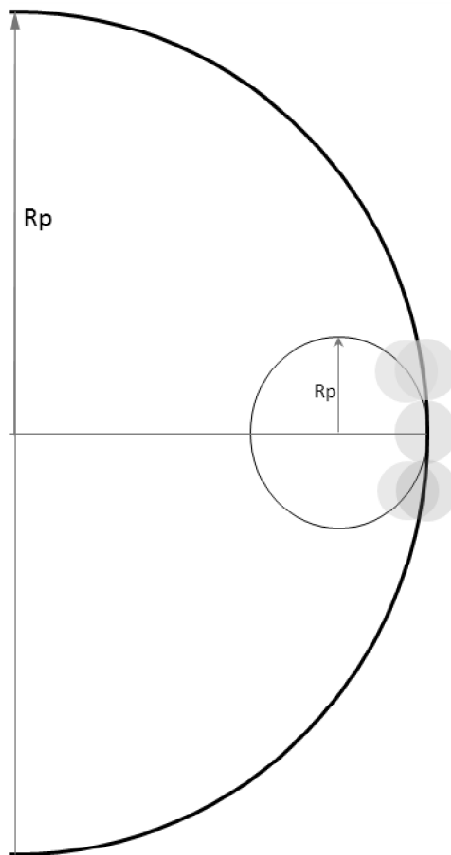
1. Q Jiang, H X Shi, and M Zhao. 1999. Melting thermodynamics of organic nanocrystals. *Journal of Chemical Physics* 111, 5: 2176–80.
2. Ph. Buffat and J-P. Borel. 1976. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A* 13, 6: 2287–98.
3. Mieko Takagi. 1954. Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films. *Journal of the Physical Society of Japan* 9, 3: 359–63.
4. K K Nanda, S N Sahu, and S N Behera. 2002. Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics* 66, 1: 132081–8.
5. K K Nanda. 2006. A simple classical approach for the melting temperature of inert-gas nanoparticles. *Chemical Physics Letters* 419, 1-3: 195–200.
6. W H Qi, M P Wang, and G Y Xu. 2003. The particle size dependence of cohesive energy of metallic nanoparticles. *Chemical Physics Letters* 372, 5-6: 632–4.
7. M Attarian Shandiz, a. Safaei, S Sanjabi, and Z H Barber. 2007. Modeling size dependence of melting temperature of metallic nanoparticles. *Journal of Physics and*

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

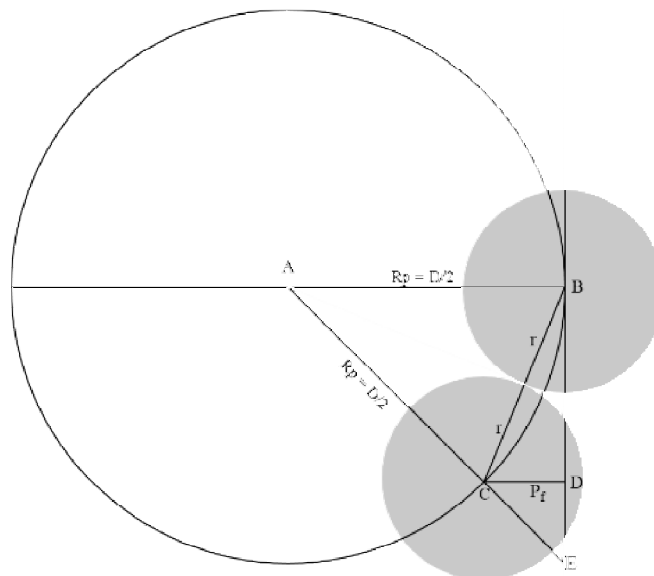
- Chemistry of Solids* 68, 7: 1396–9.
8. Wf Gale and Tc Totemeier. 2003. *Smithells metals reference book*.
 9. W H Qi and M P Wang. 2004. Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 88, 2-3: 280–4.
 10. Gunter Schmid. 2010. *Gunter schmid*.
 11. S J Peppiatt and J R Sambles. 1975. The Melting of Small Particles. I. Lead. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 345, 1642: 387–99.



شکل ۱ نحوه قرارگیری اتمها در صفحه فشرده FCC (۱۱۱)

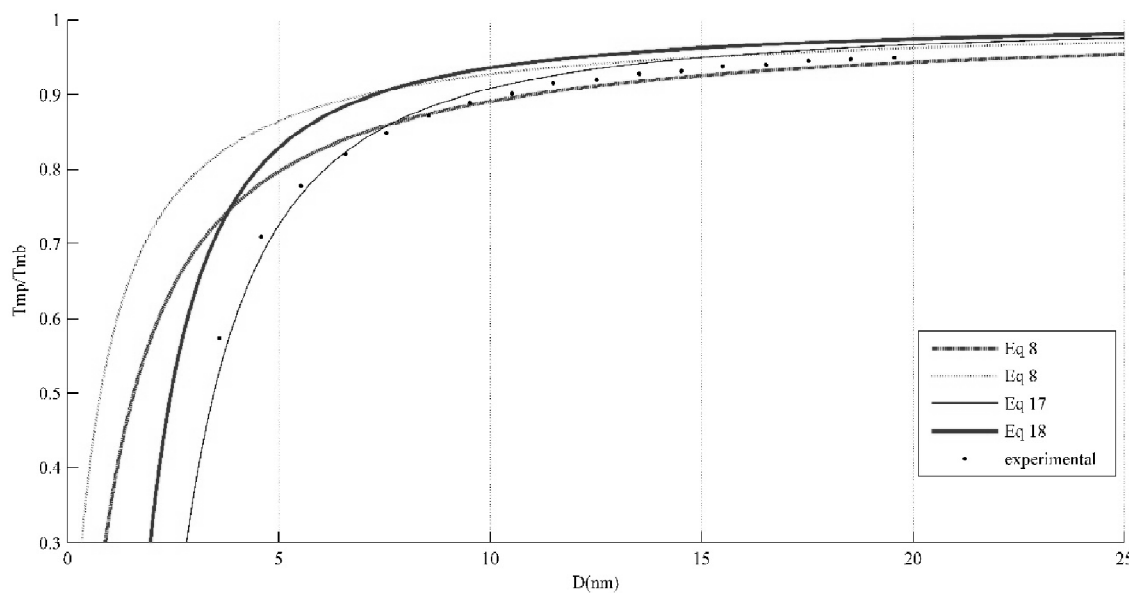


شکل ۲ شمای کلی از جا بجایی اتمها نسبت به هم حین کوچک شدن اندازه ذره

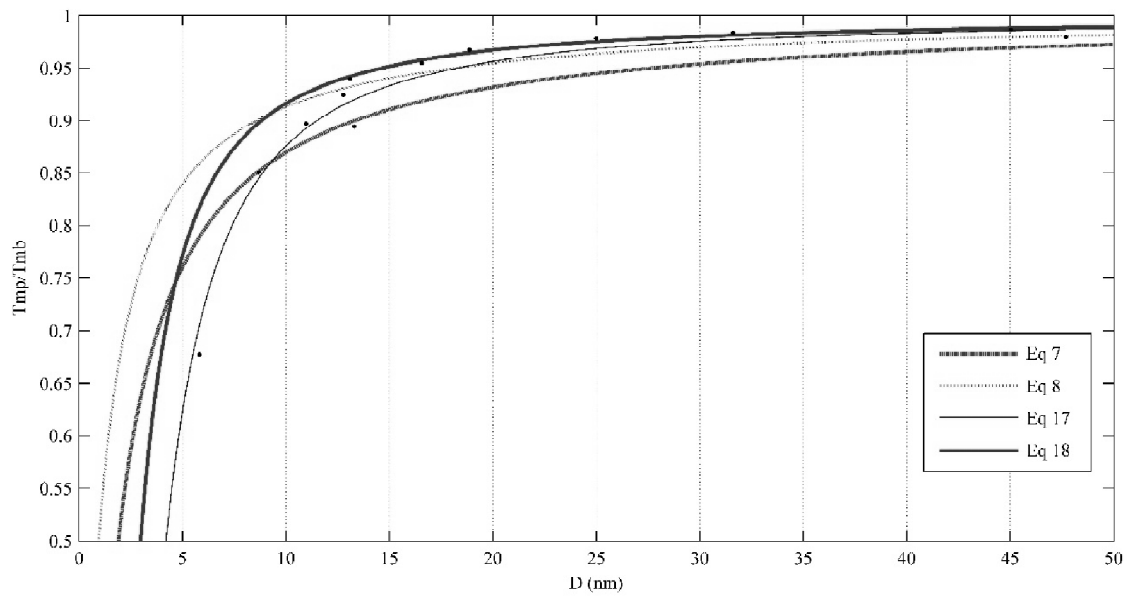


$BC = 2r = cte$
 جابجایی نسبی: $CD = P_f$

شکل ۳ - محاسبه فاکتور اصلاح عدد همسایگی سطحی



شکل ۱ - نمودار تغییرات دمای ذوب نانو ذرات طلا نسبت به اندازه نانو ذرات طلا. (ساختار طلا fcc است ، $r=0.1594\text{nm}$ و دمای ذوب طلا $1337/6k$ است) داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [10]



شکل ۲ - نمودار تغییرات دمای ذوب نانو ذرات سرب نسبت به اندازه نانو ذرات سرب. (ساختار سرب fcc است ، $r=0.1935\text{nm}$ و دمای ذوب سرب 600.6k است) داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [11]