

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Nİ NANOMATERYELİNİN ERİME SÜRECİNDE EBAD ŞEKİL
VE BOYUTA BAĞLI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

**Murat TUNÇKOL
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Nİ NANOMATERYELİNİN ERİME SÜRECİNDE EBAD ŞEKİL VE BOYUTA
BAĞLI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

MURAT TUNÇKOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ

EDİRNE – 2012

Kabul ve onay sayfası

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

.....
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans/Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığımı onaylarım.


Prof. Dr. Hasan AKBAS
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca (tarafımızca) okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Fizik
Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad):

...Yrd. Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ

...Yrd. Doç. Dr. Sedat ŞENGÜL

İmza



.....
.....
.....
Tarih: 17.10.2012

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

17/10/2012
Murat B. ÇEKOL

Yüksek Lisans Tezi

Ni Nanomateryelinin erime sürecinde ebad şekil ve boyuta bağlı fiziksel özelliklerinin
İncelenmesi

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tezde, Nano boyutlu Ni (nikel) metalik sistemlerinin ergime sürecindeki bazı fiziksel özelliklerinin nanomateryelinin(NM) ebadına, geometrisine ve boyuta bağlılığı termodinamik modeller kullanılarak incelenmiştir. Ni nanomateryalinin (NM), (0) boyutlu nanoparçacık, (1) boyutlu nanotel ve (2) boyulu nanofilm halindeki ergime noktaları, kohesif enerjileri, erime entropisi ve entalpileri'nin ebad, şekil ve boyuta bağlılığı nanomateryellerin birim örgü yapılarına dayalı teorik modeller kullanılarak hesaplanmıştır. Bu amaçla küresel, İkozahedral (ICO), düzgün tetrahedral ve düzgün oktahedral geometrik yapılarına sahip 0.5-30nm çaplı Ni nanoparçacıkları ile çalışılmıştır. Hegzagonal ve silindirik ince Ni nanotelleri ile ince Ni nanoflimleri ele alınarak; farklı boyutta benzer geometriye sahip nanomateryeller için geliştirilen teorik modeller kullanılmıştır.

Elde edilen sonuçlar var olan deneysel sonuçlar ve simülasyon sonuçları ile karşılaştırılarak; Lu vd. ve Shandiz-Safaei tarafından öne sürülen modellerin geçerliliği test edilmiştir. Kullanılan modellerde NM ebadının azalması ile birlikte erime sıcaklıklarının düştüğü, erime entalpisi ve entropisinin sıfıra gittiği tespit edilmiş, Lu ve Safaei-Shandiz modellerinin 3nm çapından küçük Nikel NM'in erime entropisi ve entalpileri için farklı negatif değerler verdiği ilk kez bu tezde gösterilmiştir. Ayrıca Shandiz-Safaei ve Lu vd. modelleri ile hesaplanan erime entropisi ve entalpilerinin çapı 10nm'den büyük Ni NM için birbirleri ile örtüştüğü bulunmuştur.

Yıl: 2012

Sayfa Sayısı: 92

Anahtar Kelimeler: Ni nanoparçacıkları, Ni nanotelleri, Erime Sıcaklığı, Entropi, Entalpi.

Ms. Thesis

Investigation of the size, shape, and dimensionality dependent physical properties of Ni Nanomaterials

Trakya University Institute of Naturel Sciences

ABSTRACT

In this thesis, size, shape and dimensionality effect on the physical properties of Nickel (Ni) nanomaterials (NM) during melting processes have been investigated using thermodynamics models. The size, shape and dimensionality dependent melting point, cohesive energy, melting entropy and enthalpy of zero (0) dimensional nanoparticles, one (1) dimensional nanowires, two (2) dimensional nanofilms of Ni nanomaterials are calculated using the theoretical models based on the unit lattice structures of nanomaterials. For this purpose, 0,5 – 30nm diameter of Ni spherical, Icosahedral (ICO), regular tetrahedral and regular octahedral nanoparticles have been studied.

The theoretical models those obtained for the nanomaterials with different dimensionality as those same basal shapes are used for considering the hexagonal and cylindrical thin Ni nanowires and thin Ni nanofilms. The results are compared with those obtained by experiment and MD simulations for testing the validity of the models proposed by Lu et al. and Shandiz-Safaei. It is mentioned that the models predict, the melting point depression, the melting entropy and enthalpy converge to zero when the NM size decreases. With considering the particles having a diameter lower than 3nm, the Lu et al. and Shandiz-Safaei models predict different negative values of melting entropy and enthalpies of Ni NM that was found the first time in this thesis. Furthermore it was found that, the calculated values for melting entropy and enthalpies of Ni NM using the Lu and Shandiz-Safaei models are more appropriate for the particles having a diameter higher than 10nm.

Year:2012

Number of Pages: 92

Keywords: Ni Nanoparticles, Ni Nanowires, Melting Temperature, Entropy, Enthalpy.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma boyunca daima yardım ve desteğini gördüğüm, ciddi manada emeği bulunan danışman hocam Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ'a,

Her adımda verdikleri destek ve moral için Havsa Meslek Yüksekokulu Müdürü Yrd. Doç. Dr. Ayhan AYTAÇ'a Havsa Meslek Yüksekokulu Müdür Yardımcısı Yrd. Doç. Dr. Hakan YAŞ'a, Havsa Meslek Yüksekokulu Sekreteri Mehmet ALTINTAŞ'a Yrd. Doç. Dr. Sedat ŞENGÜL'e, Arş. Gör. Dr. Ünal DÖMEKELİ'ye ve Taylan ŞAHİNBAŞ'a

Bu tez Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri altında TÜBAP – 2011/183 nolu projeye desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBAP'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	i
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
TABLOLAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. BULK Ni ve NANOMATERYELLER	6
2.1 Bulk Nikel ve Fiziksel Özellikleri	6
2.2 Nanomateryaller.....	9
2.2.1 Nanomateryellerin sınıflandırılması.....	10
2.2.2 Nanomateryellerin deneysel ölçüm yöntemleri	11
2.2.3 Nanomateryellerin fiziksel özellikleri.....	14
2.2.4 Nanomateryellerin farklı geometrideki atomik yapıları.....	21
2.3 Ni(Nikel) Nanomateryeli	23
2.3.1 Deneysel olarak sentezlenmiş Nikel Nanomateryelleri	23
3.NANOMATERYELLERDE ERİME	27
3.1 Nanomateryellerin ebad, şekil ve boyuta bağlı erime sıcaklıkları	32
3.1.1 Lu MODELİ.....	37
3.2 Nanomateryellerin boyuta bağlı erime entropisi ve entalpisi	42
3.2.1 Safaei-Shandiz Modeli.....	42
3.3 Nanoparçacıkların erime entropisi ve entalpisi	46

3.3.1 Shandiz-Safaei Modeli	47
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
4.1 Ni Nanomateryelleri için Erime Sıcaklıkları.....	51
4.2 Ni Nanomateryelleri için Kohesive (Bağlanma) Enerjileri.....	62
4.3 Ni Nanomateryelleri için Erime Entropileri.....	65
4.4 Ni Nanomateryelleri için Erime Entalpileri	69
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	82

SİMGELER DİZİNİ

A	: Alan
E_b	: Bulk Bağımlılık Enerjisi
E_c	: Kohesife Enerji
E_{cb}	: Bulk Kohesife Enerji
G	: Gibbs Serbestlik Enerjisi
H_{mb}	: Bulk Erime Entalpisi
H_{mn}	: Nanokristalin Erime Entalpisi
H_{mp}	: Nanoparçacık Erime Entalpisi
k_B	: Boltzman Sabiti
M	: Moleküler Ağırlık
m_a	: Atomik Kütle
P	: Basınç
R	: İdeal Gaz Sabiti
R^*	: Boyutsuzluk Oranı
S	: Entropi
S_{b0}	: Katı-Buhar Geçiş Entropisi
S_{mb}	: Bulk Metaryelin Entropisi
S_{mn}	: Nanokristalin Entropisi
S_{mp}	: Nanoparçacık Erime Entropisi
T	: Sıcaklık
T_{b0}	: Bulk Kaynama Sıcaklığı
T_m	: Bulk Erime Sıcaklığı
T_{mb}	: Bulk Erime Sıcaklığı
T_{mn}	: Nanokristal Erime Sıcaklığı

T_{mp}	: Nanoparçacık Erime Sıcaklığı
U	: Enerji
$U(v)$: Parçacığın Enerjisi
$U_{yüzey}$: Yüzey Enerjisi
V	: Hacim
β	: Metaryel Sabiti
γ_s	: Yüzey Enerjisi
ΔH_{b0}	: Bulk Buharlaşma Entalpisi
ϵ_s	: Yüzey Gerilimi
λ	: Şekil Faktörü
ρ	: Yoğunluk
σ	: Yüzey Basıncı

kısaltmalar

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
BCC	: Cisim Merkezli Kübik Yapı
BCT	: Cisim Merkezli Tetragonal Yapı
BET	: Brunauer - Emmet - Teller
CO	: Kübo-octahedral
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EXAFS	: Genişletilmiş X-ışını Soğurarak Yapı Bulma Spektroskopisi
FCC	: Yüzey Merkezli Kübik Yapı
GA	: Genişletilmiş Algoritma
HCP	: Hegzagonal Kübik Yapı
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu

ICO	: İkozahedral
MD	: Moleküler Dinamik
NF	: Nanofilm
NM	: Nanometaryel
NP	: Nanoparçacık
NT	: Nanotel
SC	: Basit Kübik Yapı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPM	: Taramalı Uç Mikroskobu
SQUOID	: Süperiletken Kuantum Girişimi
STM	: Taramalı Tünelleme Mikroskobu
TEM	: Geçirmeli Elektron Mikroskobu

TABLolar DİZİNİ

Tablo 3.1: Lu Modelinde bazı nanomateryellerin Şekil faktör parametreleri.	41
Tablo 3.2: Ni nanokristali için $(T_{mp})_{min}$ minimum mümkün olan en küçük erime noktası ve minimum ortalama koordinasyon sayısı $(Zp)_{min}$	46
Tablo 3.3: Farklı örgü yapıları için paketleme faktörleri.....	49
Tablo 4.1: Ni Nanoparçacıklarının Farklı Çap değerlerindeki Atom Sayıları.....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Nikel Elementinin doğadaki görünüşü	7
Şekil 2.2: Yüzey Merkezli Kübik Yapı	9
Şekil 2.3 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	12
Şekil 2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	13
Şekil 2.5: Nanoboylu parçacıklar için enerji engelinin şematik gösterimi	17
Şekil 2.6: Yüzey/hacim oranının parçacık ebadına göre değişimi	19
Şekil 2.7: Örgü bağlanma enerjisinin şematik gösterimi	20
Şekil 2.8 İkozahedral (ICO) yapıya ait temel gösterimler	21
Şekil 2.9 Düzgün Tetrahedron yapısı	22
Şekil 2.10 Düzgün Oktahedron Yapı	23
Şekil 2.11 Küresel Nikel Nanoparçacıklarının TEM görüntüsü	23
Şekil 2.12: Sentezlenmiş küresel Ni nanoparçacıklarının SEM görüntüsü	24
Şekil 2.13: Sentezlenmiş farklı büyüklükteki ve şekildeki Ni NP'nin SEM görüntüsü ..	24
Şekil 2.14: Sentezlenmiş farklı büyüklükteki regular oktahedral Ni NP'nin SEM görüntüsü	25
Şekil 2.15: Sentezlenmiş farklı büyüklükteki ikozahedral Ni NP'nin SEM görüntüsü ..	25
Şekil 2.16: Farklı yarıçaplarda sentezlenmiş silindirik Ni nanotellerinin SEM görüntüsü	26
Şekil 2.17: Sentezlenmiş Ni nanotellerinin SEM görüntüsü s	26
Şekil 4.1. Küresel Ni NP erime sıcaklıklarının parçacık ebadına göre değişimi	53
Şekil 4.2. İkozahedral Ni NP erime sıcaklıklarının parçacık ebadına göre değişimi...54	
Şekil 4.3. Küresel Ni NP'nin erime sıcaklıklarının parçacık ebadına göre değişiminin q=1/2 için karşılaştırılması	55
Şekil 4.4. Küresel Ni NP'nin erime sıcaklıklarının parçacık ebadına göre değişiminin q=1/4 için karşılaştırılması	55
Şekil 4.5. İkozahedral Ni NP'nin erime sıcaklıklarının parçacık ebadına göre değişiminin q=1/2 için karşılaştırılması.....	56
Şekil 4.6. İkozahedral Ni NP'nin erime sıcaklıklarının parçacık ebadına göre değişiminin q=1/4 için karşılaştırılması.....	56
Şekil 4.7. Çapı 3nm'den küçük İkozahedral Ni NP'nin erime sıcaklıklarının parçacık sayısına göre değişiminin q=1/2 ve q=1/4 için karşılaştırılması	57
Şekil 4.8. Tetrahedral Ni NP'nin erime sıcaklıklarının parçacık ebadına göre değişiminin q=1/2 ve q=1/4 için karşılaştırılması	58
Şekil 4.9. Ni NP'nin Lu modeli ile hesaplanan erime sıcaklıklarının parçacık ebadına bağlı değişimi.....	59
Şekil 4.10. Lu Modeli ile Silindirik ve hexagonal Ni NT için hesaplanan erime sıcaklıklarının tel ebadı ile değişimi	60
Şekil 4.11. Ni ince filmleri için hesaplanan erime sıcaklıklarının filmin kalınlığına göre değişimi.....	61

Şekil 4.12. Nikel nanoparçacıklarının, nanotelleri ve nanofilminin erime sıcaklıklarının 1/D ile değişimi.....	62
Şekil 4.13. Ni NP 'nın Lu modeli ile hesaplanan kohesif enerjilerinin parçacık ebadına bağlı değişimi.....	63
Şekil 4.14. İkozahedral Ni NP nın iki farklı model ile hesaplanan kohesif enerjilerinin parçacık ebadına göre değişimi.....	63
Şekil 4.15. Ni NT için Lu modeli ile hesaplanan kohesif enerjilerinin tel ebadı ile değişimi.....	64
Şekil 4.17. İkozahedral Ni NP 'nın $q=1/2$ için ebada bağlı hesaplanan erime entropisi modellerinin karşılaştırılması.	66
Şekil 4.19. Oktahedral Ni NP için erime entropi modellerinin $q=1/2$ için karşılaştırılması.....	67
Şekil 4.20. Oktahedral Ni NP için erime entropi modellerinin $q=1/4$ için karşılaştırılması.....	68
Şekil 4.21. İkozahedral Ni NPs için erime entalpi modellerinin $q=1/2$ için karşılaştırılması.....	69
Şekil 4.22. İkozahedral Ni NP için erime entalpi modellerinin $q=1/4$ için karşılaştırılması.....	70
Şekil 4.23. Oktahedral Ni NP için erime entalpi modellerinin $q=1/2$ için karşılaştırılması.....	71
Şekil 4.24. Oktohedral Ni NP için erime entalpi modellerinin $q=1/4$ için karşılaştırılması.....	71

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Doğadaki malzemelerin (materyellerin) sınıflandırılması değişik şekillerde yapılabilir. Atomların dizilme şekline göre doğadaki malzemeler amorf, moleküler ve kristal olmak üzere üçe ayrılır. Mühendislik alanında ise malzemeleri metaller, seramikler, kompozitler, polimerler, yarıiletkenler olarak sınıflandırmak daha uygundur.

Üç boyutlu olarak atomların belirli bir geometrik düzene göre dizilmeleri sonucu ortaya çıkan kristal yapı, nanometre büyüklüğünde ölçeklendiğinde nanokristal olarak adlandırılır. Bu bağlamda bir nanokristal ebad (atom sayısı ile verilen büyüklüğe), geometri (şekil) ve boyuta bağlı özelliklere sahiptir. Nanomateryaller sınırlı sayıda atomlar veya moleküllerden oluşur ve büyüklükleri özdeş moleküllerden büyük fakat mikro yapılardan küçüktür. Nano ölçek; boyut ölçeğinde sihirli bir noktadır: Nano ölçekteki materyaller (nanomateryaller) insan-yapımı aletlerin en küçüğünün ve canlı molekül sistemlerin en büyüğünün sınır hattını oluştururlar.

Düşük boyutlu yapılar olarak da adlandırılan nanometrik ölçekteki malzemeleri boyutlarına göre i-zero(sıfır) (0D) boyutlu nanomateryeller (nanotopak, nanoparçacık vb.), ii-tek boyutlu nanomateryeller (1D) (nanotel, nanoçubuk, nanobelt, nanotüb vb) iii-iki boyutlu nanomateryeller (2D) (nanofilmler, nanotabakalar, nanodiskler, vb) olarak sınıflandırabiliriz.

Nanometre boyutundaki yapılardan ibaret olan malzemeler, makro ölçekte taşıdıkları özelliklerinin dışında, eşsiz mekanik, elektronik, optik ve manyetik özellikler de göstermektedir. Karakteristik özelliklerinden biri yüksek yüzey-hacim oranlarına sahip olmalarıdır. Nanomateryallerin mekanik ve termal özellikleri klasik istatistik fizik

kuralları içerisinde anlaşılabilirken, elektronik ve manyetik özellikleri sıklıkla kuantum mekanik yaklaşımlarla ayırt edilir.

Nanomateriyallerin termal özellikleri bazı uygulamalar için çok önemlidir. Termal özelliklerinin başında ısıya karşı dayanıklılıkları gelir. Nanomateriyallerin termal özelliklerinin en önemlilerinden biride erime noktasıdır. Geçen yüzyılın başından beri nanomateriyellerin erimeleri üzerine yapılan araştırmalar, nanoteknoloji uygulamaları için materyal birimi ve mühendislikte çok önemli bir yere sahiptir. Bununla birlikte katıların erimesi fizik, kimya, biyoloji ve diğer çoğu bilim alanı ile yakından ilgilidir [1]. Klasik termodinamik çerçevesinde, bir katının erimesi o katının Gibbs serbest enerjisi ve sıvı halinin dengede olduğu kritik bir sıcaklıkta meydana gelen düzenli halden düzensize faz geçişi olarak bilinir. Bir katının erime süreci T_0 erime sıcaklığında henüz harekete geçmemiş ve hacimce ani bir değişim içerir. Erime üzerinde çoğu araştırma ve bakış açısı iyi bir şekilde anlaşılmuş olmasına rağmen nanokatılardaki erimenin gerçek mekanizmasının anlaşılabilmesi halen bir sırdır [2].

Nanomateriyallerde erime olgusu bulk sistemlere göre hem deneysel hem teorik olarak farklı davranış göstermektedir. Bulk materyalin erime noktasının belli bir değeri vardır ve bu değer bulk materyaller için tek noktadır. Nanomateriyallerin erime noktası ise nanomateriyalin ebadına, şekline ve boyutuna bağlı olarak değişen bir özellik gösterir [3,4].

Bilindiği gibi, nanomateriyallerde erime yüzeyden başlayarak nanomateriyalin iç kısımlarına doğru yayılarak gerçekleşir ve yüzeyin erime sıcaklığı nanomateriyalin tamamen eridiği erime sıcaklığından oldukça düşüktür. Nanomateriyaldeki yüzey atomları iç bölgedeki atomlara oranla daha az komşuya sahiptir ve dolayısıyla erken yüzey erime davranışını doğuracak derecede zayıf bağlıdırlar [5]. Nanoparçacık ve nanoçubuklar için bu sonucu doğrulayan deneysel raporlar bulunmaktadır [6-8]. Erimenin yüzeyden içerilere doğru ilerlediğini ve orta ölçekli (mezoscale) bölgede yüzey erimesi ile karakterize edildiğini bildirmiştir. Böylece, nanomateriyaldeki yüzey atomlarının hacim atomlarına oranının erime ile doğrudan ilişkili olduğu söylenebilir.

Bu oran ne kadar büyük ise yüzey atomlarının erime üzerindeki etkisi o kadar etkili olur. Bir nanomateriyal de yüzey atomlarının hacim atomlarına oranı

nanomateryalin ebadı ile değişir. Nanomateryalin ebadı küçüldükçe bu oran artarken nanomateryalin ebadı büyüdüğü ise azalmaktadır. Aynı zamanda yüzey atomlarının hacim atomlarına oranı nanomateryalin şekline ve boyutuna da bağlıdır. Dolayısıyla erime sıcaklığı nanomateryalin ebatının yanı sıra şekil ve boyutuna da bağlıdır. Nanomateryallerde erime sıcaklığının nanomateryalin ebada bağlı değişimi deneysel çalışmaların yanı sıra teorik olarak da çalışılmaktadır. Son zamanlarda nanomateryalin erime sıcaklığının ebada bağlı değişiminin yanı sıra nanomateryalin şeklinin ve boyutunun da erime üzerindeki etkilerini araştırmak için teorik modeller geliştirilmiş ve başarılı bir şekilde uygulanmaktadır [9-17].

Tek boyutlu nanoyapıların en önemlilerinden biri olan nanoteller üzerindeki ilgi son zamanlarda gözle görünür derece artmıştır. Bunun sebebi düşük boyut fiziğinin temel konusu olmalarının yanı sıra nano ölçekteki malzeme ve aygıtlarda uygulanabilme potansiyelleridir.

Erime sürecindeki nanotellerin davranışı bulk malzeme için teorik ve deneysel olarak var olan bilgiden farklıdır. Kristaller için “yapı”nın erime sürecinin baskın unsuru olduğu bilinmektedir. Bu süreçte erime yüzeyden başlar ve daha iç bölgelere doğru ilerler, böylece bir genelleme yapıldığında, yüzeyin erime sıcaklığı bulk yapının erime sıcaklığından daha düşük olmaktadır [1]. Yüzey atomları iç bölgedeki atomlara göre daha az sayıda atomla komşuluk yaptıkları için yapıya daha zayıf bağlı olmaları erime hareketinin yüzeyden başlamasına sebep olmaktadır. Nanoparçacık ve nanorodlarda da erime hareketinin yüzeyden itibaren başladığı deneysel olarak da belirlenmiştir [2]. Erime sıcaklığı için genel kanı; yüzeyde ya da yüzeye yakın atom oranının büyük değişimi nedeniyle, nanotelin erime sıcaklığının nanotelin çapı ile orantılı olduğu şeklindedir.

Nanokümelerdeki erime olgusu ise, bir nanoküme içerisinde, atomların büyük bir kısmının yüzeye yerleştirilmiş olması nedeniyle ilginçtir. Kümelerin içinde atomik mesafeler bulk içerisinde olandan farklı olduğu deneysel ve teorik olarak da iyi şekilde kurulmuştur. Tüm bu olgular nanokümelerin ve nanoparçacıkların kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından dramatik değişimlere neden olmuştur [18-20]. Dahası, EXAFS spektroskopisindeki gelişmeler ile kümelerin geometrik özelliklerinden bazılarını

deneysel olarak ölçmek mümkün olmuştur. Bütün özellikler atomik kümelerin geometrik karakterlerine bağlı olduğundan, ortalama koordinasyon sayısı kümenin şekil ve ebadına bağlı önemli bir geometrik parametredir. Bu parametreler, önceki bazı çalışmalarda rapor edilmiştir [21].

Nano parçacıkların erime sıcaklıklarının ebada bağlılığı üzerindeki çalışmalar teorik ve deneysel açıdan çok iyi bir şekilde kurulmuştur. 1909 yılında Pawlow'un[22] geliştirdiği bir termodinamik modelde nanoparçacıkların erime noktası azalımı ve değişkenliğini parçacık ebadına tersliği ile lineer olduğunu tahmin etmiştir [22]. Birçok araştırmacı erime sıcaklığının ebada bağlılığını anlamak için parçacık ebadına ve birçok teorik modelle erime sıcaklıklarının değişik varyasyonlarını araştırmıştır [2,3,9-11,15,23].

Serbest yüzeyli nanoparçacıklar için erime sıcaklığı ebat azalımı ile azalır [15,23]. Oysaki parçacık ve matris arası uyuma dayalı bir matris içerisinde bu parçacıkların ebat azalırken erime sıcaklığı artabilir. Çeşitli yöntemler ile nanoparçacıkların erime sıcaklıklarını ebada bağlı olarak modellenmiştir. Küresel olarak düşünülen çoğu nanoparçacık ebadı üzerinde erime sıcaklığına bağlı hesaplanan modeller inşa edilmiştir. Bu modelleri, termodinamiksel model, yüzey-foton dengesizlik modeli, sıvı damla modeli ve nanoparçacıkların bağlanma enerjileri ve erime sıcaklıkları arasındaki ilişkinin kullanımı ile sıralayabiliriz [10,11]. Termodinamik model, diğer modeller üzerinde çok büyük öneme sahiptir ve çoğu araştırmacı parçacıkların erimesi üzerindeki deneysel sonuçları anlamak için bu modeli kullanmıştır.

Jiang [14] boyuta bağlı atomik titreşimlere bir model geliştirmiştir ve nanoparçacıkların boyut kararsızlıkları üzerinde lineer olmayan bir şekile sahip erime sıcaklıklarının bağımlılığını Lindemann kriteri ile göstermiştir [14,24]. Safaei ve arkadaşlarının çalışmalarında, nanoparçacıkların erime sıcaklıklarını hesaplamak için iki önemli özelliği düşünerek lineer olmayan bir model geliştirilmiştir[23]. Safaei'nin bu çalışmasında yüzey atomlarının sayısının toplam atomların sayısına oranı dikkate alınarak, örgü ve yüzey paketleme faktörlerinin ve örgü ve yüzey kristal düzlemlerinin koordinasyon sayılarına etkisini hesaba katarak iki farklı şekildeki mükemmel atomik kümelere olan, kübo-oktahedral (CO) ve ikozahedral (ICO) yapıları odaklanılmıştır.

Safaei ve Shandiz daha sonra bualışmalarını nanokristallerin ebada bağlı termal kararlılıklarını incelemek üzere ebada bağlı erime sıcaklıklarına dayanan entropi ve entalpi hesaplamalarına genişletmişlerdir [16].

Diğer taraftan Lu ve arkadaşları [17] nanokristallerin (nanomateryellerin) ebad, geometri (şekle) ve boyuta bağlı erime sıcaklıkları ve bağlanma enerjilerini Jiang modelini genişleterek, şekil ve boyut faktörleri tanımlayarak hesaplamışlardır.

Bu tezde, Nikel nanomateryellerin ebad, şekil ve boyuta bağlı erime sıcaklıkları bağlanma enerjileri, erime entropileri ve erime entalpileri temelinde iki model kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çereveinde ilk olarak nanomateryellerin ebad, şekil ve boyut etkisini içeren erime sıcaklıkları ve bağlanma (kohesiv) enerjileri için önerilen Lu vd. modeli ele alınmıştır [17]. Shandiz-Safaei'nin nanoparçacıklara ebad etkisini, örgü ve yüzey paketleme faktörleri ile kristal düzlemlerinin koordinasyon sayılarını hesaba katarak erime entropi ve erime entalpilerini hesapladığı Shandiz-Safaei modeli [25] ile bu model çerçevesinde nanokristallerin erime entropisi ve erime entalpilerinin hesabını içeren diğer model Safaei-Shandiz Modeli [16] kullanılmıştır. Lu vd. modeli, Safaei-Shandiz modeli ile birleştirilerek nanomateryellerin erime entropisi ve erime entalpisi hesabına genişletilmiştir. Her iki model farklı geometri (şekil), büyüklük ve boyuttaki Nikel nanomateryeline; nanotel ve nanofilm'e uygulanarak ebada, geometriye ve boyuta bağlı erime sıcaklıkları, bağlanma enerjileri, erime entropisi ve erime entalpileri hesaplanmıştır. Her iki model sonuçları kendi aralarında ve deneysel, simülasyon sonuçları [8, 26] ile karşılaştırılarak tutarlılıkları tartışılmıştır.

BÖLÜM 2

BULK Ni ve NANOMATERYELLER

Bu bölümde ilk olarak doğadaki Nikel elementi'nin fiziksel özelliklerine yer verilerek, nanomateryellerin elde edilmişlerinin tarihçesi ve sınıflandırılması yapılarak, ebad, şekil ve boyuta bağlı değiştiği bilinen fiziksel özellikleri üzerinde durulacaktır. Nanomateryellerin deneysel ölçüm yöntemlerinden bazıları SEM, TEM, AFM vb. yöntemleri ele alınarak; bu yöntemler ile tespit edilmiş Nikel nanomateryellerinin görüntüleri aktarılacaktır.

2.1 Bulk Nikel ve Fiziksel Özellikleri

Nikel paslanmaz çelik, mıknatıs, bozuk para ve özel alaşımlar gibi birçok endüstriyel ve son kullanıcı ürünlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca cama yeşil renk vermek amacıyla da kullanılmaktadır. Nikel herşeyden önce bir alaşım metalidir. Bu nedenle alaşım olarak birçok kullanım alanı mevcuttur. Bu alaşımlar bakır, krom, alüminyum, kurşun, kobalt, gümüş ve altın ile yapılan alaşımlardır.

Nikel ayrıca bozuk paraların üretiminde ve dekoratif gümüş yerine kullanılmaktadır. Nikel(III) oksit ise birçok nikel-kadmiyum, nikel-demir ve nikel-metal hidrit şarj edilebilir pilde katot olarak kullanılmaktadır.

Nikel metalurjik yöntemlerle üretilmektedir. Birçok sülfid cevheri, daha ileri rafinasyonda kullanılacak olan mat üretimi için pirometalurjik yöntemlerle zenginleştirilirler. Hidrometalurjide yapılan ilerlemeler sayesinde, nikel üretiminde bu teknolojilerden de faydalanılmaya başlanmıştır. Klasik sülfid cevherlerinin üretiminde, flotasyon ile elde edilen konsantre pirometalurjik işlemler ile safsızlaştırılmaktadır.

Nikel'in üretiminde son safsızlığı $>75\%$ olan metal eldesi için geleneksel kavurma ve indirgeme işlemleri uygulanır. Son safsızlaştırmada ise Mold işlemi uygulanır. Bu şekilde elde edilen konsantre $>99,99\%$ saftır. Bu işleme göre nikel,

karbon monoksit ile 50°C'de reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonrası nikel gaz formuna geçerken, diğer safsızlıklar katı halde kalır. Nikel gazı yüksek sıcaklıklardaki büyük odalara alınır. Bu odalarda ayrıştırılan nikel, peletlenerek üretilir. Alternatif olarak, nikel gazı daha küçük odalarda 230°C sıcaklıkta ayrıştırılarak toz olarak elde edilir. Rafinasyonda kullanılan ikinci bir yöntem ise metal matın liç işlemi ise çözeltiliye alınması ve daha sonra elektro kazanım ile nikelin katot üzerinde biriktirilmesi ve böylece nikel plakalarının üretilmesidir.

Nikel sülfid cevheri ters flotasyon ile zenginleştirilerek eritilir. Nikel matını elde ettikten sonra, ileri rafinasyon Sherrit-Gowden prosesi ile gerçekleştirilir. İlk önce hidrojen sülfid eklenerek bakır uzaklaştırılır ve ortamda sadece kobalt ve nikel kalır. Solvent ekstraksiyon ile kobalt ve nikel de ayrıldıktan sonra elde edilen konsantre >%99 nikel içerir. Nikel sülfid buharının ve tozunun, diğer nikel bileşikleri gibi kanserojen olduğu düşünülmektedir. $[Ni(CO)_4]$ gazı çok zehirli bir gazdır. Bunun temel sebebi hem metalin oluşturduğu zehirlilik hem de karbonun oluşturduğu CO gazının zehirlilik etkisidir [27].



Şekil 2.1 Nikel Elementinin doğadaki görünüşü

Hassas bireyler dermatit olarak bilinen ve derilerinin nikel ile temas etmesi sonucu ortaya çıkan bir alerji gösterebilirler. Özellikle kulaklara takılan mücevherlerde

kullanılan nikel bu tür alerjilerin en önemli sebeplerinden biridir. Nikel alerjisi sonucu kulakta kaşınma, derinin kızarması gibi belirtiler görülebilir.

NİKEL ELEMENTİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ [27]

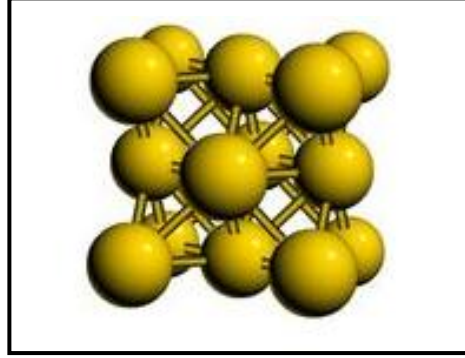
Maddenin hali	:	katı
Yoğunluk	:	8.908 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	:	7.81 g/cm ³
Ergime noktası	:	1728 °K – 1455 °C – 5275 °F
Kaynama noktası	:	3186 °K – 2913 °C – 5275 °F
Ergime ısısı	:	17.48 kJ/mol
Erime entropisi	:	10.1157j/mol K
Buharlaşma ısısı	:	377.5 kJ/mol
Isı kapasitesi	:	26.07 (25 °C) J/(mol K)

NİKEL ELEMENTİNİN ATOMİK ÖZELLİKLERİ[27]

Kristal yapısı	:	Yüzey merkezli kübik
Elektronegatifliği	:	1.91 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	:	1.737.1 – 2.1753.0 – 3.3395 kJ/mol
Atomik yarıçapı	:	0.124nm
Kovalent yarıçapı	:	0,121 nm
Van der Waals yarıçapı	:	0,163 nm
İki Ni atomu arasındaki uzaklık:	:	0.249 nm

BULK Ni(Nikel)'in Kristal Yapısı

Bulk Ni (Nikel), kübik sıkı istiflenmiş (cubic close packed, ccp), Yüzey Merkezli Kübik Örgü, fcc(A1) yapısında olup,



Şekil 2.2: Yüzey Merkezli Kübik Yapı [28]

Pearson Sembolu: cF4

Uzay Grubu: Fm3m

Birim örgü vektörleri:

$$A_1 = \frac{1}{2} a Y + \frac{1}{2} a Z$$

$$A_2 = \frac{1}{2} a X + \frac{1}{2} a Z$$

$$A_3 = \frac{1}{2} a X + \frac{1}{2} a Y$$

Örgü sabiti a: 0.352nm

Doğadaki iyonik koordinasyonları: 4'lü koordineli tetrahedral, 6'lı koordineli oktahedral yapılardır.

2.2 Nanomateryaller

Bu kısımda nanomateryellerin deneysel ölçüm yöntemleri, sınıflandırılması ve nanomateryellerin fiziksel özellikleri, nanomateryellerin bilinen geometrik şekilleri ve yapıları verilecektir. Bu kısımdaki bilgiler [14, 29, 30]' dan özetlenmiştir. Daha fazla bilgi için bkz [14, 29, 30].

2.2.1 Nanomateryellerin sınıflandırılması

Elementlerin periyodik tablosunu dev yap-boz olarak düşünürsek; yeni katı materyalleri tutan büyük bir hazine sandığı gibi, nano-parçacıkların ne anlama geldiğini daha iyi anlayabiliriz. Bilinen her maddenin ve yeni keşfedilmiş olan materyallerin, ebada bağlı yeni özelliklerinin yeni bir düzeni ortaya çıkmaktadır. Optik özellikler, manyetik özellikler, erime noktası, özgül ısılar ve kristal morfolojisi ebadın değişmesinden etilenir. Çünkü nano-materyaller moleküller ile yoğun fazlar arasında bir köprü görevi görmektedirler.

Maddelerin binlercesi ki normal sıcaklık ve basınç altındaki katılar, metaller, seramikler, yarı-iletkenler, bileşikler ve polimerler olarak ayrılabilirler. Bunlar daha başka biyo-malzemeler, katalitik malzemeler, kaplamalar, camlar, manyetik ve elektronik malzeme olarakta ayrılabilirler. Bu katı maddelerin hepsi nano-parçacık olarak üretildiklerinde bulk halinde iken sahip oldukları değişken özelliklerinin yanında yeni özellikler alırlar. Nano büyüklükteki bu katı maddeler için bazı tanımların sunulması önemlidir [29,30].

Nano Küme(Nano-Cluster): 50 birime kadar olan atom ya da moleküllerden oluşan birimlerin toplamıdır.

*Kolloid(Colloid):*1-1000 nm aralığında parçacıklar içeren stabil bir sıvı fazdır. Bir kolloid parçacığı tek bir tane 1-1000 nm ebadındaki bir parçacıktır.

*Nano-parçacık(nanoparticle):*1-1000 nm aralığında ki katı bir parçacıktır. Bu parçacık kristal düzeni ya da tek kristal olmayabilir.

Nano-kristal(nanocrystal): Nano metre mertebesinde olan tekil kristallerdir.

Nano-yapı (Nanostructured) ya da nano-ölçek (nanoscale): Her hangi bir katı materyalin nano-metredeki boyutudur; 0 boyutta –parçacık; tek boyutta –ince tel; iki boyutta –ince filmler.

Nano-faz(Nanophase): nano-yapı materyali ile aynı anlama gelmektedir.

Kuantum Noktası: en az bir boyutta kuantum etkilerini gösteren parçacıktır.

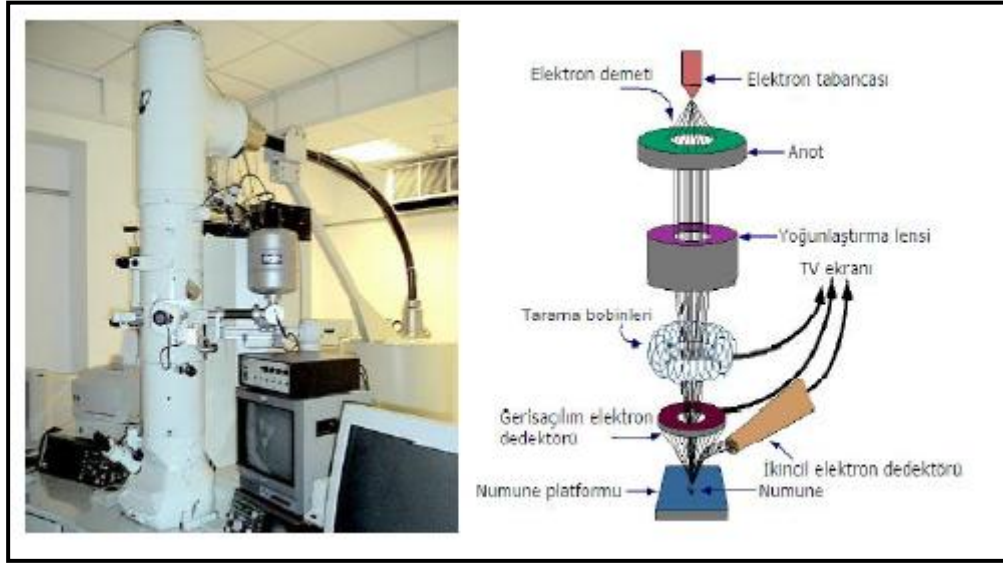
2.2.2 Nanomateryellerin deneysel ölçüm yöntemleri

Nano-materyallerin nasıl doğduğuna dair literatür incelenirse; temel olarak serbest atomların küçük toplanmalarının çalışılmasıyla başladığı görünmektedir. Bunu küçük metal topluluklarının kimyasal metotlarındaki gelişim izlemiştir. Başlangıçta bu gelişmeler metal nano-parçacıkları ile ilgili olup daha sonra tüm katı materyallerin nano ölçekte araştırılmasına sebep olmuştur. Böylece, metal oksitler, sülfürler ve diğer iki çekirdekli materyaller için yapay yollar geliştirilmiştir. Tüm bu yapay yaklaşımların hepsi bilim dünyasında heyecan yaratan yeni bir alanın kurulmasında önemli rol oynamıştır. Bu alan; Nano-Yapıdaki Materyallerdir (Nanomateryellerdir). Nanomateryellerin sınıflandırılması ancak onların deneysel olarak tespit edilip ölçülmeleri sonrasında yapılabilmektedir [29, 30].

Heterojen kataliz yöntemi nano-ölçekli materyallerin elde edilmesinde ilk kullanılan yöntemlerden biridir. Ancak, kolloid kimyasının geniş bir alanına nano-teknolojinin ilk bütünleyici parçası olarak bakılabilir. Aslında son yıllara kadar katalizörler ve kolloidler nano-teknolojinin gerçek öncüleriydi. Nanomateryallerin analizleri ve karakterlerini tespit etmek için günümüzde çeşitli teknikler kullanılmakta ve yeni buluşlar yapılmaktadır. Günümüzde nanomateryellerin deneysel ölçüm teknikleri ile şu an atomları görmek bile mümkündür ki onyıllar öncesine kadar bunu hayal etmek bile çok zordu. Aslında bu alanda çalışan bilim adamlarını bile şaşırtan çeşitli teknolojik gelişmeler vardır. Bu gelişmelerin bir kısmı aşağıda kısaca açıklanmaktadır [30].

Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)

Numune içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların daha detaylı görüntülenmesini sağlar. TEM'de görüntü ve kırınım bilgisi, ortasında çok küçük bir delik bulunan numuneye paralel bir elektron demeti göndermek ve numuneden doğrudan geçen kırınımına uğramamış ışınları ve numunenin belirli düzlemlerinden kırınımına uğramış ışınları numunenin altında toplanarak ölçüm yapılır. Şekilde TEM'in şematik ve fotoğrafik görünümü verilmiştir [31].



Şekil 2.3 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) [31]

Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu (HRTEM: High-resolution Transmission Electron Microscopy): Yüksek voltajlı bir elektron demeti çok ince bir numuneyi geçer ve elektron geçişine izin vermeyen örnek alanları bir resim olarak görüntülenmeye izin verir. Elektronik, bilgisayar ve numune hazırlama tekniklerinde ki gelişmeler nedeniyle, modern yüksek gerilim cihazları 0.1 nm aralığında çözünürlüğe sahiptir. Bu özellik sayesinde bazı ağır atomların ve nano-parçacıkların şekilleri ve ebatları kolayca görüntülenmektedir. Örnek hazırlanması çok önemli bir olaydır. Genellikle karbon kaplı bakır ızgaralar üzerine çok seyreltik partikül süspansiyonları yerleştirilerek yapılmaktadır. Başka yararlı bir teknik, katı organik polimere partiküller karıştırılır, ince ince dilimlenir ve bu kısımdan elektron ışını gönderilerek yapılmaktadır [30].

Taramalı Uç Mikroskobu veya Taramalı Tünelleme Mikroskobu ya da İlgili Atomik Kuvvet Mikroskobu (Scanning Probe Microscopy (SPM) or Scanning Tunneling Microscopy (STM) Related Atomic Force Microscopy(AFM)

SPM tekniğinin keşfi 1980 yılında gerçekleşmiştir. Örneğin yüzeyine çok yakın ve örnek boyunca uzanan çok keskin bir prob (ölçüm ucu) içermektedir. Numunelerin iletkenliği için örnek ve prob arasında bir tünel akımı kurulur ve bu akımı sabitleyip

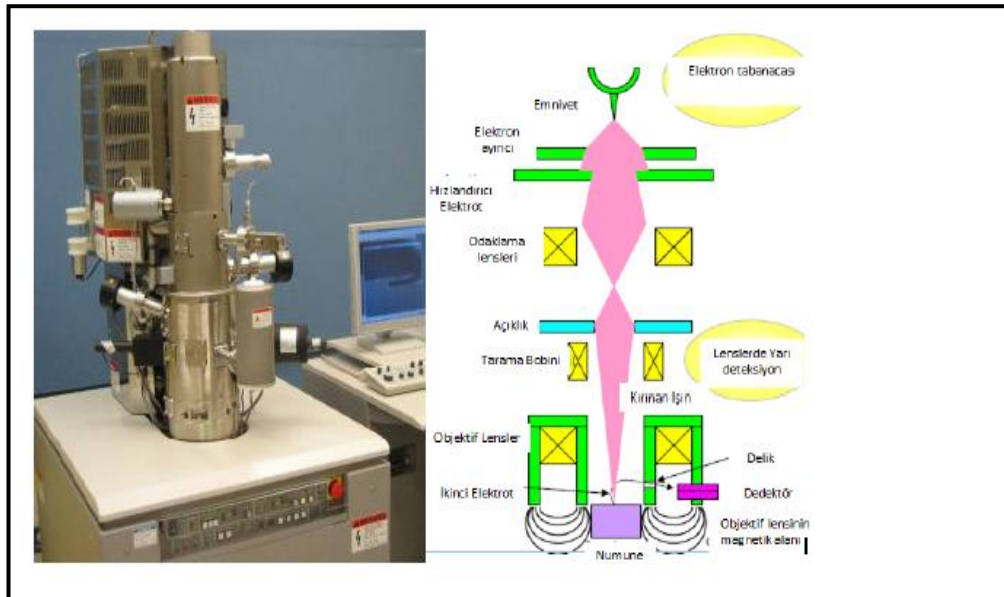
izlemek mümkündür. Numunenin yüksek kısımlarında prob yukarı aşağı hareket ettiği için numunenin yüzeyi için bir harita çıkarılabilir. Uygun numune ile ve titreşimsiz bir ortamda yüksek kaliteli bir alet kullanılarak bazen atomik çözünürlükten daha aşağıda görüntü almak mümkün olabilir. Aslında taramalı Tünelleme mikroskobunda elektron yapılarını ve tek atomları araştırmak mümkün olmaktadır.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu, bir kola tuturulan ucun mekanik hareketine göre, numune yüzeyinde tarama yapması ve mekanik koldaki sapmaların optik bir düzenek ile tespit edilmesi esasına göre çalışır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromagnetik lenslerle inceltiren elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme olanağı sunar. Mikroskopta oluşturulan resimler, elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ısımlar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulur. Bunlar ikincil elektron yansımaları (*secondary electron image*) geri yansımaya uğramış elektronlar (*backscattered electrons*), karakteristik x ışınları, Auger elektronları, vs. [31].



Şekil 2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre(Differential Scanning Calorimetry(DSC))

Nano-yapılı materyalleri ısıtılması, birleşmesi (ekzotermik), erimesi (endotermik) ya da kristal faz değişimi (ekzo ya da endotermik) kristal büyümesine yol açabilir. Nano-partiküller bağlandığında örneğin altın-kimyasal reaksiyonlarında tiyol (sp^3 hibritleşmesi) kaplamalar ve ligand yer değiştirmeler olabilmektedir ki bunlar ya endotermik ya da ekzotermiktir. DSC kullanılması ile nano-parçacıkların karakterleri, ve bu geçişlerin ekzo ya da endotermikmi olduğu belirlenebilmektedir.

Süperiletken Kuantum Girişim Magnetometre (Superconducting Quantum Interference (SQUID) Magnetometry

Manyetik nano-materyaller için, çok hassas SQUID ölçümleri yapılabilir. Bloklanan sıcaklıklarda, Neel sıcaklığında, mıknatıslanma, ferro-manyetikli ve süper manyetizma hakkında bilgi verebilir. Cihaz sıvı helyum ile soğutulmaktadır ve bu sıcaklık ile oda sıcaklığının üzerinde iyi çalışmaktadır.

Brunauer-Emmett-Teller Gaz Tutunulan Yüzey Alanı Ölçümü ve Gözenekli Yapı Analizi (Brunauer Emmett Teller Gas Adsorption Surface Area Measurement and Pore Structure Analysis (BET Method)

Uzun yıllardan beri bilinen başka bir teknik ise sıvı azot sıcaklığı yakınlarındaki, azot gazı adsorpsiyonu (yüzeye tutunma) ile tozların yüzey alanlarının belirlenme tekniğidir. N_2 tek bir tabakasının fiziksel adsorpsiyonu yüzey alanını hesaplamayı gaz alımına karşı işaretlenmiş basınç ile sağlamaktadır. Son yıllardaki büyük gelişmeler sadece yüzey alanının hızlı hesaplanmasına izin vermekle kalmamış aynı zamanda gözenek boyutu dağılımına, gözenek hacmine, morfolojilerinin karakterlerine ve hatta fraktal boyutlara kadar analizleri hesaplamayı mümkün kılmıştır.

2.2.3 Nanomateryellerin fiziksel özellikleri

Bu bölümde nanomateryellerin fiziksel özelliklerinden, bulk materyallerin küçük ebatlı olmalarının önemli sonuçlarından bahsedilmektedir [29]. Nanomateryellerin nanoboyutunda hangi özelliklerinin nasıl değiştiği sorusu nanomateryellerin ebada bağlı özellikleri üzerine yapılan hem deneysel hemde teorik çalışmaların başlıca ilham kaynağıdır [29]. Materyallerin özelliklerinin Atomik ve moleküler düzeyde

incelenmesinde Kuantum mekaniğine gereksinim vardır. Günlük yaşamımızdaki gözlemediğimiz özellikler için ise Newton Mekaniğini, Klasik Mekaniği kullanmamız yerinde olur. Nanomateryeller özelliklerinin incelenmesinde ise bu iki yaklaşımdan biri ya da her ikisinde uygun olabilir. Bu nedenledir ki Nanomateryeller bu iki yaklaşımın kesiştiği bir bölgede yer almaktadır. Makroboyutta doğadaki temel kuvvetleri kuvvetli ve zayıf çekirdek kuvvetleri, Elektrik ve Magnetik kuvvetler, Gravitasyon (Yerçekim kuvveti) olarak verebiliriz. Materyellerin incelendiği skala (ölçek); diğer bir deyişle makroboyut (gözle görülen); mikroboyut; nanoboyutta; değiştiğinde farklı kuvvetlerin daha baskın olması beklenir. Bu değişimleri açıklamak için farklı fenomolojiler gerekecektir. İşte bu bağlamda nano ölçekteki materyelleri makro ölçekteki materyellerden ayıran dört önemli nokta vardır [29]. Nano ölçekte

- Gravitasyon kuvvetleri ihmal edilebilir; elektromagnetik kuvvetler daha baskın hale gelir.
- Hareket ve enerji klasik mekaniksel modellerin yerine kuantum mekaniksel modeller ile modellenebilir.
- Yüzey alanı-hacim oranı daha artar
- Rastgele moleküler hareketler daha önemli hale gelir.

Nanoboyuttaki malzemelerin ebad ile değişen özelliklerini genel olarak [29,32]

- Optik özellikler (renk ve geçirgenlik vb)
- Elektriksel özellikler (iletkenlik vb.)
- Fiziksel özellikler (sertlik, erime noktası, difüzyon vb.)

Şeklinde sınıflandırabiliriz.

Bulk halindeki altının sarı renk'te iken, nanoboyutta örneğin 12nm çaplı altın nanoparçacıklarının kırmızı renkte görüldüğü rapor edilmiştir. Bu durum ebad ile değişen optik özelliklere iyi bir örnektir.

Ebad ile değişen elektriksel özelliklere örnek ise çelikten daha sert ve dayanıklı olan karbon nanotüpleri verilebilir. Nanotübün duvarlarının yapısına göre elektrik akımı değişmektedir.

Nanomateriyellerin Ebad ile değişen Fiziksel Özelliklerini Difüzyon, erime sıcaklığında azalma, yüzeyalanı-hacim oranında artış, Yüzey enerjisi vb. dir.

Difüzyon

Havadaki toz parçacıkları, çözeltilerdeki moleküller Borwn Hareketi denilen ardışık çarpışmalar ile zig zag yörüngeler çizerek rastgele hareket ederler. Odaya yayılan parfüm gibi bir noktadan ortama yayılır diğer bir deyişle difüz ederler. Parçacığın ortalama kinetik enerjisi

$$\frac{1}{2}mv^2 \approx T \quad (2.1)$$

sıcaklığı ile orantılıdır. Parçacığın ortalama hızı parçacığın kütlesindeki artış ile birlikte azalır. Böylece daha büyük parçacıklar daha yavaş difüze olurlar.

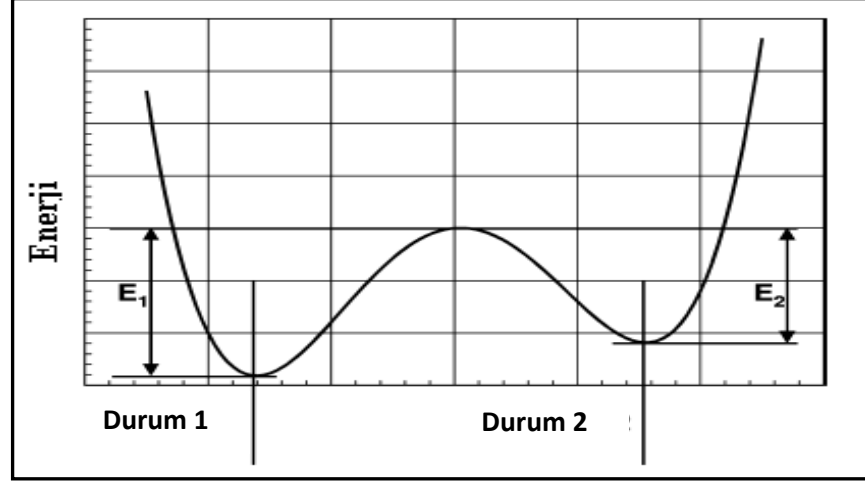
Termal Etki ve Erime sıcaklığında azalma

Yalıtılmış tüm nesnelere gibi nanoparçacıkların da termal enerjisi kT dir. v hacmi içerisine yerleştirilen parçacığın enerjisinin $u(v)$ olduğunu ve bu hacmin de

$$u(v) = kT \quad (2.2)$$

sağlayacak kadar küçük olduğunu kabul edelim. Burada termal kararsızlık beklenebilir. Örneğin, termal enerjinin parçacığı tutabilecek kadar büyük olduğu durumda, parçacığın ebadını düşünebiliriz. En basit durumda, ρ yoğunluklu parçacığı tutabilecek enerjinin $xu(v) = \rho vx = kT$ kadar olması beklenir. Termal enerji oda sıcaklığındaki yoğunluğu $5.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ olan tek bir zirkonyum parçacığını 1100nm yüksekliğe (yani parçacığın çapına eşit yüksekliğe) kaldıracaktır. Eğer 5nm çaplı bir parçacığın ne kadar yükseğe çıkabileceği sorulsa idi bu basit hesaplamalar 1m gibi bir sonuç verirdi. Açıkça, sayılar ile yapılan bu oyun fiziksel gerçekliği vermez sadece nanoparçacıkların sabit olmadıklarını ve yüzey üzerinde hareket ettiklerini gösterir. Genel davranış olarak,

termal kararsızlığa yol açan dalgalanmalar Şekil 2.5’de gösterildiği gibi karakterize edilebilir [33,34].



Şekil 2.5: Nanoboylu parçacıklar için enerji engelinin şematik gösterimi [33,34].

Eğer termal enerji kT , E_1 ve E_2 enerjilerinden daha büyük ise durum1 ve durum2’deki dalgalanmalar mümkün olur. Esasında E_1 ve E_2 enerjileri eşit olduğunda veya iki farklı duruma T sıcaklığında termal enerji ile erişebildiğinde hiçbir dalgalanma gözlenmez.

Nanoölçekteki Maddelerin Erime Noktalarında Azalma

Mikroskobik ölçekteki bir tanımla; Bir madde içerisindeki atomlar, iyonlar veya moleküllerin sıcaklığı onları bir katıdaki sabit pozisyonlarında tutan moleküller arası kuvvetin üstesinden gelecek kadar ki enerjiye sahip olmaları ile açıklanır. Yüzey atomları ise hareket etmek için daha az enerjiye gereksinim duyarlar çünkü madde içindekilere göre daha az sayıda atom ile temas ederler. Makro ölçekte bir maddenin ebadının değişmesinin maddenin yüzeyinde yer alan atomlara etkisi oldukça küçüktür ve maddenin erime sıcaklığı ebada bağlı olarak değişmez. Ancak nanoölçekte maddenin ebadının değişiminin yüzeydeki atomlara etkisi büyüktür ve erime sıcaklıkları ebadı küçük parçacıklar için daha düşüktür [29].

Yüzey Alanı -Hacim oranında artış

Parçacıkların küçük parçacık ebadına sahip olmalarının ilk ve en önemli sonucu onların oldukça büyük yüzey alanına sahip olmalarıdır. Bu geometrik değişkenin önemini ve etkisini görmek için yüzeyalanı – hacim oranından bahsetmek gereklidir. Küresel parçacıklı sistemde, D çaplı tek bir parçacığın alanı $a = \pi D^2$ ve hacmi $v = \pi D^3/6$ dır. Yüzey/hacim oranı [33,34]

$$R = \frac{a}{v} = \frac{6}{D} \quad (2.3)$$

yazılır. Bu oran parçacık ebadı ile ters orantılıdır ve azalan parçacık ebadı ile artar. Benzer şekilde, mol başına yüzey içinde geçerlidir. A alanı termodinamik değerlendirmeler için oldukça önemli bir niceliktir.

$$A = na = \frac{M}{\rho \frac{\pi D^3}{6}} \pi D^2 = \frac{6M}{\rho D} \quad (2.4)$$

Burada n mol başına parçacık sayısı, M moleküler ağırlığı ve ρ materyalin yoğunluğunu göstermektedir. Yüzey alanı – hacim oranına benzer şekilde mol başına alan parçacık çapı ile ters orantılı olarak artar. Yüzey alanı-hacim oranındaki artış ile materyelin daha büyük bir kısmı etrafındaki diğer materyeller ile temas edebilir. Bu durum maddenin olası reaksiyonlar için daha açık hale gelmesine bir başka deyişle, daha iyi bir katalizör haline gelmesine neden olur.

Nanomateryallerde Yüzey Etkileri

Nanomateryallerde, yüzey parçacık ve onu çevreleyen atmosfer arasında keskin bir ara yüzey oluşturur. Tanecikli materyaller için bunlar serbest yüzeylerdir. Nanomateryaller geniş yüzeylere sahiptirler ve küresel parçacıklar olarak temsil edilebilirler. Daha önce de bahsedildiği gibi yüzey/hacim oranı parçacık çapı ile ters orantılıdır. Daha gerçekçi olmak istenirse, yüzeylerin kalınlıklarının belirli olması ve yüzeyin hacim üzerinde kısmen etkili olduğu kabul edilir. Pek çok fiziksel özelliğe

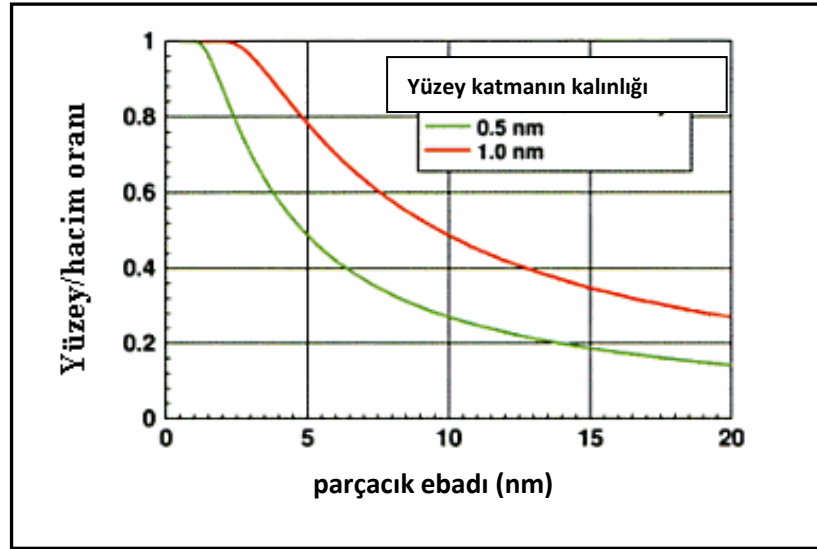
dayanarak, yüzeyden etkilenen parçacıkların bulunduğu bölgenin kalınlığı 0.5nm ile 1.5nm arasındadır. Böylece boyutsuz R^* oranı [33,34]

$$R^* = \frac{D^3 - (D - 2\delta)^3}{D^3} = 1 - \left(\frac{D - 2\delta}{D}\right)^3 \quad (2.5)$$

olarak tanımlanır. Bu oran, kalınlığı 0.5nm ve 1.0nm olan yüzeyler için Şekil 2.6'de gösterilmektedir. Bu şekle göre, 5nm lik parçacıkta 0.5nm kalınlıklı yüzey hacmin %49'unu ya da 1nm kalınlıklı yüzey hacmin %78'ini oluşturmaktadır [33]. Yüzey, enerji ile de ilişkili olduğundan, Termodinamik varsayımlar altında, malzemenin mol başına yüzey enerjisi en temel bilgidir. N mol başına parçacık sayısı olmak üzere (A , 1 mol malzemenin yüzey alanı) ve böylece mol başına yüzey enerjisi

$$U_{yüzey} = \frac{6M\gamma}{\rho D} \quad (2.6)$$

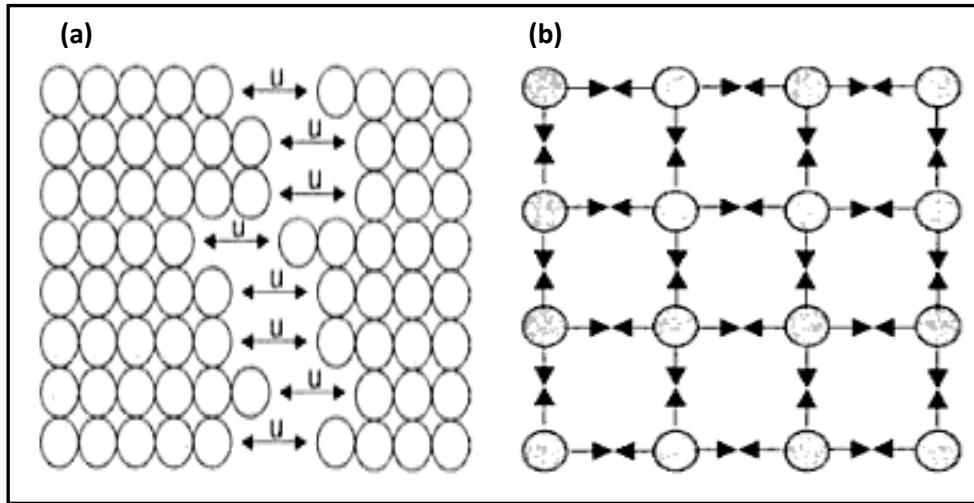
ifadesinden hesaplanabilir. Bu ifade M , molar ağırlık; ρ malzemenin yoğunluğu ve D parçacık çapıdır. Son ifade mol başına yüzey enerjisinin $1/D$ ile değiştiğini söylemektedir.



Şekil 2.6: Yüzey/hacim oranının parçacık ebadına göre değişimi [33,34]

Yüzey enerjisinin orijini, parçacıkların büyük katı malzemenin daha küçük parçalara parçalanması ile oluşturulduğunu kabul eden bir modele dayanır. Modelin

gereğini başarmak için, komşu atomlar arasındaki bağları kırmak gereklidir. Tek bir bağı kırmak için örgü bağlanma enerjisi, u , kadarlık bir enerjiye ihtiyaç vardır. Bu enerji Şekil 2.7a' da oklar ile gösterilmiştir. Büyük bir malzemeyi küçük parçalara ayırmak için nu kadar enerji gereklidir. Burada n yüzeyde kırılacak olan bağı sayısıdır. Bağlar kırıldıktan sonra, iki yeni yüzey oluşur ve bu yüzeylerdeki her bir bağı $u/2$ kadar enerji taşır. Böylece, büyük bir materyalden tek bir parçacığı koparmak için gereken enerji $n_s u/2$ olur. Burada n_s yüzeydeki atom sayısıdır. Birim alan başına düşen kırılmış bağı sayısı yüzey enerjisine kırık bağılardan gelen $\gamma_o = Nu/2$ katkısını elde etmek için kullanılır.



Şekil 2.7: Örgü bağlanma enerjisinin şematik gösterimi [33,34].

Parçacığın iç bölgelerinde, atomlar, onları örgü noktalarına sabitleyen bağlanma kuvvetleri ile mekanik dengede tutulurlar. Bu kuvvetler Şekil 2.7b' de oklar ile belirtilmiştir.

Azalan komşu sayısına bağlı olarak, her atomun yüzeyinde, f kuvveti yüzeye dik olarak etkir. Düzlem yüzeylerde, bu durum hidrostatik basınca yol açmaz fakat $\sigma = f/a$ olarak yazılan yüzey basıncına sebep olur. Bu ifadede a yüzeydeki tek bir atom tarafından doldurulan alandır. Yüzeyi bozan bu gerilme nedeniyle, parçacık yüzeyi malzemenin esnek dış tabakası olarak görünmesini sağlar. Fischer vd. [35] göre, bu durumda yüzey serbestlik enerjisi γ 'ya ϵ_s şeklindeki yüzey gerilmesinin fonksiyonu cinsinden ilave getirilmesi gerekmektedir. Bu şekli ile yüzey enerjisi

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_s(\varepsilon_s) \quad (2.7)$$

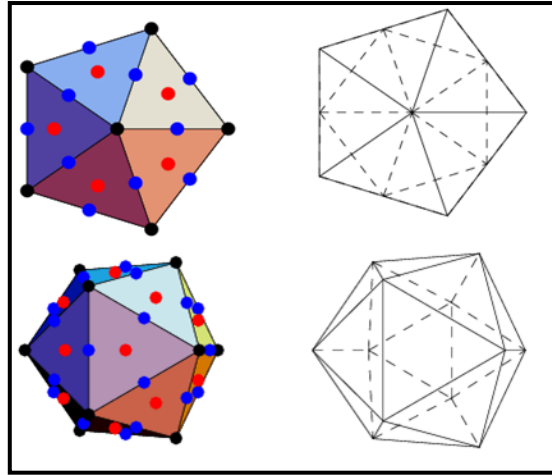
olarak yazılabilir. Burada γ_s yüzey enerjisine yüzey geriliminden gelen katkıdır. Yüzey basıncı σ ve bu basınç ile oluşan gerilim ε_s sabit olarak alınabilir:

$$\bar{\sigma} = \gamma + \frac{\partial \gamma_s}{\partial \varepsilon_s} \quad (2.8)$$

Sıvılarda, $\gamma_s = 0$ durumunda son ifadenin sağ tarafındaki ikinci terim yok olur. Bu durum boyut olarak aynı olan σ ve γ 'nın birbiri ile karışmasına sebep olur. Yüzey eğrilik yarıçapı R olan ve sınırlı büyüklükteki küresel parçacık için, durum biraz farklıdır. Eğriliğe ve yüzey gerilmesine bağlı olarak, parçacık içindeki hidrostatik basınç aktif hale gelir. Yüzey gerilmesinden doğan hidrostatik basıncı hesaplamanın yolu σ 'nın $p=4\sigma/D$ şeklinde kullanımı ile hesaplanabilir. Yüzeydeki tüm durum fiziksel ve matematiksel modeller ile tam olarak açıklanabilse dahi, deneysel kısım oldukça eksik kalmaktadır. Halen, σ , γ_s ve γ arasında yüzey enerjisini belirleyici bir bilgi rapor edilmemiştir [33,34].

2.2.4 Nanomateriyellerin farklı geometrideki atomik yapıları

Ikozahedral (ICO) Atomik Yapıları



Şekil 2.8 Ikozahedral (ICO) yapıya ait temel gösterimler [36].

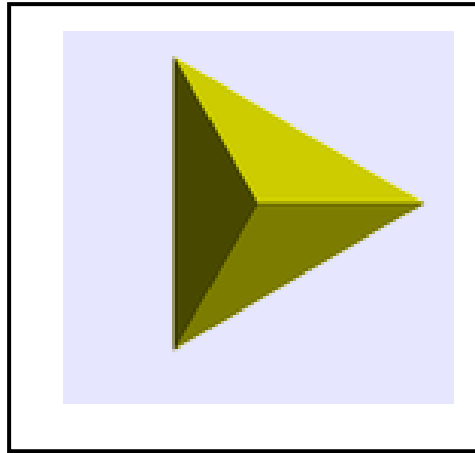
Mükemmel bir ICO yapı 30 kenar ve 12 köşe katılımı ile 20 üçgen yüzden şekillenir. CO yapıdan uygun bir kesim ile elde edilen ikozahedral, Mackay ikozahedronu olarak adlandırılır. Yüzey siteleri, üçgen yüzler (T), kenarlar (E) ve köşeler (V) içerisine

yerleştirilir. ICO, herhangi bir üç boyutlu kristal örgüye ait olmayan noktada şekillendiği için, iyi belirlenmiş en yakın bir komşu mesafesi bulunmamaktadır. ICO içinde, aynı katman üzerinde en yakın komşular arasındaki mesafeler ile, komşu katmanların en yakın-komşuları arasındaki mesafe arasında 1.05 kat fark vardır. İkozahedral yapıya ait temel gösterimler Şekil 2.8' de verilmiştir [36].

En küçük ICO küme (1.sıra) 13 atomdan şekillenir. CO kümelerine benzer şekilde, sadece 12 V-atomlu bir kabuk ile ilk katman ve merkezi bir noktadan oluşur. 2. sıra ICO küme ilk katmana 42 atomlu bir kabuk eklenerek şekillenir [36]. Bu sıradaki kabukların biri 30 T-atomdan, diğeri 12 V-atomdan oluşur. Üç kabuk içerisine katkı yapan 92 atomlu bir katman, 147 atomlu üçüncü sıra ICO kümesini tamamlamak için önceki ICO kümesine eklenir ve sırasıyla 20 T-, 60 E- ve 12 V-atomdan oluşur.

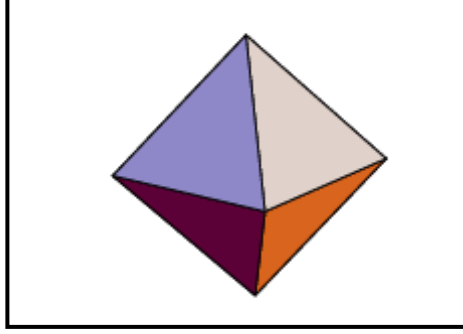
Düzgün Tetrahedron (Dörtüzlü) Yapı

Düzgün mükemmel bir tetrahedral yapı, Şekil 2.9' da gösterildiği gibi [37] her biri eşkenar üçgenden oluşan. 6 kenar ve 4 köşe katılımı ile 4 üçgen yüzden meydana gelir. Dörtüzlü cisim bir cins piramittir. Piramit çokgen tabanları tek noktada birleşen üçgen yüzlerden oluşmaktadır. Dörtüzlü olması durumunda taban bir üçgendir ve nedenledirki düzgün dörtüzlü düzgün üçgen piramit olarak da bilinir.



Şekil 2.9 Düzgün Tetrahedron yapı[37].

Düzgün Oktahedron (Beşyüzlü) Yapı



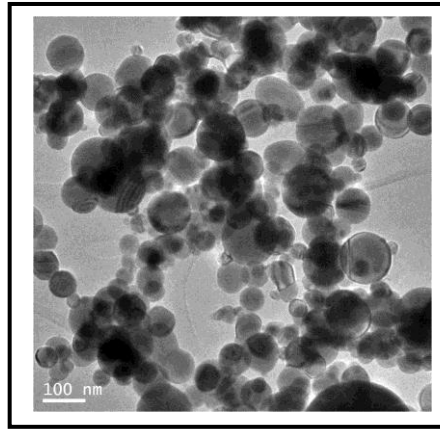
Şekil 2.10 Düzgün Oktahedron Yapı[37]

Düzgün mükemmel bir oktahedral yapı, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi [37] her biri eşkenar üçgenden oluşan, kenar ve köşe katılımı ile 8 üçgen yüzden şekillenir. Düzgün sekiz yüzlünün iki adet kare piramitten oluştuğu düşünülebilir.

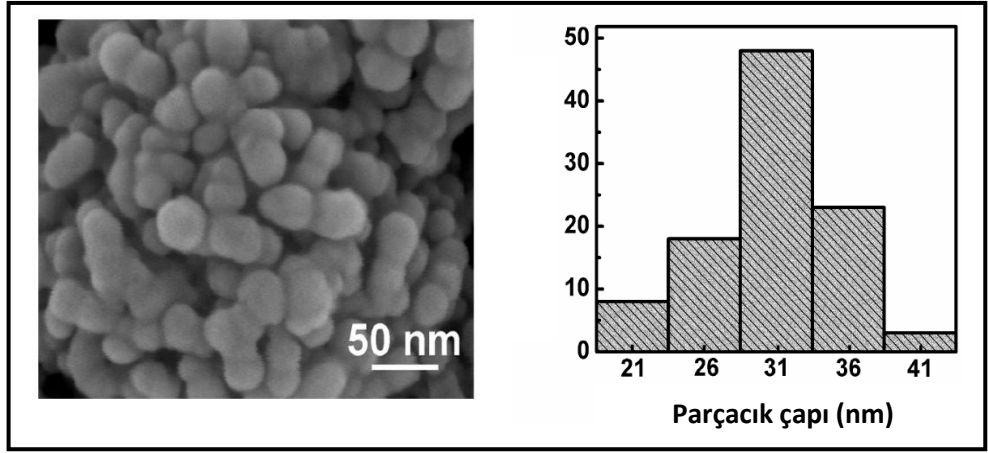
2.3 Ni(Nikel) Nanomateryeli

2.3.1 Deneysel olarak sentezlenmiş Nikel Nanomateryalleri

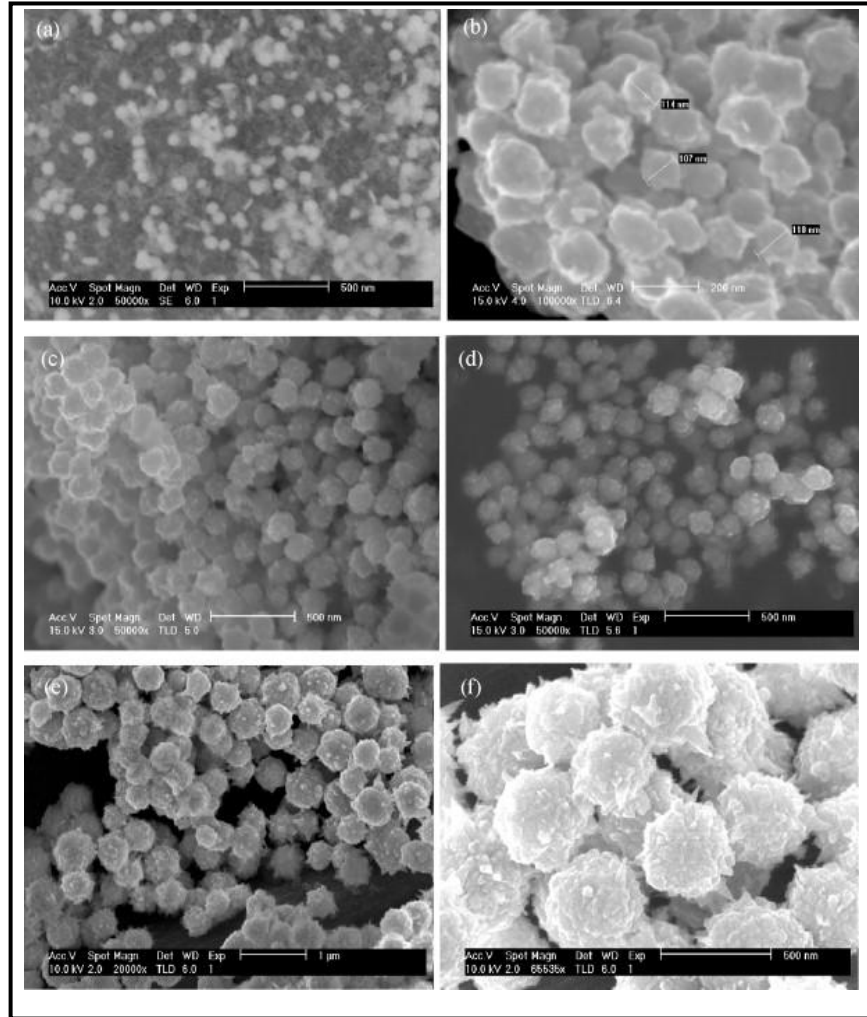
Bu kısımda tezde çalışılan nanomateryaller için literatürde deneysel olarak sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmış çalışmalar kısaca aşağıda verilmektedir. Wang vd.[38] tarafından sentezlenen Ni nanoparçacıklarının SEM görüntüleri ve gözlenen parçacık çaplarının dağılımı sırasıyla Şekil 2.11- 2.17' de verilmektedir.



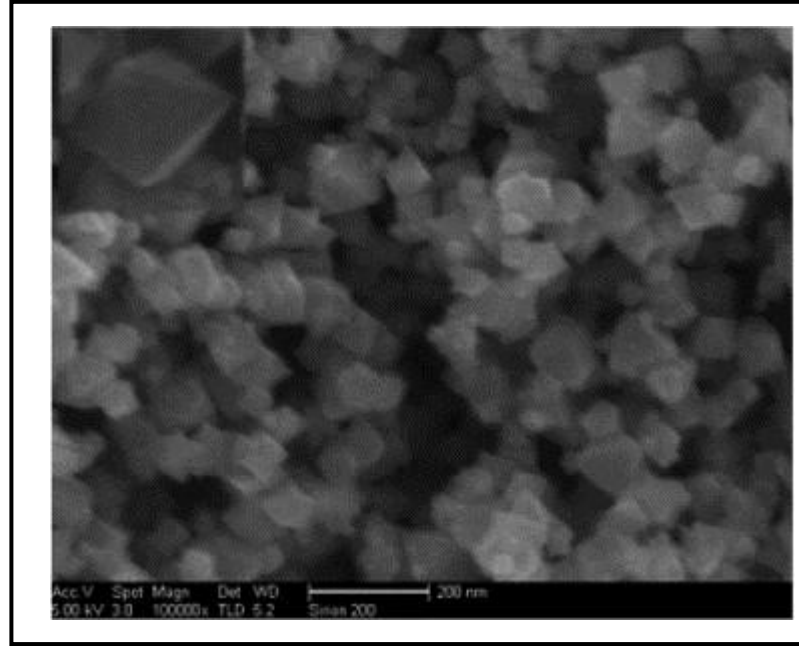
Şekil 2.11 Küresel Nikel Nanoparçacıklarının TEM görüntüsü [38]



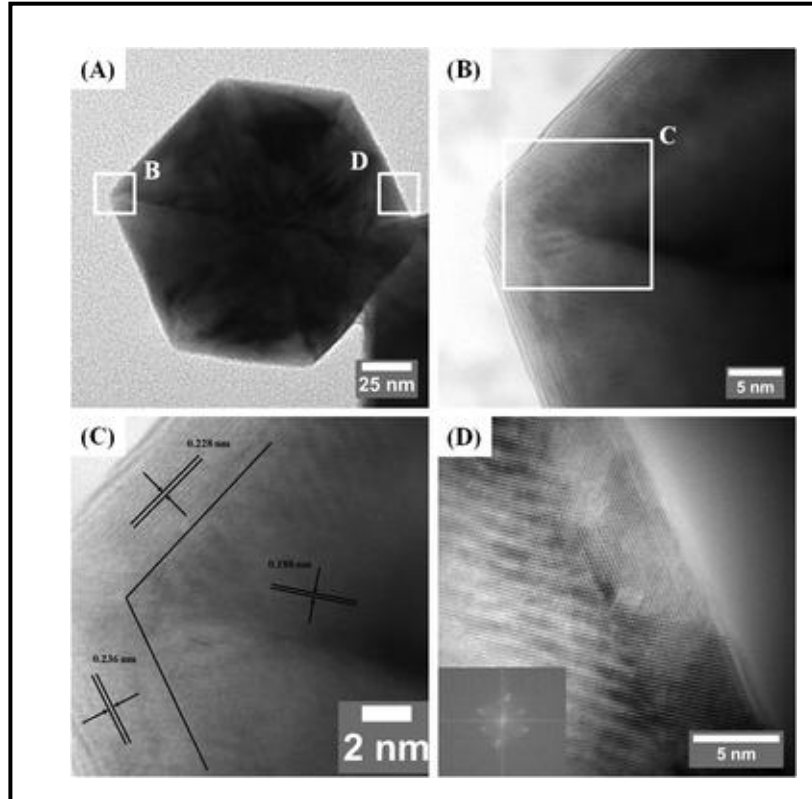
Şekil 2.12: Sentezlenmiş küresel Ni nanoparçacıklarının SEM görüntüsü [38]



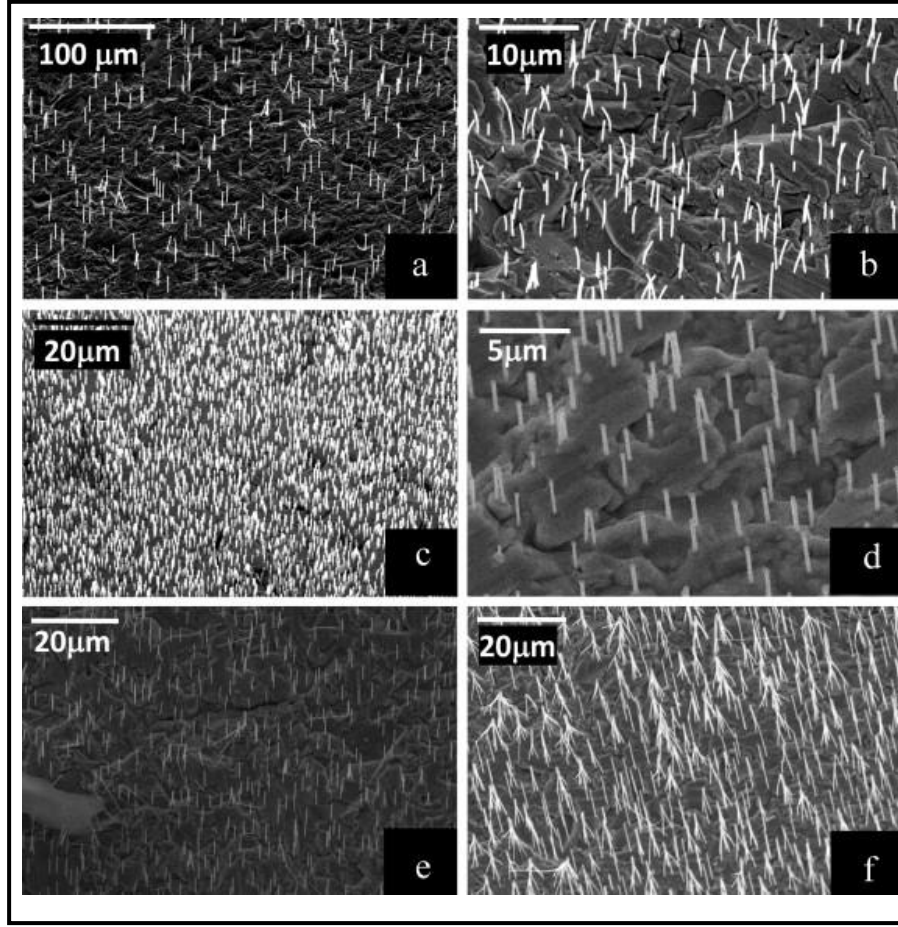
Şekil 2.13: Sentezlenmiş farklı büyüklükteki ve şekildeki Ni NP'nin SEM görüntüsü [39]



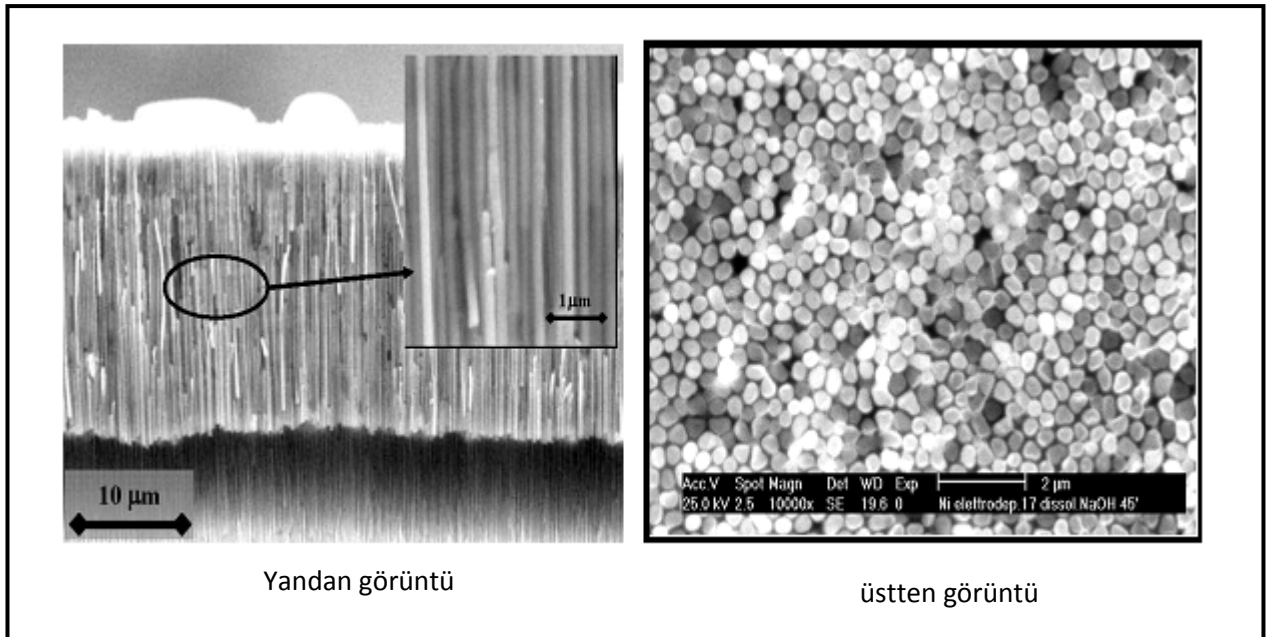
Şekil 2.14: Sentezlenmiş farklı büyüklükteki regular oktahedral Ni NP'nin SEM görüntüsü[40]



Şekil 2.15: Sentezlenmiş farklı büyüklükteki ikozahedral Ni NP'nin SEM görüntüsü [41].



Şekil 2.16: Farklı yarıçaplarda sentezlenmiş silindirik Ni nanotellerinin SEM görüntüsü[42]



Şekil 2.17: Sentezlenmiş Ni nanotellerinin SEM görüntüsü [43]

BÖLÜM 3

NANOMATERYELLERDE ERİME

Bu bölümde nano ebadlı malzemelerin erime mekanizmasını anlayabilmek için ilk olarak temel termodinamik bağıntılar; bulk Malzemelerdeki erime kriterleri verilecektir. Nano termdinamik ile ilgili bilgi verilerek; nanomateriyellerin erime sıcaklıkları, erime entropisi ve erime entalpisi modelleri özetlenerek, tezde çalışılan modeller ayrıntılı olarak sunulacaktır. Bu bölümdeki bilgiler [14, 16, 17, 25, 29] kaynaklardan özetlenmiştir.

Klasik termodinamik makroskopik sistemlerin (bulk sistemlerinin) davranışlarını yeterince açıklamaktadır. Ancak bu sistemleri tanımlayan parametreler, nanometre ölçeğindeki küçük sistemlerin tanımlamada yeterli kapsamda değildir. Dengede durumundaki bir makroskopik sistemin temel termodinamik denklemi

$$dU = TdS - PdV \quad (3.1)$$

ile verilir. Burada U iç enerjiyi, T mutlak sıcaklığı, S entropi, P basıncı ve V hacmi göstermektedir. Bu denklem ısı, iş ve iç enerji deki değişimler arasındaki ilişkiyi tanımlar.

Gibbs, ilk kez 1878'de detaylı olarak termodinamik faz denge kuramını formalize etmiştir. Bu çalışması ile Gibbs; daha önce karmaşık şekilde verilen termodinamik çevrimleri; termodinamik potansiyeller ve kimyasal potansiyel kullanarak daha basit bir hale getirmiştir. Gibbs, denklem (3.1)' i bir sistemdeki farklı bileşenlerin molekül sayılarındaki değişimleri sağlayacak şekilde genelleştirmiş ve sonuç olarak denklem (3.1)'i $dU=TdS-PdV+\sum_i \mu_i dN_i$ şekline ya da daha genel ve modern olarak aşağıdaki şekline getirmiştir;

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dN_i \quad (3.2)$$

burada G Gibbs serbestlik enerjisini, μ_i i. Bileşenin kimyasal potansiyelini, A yüzey alanını ve γ yüzey enerjisini göstermektedir. Böylece denklem (3.2) çeşitli dengeleri (kimyasal, faz, osmotik, yüzey, vb) açıklayabilir ve diğer birçok konuyu inceleyebilir (örneğin etrafı çevrelenmiş bir katının denge koşulunu). Denklem (3.2) matematiksel olarak basit olmasına rağmen kullanması anlamasından daha basittir. Denklem (3.2) geniş bir kullanım aralığına sahiptir ancak, asıl olarak faz dengesini ve bununla ilgili olayları açıklamada kullanılır, örneğin faz diyagramları vb.

Tüm bunların ötesinde bir sistemin katı-sıvı ve buhar ara yüzeyleri arasındaki yüzey enerjisi γ_{sv} ve yüzey gerilimi f_{sv} vb. termodinamik tanımlar ise yüzey termodinamiğini formalize etmektedirler. Bu tanımlar ise nanoteknoloji uygulamaları için oldukça önemlidir. Yüzey termodinamik fonksiyonlarının ebada bağımlılığı ise ayrı bir çalışma konusudur.

Denklem (3.2)'nin temel istatistik anlamında sadece mikron altı malzemelerden çok az bir büyüklükle kabul edilebilir olunan ve bulk sabitine sahip; diğer bir deyişle bir "ebat"ı bulunan malzemeler için geçerli olduğu unutulmamalıdır. Nanomalzemelerin ve nanoteknolojinin bilimsel ve teknik dünyaya girmekte olduğu gözönüne alındığında, nanometre boyutlarında ki malzemeler içinde geçerli termodinamik bağıntıları türetmek acil bir görev haline gelmiştir. Yani, ebadın başka bir çeşidini ya da terimini denklem (3.2)'ye koymak gerekmektedir.

Bu durum bize aslında, termodinamik faz dengesinin örneğin erime olarak bilinen tipik bir sürecin, ebada bağımlılığının analizi ile ulaşılabileceğini söylemektedir. Erime olayı doğada çok açıktır. Ebada bağlı ayrıntıyı incelemeyen önce, en genel olan bulk cisimlerdeki erime ele alınmalıdır. Aslında, erimedeki bulk hacimini V_∞ ve bulk erime entalpisi $H(\infty)$ (ki burada ∞ bulk ebadını göstermektedir) ise erime termodinamiği için denklem (3.1) ve denklem (3.2)'deki termodinamiğin 1. ve 2. yasaları oldukça kısa bir matematiksel ifade verebilir.

1910 yılında Lindemann [24] tarafından atom ve moleküllerin hareketi göz önüne alınarak tek bileşenli kristaller için öne sürdüğü teori ile erime üzerine yapılan çalışmalarda alternatif bir yol kazanılmıştır ki bu alternatif yol termodinamikteki normal faz dengesinden daha basittir ve bu model temel olarak kullanılmaktadır. Bu niceliksel

model Einstein'in kristallerin düşük sıcaklıktaki ısı sığalarının $C_p(\infty)$ açıklamasına dayanmaktadır. Burada bulk karakteristik Einstein sıcaklığı $\Theta_E(\infty)$, Einstein frekansı ile $\hbar\nu_E(\infty) = k\Theta_E(\infty)$ şeklinde orantılıdır ve \hbar Planck sabiti, k ise Boltzmann sabitleridir. Bu yoğun madde fiziğinin ilk uygulaması olarak atomların harmonik osilatör gibi titreştiğini ifade etmektedir. Verilen bir bulk kristali için erime durumunda, tipik titreşimsel yer değiştirme $\sigma(\infty)$ ya da atomik termal titreşimin kare ortalama yer değiştirmesi, moleküler ya da atomik çapın fraksiyonları kararlı olmalıdır örneğin $\sigma(\infty)/h=c=1/2$ olmalıdır. Bu örgüyü oluşturan atomlar arasında doğrudan çarpışmaların olacağını ve örgünün dağılacağını ima eder. Lindemann'ın iddası problemde çarpışmaların varlığı süresince anharmoniklik için açıklanmıştır. Teori, eş bölüşüm ilkesi uyarınca T sıcaklığındaki atom için ortalama termal titreşim enerjisi ile ilgilidir;

$$m_a [2\pi\nu_E(\infty)]^2 \sigma(\infty)^2 = kT \quad (3.3)$$

burada m_a atomik küttedir. Termodinamik denklemlerle denklem(3.3) ile birleştirilirse aşağıdaki gibi modern bir denklem formu oluşur [19]

$$[\Theta_D(\infty) = c [T_m(\infty)/(MV_s^{2/3})]^{1/2} \quad (3.4)$$

burada M atomik ya da moleküler molar ağırlıktır, V_s katının molar hacmi olarak tanımlanır ve $T_m(\infty)$ bulk yapının erime sıcaklığıdır. Burada c 'nin kristal yapılarla yavaş bir şekilde değiştiği bilinmektedir ve c nerdeyse örgüden bağımsızdır.

Erime için daha başka klasik modellerde öne sürülmüştür. Grüneisen lineer termal genleşme katsayısı ile $T_m(\infty)$ yi ilişkilendirmiş, Born ise kesme gerilimine karşılık $T_m(\infty)$ için elastik direnç olmadığını açıklamıştır. Her iki modelde Lindemann 'nın verdiği ile aynı temayı içerir.

Erime deneylerinin çoğu, örneğin kalorimetrik ölçümler, T_m civarında erime pikinin yavaş yavaş değiştiğini göstermişlerdir. Geniş erime geçiş pikleri safsızlıktan, yüzey tarafından ya da poly kristaller yüzünden uyarılmaktadır. ilk aşamada faz sınırları arasında katı ve sıvı içinde atomik konsantrasyonlar gibi T_m düştüğü gözlenir. İkinci ve üçüncü aşama ise yüzey/tanecik-sınır enerjisi ve ebat etkilerinin kombinasyonunu bir

araya getirmektedir. Her iki katkıda T_m 'yi düşürür. Yüzey erimesi daha belirgin olduğu için, ki bu doğada ikinci dereceden bir geçiştir ve T_m 'nin altında meydana gelmektedir, bu karmaşa özellikle çalışılmaktadır.

Ancak, Lindemann'ın modeli bir sınırlamaya sahiptir. Bu model harmonik kuvvetlere dayanmaktadır. oysa ki erime bağların kırılmasını yada kaybetmesini içermektedir. Model sadece katı faz özelliklerine bağlıdır, gerçek T_m 'yi hesaplayamaz. Aslında Lindemann orijinal makalesinde "erime kriterlerini" sağlamak niyetinde değildi bundan ziyade Einstein 'nin düşük sıcaklıklarda katıların C_p düşmesini açıklayan modelini desteklemek için osilatör frekansını hesaplanmasının mümkün olacağını işaret etmiştir.

Erime ısısal uyarıların yarattığı içsel bir bozukluk nedeniyle olabilir, örneğin titreşim modları, nokta kusurları, moleküler kristallerin durumunda yönelim kusurları, boşluklar, açılmalar yada yerinden kaymalar gibi. Her bir tip, sıcaklık ile katının enerjisinin üstel artışının karakteristik bir uyarım enerjisine sahiptir. Bu T_m 'nin düşmesine yol açar burada katı ve sıvı aynı G değerine sahiptirler. Buna ek olarak, dinamik erimenin düzgün bir şekilde analizine katı-sıvı ara yüzünü işleyerek devam edilmelidir.

Erime olayının modellenmesinde halen çözülmemiş problemlerin olmasına rağmen, deneysel olarak da doğrulanmış olan Lindemann kriteri erime davranışını açıklayan en iyi model olarak kabul görmektedir. Bu kriter nanomateryellerde erimenin ebada bağımlılığı için kullanılmaktadır [acaktır.

Nanotermodinamik

Katıların mikroyapısı, katıdaki atomların uzaydaki dizilişlerine göre katının ebadının bir, iki ya da üç boyutta oluşması ile meydana gelmektedir. Nanometre ölçekli sistemlerin termodinamik özelliklerinin, bulk sistemlerinkinden farklı olduğu kadar tek molekül içeren sistemlerkinden de farklı olduğu bilinmektedir. Bunun nedeni belirlidir ve ebada bağlı değişimlerden kaynaklanmaktadır. Daha öncesinde "sihirli sayıların" varlığı ve bunun atomik kümelerdeki düzensiz değişimlerden sorumlu olduğu bilinmekteydi; oysa ki atomik kümeler ve bulk sistemler arasındaki ebat etkisi nano yapılar için ikinci sırada kalmaktadır. Bu geniş aralık içinde, mekaniksel, fiziksel ve

kimyasal özellikler sistem ebadı üzerinde bir güç yasası bağıllığı içeren kısmen basit ölçekli denklemlere göre değişiklik göstermektedir. Çünkü, yüzey hacminin tüm hacme oranı yüksek olan sistemlerde $\chi = \Delta V/V$, γ yüzey enerjisi sistemin toplam G enerjisine katkı sağlamaktadır. Bu özelliklerin değişmesi, bir yandan katı hal fiziğinde, kimyada, biyolojide ve materyal biliminde atomik düzeyde materyallerin mikro yapılarını kontrol ederek yeni özelliklere sahip malzemeler sentezlenmesini sağlamaktadır. Diğer taraftan yeni materyallerin dizaynı ve fabrikasyonlarında ve onların endüstriyel uygulamalarını mümkün kılmak için yeni özelliklerin ardındaki fiziksel ve kimyasal doğayı anlamamızı sağlamaktadır.

Katıların yukarıdaki özellikleri arasında malzeme ve cihazların termal stabilitesi oldukça önemlidir ve belirli bir basınç altında $G_m = G_l - G_s = 0$ şartının sağlandığı T_m sıcaklığı ile ilgilidir. Erime birinci tip faz geçişidir ve erime entalpisinin $H_m \neq 0$ ve $V_m \neq 0$ şartını gerektirmektedir. H_b buharlaşma entalpi olmak üzere; H_m 'in $H_m \ll H_b$ olduğu değerlerde sıvı ve katı fazlardaki kohesif enerji E_c ve sabit basınçtaki ısı kapasitesi C_p 'nin değerleri benzer olmalıdır.

Erime entropisi S_m ve erime entalpi H_m erime için çok önemli termodinamik parametrelerdir. S_m yapının değişmesiyle artarken, H_m atomların iç enerjilerinin değişmesiyle oluşur. $T_m = H_m / S_m$ olduğu için, bu üç değer arasında sadece ikisi bağımsızdır. Burada farklı maddelerin erime entropilerindeki S_m değişimi; T_m ve H_m değerlerindeki değişimlerden çok daha azdır. Özellikle elektronik geçişsiz atomik düzenlerin değiştiği maddelerde bu özellik çok belirgindir. Her üç değerinde sıfıra ya da muazzam bir değere eşit olması gereği unutulmamalıdır. $H_m = S_m = 0$ ve $T_m \neq 0$ olduğunda, erime ikinci mertebeden faz geçişi ya da camsı geçişi olarak adlandırılır ve bu durumda yapı ya da enerjide dramatik değişiklikler olmaz.

Erime termodinamiğinin değişkeni olan ebat etkisi nanobilim ve teknolojiye hızlı ilerlemeye bağlı olarak son yıllarda sıklıkla çalışılmaktadır. Metalik, yarı iletken ve organik nano-kristalleri için; r malzemenin ebadı olmak üzere; $T_m(r)$ değerinin ebada bağlı olduğu bilinmektedir. Serbest nano-kristalin T_m değerinin r nin azalmasıyla azaldığı bilinmekteyken, bir ortama gömülü nanokristaller; ortam ve gömülü nano-kristaller arasındaki ara-yüzeyin yapısına bağlı olarak $T_m(\infty)$ değerinden daha yukarıda veya daha aşağıda eriyebilir. Ara yüzeyler kovalent ya da yarı kovalent ise $T_m(r)$ artar

değil ise $T_m(r)$ düşer. Bazı MD simülasyonları bu benzerliği göstermiştir. Burda sözü edilenleri ele almak için katı ve sıvıda G nin artmasına yol açan azalan r ile artan χ değerlerinin olduğu nano ölçekli termodinamik ya da nano-termodinamik gereklidir.

Nano-termodinamiği açıklamak için üç çeşit temel yaklaşım vardır. Bunlar küçük sistemlerdeki sıcaklık dalgalanmalarına, Tsallis entropisine ve Laplace-Young denklemlerine dayanmaktadır. İlki sadece termodinamiğin birinci yasası kullanılarak diğer termodinamik bağıntıları dikkate almadan nanosistemler için genelleştirilmiş bir termodinamik modeldir. İkincisi adi Boltzmann-Gibbs termostatistiğinin Tsallis genelleştirilmesinin temeline dayanır. Son model ise iç basıncı $P_m=2f_{sv}/r$ içermektedir ve bu model bulk materyallerin özelliklerindeki basınç etkisi için genel bir duruma genişletilebilir. Çünkü her hangi bir basınç kaynağı materyalin özelliklerinde aynı etkilere sahiptir. Bu yaklaşımlar nano-sistemlerin özelliklerini anlamak için farklı açılardan incelenerek dikkatlice geliştirilmiştir. Ancak, nano-termodinamikte tutarlı, anlaşılır, nicel ve birleşik bir model tercih edilmektedir.

3.1 Nanomateryallerin ebad, şekil ve boyuta bağlı erime sıcaklıkları

$T_m(r)$ fonksiyonları, 1954 yılından beri Takagi tarafından deneysel olarak ölçülmüştür [44]. $T_m(r)$ ile $1/r$ arasındaki lineer ilişki, d boyutunun fonksiyonu olan χ terim içinde modellenmiştir. Termodinamik erime noktasında aşırısoğuma ve aşırıısınma olarak adlandırılan $T_m(r)$ 'in hem azalışı hemde artışı bulk halinden daha yüksek ve daha düşük bulunmuştur [45, 46, 47, 48, 49-54]. 1940 yılından beri $T_m(\infty)$ 'dan düşük sıcaklıklarda yüzey erimesi ile katıların bazı atomik tabakaların kalınlığı $\gamma_{sv} > \gamma_{s1} + \gamma_{1v}$ koşulu altında yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Yüzey erimesinin fiziksel doğası , $\Delta G(T < T_m) = G_l(T < T_m) - G_s(T < T_m) > 0$ olmasına rağmen pozitif $\Delta G(T < T_m)$ 'i etkisiz hale getiren $\gamma_{sv} > \gamma_{s1} + \gamma_{1v}$ koşulu sıvı yüzey tabakalarının oluşmasına yol açar. Bu etki χ 'in artışı ile artmaktadır.

$T_m(r)$ fonksiyonu için oluşturulan ve denklem (3.5)'te verilen termodinamik bağıntı, ilk olarak 1954'deki deneysel sonuçlardan yıllar önce [55] ve 1910 yılı içinde Lindemann

tarafından $T_m(\infty)$ 'nin modellenmesinden 1 yıl önce [24] dikkate alınmış; $T_m(\infty)$ 1909'da Pawlow tarafından göreceli değişiklik türetilmiştir [22].

$$T_m(r)/T_m(\infty) = 1 - 2V_s[\gamma_{sv} - \gamma_{lv}(\rho_s/\rho_l)^{2/3}]/(rH_m) \quad (3.5)$$

Buradaki ρ kütle yoğunluğunu gösterir. Kübik metaller için [56,57]

$$\gamma_{sv} - \gamma_{lv} \approx \gamma_{sl} \quad (3.6)$$

$\rho_s \approx \rho_l$ ve sonuç olarak $(\rho_s/\rho_l)^{2/3} \approx 1$ dir ve denklem (3. 6)'daki terimler kullanılarak; denklem (3.5) yeniden ifade edilerek

$$T_m(r)/T_m(\infty) \approx 1 - V_s\gamma_{sl}/(rH_m) \quad (3.7)$$

Denklem(3.7) ile verilen Gibbs-Thomson denklemi elde edilir [58]. Küresel parçacıklar için Gibbs-Thomson denklemi :

$$T_m(r)/T_m(\infty) = 1 - (1/r_1 + 1/r_2)V_s\gamma_{sl}/H_m \quad (3.8)$$

Denklemine eşdeğerdir. Buradaki r_1 ve r_2 , katıya bağlı olan yüzeylerin eğrilik yarıçapıdır. 1990 yılında sunulan birçok deneysel sonuçtan önce; 1977 yılında Couchman ve Jesser $T_m(r)$ 'yi modelleyerek [55]

$$T_m(r)/T_m(\infty) = 1 - [3(V_s + V_l)(\gamma_{sm} - \gamma_{lm})/2r - \Delta U]/H_m \quad (3.9)$$

denklemini elde etmiştir. Buradaki M indisi matrisi gösterir. ΔU , nanokristal ve nanosıvı arasında yoğunluk enerjisini gösterir. Şayet ΔU ihmal edilirse, $T_m(r)$; arayüzün doğası ile yakından ilişkili olan $(\gamma_{sm} - \gamma_{lm})$ 'in işaretine bağlı olan $T_m(\infty)$ 'dan ya yüksek olur yada düşük olur. Genellikle $\gamma_{lm} - \gamma_{sm} = \gamma_{sl} \cos \theta$ buradaki θ parçacıklar arasındaki temas açısıdır ve matrisde 0° 'den 180° 'ye kadar değişiklik gösterir [59]. Matrisle gömülen parçacıklar için $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ ve $0 < \gamma_{lm} - \gamma_{sm} < \gamma_{sl}$ burada matrix/parçacık yüzeyi tutarlı veya yarı tutarlı olmalıdır. Sonuç olarak aşırı ısınma meydana gelir ve $T_m(r)$, r 'nin azalışı ile artar. $\theta \geq 90^\circ$ olan nanokristal için , $\gamma_{lm} - \gamma_{sm} \leq 0$ ve aşırı soğuma oluşur.

Şayet yüzey erime olayı dikkate alınır, $T_m(r)$ fonksiyonu farklı ifadelerle sahip olur [57,60,61,62].

$$T_m(r)/T_m(\infty)=1-2V_s[\gamma_{sl}/(1-\delta/r)-\gamma_{lv}(1-\rho_s/\rho_l)](rH_m) \quad (3.10)$$

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)}=1-\frac{2V_s\gamma_{sl}[1-\exp(-\delta/\xi)]}{rH_m(1-\delta/r)}-\frac{V_s[(\gamma_{sv}-\gamma_{lv})-\gamma_{sl}(1-\delta/r)^2]\exp(-\delta/\xi)}{\xi H_m(1-\delta/r)^2} \quad (3.11)$$

$$T_m(r)/T_m(\infty)=1-2V_s\gamma_{sl}/[rH_m(1-\delta/r)] \quad (3.12)$$

Burada δ sıvı yüzeyinin kalınlık tabakasıdır. Denklem (3.11) 'deki ξ katı/sıvı yüzeyinin korelasyon uzunluğudur. $\delta \ll r$, $\delta \ll \xi$, $\rho_s \approx \rho_l$ ve denklem (3.6), (3.10), (3.11) ve denklem (3.7) ile aynı eğilime sahip olan denklem (3.12)'ye dikkat ediniz. r yeteri kadar büyüdüğünde bu sonuç anlaşılır; yüzey erime olayı nanokristallerin erime davranışı değişmez. Fakat $r < 5$ nm ($\chi > 10\%$) olduğu zaman, denklem (3.10), (3.11), (3.12) denklem (3.7)'den daha güçlü erime noktası azalımı gösterir. Denklem (3.7)'nin anlatmak istediği rol dikkate alınır; burada yüzey erime olayı kaybolur.

$T_m(r)$ 'in hesaplanması için diğer bir yol Semenchenko tarafından öne sürülmüştür. Semenchenko sıvı içine gömülü olan küçük parçacıkların erimesi ile ilgilenmiştir ve formülü üstel bir forma sahiptir.

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)}=\exp\left[-\frac{2V\gamma_{sl}}{rH_m}\right] \quad (3.13)$$

Denklem (3.13) nano-kristallerin tam boyut aralıklarında denklem (3.10-11 ve 12) ile aynı $T_m(r)$ sonuçlarını vermektedir. r nin artması ile, x in küçük değerleri için $\exp(-x) \approx 1-x$ matematiksel bağılılığı geçerlidir ve denklem (3.13) \approx denklem (3.7) olur. Denklem (3.10 11 ve 12)'deki bazı değerlerin fit edilmiş deneysel sonuçlardan [56,60,61] gelmesinden dolayı, aynı kesin düzeyler ile $r < 5$ olduğunda denklem (3.13) $T_m(r)$ hesabı daha doğrudur.

Yukarıdaki denklemlerde, γ_{sl} değeri, $T_m(r)$ fonksiyonunu hesaplamak için oldukça önemli termodinamik bir değerdir. Bu değer Gibbs-Thomson [52] denklemine göre kesin bir değer almaktadır.

$$\gamma_{sl} = 2hS_{vib}(\infty)H_m/(3V_sR) \quad (3.14)$$

burada R ideal gaz sabitidir ve S_{vib} bulk kristalinin titreşimsel erime entropsini göstermektedir. Denklem (3.14) elementlerin ve bileşik kristallerin kristal anizotropsi ihmal edildiğinde γ_{sl} değerlerini hesaplamak için oldukça iyidir [58,63]. Denklem (3.7) nin yerine denklem (3.14) geçer.

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = 1 - \frac{4hS_{vib}(\infty)}{3Rr} = 1 - (\alpha - 1)r_0/r \quad (3.15)$$

burada $\alpha = S_{vib}(\infty)/(3R) + 1$ ve $r_0 = 2h$.

Herhangi bir yüzeyin tekrar oluşmasının γ_{sl} azalmasına rağmen örneğin tırtıklılık yada yüzey erimesi, denklem (3.15)' te ihmal edildiği görülmektedir, $S_{vib}(\infty)$ kendisi yüzey optimizasyonundaki fononları kapsamaktadır. Bunun sebebi $S_{vib}(\infty)$ ölçülen değerleri katı ve sıvı arasındaki $T_m(\infty)$ ' de titreşim entropi farklılığını almasıdır. burada katının yüzey optimizasyon çeşitliliği meydana gelmektedir. Ancak denklem (3.15) yada denklem (3.7) $\chi > \%20$ olan çok küçük nano-kristallerin $T_m(r)$ fonksiyonlarının doğru hesaplanması için başarısızdır.

Denklem (3.15)' te $T_m(r) = 0K$ da $r = (\alpha - 1)r_0$ limiti bulunmaktadır. Eğer $r \leq (\alpha - 1)r_0$, $T_m(r) \leq 0 K$ olsaydı bunun fizikte geçersiz olduğu bellidir. Yukarıda belirtildiği gibi, $r < 5 \sim 10 r_0$ iken, denklem (3.7) yada (3.15) artık geçerli değildir. Aksine denklem (3.10-3.13) bu denklemlerde ki $T_m(r)$ ve $1/r$ arasındaki lineer olmayan kısımlardan dolayı $(\alpha - 1)r_0 < r < 5 \sim 10 r_0$ için uygulanabilir.

H_m fonksiyonunun yukarıda ki denklemlerde ortaya çıkmasına rağmen denklem (3.15)' te görünmemesi ilginçtir. Bunun sebebi denklem (3.15)'in $S_{vib}(\infty)$ 'i içermesidir. Sonuç olarak H_m in ayrıntılı formu ayrıca ele alınabilir.

Nanoparçacıklar için öne sürülen Sıvı damla modeli [64,65] ile $E_c(\infty)$, γ , $T_m(\infty)$ ve $T_m(r)$ fonksiyonları arasındaki empirik bağıntılar [10] baz alınarak,

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = 1 - \frac{c_2}{r} \left(1 - \frac{\gamma M_s}{\gamma_{sv}}\right) \quad (3.16)$$

denklemini yazılabilir. Burada c_2 atomik hacme bağılı bir sabittir, $T_m(\infty)$, γ_{sv} ve denklem (3.16), nano-kristallerin aşırısınınması ve soğutulmasına anlamı olabilir ve denklem (3.9) 'a çok benzer. Soğutulma sırasında $\gamma_{Ms}=0$ dir ve aşırısınınma sırasında $\gamma_{Ms}/\gamma_{sv} > 1$ olur.

Sun ve arkadaşları [66], $T_m(r)$ fonksiyonunu direk olarak yüzeye yakın düşük-koordinatlanmış atomların atomik kohesif enerjileri üzerindeki CN-kusur etkisiyle ilişkilendirmişlerdir. CN-kusur etkisinin, düşük koordinatlı atomların kalan bağlarının, her birinin bağ enerjisinin değerinin artışına sebep olduğunu fikrini öne sürdüler. Ve BOLS kolerasyonu [66], E_c ye katkıda bulunur (her biri z koordinatına bulunan atomun bağ enerjisi ε , olmak üzere $E_c=zN_a\varepsilon/2$ burada N_a Avagadro sayısıdır.) ve dolayısıyla G bir sistemin termodinamik davranışını belirler. Özel bir atomun bağlarını kaybetmesi için gerekli olan termal enerji E_c 'nin bir kısmıdır. Dolayısı ile, $T_m(r)$ $\alpha E_c(r)$ [67] dir. Bu durumda $T_m(r)$ fonksiyonu

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = 1 + \sum_{i \leq 3} \beta_{ij} (z_{ib} c_i^{-m} - 1) \quad (3.17)$$

ile verilir. Burada β_{ij} kristale girilen i . atomik düzeyin tüm kristal içerisindeki hacim ya da sayısal oranıdır. $z_{ib}=z_i/z_b$ burada z_i ve z_b sırasıyla CN-kusurlu yada kusursuz koordinatlardır, c_i , bağ uzunluğunun azalmasının CN-bağılılığını göstermektedir ve m ise bağın doğası ile değişen bir parametredir. Bu model, erime noktasının değişiminin bulk yapıdaki gibi kalan iç çekirdeklerdeki atomlardan farklı olarak süper-yüzeydeki koordinat altındaki atomların atomik bağlanmasındaki değişmeden kaynaklanmaktadır.

Yüzey-fonon kararsızlık modeli [68,69] $T_m(r)$ nin, $T_m(\infty)$ ve içsel hataların bir formasyonun enerjisi olan iki bulk parametresinin bir fonksiyonu olduğunu vermektedir. Çok yüzlü nano-kristaller üzerindeki şekil etkisi χ 'ya bağılı olduğu gibi kabul edilen ve şekil faktörüne karşılık gelen parametre olarak tanımlanmaktadır [70,71].

Özetle çeşitli açılardan gelişen yukarıdaki modeller $T_m(r)$ fonksiyonunun mekanizmasını anlamak için önemli ölçüde katkı sağlamaktadır. Bu modeller, r nin yeterince büyük olduğunda yüzey etkisinden dolayı $T_m(r)$ ve $1/r$ arasında benzer lineer bağıntı olduğunu hesaplamaktadırlar. Ancak, $\chi > \%10$ olduğunda, $T_m(r)$ dramatik bir düşüş gösterir; çünkü iç atomların enerji durumu değişir; bu durum atomların enerji

durumları ile direk ilişkili olmayan fakat χ ile ilişkili olan denklem (3.10,3-11-12 ve 3.13) leri ile verilen farklı yaklaşımlarda da göz önünde bulundurulmuştur. Aşırı ısınma olayı aşırı soğumadan sonra fark edilmiştir, denklem (3.9),(3.16), ve (3.17) lerin son verilen modelleri hem aşırı soğuma hem de aşırı ısınma olaylarını açıklamak için $T_m(r) \sim 1/r$ arasında lineer bir bağıntı olduğunu öne sürmektedirler. $1/r$ teriminin işareti aşırı soğuma için negatiftir fakat aşırı ısınma için pozitifdir. Şayet ikinci yüzey tabakanın CN-kusuru düşünüldüğünde; denklem (3.17) lineer olmayan bir fonksiyon haline gelir ve daha küçük ebaddaki nano-kristallerin erime davranışlarını tanımlayabilir.

3.1.1 Lu Modeli

Bu kısımda Lu ve vd. [17] tarafından geliştirilen, Lindemann erime kriterine dayanarak nanomateryellerin erime sıcaklığı ile bağlanma enerjisi arasında lineer bağlantı olduğunu öngören model özetlenecektir.

Bu modelle nanomateryelin (nanokristalin) ebad, şekil ve boyuta bağlı erime sıcaklığı ve kohesif enerjisi modellenmektedir. Modelde Erime sıcaklığının $T_m(D,d,\lambda)$, ebad D ve boyut d 'nin azalmasına bağlı olarak azalması veya λ şekil faktörü ile artışı tartışılmaktadır. Aynı D değerine sahip (aynı ebaddaki) nano parçacıklar arasında $T_m(\text{ikozahedron}) > T_m(\text{küre veya küp}) > T_m(\text{oktahedron}) > T_m(\text{tetrahedron})$ bağıntısı vardır. D yeterince büyük olduğu zaman ince filmler ve nanokabloların $T_m(D,d,\lambda)$ nın azalma oranı $1 : 2\lambda_{\text{tel}} : 3\lambda_{\text{parçacık}}$ civarındadır. Lu Modeli Au, Ag, Ni, Ar, Si, Pb ve In nanokristalleri için uygulanarak diğer teorik sonuçlar, MD simülasyonları ve elde edilebilir deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Lu Modeli öncesinde küresel Nanoparçacıkların erime sıcaklıkları üzerine öne sürülen modellerde [10,14] parçacığın ebadı ile erime sıcaklığı arasındaki bağıntının

$$T_m(D) = T_{m0}(1 - \beta/D) \quad (3.18)$$

olduğu varsayılmaktadır. Burada sırasıyla $T_m(D)$ ve T_{m0} ; D çaplı nano kristalin ve bulk'in erime sıcaklığıdır. β metaryal sabitidir ve birçok fenomolojik model bu parametrenin elde edilmesi üzerine kurulmuştur. Bununla beraber, β nın tahmin

edilebilirliği o kadar kolay değildir ve hatta değişik modeller aynı metaller için farklı β değerleri verebilir [10, 15, 22, 72-74].

Diğer taraftan nano kristalin şekli erime sıcaklığını etkiler; çünkü nanokristalin yüzey hacim oranı kristalin şekli ile ilgilidir. Erime sıcaklığındaki azalmanın fiziksel kökeni büyük oranlarda yüzey- hacim atomlarının oranına bağlı olduğu düşünülmüştür [4]. Şekil değiştirmesinin erime sıcaklığını kayda değer miktarlarda değiştirdiği deneysel sonuçlarla da gösterilmiştir. Bununla beraber şekil faktörünün konseptini ortaya koyarak bazı termodinamik modeller önerilmiştir. Qi ve arkadaşları [8] nano kristalin erime sıcaklığını nanofilm ve nanoteller gibi bazı kapalı sistemler ile birlikte nanodisk ve küresel nanopartikülleri de ele alarak araştırmışlardır. Bununla beraber erime fenomenini anlamak için farklı şekillerdeki materyaller üzerinde yapılan detaylı çalışmalar; nanosistemlerde erime sıcaklığındaki düşüşü anlamada faydalı olmuştur.

Son zamanlarda Jiang ve arkadaşları [75] küresel nanoparçacığın şekle bağlı kohesiv(bağlanma) enerjisini belirlemek için aşağıdaki ifadeyi önerdiler.

$$\frac{E(D)}{E_0} = \left(1 - \frac{1}{\frac{2D}{h}-1}\right) \exp\left(-\frac{2S_{b0}}{3R} \frac{1}{2D/h-1}\right) \quad (3.19)$$

Buradaki h atomik çapı ifade eder. R ise ideal gaz sabitidir ve $S_{b0}=\Delta H_{b0}/T_{b0}$ katıdan gaza geçiş entropisi olup; sırasıyla ΔH_{b0} bulk buharlaşma entalpisi ve T_{b0} bulk kaynama sıcaklığıdır. Bu model makul bir anlaşma sağlamış olup sıfır boyutlu nano boşlukların erime sıcaklığının boyuta bağlılığını belirlemek için genişletilmiştir [76].

Lu Modelinde [17] orijinal olarak sıfır boyutlu küresel nano parçacıklar için oluşturulan model; nano kristallerin erime sıcaklığının ebad, şekil ve boyuta bağlılığını; boyutsallık ve yüzey atomlarının toplam atom oranı düşünülerek genişletilmiştir. Modelin geçerliliği deneysel data sonuçları moleküler dinamik simülasyonlar ve diğer teorik sonuçlarla doğrulanmıştır.

Erime sıcaklığı ve kohesive enerjinin bağlanma kuvvetini tanımlayan iki parametre olduğu bilinir.[10, 11, 13, 15, 77], Lindeman'ın erime kriterine göre erime sıcaklığı örgü titreşiminin kuvvet sabitine göre lineerdir ve kohesiv enerji cinsinden:

$$T_{m0} = \alpha E_0 \quad (3.20)$$

Denklemi ile ifade edilebilir [78]. Burada $\alpha = n f^2 / (3k_b Z)$ dir ve n yapıyı oluşturan atomlar arasındaki etkileşimi veren itici kısmın katsayısıdır. f , T_{m0} 'dan atomlar arası ayrılma dengesindeki atomik yerdeğiştirme oranıdır. k_b Boltzman sabiti ve buradaki Z de atomların valans değerlikleridir. Denklem (3.20)'de gösterildiği gibi bir katının erime sıcaklığı doğrudan kohesiv enerjiyle orantılıdır. Bununla beraber benzer liner ilişki bu iki parametre arasında yüksek sıcaklıklardaki Debye modeliyle; sıvı damlası modeli [10] ve bağlanma mertebesi-uzaklığı ve kuvvetin korelasyon mekahnizması modelleriyle [79,80] ile ortaya çıkarılmıştır.

Nano kristaller bulk yapıları ile aynı yapıya sahip olduklarında alfa'nın birinci dereceden bir yaklaşımla ebaddan bağımsız olduğu kabul edilir. Bu durumda denklem (3.20) nanoboyutlara genişletilerek; aşağıdaki denklem ile yazılır:

$$T_m(D) = \alpha E_0 \quad (3.21)$$

Açıkçası $T_m(D)$ fonksiyonu (3.19)-(3.21) denklemleri birleştirilerek elde edilebilir. Bununla beraber denklem (3.19)'un sıfır boyutlu küresel nano parçacıklar için geliştirildiği dikkate alınarak, böylece farklı boyut ve şekillerdeki nano kristallere uygulanmaya başlamadan önce denklem (3.19)'un modifiye edilmeye ihtiyacı vardır. Bu düzenleme için

$$\frac{T_m(D)}{T_{mb}} = \frac{E_c(D)}{E_{cb}} \quad (3.22)$$

şeklindeki orantı göz önüne alınmalıdır. Burada $T_m(D)$ ve T_{mb} sırasıyla nanomateryal (nanokristal) ile bulk sistemin erime sıcaklıklarını, $E_c(D)$ ve E_{cb} de sırasıyla nanokristal ve bulk sistemin kohesif enerjileridir. Nanokristaller için d boyut parametresi olmak üzere:

- i) $d = 0$ boyutlu küresel nanoparçacıklar için $D_o = 6h$ D_0 kristalin bütün atomlarının yüzeye yerleştirildiği kritik büyüklüktür.
- ii) $d = 1$ boyutlu silindirik nanoteller için $D_o = 4h$: $4\pi(D_0/2)^2 h = 4\pi(D_0/2)^3 / 3$

$$2\pi(D_0/2)h = \pi(D_0/2)^2$$

$$iii) \quad d = 2 \text{ boyutlu ince filmler için } D_o = 2h$$

şeklindedir. D_o ile atomlar arası uzaklık olan h arasındaki bağıntı kısaca

$$D_o = 2(3 - d)h \quad (3.23)$$

İle verilir. Denklem (3.22)-(3.23) birleştirilerek, nanokristallerin ebad, şekil ve boyuta bağlı erime sıcaklıkları aşağıdaki denklem ile tanımlanır.

$$\frac{T_m(D,d,\lambda)}{T_{m0}} \approx \frac{E(D,d,\lambda)}{E_0} \approx \left(1 - \frac{1}{12D/D_0-1}\right) \times \exp\left(-\frac{2\lambda S_{b0}}{3R} \frac{1}{12D/D_0-1}\right) \quad (3.24)$$

Burada toplam atomların yüzeydeki atomlara oranının λ biçim etkisi ve nanokristalin, farklı boyuttaki (örneğin sıfır boyuttaki nanoparçacık ile bir boyuttaki silindirik nanotel arasındaki oranı) diğer şekiller ile bazal şekil oranı olarak tanımlanan δ şekil (geometrik) etki parametresidir. λ ve δ parametrelerini hesaplamak için yüzey atom ve toplam atom sayısının bilinmesi gerekmektedir. Denklem (3.24) $d=0$ lı küresel nano parçacıklar için denklem (3.23) ile birleştirildiğinde denklem (3.19) ile aynıdır. Denklem (3.24)'de S_{b0} bulk katı – buhar geçiş entropisidir ve saf elementler için $S_{b0} = \Delta H_{b0} / T_{b0}$ formundan hesaplanır. H_{b0} ve T_{b0} sırasıyla buharlaşma entalpisi ve kaynama noktasıdır. Lu modelinde kullanılan model parametreleri Tablo 3.1 'de verilmektedir

Nanokristalin toplam atom sayısı N 'i hesaplamak için örgü paketleme yoğunluk kesri η_L hesaba katılmalıdır. FCC, BCC, SC ve HCP gibi standart kristal yapıları için η_L değerleri literatürde verilmektedir [17] (Lu, vd.). Bu durumda,

$$N = \eta_L \frac{V_C}{V_a} \quad (3.25)$$

bağıntısından hesaplanabilir. Burada V_C kristalin hacmini ve V_a kristaldeki atomların hacmini gösterir. Eğer atom ideal bir küre olarak alınırsa $V_a = \pi h^3 / 6$ ifadesine eşit olur. V_C değerleri farklı şekillere sahip nanokristaller için Tablo 3.1' de verilmektedir [17].

Tablo 3.1. Lu Modelinde bazı nanomateryellerin şekil faktör parametreleri [17].

	A_C	V_C	λ
Küresel NP	πD^2	$\pi D^3/6$	1
Düzgün tetrahedral NP	$3^{1/2} D^2$	$2^{1/2} D^3/12$	2.45
Düzgün octahedral NP	$12^{1/2} D^2$	$2^{1/2} D^3/3$	1.23
İkozahedral NP	$75^{1/2}$	$5x(3+5^{1/2})D^3/12$	0.66
Silindirik nanotel	$\pi D l$	$\pi D^2 l/4$	1
Kare nanotel	$4 D l$	$D^2 l$	1
Hexagonal nanotel	$6 D l$	$27^{1/2} D^2 l/2$	0.58
Nanofilm	---	---	1

Benzer şekilde, nanokristalin yüzey atomlarının sayısını belirlemek için yüzey paketleme yoğunluk kesri η_S hesaba katılmalıdır. Örneğin FCC kristal yapısının (111) ve (100) düzlemleri için iki boyutlu birim hücrenin yüzey alanları sırasıyla $3^{1/2}h^2/2$ ve h^2 dir. Bir atomun yüzey alanı $A_a=\pi h^2/4$ ifadesine eşittir. (111) ve (100) düzlemleri için η_S değerleri sırasıyla 0.907 ve 0.785' dir. Böylece, yüzeydeki atom sayısı n

$$n = \eta_S \frac{A_C}{A_a} \quad (3.26)$$

ifadesinden belirlenebilir. Burada A_C nanokristalin yüzey alanı olup bazı nanokristal şekilleri için değerleri Tablo 3.1' de verilmektedir. Denklem (3.25) ve (3.26)' dan

$$\delta = \frac{n}{N} = \left(\frac{\eta_S}{\eta_L} \right) \left(\frac{A_C V_a}{A_a V_C} \right) \quad (3.27)$$

$$\lambda = \frac{\delta_2}{\delta_1} = \left(\frac{A_{C2}}{A_{C1}} \right) \left(\frac{V_{C1}}{V_{C2}} \right) \quad (3.28)$$

ifadeleri tanımlanabilir. Burada 1 ve 2 indisi sırasıyla farklı boyuttaki nanokristallerin bazal şekillerini tanımlayan indislerdir. Bazal şekil, 0D boyutta küresel nanoparçacık, 1D boyutta silindirik nanotel ve 2D boyutta nanofilmdir. λ 'nın tanımına göre, küresel nanoparçacıklar, silindirik nanoteller ve nanofilm için $\lambda=1$ 'dir.

3.2 Nanomateriyellerin boyuta bağlı erime entropisi ve entalpisi

$T_m(r)$ üzerinde bir çok araştırma yapılmasına rağmen, diğer nano-termodinamik fonksiyonlar için, örneğin $S_m(r)$ ve $H_m(r)$ ki bunlarla beraber $T_m(r)$ erimenin bütün termodinamik fonksiyonlarını kapsamaktadırlar, bu araştırmalar henüz çok kapsamlı değildirler. Katı-buhar geçiş entalpi fonksiyonu olarak tanımlanan $E_c(r)$ 'nin, $H_m(r)$ fonksiyonuna kıyasla nano-kristallerin termal denge doğasına daha çok bağlı olduğu dikkate alınmalıdır [71].

3.2.1 Safaei-Shandiz Modeli

Bu kısımda Safaei-Shandiz tarafından öne sürülen nano kristallerin erime entropileri ve entalpileri için erime noktasının boyuta bağlılığını veren örgü tipine duyarlı model sunulmaktadır [16]. Bu model Shandiz-Safaei tarafından nanoparçacıklardaki erime entropisi ve entalpisinin ebada bağlılığını veren modelin [25] nano kristallere genişletilmiş halidir. Bu kısımda Safaei-Shandiz tarafından öne sürülen modelde [16] nano kristalin termal kararlılığı üzerine yüzey yapısı ve örgü etkisi paylaşılmaktadır. Kristallerin bulk özellikleri temel olarak yapılarına bağlıdır. Ancak nano ölçeklerde yapılarına ek olarak büyüklükleri de özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Bununla beraber nano ölçeklerdeki metaryellerin en belirgin karakteristik özelliği, termodinamik özelliklerini etkileyen yüksek yüzey-hacim oranlarıdır. Boyutun

azalmasıyla nano katıların iç atomlarında daha serbestçe dolaşabilen yüzey atomlarının oranını arttırır. Bu fenomen serbest nano katıların erime sıcaklıklarının artması gibi nano katıların termodinamik özelliklerinin değişmesine sebep olur. Bu yüzden yeni aygıtlar ve daha iyi uygulamalı meteryaller dizayn etmek için nano katıların termal kararlılığının anlaşılması çok önemlidir. Nano kristallerin erime sıcaklığının boyuta bağlılığını açıklamak için ters uzaydaki büyüklükleri açısından lineer ve lineer olmayan ilişkilere göre sınıflanabilen birçok model vardır. Nano katılar için erime noktası depresyonu iyi bilinen bir fenomen olmasına rağmen erime entropisi ve entalpisinin boyuta bağlılığı yeteri kadar incelenememiştir. Metalik nano kristaller için Jiang ve Shi [81] erime entropisinin boyuta bağlı azalması için nano kristallerin erime noktası ve entropileri arasında önemli bir ilişki ortaya çıkarmıştır. Aynı zamanda deneysel araştırmalar ve clusterlar üzerinde yapılan bilgisayar simülasyonlarına göre erime entalpisinin boyuta bağlı olduğu beklenmektedir. Bazı modeller erime entalpisinin boyuta bağlı depresyonunu açıklamak için sunulmaktadır. Safaei-Shandiz bu modelde erime entropisi ve entalpi denklemleri ile elde edilen sonuçları Ag nano parçacıklarının moleküler dinamik simülasyon sonuçları ve In nanoparçacıklarının deneysel verileriyle karşılaştırmışlardır. Sonuçta nano katı kristallerin olası minimum büyüklükleri hesaplanmış ve Pb, Al nanotellerinin küçük kristal sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Safaei-Shandiz [16], nanoparçacıklar üzerindeki kendi çalışmalarını (Shandiz-Safaei Modeli)[25] ve Jiang ve Shi'nin çalışmasını [81] baz alarak nano kristallerin erime noktalarına dayanan erime entropi ve entalpilerinin boyuta bağlılığı için örgü tipine duyarlı bir model sunulmaktadır. Bu modelde bir sonraki kısımda ayrıntılı olarak verilmiştir.

Safaei-Shandiz (2009) Modelinde Nano kristallerin erime entropisi ve entalpisi

Nano kristalin erime entropisi erime sıcaklığı gibi boyuta bağlı bir özelliğidir. Nano kristallerin erime noktası ve entropisi aşağıdaki denklemden elde edilir[81].

$$S_{mn} = S_{mb} + \frac{3R}{2} \ln \left(\frac{T_{mn}}{T_{mb}} \right) \quad (3.29)$$

Burada T_{mn} ve T_{mb} nano kristallerin erime sıcaklıkları sırasıyla nano kristallerin ve bulk meteryallerin erime sıcaklıklarıdır. Benzer şekilde S_{mn} ve S_{mb} sırasıyla nano kristal ve bulk meteryallerin erime entropileridir. Dikkat edilirse S_m nano kristaller için katıdan sıvı hale geçişteki entropi değişimidir: $S_m = S_l - S_s$. Burada S_s ve S_l katı ve sıvı fazların entropileridir. Safaei-Shandiz nano kristallerin erime noktalarının boyuta bağlılığının bağlanma enerjisi ve erime noktaları arasındaki ilişkiye dayandığını bulmuştur [16].

Nanokristalin erime noktasının boyuta bağlılığı önceki çalışmalarda[13,82] erime noktasına ve kohesiv enerji arasındaki ilişkiye bağımlı elde edilmiştir. Nanokristalin erime noktasının [83] boyuta bağlılığı için örgü tipi duyarlı modelin genel formu şu şekildedir.

$$\frac{T_{mn}}{T_{mb}} = 1 - 2(1 - q) \frac{a \left(\frac{3-\lambda}{3} \right)}{b(\text{size}) + a \left(\frac{3-\lambda}{3} \right)} \quad (3.30)$$
$$a = 2P_s d, b = P_L$$

Büyüklik (size) değişikliği nanokristalin ebadının değişimini ifade eder: Nanoparçacığın ve nanotelin yarıçapı ve nanofilmlerin kalınlığıdır. P_s yüzey kristal düzlemlerinin paketleme kesridir. P_L örgü paketleme kesridir ve atomlar tarafından kaplanan birim hücrenin hacminin, birim hücrenin toplam hacmine oranı olarak ifade edilir. Aynı zamanda d nanokristali oluşturan atomların atomik yarıçapıdır. q kristal yüzey düzlemindeki (Z_s) atomların koordinasyon numaralarının, örgü (Z_L)'ye oranıdır. " λ " parametresi nanokristalin türünü göstermektedir: $\lambda=0$ küresel nanoparçacık için, $\lambda=1$ nanoteller için ve $\lambda=2$ nanofilmler için. Shandiz-Safaei'nin [13] çalışmasındaki nanokristallerin toplam atomları (n_t) ve yüzey atomlarının sayıları (n_s) için elde ettikleri denklemleri kullanarak ve $n_t = n_s$ eşitliğini göz önüne alarak yüzeyinde yer

alan nanokristalin tüm atomlarına ilişkin kritik büyüklüğü $(size)_0$ için aşağıda gösterildiği gibi genel bir denklem elde edilmiştir.

$$(size)_0 = \frac{a}{b} \left(\frac{3-\lambda}{3} \right) = 2 \left(\frac{3-\lambda}{3} \right) \frac{P_s}{P_L} d \quad (3.31)$$

Denklem (3.31)'i göz önüne alarak daha anlaşılabilir bir şekilde denklem (3.30):

$$\frac{T_{mn}}{T_{mb}} = 1 - 2(1 - q) \frac{(size)_0}{(size)+(size)_0} \quad (3.32)$$

Şeklinde yazılabilir.

Denklem (3.29) ile, denklem (3.32) birleştirilirse, erime entropisinin büyüklük (ebad)-boyut bağımlılığı aşağıdaki gibi belirtilir.

$$S_{mn} = S_{mb} + \frac{3R}{2} \ln \left(1 - 2(1 - q) \frac{(size)_0}{(size)+(size)_0} \right) \quad (3.33)$$

Erime noktasında katı ve sıvı fazların Gibbs serbest enerjilerinin eşitliği göz önüne alınırsa ve denklem (3.32), (3.33) kullanarak, nanokristallerin erime entalpisi $H_{mn} = T_{mn} \cdot S_{mn}$,

$$\frac{H_{mn}}{H_{mb}} = \left(1 - 2(1 - q) \frac{(size)_0}{(size)+(size)_0} \right) \times \left(1 + \frac{3R}{2S_{mb}} \ln \left(1 - 2(1 - q) \frac{(size)_0}{(size)+(size)_0} \right) \right) \quad (3.34)$$

Şeklinde yazılabilir.

Burada H_{mn} ve H_{mb} sırasıyla nanokristalin ve onun bulk yapısının erime entalpileridir. H_s ve H_l 'nin katı ve sıvı fazların entalpilerinin olduğu $H_m = H_l - H_s$ denkleminin katı sıvı geçişindeki entalpi değişmesi olduğunu gözönünde tutarak, denklem (3.33) ve (3.34) sırasıyla büyüklüğe bağlı erime entropisi ve nanokristallerin entalpisi için örgü tipi duyarlı modelin genel biçimleridir. Erime noktası ile kohesiv enerjisi arasındaki bağıntıdan kristalin yapısal ve bağlanma etkilerini modellerinde incelemişlerdir. (denklem (3.30), (3.33) ve (3.34)). Farklı elementler için en küçük mümkün erime sıcaklığı ve koordinasyon sayısı hesabı Safaei-Shandiz [16] tarafından bu çalışmada verilmiştir. Ni elementi için hesaplanan değerler Tablo 3.2 'de sunulmaktadır.

Tablo 3.2 Ni nanokristali için $(T_{mp})_{min}$ mümkün olan minimum erime noktası ve minimum ortalama koordinasyon sayısı $(Z_p)_{min}$

Element	$S_{mb}(J mol^{-1}K^{-1})$	$T_{mb}(K)$	$(T_{mp})_{min}(K)$	Z_b	$(Z_p)_{min}$
Ni (FCC)	10.11	1728.2	783.88	12	5.33

3.3 Nanoparçacıkların erime entropisi ve entalpisi

Nanoparçacıkların en önemli termodinamik geçiş özellikleri, önemli ölçüde teknolojik ve temel ilgiye sahip erime noktaları, entropileri ve entalpileridir. Serbest nanoparçacıkların erime noktasının parçacıkların ebadı azaldıkça düştüğünü gösteren çok sayıda teorik ve deneysel araştırmalar vardır [13, 22,83-86]. Bununla birlikte, erime geçişi hakkındaki ebad etkisi üzerindeki tartışmaları tamamlamak için erime entropisi ve entalpisinin ebada bağlılığını açıkça tanımlamak gerekir. Erime entropisi ve entalpsi materyeller için bu kadar önemli olmasına rağmen, ebada bağlılıkları yeterince araştırılmamıştır. Nanoparçacıkların erime entropisinin ebada bağlı azalması ile ilgili ilk model Jiang ve Shi [81] tarafından sunulmuştur. Metalik nanokristallerin erime noktası ve entropisiyle ilgili önemli bir denklem çıkarmışlardır. Bilgisayar simülasyon çalışmaları [87,88] ve deneysel araştırmalara göre erime entalpisinin de aynı zamanda ebada bağımlı olması beklenir. Nanoparçacıkların erime entalpisinin ebada bağlı azalmasını açıklayan bazı modeller bulunmaktadır. Shandiz-Safaei çalışmasında [25], Jiang ve Shi'nin modelini [81] baz alarak nanoparçacıkların erime noktasına dayalı olarak, erime entropisi ve entalpisinin ebada bağlılığını örgü-tipi-duyarlı model ile sunmaktadır. Bu modelde, diğer modeller tarafından ihmal edilen, örgü ve yüzey kristal düzlemlerinin paketlenme etkenleriyle koordinasyon numaralarının etkisi irdelenmiştir. Bu model bir sonraki kısımda ayrıntısı ile sunulmaktadır.

3.3.1 Shandiz-Safaei Modeli

Örgü tipine duyarlı olan bu model nanoparçacıkların erime entropisi ve entalpisinin ebada bağlı azalmasını doğrulamak için Shandiz-Safaei tarafından geliştirilmiştir [25]. Nanoparçacıkların erime entropisi ve entalpisinin ebada bağlılığı, nanoparçacıkların bağlanma enerjisi ve erime noktası arasındaki ilişkiye dayanılarak saptanmıştır [25]. Bu modelde, parçacığın büyüklüğü(ebadı), örgü ve yüzey paketleme faktörlerinin etkileri ile örgü ve yüzey kristal düzlemlerinin koordinasyon sayıları araştırılmıştır. Erime entropisi ve entalpisinin mevcut denklemleri In deneysel verileri ve Cu nanoparçacıklarının MD simülasyon sonuçlarıyla desteklenmiştir. Model, nanoparçacıklar için entropi ve erime entalpisinin ebada bağlılığının örgü yapılarından her yönüyle bağımsız olduğunu teyit etmiştir.

Nanoparçacıkların erime entropilerini ebada (çapa) bağlı bir denklem cinsinden elde etmek istenildiğinde ilk önce nanoparçacıkların erime noktası ile ilişkisi açıklanmalıdır. Nanoparçacıkların erime noktası ebada bağlı kohesiv enerjilerine dayalı olarak elde edilebilmektedir. Nanoparçacıkların kohesiv enerjisi[13],

$$E_p = \frac{1}{2} Z_L (n_i + q n_s) \varepsilon \quad (3.35)$$

şeklindedir.

Burada n_i ve n_s parçacığın iç ve yüzey atomlarının sayısını, ε atomik bağ enerjisini, E_p nanoparçacığın kohesiv enerjisini ifade eder. q yüzey-hacim koordinasyon sayısı oranıdır ve $q=Z_s/Z_L$ şeklinde gösterilir. Z_s ve Z_L sırasıyla yüzey kristal düzlemindeki atomların ve örgünün koordinasyon sayısını tanımlar. $n_s/n_t \rightarrow 0$ denklem (3.35) uygulayarak bulk maddenin kohesiv enerjisi,

$$E_b = \lim_{(n_s/n_t) \rightarrow 0} E_p = \frac{1}{2} Z_L n_t \varepsilon \quad (3.36)$$

şeklinde hesaplanabilir.

Burada $n_t = n_s + n_i$ nanoparçacığın toplam atom sayısıdır. (3.35) ve (3.36) numaralı denklemler oranlanırsa,

$$\frac{E_p}{E_b} = 1 - (1 - q) \frac{n_s}{n_t} \quad (3.37)$$

Erime noktası atomlararası bağlanma kuvvetini tahmin etmek için kullanılan ve kohesiv enerjiyle orantılı olması beklenen bir parametredir; Tateno [78], bulk maddenin erime noktası ile kohesiv enerjisi arasında Lindemann erime kriterine dayanarak bir oran türetmiştir; örneğin, $T_{mb} = kE_b$ (k materyele bağlı bir sabit). Bu orantıyı nano ölçeğe uygulayarak ve denklem (3.37)'yi kullanarak nanoparçacıkların erime noktası,

$$\frac{T_{mp}}{T_{mb}} = 1 - (1 - q) \frac{n_s}{n_t} \quad (3.38)$$

bulunur.

Hesaplanan yüzey ve toplam atomların sayısı arasındaki bağıntıyı kullanarak n_s/n_t saptanabilir [13]:

$$\frac{n_s}{n_t} = \frac{4P_s(d/D)}{P_L + 2P_s(d/D)} \quad (3.39)$$

Burada D ve d sırasıyla nanoparçacığın ve onu oluşturan atomların çapını göstermektedir. P_s , yüzey atomları tarafından kristal düzleminde kaplanan alanının; kristal düzleminin toplam alanına oranı olarak ifade edilen yüzey kristal düzleminin paketleme faktörüdür. P_L , atomlar tarafından kaplanan birim hücrenin hacminin birim hücrelerin toplam hacmine oranı olarak ifade edilen örgü paketleme kesridir.

D_0 , nanoparçacığın yüzeyinde yerleşik tüm atomlar için çap olmak üzere, denklem (3.39)'dan $D_0 = 2P_s D / P_L$ olarak saptanabilir. Tablo 3.3'de P_s , P_L ve D_0 standart örgü yapıları için Shandiz-Safaei tarafından hesaplanmıştır [25]. Denklem (3.39)'da D yerine D_0 yerleştirerek ve denklem (3.38)'i kullanarak nanoparçacıkların erime noktası,

$$\frac{T_{mp}}{T_{mb}} = 1 - (1 - q) \frac{2D_0}{D + D_0} \quad (3.40)$$

elde edilir.

Table 3.3. Farklı örgü yapıları için paketleme faktörleri

Örgü yapısı	En sıkışık kristal yüzeyi	P_s	P_l	D_0
FCC	(111)	$\pi/(2\sqrt{3})$	$\pi/(3\sqrt{2})$	$\sqrt{6d}$
HCP	(0001)	$\pi/(2\sqrt{3})$	$\pi/(3\sqrt{2})$	$\sqrt{6d}$
BCC	(110)	$3\pi/(8\sqrt{3})$	$\pi\sqrt{3}/8$	$\sqrt{6d}$
SC	(100)	$\pi/4$	$\pi/6$	$6d$

Erime entropisi, eriyik ve kristal örgü düzeni arasındaki farkı işaret etmektedir. Metalik kristaller için erime entropisi; doğada titreşimsel entropiye eşdeğer olarak alınabilir, bu durumda elektronik entropi ihmal edilebilir [81]. Jiang ve Shi [81], nanoparçacığın boyuta bağlı erime entropisini, erime noktalarının ebada bağlılığı cinsinden,

$$S_{mp} = S_{mb} + \frac{3R}{2} \ln\left(\frac{T_{mp}}{T_{mb}}\right) \quad (3.41)$$

Olarak ifade etmişlerdir.

Burada S_{mp} ve S_{mb} sırasıyla nanoparçacığın toplam erime entropisi ve bulk maddenin entropisidir. R ideal gaz sabitidir. (3.40) ve (3.41) numaralı denklemleri kullanarak nanoparçacıkların erime entropisi,

$$S_{mp} = S_{mb} + \frac{3R}{2} \ln\left(1 - 2(1-q)\frac{D_0}{D+D_0}\right) \quad (3.42)$$

şeklinde tanımlanır ve denklem (3.40), (3.42) denklemleri kullanılarak nanoparçacıkların erime entalpisi $H_{mp} = T_{mp} \cdot S_{mp}$, 'den

$$\frac{H_{mp}}{H_{mb}} = \left(1 - 2(1-q)\frac{D_0}{D+D_0}\right) \cdot \left(1 + \frac{3R}{2S_{mb}} \ln\left(1 - 2(1-q)\frac{D_0}{D+D_0}\right)\right) \quad (3.43)$$

şeklinde tanımlanır.

Burada H_{mp} ve H_{mb} sırasıyla nanoparçacıkların ve bulk maddenin erime entalpisidir. Denklem (3.42) ve (3.43) sırasıyla örgü-tipi-duyarlı model için ebada bağlı erime entropisi ve nanoparçacığın entalpisidir.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, Ni nanomateryelinin erime sürecindeki fiziksel özelliklerine ebad, şekil ve boyut etkisini anlamak için bu tezde çalışılan iki model çerçevesinde; 3. Bölümde verilen teorik bilgiler kullanılarak farklı şekle, geometriye ve boyuta sahip Ni nanomateryelleri (NM) için hesaplanan erime sıcaklıkları, bağlanma (kohesif) enerjileri, erime entropisi ve erime entalpileri sonuçları verilmektedir. Bu bağlamda küresel, ikozahedral (ICO), regular tetrahedral ve regular oktahedral geometrik yapılarına sahip Ni nanoparçacıkları (NP), hegzagonal ve silindirik şekle sahip nanotelleri (NT) ile çalışılmıştır. Ayrıca ince Nanofilmler (NF) ile de ilgili hesaplamalarda yapılmıştır.

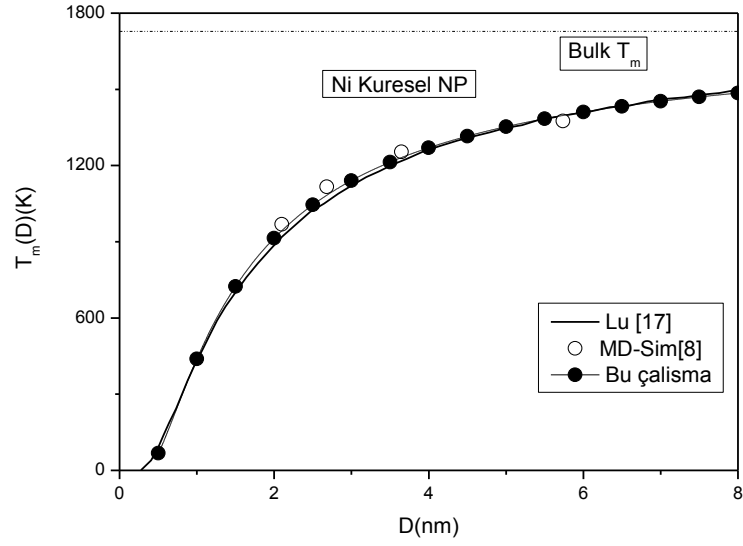
4.1 Ni Nanomateryelleri için Erime Sıcaklıkları

Bu kısımda farklı şekle sahip Ni nanoparçacıkları, Ni nanotelleri için Lu Modeli [17] ile hesaplanan ebada ve şekle bağlı erime sıcaklıkları için elde edilen sonuçlar verilmektedir. Ni Nanoparçacıkları hesaplamalarında kullanılan parçacıkların farklı çap değerlerine karşı gelen atom sayıları Tablo 4.1 de verilmiştir. Hesaplamalarda bulk Ni materyeli için erime sıcaklığı $T=1728\text{K}$, Kohesive enerji olarak $E_c(\text{bulk}) = 4.45\text{Ev}$; erime entropisi $S_m(\text{bulk}) = 10.1157\text{ J/molK}$ ve erime entalpisi için $H_m(\text{bulk}) = 17472\text{ KJ/mol}$ ve iki Ni atomu arasındaki uzaklık $h=0.249\text{nm}$ değerleri kullanılmıştır.

Şekil 4. 1 ve Şekil 4.2 'de sırasıyla, Lu Modeli ile hesaplanan farklı çaplardaki Küresel ve ikozahedral Ni Nanoparçacıklarının erime sıcaklıklarının parçacık ebadı ile değişimi verilmektedir. Şekil 4.1 içerisinde hesaplanan sonuçların Moleküler Dinamik (MD) simülasyon sonuçları [8] ile de karşılaştırılması yapılmıştır. Şekil 4.2'de iki farklı MD-Simülasyon sonucu [8,26] ile karşılaştırma yapılmaktadır.

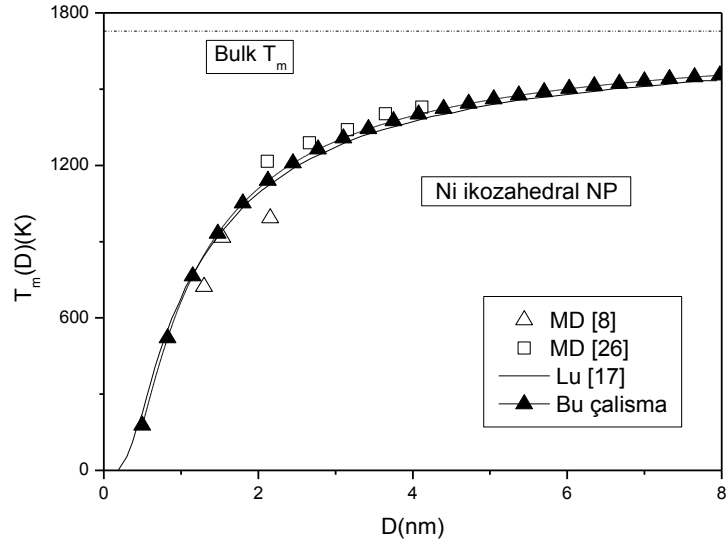
Tablo 4.1. Ni Nanoparçacıklarının Farklı Çap değerlerindeki Atom Sayıları

Ni Nanopartikülleri	
D(nm)	N(Atom)
0,5	6
1	51
1,5	171
2	406
3	1372
3,5	2178
4	3251
4,5	4630
5	6351
5,5	8453
6	10974
6,5	13952
7	17426
7,5	21433
8	26012
8,5	31201
9	37037
10	50805



Şekil 4.1. Küresel Ni NP erime sıcaklıklarının parçacık ebadına göre değişimi

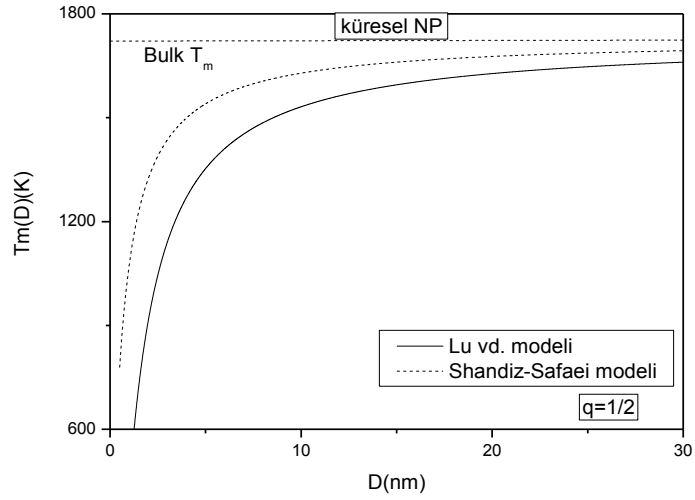
Şekil 4.1’de Küresel Ni nanoparçacıkları için Lu Modeli ile hesaplanan erime sıcaklıkları $T_m(D)$ fonksiyonunun MD-Simülasyon sonuçları ile karşılaştırılmasından çapı 8nm den küçük küresel Ni NP için elde edilen sonuçların MD simülasyon sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Erime sıcaklıklarının teorik Model ve simülasyon sonuçlarının Ni NP nın yaklaşık 2nm çap değerine kadar parçacık çapı ile lineer olarak değiştiği, Ni nanomateryeli için kritik çap değeri olan 2,2nm ‘den sonraki değişimin lineerlikten uzaklaşarak, yaklaşık 10nm den büyük çap değerlerinde ise sabit kaldığı gözlenmiştir. Tüm sonuçlarda melting point depression olarak bilinen ve nanoparçacıkların bulk materyelinden daha düşük erime sıcaklığına sahip oldukları saptanmıştır.



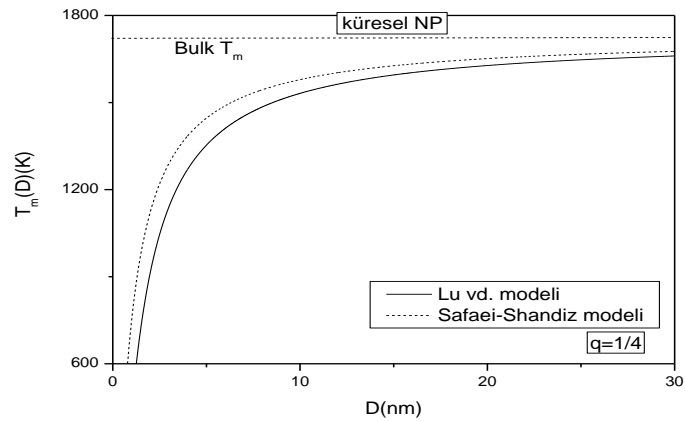
Şekil 4.2. İkozahedral Ni NP erime sıcaklıklarının parçacık ebadına göre değişimi

İkozahedral Ni nanoparçacıkları için Lu Modeli ile hesaplanan $T_m(D)$ fonksiyonunun var olan MD simülasyon sonuçları ile karşılaştırılması Şekil 4.2’de sunulmuştur. Çapı yaklaşık 2,5nm den küçük ikozahedral NP için MD simülasyon erime sıcaklıkları sonuçlarının daha düşük, çapı 2,5 nm den büyük ICO NP için varolan MD simülasyon erime sıcaklıkları sonuçlarının Lu teorik modeli hesaplamaları ile elde edilenler ile uyumlu olmakla birlikte biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Tüm sonuçlar nanomateryelin bulk erime sıcaklığı olan 1728K değerinden düşüktür. İkozahedral NP içinde ebadın azalması ile erime sıcaklığındaki düşüş teori ve simülasyon sonuçları ile saptanmıştır.

Tablo 3.1 deki veriler ile Lu ve Safai-Shandiz Modelleri kullanılarak küresel, ikozahedral, tetrahedral Ni NP için hesaplanan $T_m(D)$ D(nm) fonksiyonunun parçacık ebadı ile değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.3-4.8’te verilmiştir. Bu grafiklerde ayrıca Safai-Shandiz Modeli ile q ’nun $\frac{1}{2}$ ve $\frac{1}{4}$ değerleri için elde edilen sonuçlar Lu modeli ile hesaplananları ile karşılaştırılmıştır.

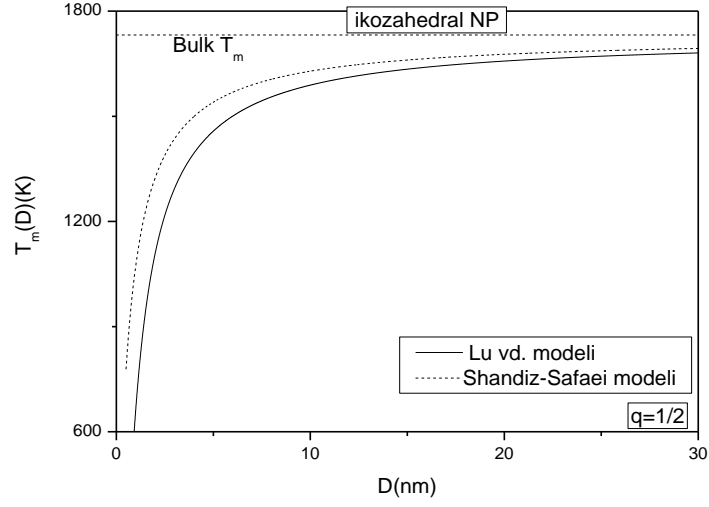


Şekil 4.3. Küresel Ni NP'nin erime sıcaklıklarının parçacık ebadına göre değişiminin $q=1/2$ için karşılaştırılması

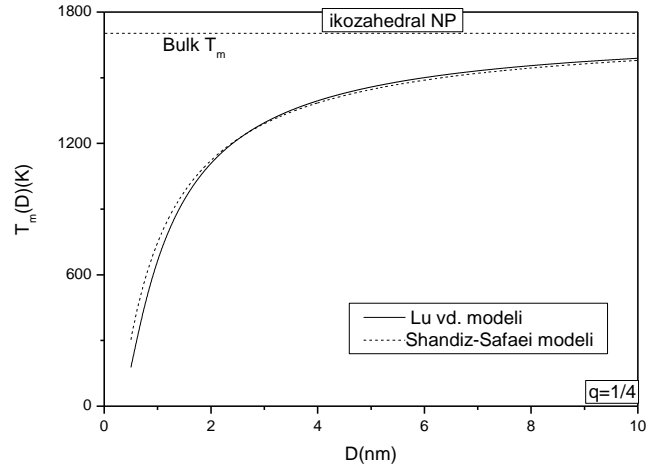


Şekil 4.4. Küresel Ni NP'nin erime sıcaklıklarının parçacık ebadına göre değişiminin $q=1/4$ için karşılaştırılması

Şekil 4.3 ve 4.4'ten küresel Ni Np için $q= 1/4$ için elde edilen sonuçlarda iki modelinde birbirleri ile uyumlu olduğu; bu uyumun 10nm çapından daha büyük parçacıklar için sonuçların birbirinr daha yakınlaştığı görülmektedir.

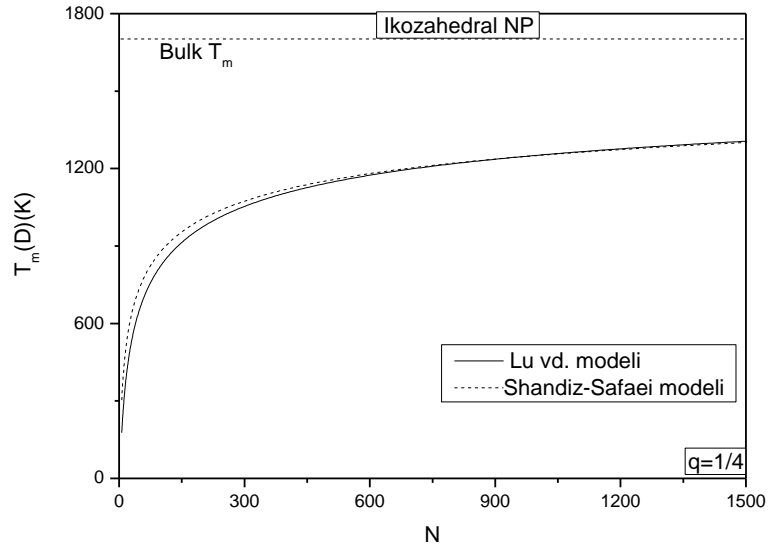
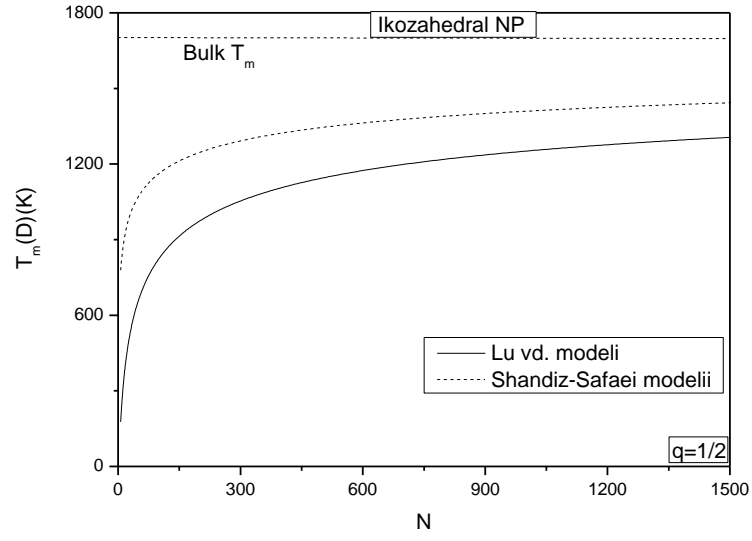


Şekil 4.5. İkozahedral Ni NP nin erime sıcaklıklarının parçacık ebadına göre değişiminin $q=1/2$ için karşılaştırılması



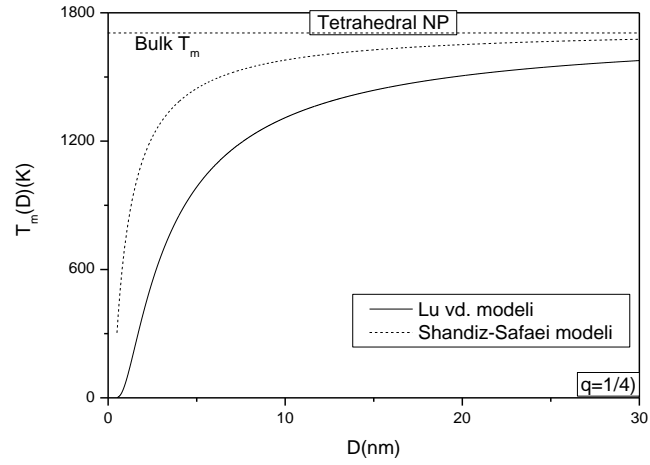
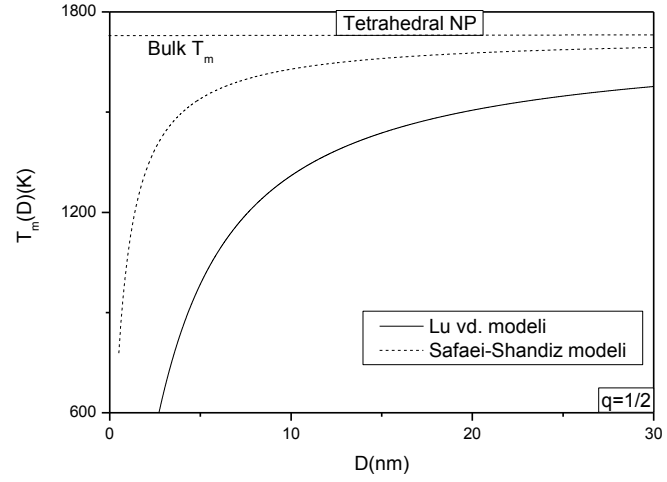
Şekil 4.6. İkozahedral Ni NP nin erime sıcaklıklarının parçacık ebadına göre değişiminin $q=1/4$ için karşılaştırılması

Şekil 4.5 ve 4.6'dan her iki modelin $q=1/4$ için ki karşılaştırmasından çapı 3nm den büyük ikozahedral NP'nin erime sıcaklıkları her iki model ile hemen hemen aynı değerlerdedir.



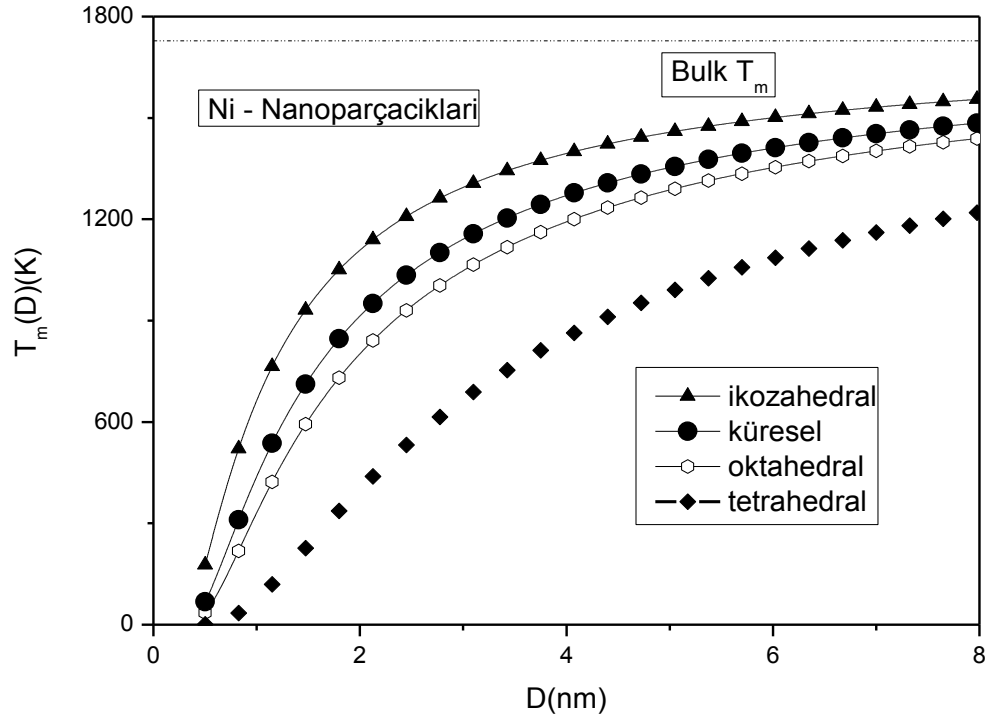
Şekil 4.7. Çapı 3nm'den küçük İkozahedral Ni NP'nin erime sıcaklıklarının parçacık sayısına göre değişiminin $q=1/2$ ve $q=1/4$ için karşılaştırılması

Çapı 3nm den küçük ICO NP için farklı iki model ile hesaplanan erime sıcaklıklarının Şekil 4.7. de karşılaştırılmasından $N=750$ den büyük atom sayısına sahip NP için $q=1/4$ ile hesaplanan sonuçların birbirleri ile örtüştüğü saptanmıştır



Şekil 4.8. Tetrahedral Ni NP'nin erime sıcaklıklarının parçacık ebadına göre değişiminin $q=1/2$ ve $q=1/4$ için karşılaştırılması

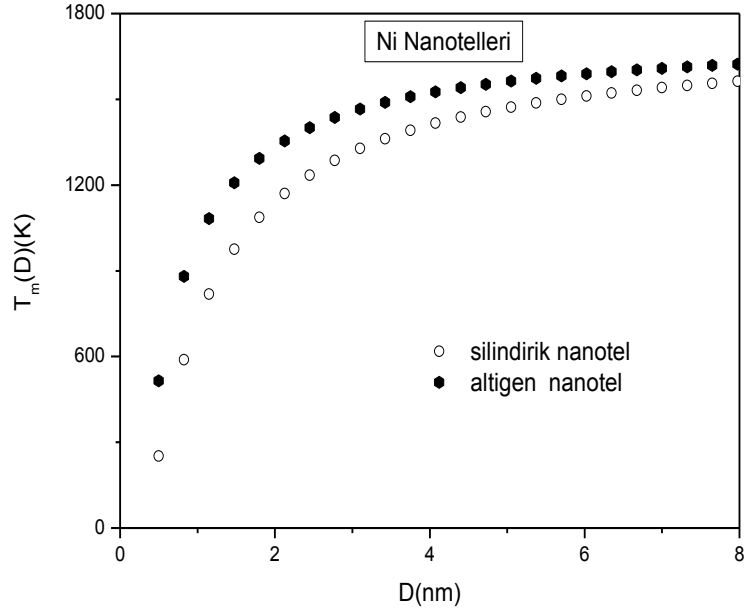
Yukarıdaki Şekil'de tetrahedral NP için iki modelinde birbirinden oldukça farklı sonuçlar verdiği; Shandiz-Safaei modeli ile elde edilen erime sıcaklıklarının diğer geometrik şekiller için elde edilenlerde olduğu gibi daha yüksek değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.9. Ni NP nin Lu modeli ile hesaplanan erime sıcaklıklarının parçacık ebadına bağlı değişimi.

Şekil 4.9’da farklı geometrilere sahip Ni nanoparçacıkları için Lu modeli ile hesaplanan erime sıcaklıklarının parçacık ebadı ile değişimlerinin karşılaştırılmasından tüm nikel nanoparçacıklarının erime sıcaklıklarının parçacık ebadı ile azaldığı ve bulk erime sıcaklığından daha düşük olduğu gözlenmektedir. Tüm farklı geometriye sahip nanoparçacıkların için parçacık ebadı ile erime sıcaklıklarındaki azalma (melting point depression) gerçekleşmektedir. Şekil 4.9’dan fiziksel olarak da olmasını beklediğimiz gibi en kolay eriyen geometriye sahip parçacıkların tetrahedral parçacıklar olduğu görülmektedir. Yüzey erimesinin en düşük sıcaklıklarda ve yavaş gerçekleştiği parçacıklar regular tetrahedral geometriye sahip parçacıklar olduğu açıktır. Çünkü diğerlerine göre daha az sayıda yüzeye sahiptirler.

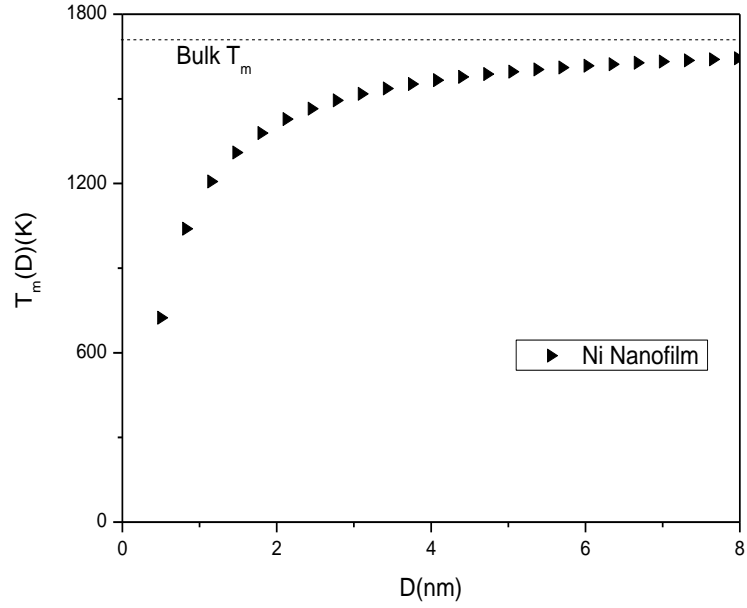
Ni nanotellerindeki (NT) yüzey erimesini irdelemek üzere; çalışılan Ni NP ile aynı basal geometriye sahip silindirik ve hexagonal Ni Nanotelleri ile çalışılmıştır Lu Modeli ile Ni NT için elde edilen sonuçlar Şekil 4. 10'da sunulmaktadır.



Şekil 4.10. Lu Modeli ile Silindirik ve hexagonal Ni NT için hesaplanan erime sıcaklıklarının tel ebadı ile değişimi.

Şekil 4.10'da hesaplanan erime sıcaklıkları sonuçları farklı geometriye sahip Nikel nanotellerindeki erime mekanizmasının farklı olduğunu açıkça göstermektedir. Küçük çaplı silindirik nanotellerin erime sıcaklıklarının aynı çaplı, hegzagonal tellere göre daha düşük olduğu, 10nm 'nin altındaki tel çapına sahip silindirik nanotellerin çapa bağlı erime eğrisi grafiğinden silindirik tellerin hegzagonal tellere göre daha çabuk eridiğini söyleyebiliriz. Bu sonuçlar; silindirik ve helikal nanotellerin erime olgusunu açıklayan Genelleştirilmiş Algoritma (GA)-MD sonuçları ile uyumludur [89].

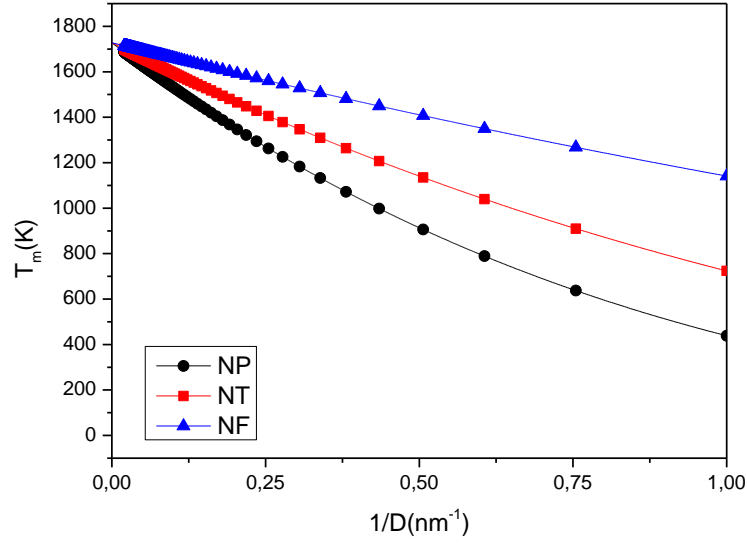
Tablo 3.1 deki Ni NP için alınan çap değerlerine eşdeğer kalınlıklarda Ni ince filmleri (NF) için hesaplanan $T_m(D)$ fonksiyonunun nanofilmin ebadına göre değişimi Şekil 4.11 de verilmiştir.



Şekil 4.11. Ni ince filmleri için hesaplanan erime sıcaklıklarının filmin kalınlığına göre değişimi.

Ni Nanofilmleri için Lu modeli ile elde edilen erime sıcaklıklarının da bulk erime sıcaklıklarının altında değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bu durum bize NF şeklindeki iki boyutlu nanomateryellerde de ebada bağlı erime sıcaklığındaki düşüşü vermektedir.

Lu Modeli ile elde edilen erime sıcaklıklarında boyut etkisini gözlemlemek üzere küresel NP, silindirik NT ve nanofilm için elde edilen erime sıcaklıklarının ebadın tersi ile olan değişimi Şekil 4.12’de verilmektedir.



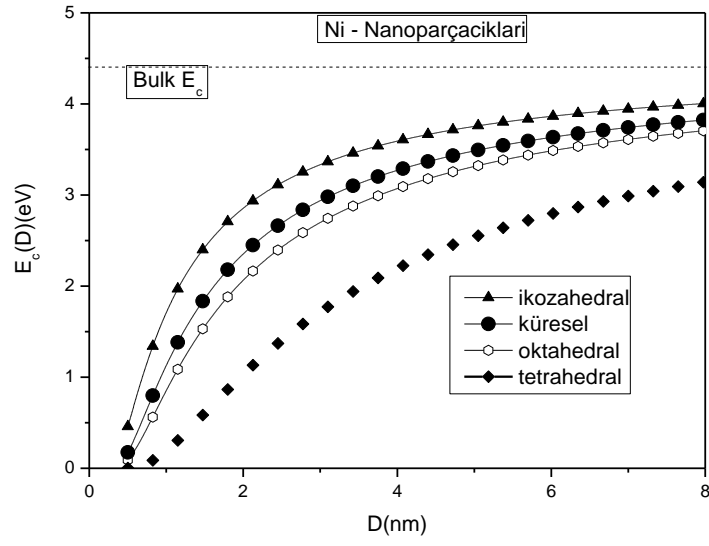
Şekil 4.12. Nikel nanoparçacıklarının, nanotelleri ve nanofilminin erime sıcaklıklarının 1/D ile değişimi

Şekil 4.12 Ni nanomateryellerinin farklı boyuta sahip Sıfır boyutlu NP, tek boyutlu NT ve iki boyutlu NF için hesaplanan teorik model erime sıcaklıkları üzerindeki boyut etkisini doğru biçimde vermektedir.

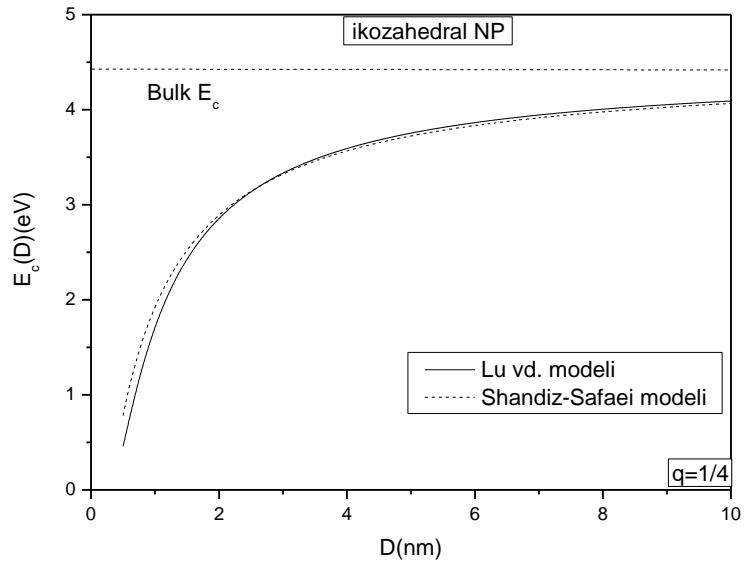
Sonuç: Ni Nanomateryellerinin ebad, şekil ve boyuta bağlı hesaplanan erime sıcaklıklarında; nanomateryeller için deneysel olarak da gözlenen erime sıcaklıklarındaki düşüş (melting point depression) gözlenmiş. Daha düşük boyutlu Nanoparçacıkların nanoteller ve nanofilmlere göre daha hızlı ve daha düşük sıcaklıklarda eridiği açıkça görülmektedir.

4.2 Ni Nanomateryelleri için Kohesive (Bağlanma) Enerjileri

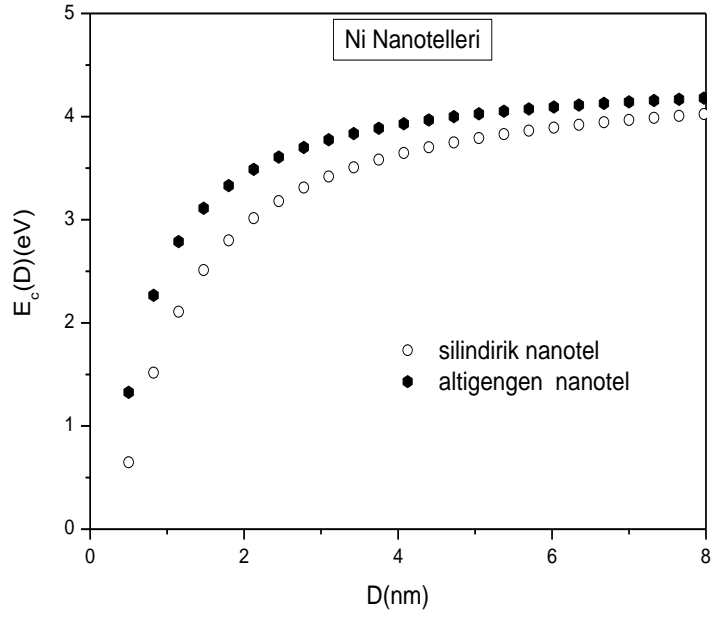
Bu kısımda farklı şekle sahip Ni nanoparçacıkları, Ni nanotelleri ve Nanofilmleri için Lu [17] Modeli ile ebada ve şekle bağlı erime sıcaklıkları ile orantılı olarak hesaplanan kohesive enerjileri sırasıyla Şekil 4.13- 4.16'da verilmektedir.



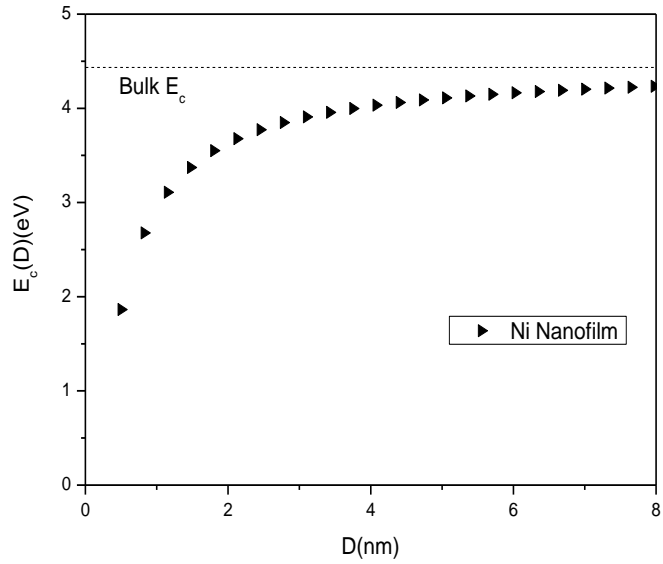
Şekil 4.13. Ni NP 'nın Lu modeli ile hesaplanan kohesif enerjilerinin parçacık ebadına bağlı değişimi



Şekil 4.14. İkozahedral Ni NP nın iki farklı model ile hesaplanan kohesif enerjilerinin parçacık ebadına göre değişimi



Şekil 4.15. Ni NT için Lu modeli ile hesaplanan kohesif enerjilerinin tel ebadı ile değişimi.

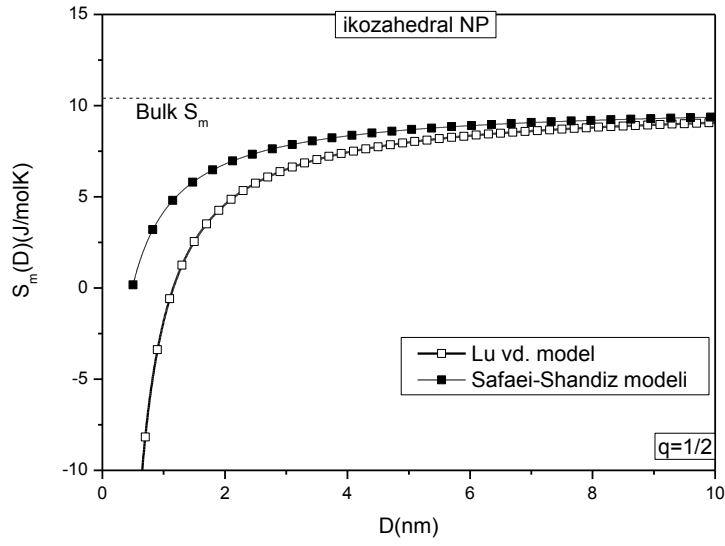


Şekil 4.16. Ni ince filmleri için Lu modeli ile hesaplanan kohesif enerjilerinin filmin kalınlığına göre değişimi.

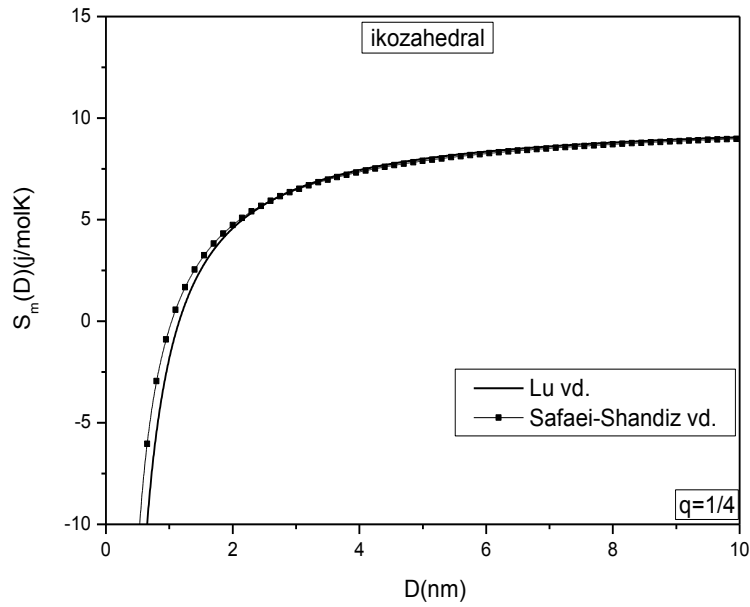
4.3 Ni Nanomateryelleri için Erime Entropileri

Bu kısımda farklı şekle sahip Ni nanoparçacıkları, Ni nanotelleri için Lu [14] Modeli ile hesaplanan ebada ve şekle bağlı erime sıcaklıklarının Safaei-Shandiz Modelindeki Entropi bağıntısında yerine konulması ile elde edilen sonuçlar Lu vd olarak verilmektedir. Safaei-Shandiz Modeli için elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır [90].

Şekil 4. 17 ve Şekil 4.18'de sırasıyla, Lu Modeli ile hesaplanan farklı çaplardaki ikozahedral Ni Nanoparçacıklarının erime sıcaklıklarına bağlı olarak hesaplanan ebada bağlı erime entropileri q parametresinin $\frac{1}{2}$ ve $\frac{1}{4}$ değerleri için elde edilen sonuçları sırasıyla göstermektedir. Denklem (3.24), (3.29) ve (3.33) denklemleri kullanılarak ve tablo 3.1, tablo 3.2 ve tablo 3.3'deki ikozahedral Ni verileri ile şekil 4.17 ve şekil 4.18 de gösterilen sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.17. İkozahedral Ni NP ‘nın $q=1/2$ için ebada bağlı hesaplanan erime entropisi modellerinin karşılaştırılması.

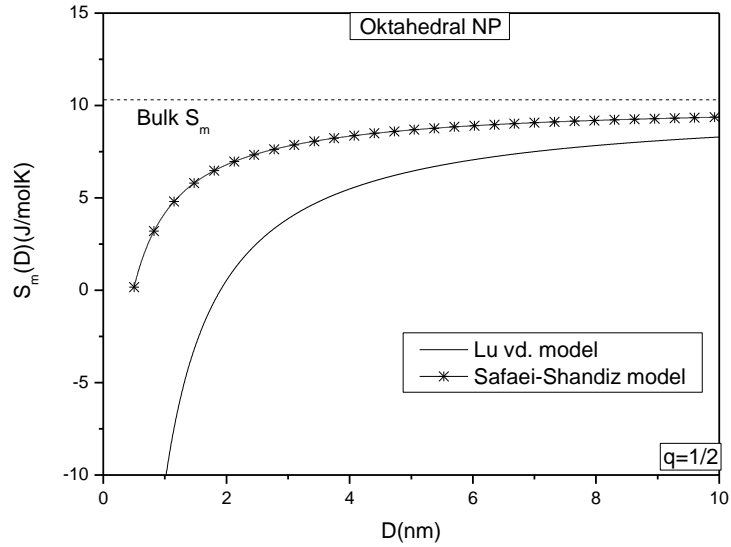


Şekil 4.18. İkozahedral Ni NP için erime entropi modellerinin $q=1/4$ için karşılaştırılması.

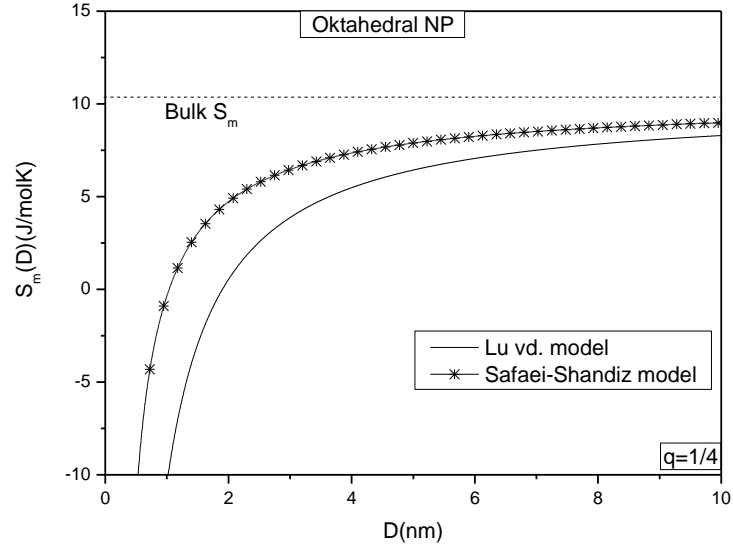
Şekil 4.17’de her iki modelin $q=1/2$ ‘de 10nm den küçük çaplı ikozahedral NP için farklı sonuçlar verdiği görülmektedir. 1nm'den küçük çap değerleri için Lu Modelinde entropi negatif değerlere gitmektedir.

Şekil 4.18’de her iki modelin karşılaştırmasından $q=1/4$ için 3nm den büyük nanoparçacık çap değerlerde her iki modelin aynı değerleri verdiği 2,2 nm'den küçük (bu nikel için kritik yarıçap değeridir) çaplı NP için ise negatif entropi değerlerine gittiği görülmektedir. Ortak olan ise yaklaşık 1nm lik küçük çap değerleri için her iki model de sıfıra gitmektedir.

Denklem (3.24), (3.29) ve (3.33) kullanılarak ve tablo 3.1, tablo 3.2 ve tablo 3.3’deki oktahedral Ni nanoparçacık için hesaplanan erime entropileri $q =1/2$ ve $q=1/4$ için şekil 4.19 ve şekil 4.20 de sunulmaktadır.



Şekil 4.19. Oktahedral Ni NP için erime entropi modellerinin $q=1/2$ için karşılaştırılması.



Şekil 4.20. Oktahedral Ni NP için erime entropi modellerinin $q=1/4$ için karşılaştırılması.

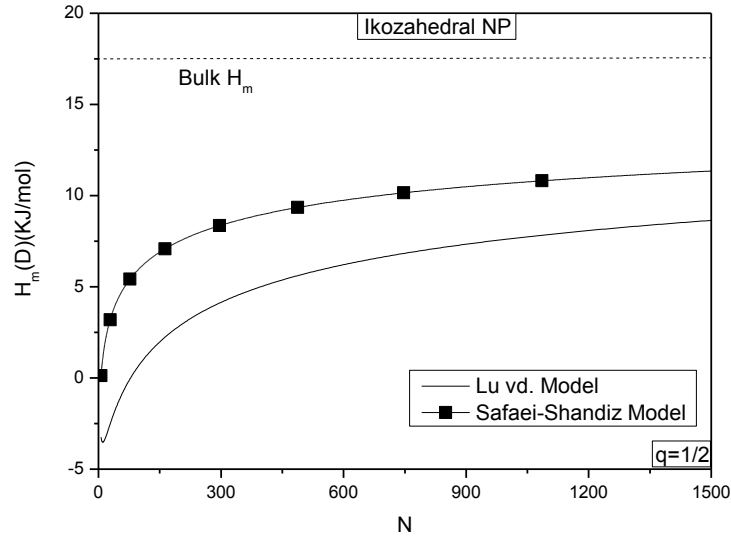
Şekil 4.19 dan her iki modelin 10nm den küçük çaplı nanoparçacıklar için farklı değerler verdiği görülmektedir. Her iki model de erime entropileri için küçük çaplarda sifıra yakınsamaktadır.

Şekil 4.20 den her iki modelin 10nm den küçük çaplı nanoparçacıklar için elde edilen sonuçlarının $q=1/2$ için elde edilenlere birbirlerine daha yakın olduğu görülmektedir. Her iki model de erime entropileri için küçük çaplarda sifıra yakınsamaktadır.

4.4 Ni Nanomateryelleri için Erime Entalpileri

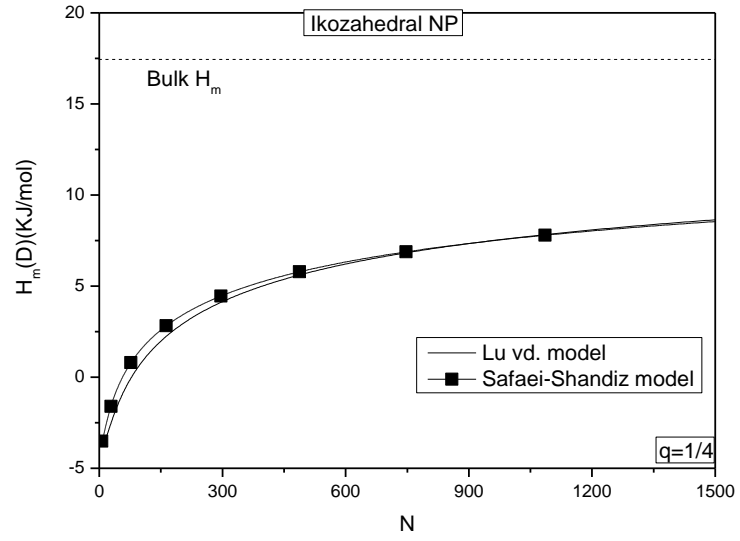
Bu kısımda farklı şekle sahip Ni nanoparçacıkları, Ni nanofilmleri için Lu [14] Modeli ile hesaplanan ebada ve şekle bağlı erime sıcaklıklarının Safaei-Shandiz Modelindeki Entalpi bağıntısında yerine konulması ile elde edilen sonuçlar Lu vd olarak verilmiş ve Safaei-Shandiz Modeli için elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır [90].

Denklem (3.40), (3.41), (3.42) ve (3.43) kullanılarak şekil 4.21 ve 4.22 elde edilmiştir.



Şekil 4.21. İkozahedral Ni NPs için erime entalpi modellerinin $q=1/2$ için karşılaştırılması.

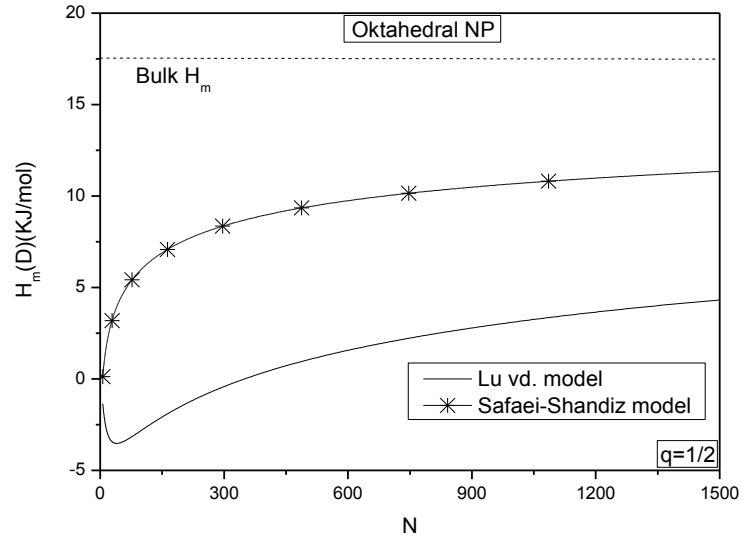
Şekil 4.21'den her iki modelin 3nm($N=1500$ atom) den küçük çaplı ikozahedral nanoparçacıklar için elde edilen sonuçların birbirlerinden çok farklı olduğu görülmektedir. Shandiz Modeli erime entalpileri için negatif değerler vermektedir. Diğerisi ise sıfıra yakınsamaktadır



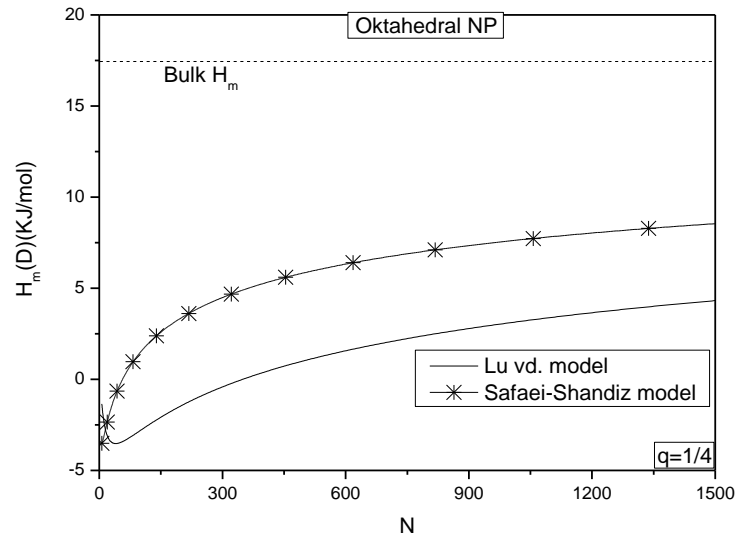
Şekil 4.22. İkozahedral Ni NP için erime entalpi modellerinin $q=1/4$ için karşılaştırılması

Şekil 4.22'den her iki modelin kritik ϕ değerinden büyük ϕ 'lardaki nanoparçacıklar için aynı değerleri verdiği görülmektedir. Ancak hem Lu hemde Shandiz Modeli $q=1/4$ de erime entalpileri için negatif değerler vermektedir.

Denklem (3.40), (3.41), (3.42) ve (3.43) kullanılarak oktahedral NP için elde edilen sonuçlar Şekil 4.23 ve 4.24 de sunulmaktadır.



Şekil 4.23. Oktahedral Ni NP için erime entalpi modellerinin $q=1/2$ için karşılaştırılması



Şekil 4.24. Oktahedral Ni NP için erime entalpi modellerinin $q=1/4$ için karşılaştırılması

Şekil 4.23 ve 4.24'ten iki modelin q 'nun herh iki değeri içinde birbirinden çok farklı değerler verdiği gözlenmiştir. Safaei-Shandiz modelinin $q=1/2$ için sıfıra yakınsadığı fakat $q=1/4$ için Lu modeli ile birlikte eksi değerlere gittiği görülmektedir.

Lu modelinin çapı yaklaşık 3nm'den küçük NP için daha düşük entalpi değerleri verdiği gözlenmiştir.

Sonuç: Bu tezde çalışılan Lu ve Shandiz-Safaei modellerinin Ni nanomateryelinin, nanoparackların farklı geometrilerde olmasına karşın küçük çaplarda erime entropi ve entalpilerini doğru açıklayamadığı görülmüştür. Her iki model Ni nanomateryelinin erime sıcaklıklarını n boyuta ve şeikle bağlılığını fiziksel olarak doğru vermektedir[90].

KAYNAKLAR

- [1] J.G. Dash, "*History of the search for continuous melting*", Rev. Mod. Phys., 71,1737, (1999).
- [2] Q.S. Mei ve K. Lu, "*Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals*", Progress in Materials Science, 52, 1175, (2007).
- [3] S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen, "*Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements*", Phys. Rev. Lett. 77, 99,(1996).
- [4] O. Gulseren, F. Ercolessi, ve E. Tosatti, "*Premelting of Thin Wires*", Phys. Rev. B51, 7377,(1995)
- [5] Z. Liu, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, C.H. Ko, H.J. Shin, R. Ryoo, "*TEM studies of platinum nanowires fabricated in mesoporous silica MCM-41*", Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 39, 3107,(2000).
- [6] L. Wang, Y. Zhang, X. Bian, Y. Chen, "*Melting of Cu nanoclusters by molecular Dynamics simulation*", Phys. Lett. A 310, 197,(2003).
- [7] S. Link, Z.L. Wang, M.A. El-Sayed, "*How does a gold nanorod melt ?*", J. Phys. Chem. B104, 7867,(2000).
- [8] Y. Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard, "*Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime*", J. Chem. Phys. 115, 385,(2001).
- [9] M. Zhang, M.Y. Efremov, F. Schiettekatte, E.A. Olson, A.T. Kwan, S.L. Lai, T. Wisleder, J.E. Grene ve L.H. Allen, "*Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements*", Phys.Rev.B 62, 10548,(2000).
- [10] K.K. Nanda, S.N. Sahu ve S.N. Behera, "*Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems*", Phys. Rev. A 66, 013208,(2002).

- [11] H.W. Qi ve M.P. Wang, “*Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles*”, Mater. Chem. Phys. 88, 280,(2004).
- [12] W.H. Qi, M.P. Wang, M. Zhou, X.Q. Shen, X.F. Zhang, “*Modeling cohesive energy and melting temperature of nanocrystals*” J. Phys. Chem. Solids, 67, 851, (2006).
- [13] M.A. Shandiz, A. Safaei, S. Sanjabi, Z.H. Barber, “*Modelling the size effect on the melting temperature of nanoparticles, nanowires and nanofilms*” J. Phys.: Condens. Matter ,19, 216216, (2007),
- [14] Q. Jiang, C.C.Yang, “*Size effect on the phase stability of nanostructures*” Current Nanoscience 4,179,(2008).
- [15] M.A. Shandiz, A. Safaei, S. Sanjabi, Z. H. Barber, “*Modeling the Melting Temperature of Nanoparticles by an Analytical Approach*” J. Phys. Chem. C ,112, 99, (2008).
- [16] M.A. Shandiz, A.Safaei, “*Size-dependent thermal stability and the smallest nanocrystal*” Physica E 41, 359, (2009).
- [17] H.M. Lu, P.Y. Li, Z.H. Cao, X.K. Meng, “*Size-, Shape-, and Dimensionality-Dependent Melting Temperatures of Nanocrystals*”,J. Phys. Chem. C113, 7598, (2009).
- [18] W.A. de Herr, L.M.L. Billas, New Trends in Magnetism, Magnetic and Their Application, eds. Moran-Lopez, Sanchez J.M.,PlenumPress New York, 9, (1994).
- [19] J.L. Moran Lopez, K.H. Bennemann, J.M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, “*Magnetic properties of cubo-octahedral Ising clusters*”, Solid State Communication, 88, 101, (1993).
- [20] J.L. Moran Lopez, , “*Theoretical studies and modelling of nanostructured materials a challenge for the 1990s* “, Computational Materials Science, 2, 72, (1994).
- [21] H.G. Fritsche, R.E. Benfield, “*Exact analytical Formula for mean coordination*

- numbers in clusters*”, Z. Phys. D (Suppl.), 26, 15, (1993).
- [22] P.Z. Pawlow, “*Melting point dependence on the surface energy of a solid body*” Phys. Chem., 65,545, (1909).
- [23] A. Safaei, M.A. Shandiz, S. Sanjabi, Z.H. Barber, “*Modeling size dependence of melting temperature of metallic nanoparticles*”, J. Phys. Chem. Solids, 68, 1396, (2007)
- [24] F. A. Lindemann, “*The calculation of molecular vibration frequencies,*”, Physik. Z., 11, 609, (1910).
- [25] M.A. Shandiz, A. Safaei, , “*Melting entropy and enthalpy of metallic nanoparticles*”, Materials Letters 62, 3954 (2008).
- [26] Z. Zhang, W.Y. Hu, S.F. Xiao, “*Melting, melting competition and structural transitions between shell-closed icosahedral and octahedral nickel nanoclusters*”, Phys. Rev. B , 73, 1254443 (2006).
- [27] www.webelements.com
- [28] <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>
- [29] Prof. Dr. Serap Şentürk DALGIÇ, “*Nanometaryaller Ders Notları*”, Trakya Üniversitesi, Fizik Bölümü (2012).
- [30] K.J. Klabunde, *Nanoscale Materialis In Chemistry* ,New York, John Wiley and Sons Inc. Wiley-Interscience (2001)
- [31] Yrd.Doç.Dr.Andaç AKDEMİR “*Çevresel nano teknoloji ders notları*”, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü (2011).
- [32] <http://nanosense.org>
- [33] D. Vollath, “*Nanomaterials*”, WILEY-VCH VerlagGmbHCo. KGaA, Weinheim (2008).

- [34] Ünal Dömekeli, “*Nanomateriyallerin Erime Sürecindeki Fiziksel Özelliklerinin Moleküler Dinamik Simülasyonu İle İncelenmesi*” Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fizik Bölümü, (2011).
- [35] F.D. Fischer, T. Waitz, D. Vollath, N.K. Simha, “*On the role of surface energy and surface stress in phase-transforming nanoparticles*”, Progr. Mater. Sci., 53, 481,(2008).
- [36] H. Ezgin, “*Ni/Pd kor/kabuk Nanoparçacıkların Yüzey Erimesinin İncelenmesi*”, Yüksek lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fizik Bölümü, (2012).
- [37] www.scientific.web.com
- [38] www.nano-lab.com
- [39] Z. Libor, Q. Zhang, “*The Synthesis of nickel nanoparticles with controlled morphology and SiO₂/Ni-core-shell Structures*”, Materials Chemistry and Physics, 114,2-3, 902,(2009).
- [40] Y. Cheng, Y. Zheng, Y. Wang., F. Bao, Y. Qin, “*Synthesis and magnetic properties of nickel ferrite nano-octahedra*”, Journal of Solid State Chemistry, 178,7,2394,(2005).
- [41] K.P. Donegan, J.F. Godsell vd., “*Microwave-assisted synthesis of icosahedral nickel nanocrystals*” Cryst. Eng. Comm,6, 13, 2023,(2011).
- [42] S. Karim, K. Maaz, “*Magnetic behavior of arrays of nickel nanowires:Effect of microstructure and aspect ratio*” Materials Chem. Phys. 130, 3, 1103,(2011).
- [43] R. Inguanta, M. Butera, S. Piazza, “*Fabrication of metal nano-structures using anodic alumina membranes grown in phosphoric acid solution:Tailoring template morphology*” Applied Surface Science 253,12, 5447,(2007).
- [44] M. J.Takagi, . “*Electron diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films*” Phys. Soc .Japan., 9,359,(1954)

- [45] Z.H: Jin, P. Gumbsch, K. Lu., E. Ma, **“Melting mechanisms at the limit of superheating”** Phys. Rev Lett., 87,055703, (2001).
- [46] K. Chattopadhyay, R. Goswami, **“Melting and superheating of metals and alloys”** Prog. Matter.Sci., 42,287,(1997)
- [47] H.W. Sheng, G. Ren, L.M. Peng, Z.Q. Hu, K. Lu, **“Superheating and Melting Point Depression of Pb Nanoparticles Embedded in Al Matrices”** Phil. Mag. Lett., 73: 179,(1996).
- [48] H:W. Sheng, G. Ren, L.M. Peng, Z.Q. Hu, K. Lu, **“Epitaxial dependence of the melting behaviour of In nanoparticles embedded in Al Matrices”** Journal of Materials Research, 12, 119,(1997)
- [49] D.L. Zhang, B. Cantor, **“Melting behaviour of In and Pb particles embedded in an Al matrix”** Acta Metallurgica and Materialia 39,1595,(1991).
- [50] L. Zhang, M.L.Sui, J. Tan, K. Lu, **“Superheating and melting kinetics of confined thin films”** Acta Materialia, 54, 3553,(2006)
- [51] H. Saka , Y.Nishikawa , T. Imura, **“Melting temperature of In particles embedded in an Al matrix”** Philos. Mag. A, 57, 895,(1988).
- [52] Grabaek , L., Bohr, J., **“Superheating and supercooling of lead precipitates in aluminum”** Phys. Rev.Lett., 64,934,(1990).
- [53] L. Zhang, Z.H.Jin, L.H. Zhang, M. L.Sui, K. Lu, **“Superheating of Confined Pb Thin Films”** Phys. Rev.Lett., 85,1484,(2000).
- [54] J. Zhong, L.H. Zhang, Z.H. Jin, M.L. Sui,., Lu, K. **“Superheating of Ag nanopaxticles embedded in Ni matrix”** , Acta Materialia, 49: 2897,(2001).
- [55] P.R. Couchman, W.A. Jesser, **“Thermodynamic Theory of Size Dependence of**

- Melting Temperature in Metals.*" , Nature, 269,481,(1977).
- [56] K.F. Peters, J.B. Cohen, Y. Chung "*Melting of Pb Nanocrystals*", Phys. Rev. B., 57,13430,(1998).
- [57] D.R.H. Jones, "*The free energies of solid-liquid interfaces*", J. Mater. Sci, 4, 9, 1, 1974.
- [58] Q. Jiang, H.X. Shi, M. Zhao, "*Free energy of crystal-liquid interface*" Acta Mater, 47, 2109,(1999).
- [59] J.W.M. Frenken, J.F. Vanderveen, "*Observation of Surface Melting*", Phys. Rev. Lett., 54, 2, 134, (1985).
- [60] H. Reiss, I.B. Wilson, "*The effect of surface on the melting point.*" , J Coll. Sci, 3, 551,(1948).
- [61] B.Pluis, D. Frenkel, J.F. Vanderveen, "*Surface-induced melting and freezing II. A semi-empirical Landau-type model*" , Surf. Sci. 239, 282,(1990).
- [62] T.B. David, Y. Lereah, G. Deutscher, R. Kofmans, "*Solid-Liquid Transition in Ultra-Fine Lead Particles*" . P. Phil. Mag. A. 71,5, 1135,(1995).
- [63] Z. Wen, M. Zhao, Q. Jiang, "*Size Range of Solid-Liquid Interface Energy of Organic Crystals*" , Phys. Chem. B, 106, 4266,(2002).
- [64] C. Brechignac, H. Busch, P. Cahuzac, "*Dissociation Pathways and Binding-Energies Of Lithium Clusters From Evaporation Experiments.*" J. Chem. Phys. 101, 8,6992,(1994).
- [65] U. Naher, S. Bjornholm, S. Fraundorf, "*Fission of Metal Clusters.*" , Phys. Rep. 285, 6, 245,(1997).
- [66] C.Q. Sun, C.M. Li, H.L. Bai, E.Y. Jiang, "*Melting point oscillation of a Solid Over*

- the Whole Range of Sizes.*" Nanotechnology 16,1290,(2005).
- [67] C.Q. Sun, C.M. Li, Y. Shi, "*Size-Induced undercooling and Overheating in Phase Transitions in Bare and Embedded Clusters.*" Phys. Rev. B. 73,075408,(2006).
- [68] M. Wautelet, "*Estimation of the variation of the melting temperature with the size of small particles, on the basis of a surface-phonon instability model*" , J. Phys. D: Appl. Phys. 24,343,(1991).
- [69] M. Wautelet., J.P. Dauchot, M. Hecg, "*On the phase diagram of non-spherical nanoparticles*" , J. Phys.: Condens. Matter, 15, 3651,(2003).
- [70] A. Shirinyan, M. Wautelet, Y. Belogorodsky, "*Solubility diagram of the Cu–Ni nanosystem*" , J. Phys.: Condens. Matter, 18, 2537,(2006).
- [71] H.K. Kim, S.H. Huh, J.W. Park, "*The Cluster Size Dependence of Thermal Stabilities of Both Molybdenum and Tungsten Nanoclusters.*" , Chem.Phys.Lett. 354,165,(2002).
- [72] M.J. Wautelet, "*Estimation Of The Variation Of The Melting Temperature With The Size Of Small Particles, On The Basis Of A Surface-Phonon Instability Model*" , Appl. Phys.,24, 343.(1991).
- [73] G. Guisbiers, M. Wautelet, "*Size, shape and stress effects on the melting temperature of nano-polyhedral grains on a substrate*" , Nanotechnology, 17, 2008,(2006)
- [74] G. Guisbiers, M. Kazan, O. Van Overschelde, M. Wautelet; S. Pereira, "*Mechanical and thermal properties of metallic and semiconductive nanostructures*" , J. Phys. Chem. C 112, 4097,(2008)
- [75] Q. Jiang, J.C. Li, B.Q. Chi, "*Size-dependent cohesive energy of nanocrystals*", Chem. Phys. Lett. 366, 551,(2002).
- [76] H.M. Lu, D.N. Ding, Z.H. Cao, S.C. Tang, X.K. Meng, "*Surface energy and melting*

- temperature of elemental nanocavities"* , J. Phys. Chem. C, 111, 12914,(2007).
- [77] M. Wautelet, "*On the melting of polyhedral elemental nanosolids*" , Eur. Phys. J. Appl. Phys, 29, 51,(2005).
- [78] J. Tateno, "*Empirical Relation On Melting Temperature Of Some Ionic-Crystals*" Solid State Commun. 10, 61 (1972).
- [79] C.Q. Sun, Y.Wang, B.K. Tay, S. Li, H. Huang, Y.B. Zhang, "*Correlation between the melting point of a nanosolid and the cohesive energy of a surface atom*", J. Phys. Chem. B 106, 10701,(2002).
- [80] C.Q. Sun, B.K. Tay, X.T. Zeng, et al. "*Bond-order-bond-length-bond-strength (BOLS) correlation mechanism for the shape-and-size dependence of a nanosolid*" J. Phys.: Condens, Matter 14, 7781.(2002)..
- [81] Q. Jiang, F.G. Shi, "*Entropy for solid-liquid transition in nanocrystals*" Mater. Lett. 37 79, (1998).
- [82] A. Safaei, M. Attarian Shandiz, S. Sanjabi, Z.H. Barber, "*Modelling the size effect on the melting temperature of nanoparticles, nanowires and nanofilms*" J. Phys. Condens. Matter, 19, 216216, (2007).
- [83] Q. Jiang, H.X. Shi, M. Zhao, "*Melting thermodynamics of organic nanocrystals*" , J. Chem. Phys., 111, 2176,(1999)
- [84] P.H. Buffat, J.P.Borel, "*Size Effect On Melting Temperature of Gold Particles*" Phys Rev A,13, 2287,(1976).
- [85] M. Wautelet, "*Estimation of the variation of the melting temperature with the size of small particles, on the basis of a surface-phonon instability model*" , J Phys. D ,24, 343,(1991).

- [86] F.G. Shi, "*Size-Dependent Thermal Vibrations And Melting In Nanocrystals*" J Mater. Res., 9,1307,(1994).
- [87] F. Ercolessi, W. Andreoni, E. Tosatti, "*Melting of Small Gold Particles - Mechanism And Size Effects*", Phys. Rev. Lett. 66, 911,(1991).
- [88] F. Delogu, "*Structural and energetic properties of unsupported Cu nanoparticles from room temperature to the melting point: Molecular dynamics simulations*" Phys. Rev. B, 72, 205418,(2005).
- [89] H. Li, F. Sun, "*Science and Technology*", DOI: 10.5772/39498 (2012).
- [90] S. Şentürk DALGIÇ, M.Tunçkol, "*Size dependent melting entropy and entalphy of Ni Nanoclusters*", BSW2012 Bozok Science Workshop: Yozgat (2012).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Uyruğu : T.C

Doğum Yeri : Uşak

Askerlik Durumu : Yaptı

Medeni Durumu : Bekar

Eğitim Durumu

2001-2012 : Trakya Üniversitesi ,Yüksek Lisans Fizik Bölümü

1997 - 2001 : Trakya Üniversitesi , Fizik Bölümü

1993 - 1996 : Yozgat Yerköy (Şehit Sedat Nezih Özok) Lisesi