

مدل سازی پروسه بازپخت در شیشه سودا-لایم تبادل یون شده Ag^+/Na^+

فهیمه سید حیدری^۱، جعفر مصطفوی امجد^۱، محمد دهقان نیری^۲

۱ دانشکده فیزیک، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، بلوار استاد یوسف ثبوتی، زنجان
۲ پژوهشکده تغییر اقلیم و گرمایش زمین، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، بلوار استاد یوسف ثبوتی، زنجان

چکیده - در شیشه‌های سودا-لایم تبادل یون شده با یون نقره، که بازپخت آنها در مجاورت اتمسфер هوا انجام شده باشد، در جریان بازپخت، یون نقره در فرایند پخش در مجاورت اتم آهن دوظرفیتی داخل ماتریس شیشه از آن الکترون می‌گیرد و باعث کاهیده شدن یون نقره به صورت اتم نقره می‌شود و اتم نقره‌ی آزاد به دست می‌آید. این اتم‌های نقره در سطح و عمق شیشه نانو ذرات نقره را بوجود می‌آورند. در این مقاله با تغییر پارامتر زمان بازپخت نتایج بدست آمده را به طور تجربی بررسی کردیم. وجود نانو ذرات نقره با استفاده از تصاویر AFM و طیف سنجی جذبی نشان داده‌ایم. در اینجا ما مجموعه معادلاتی که شکل‌گیری نانو ذرات نقره از طریق کاهش یون نقره در جریان فرایند گرمایی شیشه‌ی شامل نقره در اتمسfer هوا را توصیف می‌کند، فرمول‌بندی و به صورت عددی حل کرده‌ایم.

کلید واژه: شیشه‌ی سودا-لایم، نانوذرات نقره، طیف سنجی جذبی، AFM، معادلات پخش.

Modeling of the annealing process in the Ag^+/Na^+ -ion-exchanged soda-lime glass

F. S. Heydari¹, J. Mostafavi-Amjad¹, and M. D. Niry^{1,2}

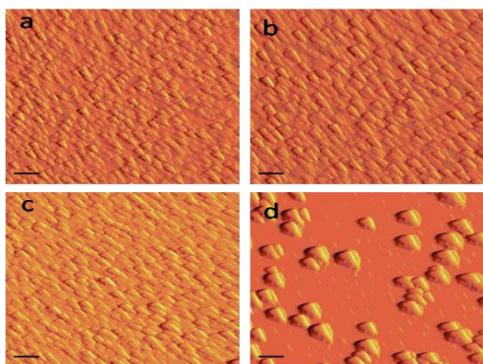
1 Department of Physics, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan 45137-66731, Iran
2Center for Research in Climate Change and Global Warming (CRCC), Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan 45137-66731, Iran

Abstract- Ion-exchanged soda-lime glasses which annealing in the air atmosphere in the process of diffusion during annealing the silver ions behind Fe^{2+} ions within the glass matrix capture their electrons and cause reduced silver ions to form silver free atoms. Silver atoms aggregate and form the silver nanoparticle in/on the glass matrix. In this paper, we investigated all the results by changing the annealing time. We show existence of silver nanoparticle by AFM micrograph and absorption spectroscopy. Also, we formulate the set of equations describing the formation of silver nanoparticles through reduction of the silver ions in the thermal treated glass matrix in the air atmosphere and solve them numerically.

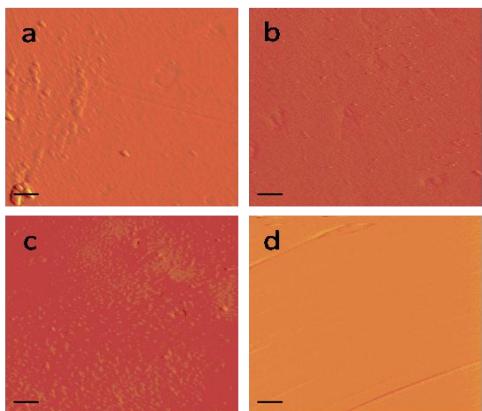
Keywords: Soda-lime glass, silver nanoparticles, absorption spectroscopy, AFM, diffusion equations.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

تقریبی نانو ذرات را تخمین زدکهبرای زمان‌های ۰.۵، ۱.۰، ۱.۵ و ۲.۰ ساعت به ترتیب مقادیر تقریبی ۳۷۰ nm، ۲۷۰ nm، ۱۵۰ nm و ۶۵۰ nm به دست آمده است.



شکل (۱) : تصاویر AFM مربوط به شیشه‌های بازپخت شده با وجود نانو ذرات به ترتیب برای زمان ۰.۵، (a)، (b) ۱.۰، (c) ۱.۵ و (d) ۲.۰ ساعت. طول خط مقیاس ۱ μm است.



شکل (۲) : تصاویر AFM مربوط به شیشه‌های بازپخت شده بعد از شستن نانو ذرات روی سطح شیشه به ترتیب برای زمان ۰.۵، (a)، (b) ۱.۰، (c) ۱.۵ و (d) ۲.۰ ساعت. طول خط مقیاس ۱ μm است.

شکل (۲) نمونه‌های بازپخت شده بعد از شستن نانو ذرات نقره روی سطح شیشه را برای زمان‌های مختلف نشان می‌دهد.

تحلیل طیف جذبی نمونه‌ها

یکی از روش‌های رایج برای شناسایی نانوذرات، مطالعه طیف جذبی مربوط به پلاسمون سطحی آنها است. محل و پهنهای طیف جذبی به عواملی نظیر جنس، اندازه، چگالی و شکل نانوذرات بستگی دارد. در این مقاله برای تحلیل تغییرات اندازه نانوذرات نقره در بستر شیشه از طیف جذبی گرفته شد از دستگاه طیف سنج نوری (SPM; Varian, Model: Cary5E استفاده کردند.

مقدمه

نانوذرافلزات نجیب به ویژه نقره و طلا به دلیل تشید پلاسمون سطحی خواص اپتیکی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند [1]. فعالیت کاتالیزوری و خواص ضد باکتریال این نانو ذرات نیز شدیداً به شکل و اندازه‌ی آنها بستگی دارد [2].

در این مقاله نانو ذرات نقره‌ای که مورد بررسی شده‌اند به طور تجربی در آزمایشگاه ساخته شده اند و شکل و اندازه آنها به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مطالعه شده است. خواص اپتیکی این نانو ذرات نیز به کمک طیف سنجنوری (SPM) مطالعه شده است.

روش ساخت نمونه‌ها

شیشه‌های سودا-لایم را در قطعاتی به اندازه‌ی 2cm×4cm برش می‌زنیم. نمک اسیدی شامل ترکیبی از ۲ درصد وزنی نیترات نقره و ۹۸ درصد وزنی نیترات سدیم آماده می‌کنیم. بعد از اطمینان از بدست آمدن مخلوط همگن از این نمک اسیدی، به اندازه یک گرم از آنرا برداشته و روی هر قطعه از شیشه را با نمکمی پوشانیم. سپس این نمونه‌ها را در کوره‌ای در دمای ۴۰۰°C به مدت ۴ ساعت قرار می‌دهیم. در این مرحله شیشه‌های تبادل یون شده بدست می‌آیند. شیشه‌های تبادل یون شده دارای رنگ قهوه‌ای-نارنجی هستند. این شیشه‌ها برای بازپخت آماده هستند. در اینجا بازپخت برای زمان‌های مختلف ۰.۵، ۱.۰، ۱.۵ و ۲.۰ ساعت انجام شده است. در این آزمایش فرآیند بازپخت در اتمسفر هوا و دمای ۴۰۰°C انجام شده است. در این نمونه‌ها نانو ذرات نقره روی سطح شیشه ظاهر می‌شوند. در گروه دیگری از نمونه‌ها که با روش و شرایط مشابه بازپخت می‌شوند سطح شیشه به نحوی شستشو داده شده است که نانو ذرات نقره سطحی کاملاً حذف شده اند اما عمق شیشه دست نخورده مانده است.

تصاویر AFM

تصاویر AFM با دستگاه AFM با کد ثبت شده‌ی AF3-077/1 و نوع داده‌برداری غیرتماسی از پنجره‌ای به اندازه‌ی $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ گرفته شده است. شکل (۱) تصاویر نمونه‌های بازپخت شده با وجود نانو ذرات نقره را نشان می‌دهد که از زمان‌های مختلف بازپخت به دست آمدند. از این تصاویر می‌توان اندازه

نتیجه‌گیری پخش تجربی

ما توانسته‌ایم با روش حرارتی نانو ذرات نقره را روی سطح شیشه رشد دهیم که در گذشته این کار را با لیزر انجام داده‌اند [4]. همچنین با تغییر زمان بازپخت، اندازه‌ذرات قابل کنترل است. برای تحلیل اندازه‌ی ذرات دو دیدگاه را بررسی کردیم. از تصاویر AFM می‌توان اندازه را تخمین زد. جابجایی قرمز در نموارهای طیف سنجینیز با پیش‌بینی نظریه می‌در تفاق است.

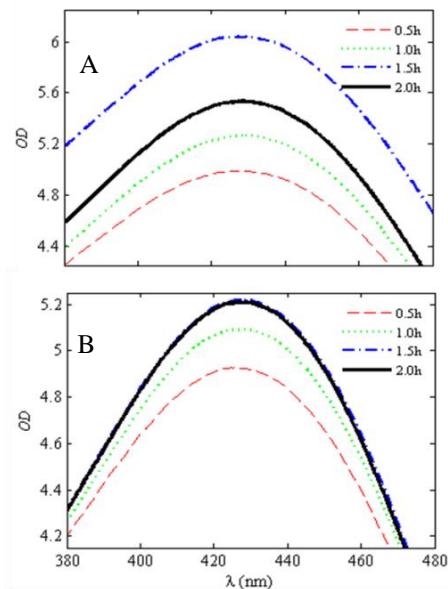
عادلات پخش

ساختار ماتریس شیشه از مواد تشکیل دهنده‌ی شبکه ساخته شده است. رایج‌ترین ماده تشکیل دهنده‌ی شبکه SiO_2 است که مولفه‌های دیگر موسوم به تغییر دهنده‌های شبکه نظیر MgO , CaO , K_2O , Na_2O این ساختار را تغییر داده‌اند [5]. اکسیژن موجود در مواد تشکیل دهنده‌ی شیشه در صورتی که بین دو اتم تشکیل دهنده‌ی ماتریس شیشه نظیر Si پیوند ایجاد کند و در ساختار شیشه حاضر شود به اکسیژن پیوندی معروف است. در صورتی که یون‌های اتم‌های فلزات قلایی تک ظرفیتی یا دو ظرفیتی با ماتریس شیشه پیوند دهد اکسیژن غیر پیوندی نامیده می‌شود. اکسیژن غیرپیوندی وظیفه دارد که یون‌های موجود در ماتریس شیشه مانند Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ و ... را خنثی کند. این یون‌ها متحرک هستند و در اثر میدان الکتریکی یا پروسه‌ی پخش جابه‌جا می‌شوند. انتقال یون‌ها در ماتریس شیشه به دلیل وجود بار الکتریکی صرفا براساس عادله‌ی پخش قابل توصیف نیست و باید سهم میدان الکتریکی نیز در نظر گرفته شود [6]. در جریان بازپخت یون نقره تبدیل به اتم نقره می‌شود. واکنش،

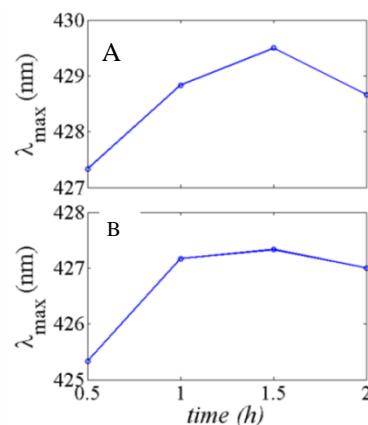


که نرخ واکنش است [7]. سپس نقره آزاده‌ی فرایند پخش داخل ماتریس شیشه جابجا شده، با سایر اتم‌های آزاد نقره خوش‌های کوچکی تولید می‌کند. فرایند تولید نانو ذرات وقتی شروع می‌شود که ماتریس شیشه از نقره خنثی اشباع شود. اینجا مدل یک بعدی متناظر با یک تیغهٔ ضخیم شیشه غنی از نقره در نظر گرفته شده است. معادله تغییرات غلظت نسبی یون نقره به صورت،

طبق نظریه‌ی می با افزایش اندازه نانو ذرات طول موج قله جذب به سمت طول موج سرخ جابجا می‌شود [3]. بنابراین جابجایی قرمز مشاهده شده در شکل (۴) A به معنی افزایش اندازه نانو ذرات است که با انتظار ما از افزایش اندازه نانو ذرات با افزایش زمان بازپخت سازگار است.



شکل (۳): طیف جذبی از نمونه‌ها برای زمان‌های مختلف بازپخت. نمودار A مربوط به نمونه‌های بازپخت شده با وجود نانو ذرات و نمودار B مربوط به نمونه‌های بازپخت شده بعد از شستن نانو ذرات سطحی است.

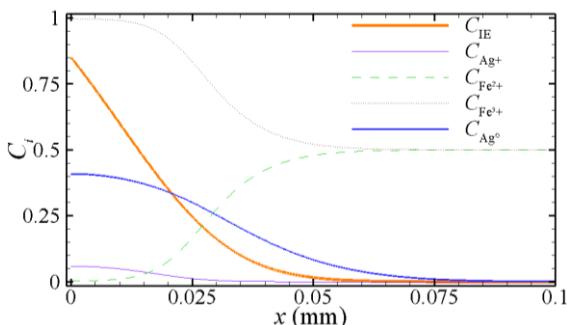


شکل (۴): نمودار طول موج قله جذب بر حسب زمان بازپخت، نمودار A مربوط به شکل (۳) A و نمودار B مربوط به شکل (۳) B است.

شکل (۴) B نشان می‌هد رشد نانو ذرات در عمق ماتریس شیشه برای زمان‌های بازپخت بیش از ۱ ساعت اشباع می‌شود.

$L \quad i=1,2,3,4 \quad C_i(L,t) = C_i(L,0)$ که در آن ضخامت شیشه است. با توجه به بقای بار الکتریکی سطح شیشه برای یون‌ها غیر قابل نفوذ، $\frac{\partial C_i}{\partial x}(0,t) = 0; i < 4$ است و تنها نقره آزاد است که اجازه دارد تشکیل نانو ذره نقره بدهد و از پروسه بخش خارج شود. حل معادلات پخش (۲) با شرط مرزی و اولیه مناسب به روش المان محدود در نرم افزار COMSOL (روایت ۳/۵) انجامشده است. نتیجه شبیه‌سازی در شکل (۵) آورده شده است.

تا زمانیکه جواب مدل به توزیع اندازه نانوذرات منجر نشود مقایسه کمی با قطرسنجی حاصل از طیف جذبی ممکن نیست، اما می‌توان نتیجه گرفت توصیف موجود برای احیاء یون نقره در اتمسفر هوا بدون وجود عامل کاهنده خارجی نظیر یون هیدروژن منطقی است.



شکل ۵: غلظت یون‌های نقره و آهن و نقره آزاد بعد از بازپخت

مراجع

- [1] P. K. Jain, et al. "Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems", *Plasmonics*, Vol. 2, pp. 107, 2000.
- [2] I. Sondi, et al. "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria", *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 275, pp. 177, 2004.
- [3] J. Aizpurua, et al. "Optical Properties of Gold Nanorings", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 90, pp. 057401, 2003.
- [4] M. D. Niry, et al. "Formation of silver nanoparticle inside a soda-lime glass matrix in the presence of a high intensity Ar"laser beam", *J. Appl. Phys.*, Vol. 111, pp. 033111, 2012.
- [5] J. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [6] S. I. Najafi, *Introduction to Glass Integrated*, Artech House, Boston, 1992.
- [7] A. V. Redkov, et al. Formation and self-arrangement of silver nanoparticles in glass via annealing in hydrogen: The model, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 376, 152-157, 2013; Y. Kaganovskii, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 353, 2263-2271, 2007.

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1(x,t)}{\partial t} &= \frac{D \nabla^2 C_1}{C_1(M-1)+1} \\ &- \frac{D(M-1)(\nabla C_1)^2}{[(C_1(M-1)+1]^2} \\ &- k_1 C_0 C_1 C_2 \end{aligned} \quad (2)$$

است. C_{Ie} غلظت یون نقره و C_2 غلظت آهن دو ظرفیتی می‌باشد. t زمان و x مختصاتی است که از سطح شیشه به سمت عمق شیشه جهت‌گیری شده است. در معادله (۲) جمله دوم پخش خود-سازگار یون سدیم و نقره است و D ضریب پخش تابع دمای یون نقره است [۴]. پخش یون‌های باردار Na^+ و Ag^+ مستقل از هم نیستند، زیرا جابه‌جایی یون‌های باردار به افزایش یا کاهش بارالکتریکی خنثی نشده و به تبع آن ایجاد میدان الکتریکی منجر می‌شود که بر حرکت سایر یون‌های باردار موثر است. جمله‌ی سوم در سمت راست جمله‌ی چاهک است که آهنگ مصرف یون نقره را بر حسب غلظت‌های نسبی نشان می‌دهد. در نوشتن معادلات دینامیک غلظت یون آهن پخش آهن دو و سه ظرفیتی ناچیز فرض شده است،

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = -k_1 C_0 C_i C_1; \quad i = 2, 3 \quad (3)$$

زیرا این یون‌ها با دو یا سه اتم اکسیژن غیر پیوندی در ماتریس شیشه پیوند شیمیایی دارند، لذا به دلیل انرژیکاتیواسیون زیاد نمی‌تواند خیلی در ماتریس شیشه جابه‌جا شود. در رابطه (۳) غلظت آهن سه ظرفیتی را نشان می‌دهد. غلظت نسبی نقره‌ی آزاد به صورت،

$$\frac{\partial C_4(x,t)}{\partial t} = D \nabla^2 C_4 - k_1 C_0 C_1 C_2 \quad (4)$$

است C_4 غلظت نقره‌ی آزاد. برای شرط اولیه غلظت یون نقره از حل معادله پخش برای پروسه تبادل یون به صورت $C_1(x,0) = C_{IE}(x,4h)$ به دست می‌آید [۴]. تا قبل از شروع بازپخت غلظت آهن دو ظرفیتی و سه ظرفیتی تقریباً یکسان است، $0.5 \approx C_2(x,0) \approx C_3(x,0)$. برای اعمال شیشه فاقد نقره آزاد است، $0.0 \approx C_4(x,0)$. برای اعمال شرط مرزی توجه می‌کنیم معادله پخش در زمان محدود، غلظت در نقاط دور را تغییر نخواهد داد، لذا