



نموذج قطرة السائل لاعتماد الانصهار على الحجم لأنظمة ذات أبعاد منخفضة

Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems

K. K. Nanda, S. N. Sahu, and S. N. Behera

الخلاصة

أنشأت علاقات تجريبية بين طاقة التماسك، والتوتر السطحي، ودرجة حرارة الانصهار لمواد صلبة مختلفة. تم اشتقاق صيغة لاعتماد الانصهار على الحجم لأنظمة ذات أبعاد منخفضة على أساس التشابه مع نموذج قطرة السائل (liquid-drop model) وهذه العلاقات التجريبية والمقارنة مع النماذج النظرية الأخرى كذلك البيانات العملية المتوفرة من البحوث العلمية. تم بعد ذلك توسعة النموذج لفهم (i) تأثير درجة حرارة أرضية الترسيب على الحجم لعنقود المترسب و(ii) التسخين الفائق للجسيمات النانوية المغمورة في مصفوفة. يقال ان الزيادة الأسية في حجم الجسيم مع زيادة درجة حرارة الترسيب يمكن ان تفهم باستخدام صيغة اعتماد الانصهار على حجم الجسيمات النانوية. التسخين الفائق ممكن عندما الجسيمات النانوية ذات طاقة السطح الأقل تكون مغمورة في مصفوفة من مادة بطاقة سطح اعلى بحيث ان درجة حرارة الانصهار تعتمد على مقدار الايبيتاكسي بين الجسيمات النانوية والمصفوفة. تبين التوقعات للنموذج توافق جيد مع النتائج العملية. كما قدمنا مقياس لاعتماد خفض نقطة الانصهار على الحجم



1. مقدمة Introduction

من المعروف جيدا من الناحية العملية والنظرية ان درجة حرارة الانصهار (T_m) للجسيمات النانوية تعتمد على حجم الجسيم [30 – 1]. للأرضيات الداعمة للجسيمات النانوية بسطح حر نسبيا، فان درجة حرارة الانصهار تتناقص مع تناقص حجم الجسيم [12 – 1]. بالمقابل، لكل دليل عملي موجود للجسيمات النانوية المغمورة، فان درجة حرارة الانصهار يمكن ان تكون اقل من نقطة الانصهار للكتلة المادية لبعض المصفوفات بينما لنفس الجسيمات النانوية المغمورة في بعض المصفوفات يمكن ان تعرض تسخين فائق لدرجات حرارة اعلى من نقطة انصهار المادة الكتلية [30 – 20]. نتائج Sheng et al [24, 25] العملية كشفت ان تعزيز أو قمع درجة حرارة الانصهار للجسيمات النانوية المغمورة تعتمد على الايبيتاكسي بين الجسيمات النانوية والمصفوفة المغمورة بها. بينما خفض نقطة الانصهار تعتمد على الحجم قد تم نمذجتها نظريا بواسطة العديد من الباحثين [19 – 14, 5 – 3]، الا ان فهم مناسب للتسخين الفائق للجسيمات النانوية المغمورة لازال متأخرا. بالاستناد إلى اعتماد سعة الاهتزازات الذرية على الحجم وكذلك مقياس أو معيار Lindemann و Jiang et al [28, 29] قد تم تطوير نموذج للتسخين الفائق للجسيمات النانوية المغمورة في مصفوفة، طبقا لأي تسخين فائق ممكن اذا كان قطر الذرات المكونة للمصفوفة اقل من القطر الذري في الجسيمات النانوية.

في هذا البحث العلمي، تم إنشاء علاقات تجريبية بين طاقة التماسك، والتوتر السطحي، ودرجة حرارة الانصهار لمواد صلبة كتلية مختلفة. على أساس التشابه مع نموذج قطرة السائل والاستفادة من هذه العلاقات التجريبية، فان صيغة لاعتماد الانصهار على الحجم للأنظمة ذات الأبعاد المنخفضة قد تم اشتقاقه ومقارنته مع النماذج النظرية، وكذلك البيانات العملية المتوفرة في البحوث العلمية. تم توسيع الصيغة المشتقة لفهم الظواهر الأخرى، على سبيل المثال (i) كيف تؤثر درجة حرارة أرضية الترسيب على نمو حجم الجسيمات النانوية المترسبة و(ii) التسخين الفائق للجسيمات النانوية المغمورة في المصفوفة. هناك من يقول ان الاعتماد على الايبيتاكسي بين الجسيمات النانوية ومصفوفة الغمر والتسخين الفائق ممكن اذا طاقة السطح المادة النانوية اقل من تلك في المصفوفة الغمر.



2. علاقة تجريبية لاعتماد الانصهار على الحجم

A طاقة التماسك Cohesive energy

واحدة من العديد من النجاحات لنموذج قطرة السائل هي توفير تفسير بديهي لظاهرة الانشطار التلقائي لبعض الانوية. العناقيد الذرية والجسيمات النانوية هي أنظمة محدودة، وخصها محكومة بذرات السطح، لهذا تكون طاقة ربطها ممثلة بشكل فعال بحدود معتمدة على السطح والحجم كما في نموذج قطرة السائل. من وجهة النظر هذه يمكن فهم انصهار العناقيد الذرية والجسيمات النانوية من خلال توسيع نطاق طاقة التماسك إلى درجة حرارة الانصهار. طبقا لنموذج قطرة السائل [31, 32]، طاقة التماسك الكلية (E_b) لجسيمات نانوية من عدد N من الذرات يكون مساويا للطاقة الحجمية $a_v N$ ناقص طاقة السطح $4\pi r_a^2 N^{2/3} \gamma$ ، يظهر الحد الأخير من وجود الذرات على السطح. بالتالي فان طاقة التماسك لكل ذرة، أي ان $E_b/N = a_{v,d}$ و d تعطى من خلال.

$$a_{v,d} = a_v - \frac{4\pi r_a^2 \gamma}{N^{1/3}} = a_v - a_s N^{-1/3}, \quad (1)$$

حيث تمثل a_v طاقة التماسك للمادة الكتلية و r_a هي نصف قطر ذرة واحدة مستنتجة من الحجم الذري ($v_0 = 4\pi r_a^3/3$) و γ هي معامل طاقة السطح للمادة. هذه الصيغة هي مثل طاقة الربط لكل نيوكلليون نحصل عليه من نموذج قطرة السائل والتي من المعروف بانها ناجحة جدا في شرح كتلة نواة الذرة [33]. النموذج طبق حديثا بنجاح أيضا لشرح اعتماد انكماش الشبكة البلورية على الحجم المرتبط مع الأبعاد المنخفضة [34]. عدد الذرات في الجسيمات النانوية الكروية بقطر d هي على النحو التالي

$$N = \frac{d^3}{(2r_a)^3},$$

الصيغة لطاقة التماسك لكل ذرة يصبح على النحو التالي

$$a_{v,d} = a_v - \frac{6v_0\gamma}{d}. \quad (2)$$



تشير المعادلة (2) إلى ان طاقة التماسك لكل ذرة تتناقص مع تناقص حجم الجسم ويعتمد معدل التناقص على قيم الحجم الذري (v_0) ومعامل طاقة السطح (γ). هذا يوفر فهم كمي لاعتماد مقدار الطاقة المطلوبة لإزالة ذرة من العنقود على الحجم [35].

B. علاقة تجريبية بين طاقة التماسك ودرجة حرارة الانصهار

لقد تبين بواسطة [36] Rose et al وجودا علاقة عالمية بين طاقة التماسك وطاقة السطح أي ان

$$a_s = 0.82a_v$$

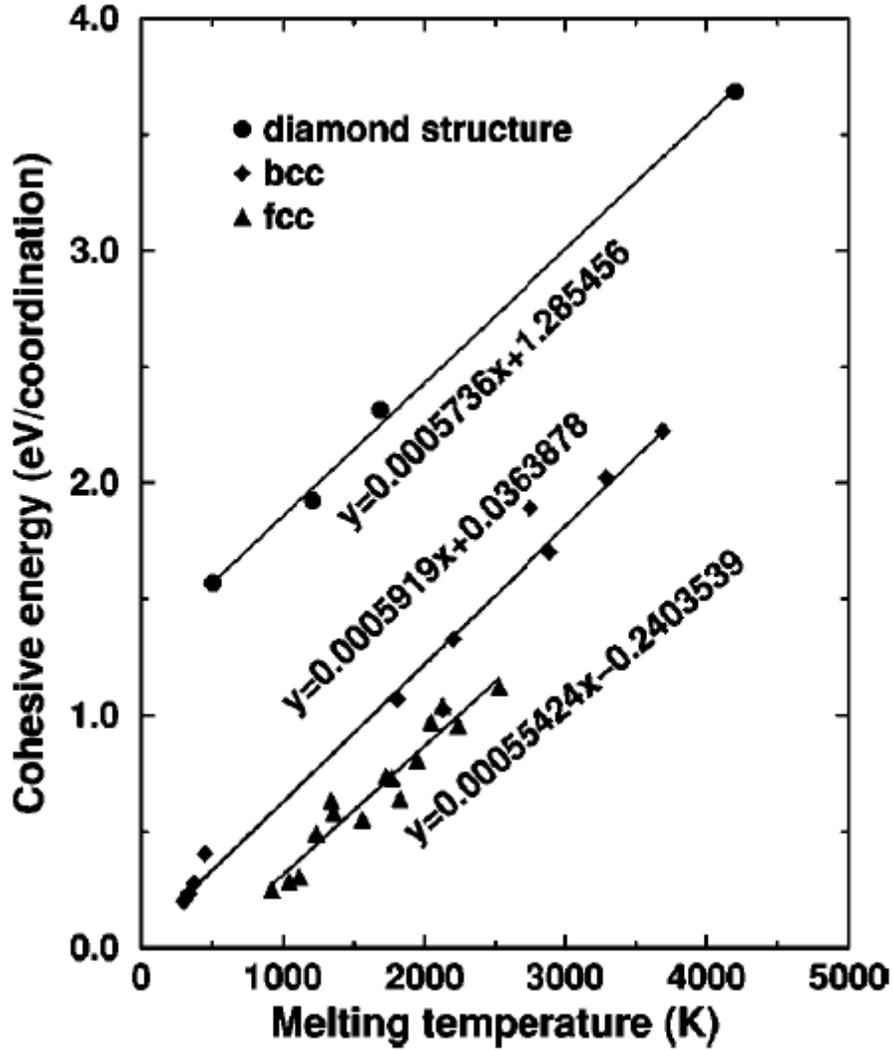
والتي تم التحقق منها عمليا [31] لعناقيد Li و Na و K. اشتق [37] Tateno صيغة لدرجة حرارة الانصهار (T_m) للمادة الكتلية بدلالة طاقة التماسك المعتمدة على مقياس Lindemann للانصهار، والتي هي

$$T_m = n a_w f^2 / 3k_B Z, \quad (3)$$

حيث n هي الأس لجزء التنافر لجهد التفاعل بين بين مكونات الذرات، و Z هي تكافؤ الذرات، و f هي جزء مميز والذي هو النسبة للإزاحة الذرية عند T_m إلى المسافة الفاصلة بين الذرات عند الاتزان، و k_B هو ثابت بولتزمان. كما تشير المعادلة (3) للعلاقة بين طاقة تماسك المادة الكتلية ودرجة حرارة الانصهار، والتغير في درجة حرارة الانصهار للجسيمات النانوية مع الحجم سوف يتبع على الفور اذا استخدم احد $a_{v,d}$ من المعدلة (2) بدلا من a_v في المعادلة (3) [38].

على أي حال طاقة التماسك لكل ذرة، اذا تم اشتقاقها من نموذج قطرة السائل، فانها يجب ان ترتبط مع تحول الغاز - السائل. وعليه فانه للحصول على العلاقة التجريبية لاعتماد درجة حرارة الانصهار على الحجم للجسيمات النانوية، قمنا برسم طاقة التماسك لكل تساهم لعناصر صلبة مختلفة مقابل درجة حرارة الانصهار كما هو موضح في الشكل 1.

أخذت بيانات لطاقة التماسك لكل ذرة من المرجعين [39, 40] وتم تحديد طاقة التماسك لكل عدد تساهمي من طاقة التماسك لكل ذرة باستخدام الصيغة [41] التالية:



الشكل 1. مخطط طاقة التماسك لكل تساهم مقابل درجة حرارة الانصهار لعناصر مختلفة. البيانات لطاقة التماسك لكل ذرة أخذت من المرجعين [39, 40]، حيث قدرت طاقة التماسك لكل تساهم من طاقة التماسك لكل ذرة باستخدام المعادلة (4).

$$(4) \quad \text{طاقة التماسك لكل إحداثي} = \text{طاقة التماسك لكل ذرة} / \text{العدد التساهمي لكل ذرة}$$



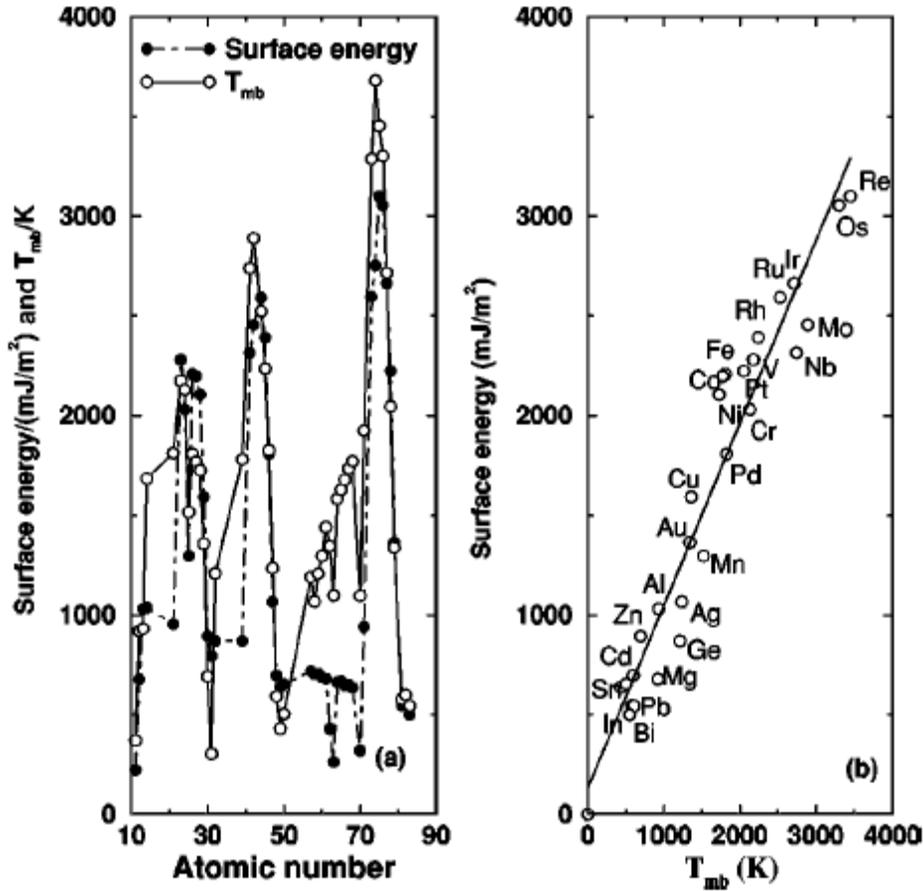
حيث عدد التساهم لكل ذرة هو عدد التساهم مقسوما على 2 حيث ان كل عدد تساهم يتشارك مع ذرتين. من المثير انه وجد علاقة خطية لتراكيب مختلفة مع نفس الميل تقريبا. بافتراض قيمة الميل لكل من C و Si و Ge و Sn كما تم الحصول عليه من الشكل 1 لتوفير تمثيل معقول لكل المواد الصلبة، يمكن التعبير عن طاقة التماسك لكل تساهم (a_v) بدلالة درجة حرارة الانصهار (T_{mb}) للمادة الكتلية على النحو التالي:

$$a_v = 0.0005736T_{mb} + c, \quad (5)$$

حيث c هي التقاطع مع الخط المستقيم.

C العلاقة التجريبية بين التوتر السطحي ودرجة حرارة الانصهار

طاقة السطح ودرجة حرارة الانصهار لعناصر مواد صلبة مختلفة موضحة في مخطط مقابل العدد الذري في الشكل 2(a). أخذت البيانات من المرجع [42]. يتنبأ الشكل 2(a) بترابط محدد بين التوتر السطحي ودرجة حرارة انصهار المادة الكتلية والتي تشجعنا اكثر لرسم الطاقة السطحية كدالة في درجة حرارة انصهار المادة الكتلية والموضحة في الشكل 2(b). نلاحظ من الشكل 2(b) ان البيانات يمكن ملائمتها في خط مستقيم والذي يعطي ميل مقداره $0.9156655 \text{ mJ/m}^2\text{K}$ ويتقاطع عند 133.2806 mJ/m^2 . هذا يشير بوضوح إلى انه كلما كانت طاقة السطح عالية كلما كانت درجة حرارة انصهار المادة الكتلية عالية.



الشكل 2 (a) طاقة السطح ودرجة حرارة الانصهار مقابل العدد الذري (b) طاقة السطح مقابل درجة حرارة الانصهار للمادة الكتلية ينتج عنه خط مستقيم. أخذت البيانات من المرجع [42].

D. اعتماد الانصهار على الحجم للجسيمات النانوية

كما تم مناقشته في الجزء B2 يوجد هناك علاقات عالمية بين طاقة التماسك وطاقة السطح والتي افترضنا إنها متحققة للجسيمات النانوية أيضا وتعبر عن طاقة التماسك بدلالة درجة حرارة الانصهار (T_m) للجسيمات النانوية على النحو التالي:

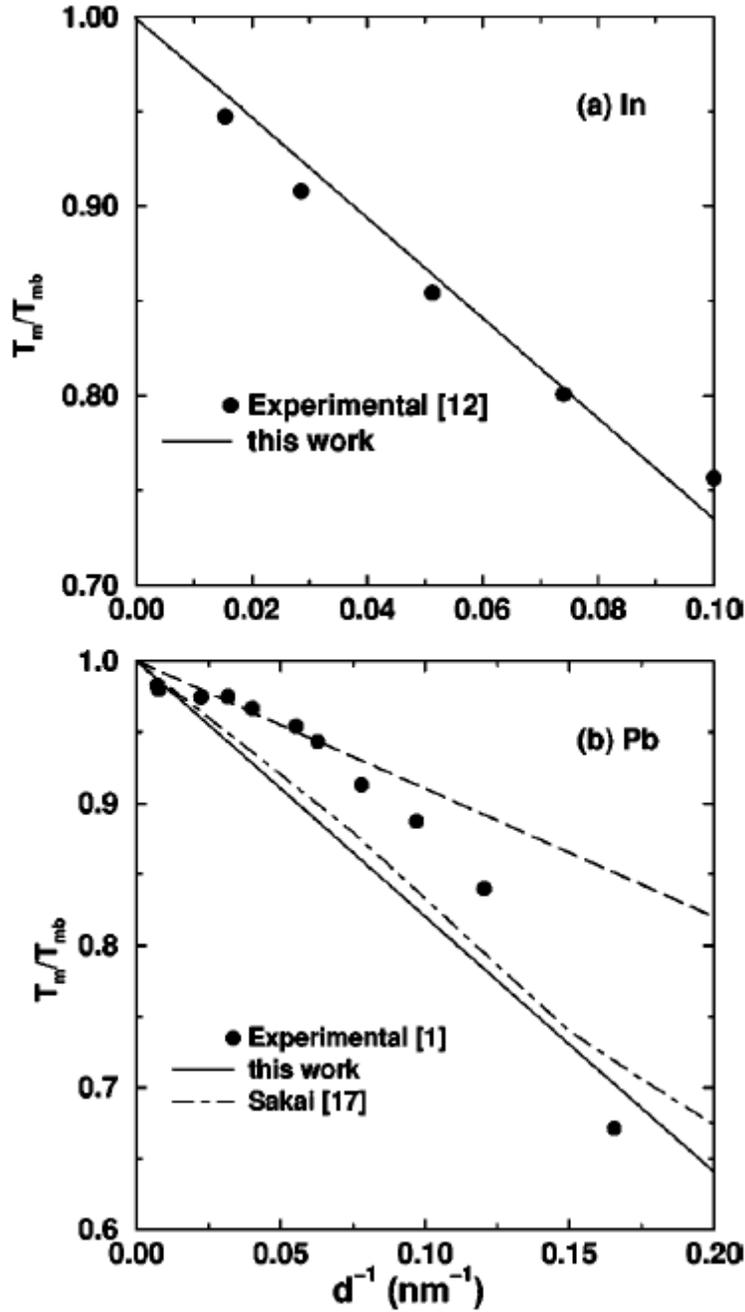
$$a_{v,d} = 0.0005736T_m + c.$$



بالاعتماد على هذه العلاقة والمعادلتين (2) و(5)، يمكن التعبير عنها بدلالة درجة حرارة انصهار المادة الكتلية (T_{mb}) على النحو

$$\begin{aligned} T_m = T_{mb} - \frac{6\nu_0\gamma}{0.0005736d} &\Rightarrow \frac{T_m}{T_{mb}} = 1 - \frac{6\nu_0}{0.0005736d} \left(\frac{\gamma}{T_{mb}} \right) \\ &= 1 - \frac{\beta}{d}. \end{aligned} \quad (6)$$

صيغ مشابهة لاعتماد الانصهار على الحجم للجسيمات النانوية الكروية تم اشتقاقها أيضا من علاقات الديناميكا الحرارية [2, 3] ومن النموذج المعتمد على عدم استقرار الفونون - السطح [15]. باستخدام القيم المعروفة لـ ν_0 و γ و T_{mb} وقدرت قيمة β لعناصر مختلفة ومدرجة في الجدول I. من الملاحظ ان قيمة β التي تم الحصول عليها من العلاقة التجريبية متوافقة مع نموذج عدم استقرار الفونون (phonon-instability model). لكي نقوم بمزيد من الفحص لهذه الصيغة التجريبية، تم مقارنة نتائج نموذج قطرة السائل مع البيانات العملية [1, 12] لـ Pb و In. موضح في الشكلين 3(a) و 3(b) مخطط درجة حرارة الانصهار (T_m/T_{mb}) مقابل مقلوب قطر الجسيم (d). الخطوط المتصلة هي التوقعات النظرية طبقا للمعادلة (6) بينما الخطوط المقطعة في الشكل 3(b) هي توقعات نظرية Landau التي طورها Sakai [17] لـ Pb.



الشكل 3. مقارنة عملية لاعتماد انخفاض درجة حرارة الانصهار على الحجم لجسيمات (a) In و (b) Pb النانوية مع نماذج مختلفة. أخذت البيانات من المرجعين [12] و [1] للـ In و Pb على التوالي.



نلاحظ من الشكل 3 ان التوافق مع التجربة العملية للـ In ممتاز. على الجانب الآخر هناك عدم توافق بين التوقعات العملية والنظرية لجسيمات Pb، بالأخص في مدى الحجم المتوسط، بينما هناك توافق للجسيمات بأحجام صغيرة وكبيرة. على أي حال، في مدى الحجم المتوسط يمكن ان تعزى البيانات (الخط المقطع) اذا اختيرت قيمة β كنصف القيمة المعطاة في الجدول I. يتوفر تفسير ممكن لهذا في الجزء التالي. علاوة على ذلك، يمكن ملاحظة ان توقع نموذج قطرة السائل متوفقة بشكل جيد مع هذا (الخط المقطع والمنقط) لـ Sakai [17].

E. انصهار جسيمات نانوية ذات شكل فطيرة

لجسيمات بشكل هندسي كروي الشكل قطره d ، ونسبة السطح إلى الحجم $A=6/d$ ، والتي اذا تم التعويض عنها في المعادلة (6) تعطي

$$\frac{T_m}{T_{mb}} = 1 - \frac{\beta}{6} A.$$

على الجانب الآخر، لجسيمات ذات شكل هندسي اسطواني بارتفاع l وقطر d ونسبة سطح إلى حجم (A) تكون



الجدول I. مقارنة بين نموذجنا مع نموذج عدم استقرار فونون السطح.

Elements	γ (mJ/m ²) Ref. [28]	T_{mb} (K)	γ/T_{mb} (mJ/m K)	Atomic volume per mole (cm ³)	β (nm)	β (nm) Ref. [14]
Na	223	371	0.601	23.78	1.487	0.73, 2.05
Mg	679	922	0.7364	14.0	1.1211	0.9, 1.54
Al	1032	933.25	1.106	10.0	1.2	1.14
Si	1038	1685	0.616	12.06	0.8454	1.88
Sc	954	1812	0.5265	15.00	0.8573	1.04
V	2280	2175	1.0483	8.32	0.944	1.05, 1.36
Cr	2031	2130	0.953	7.23	0.744	1.05
Mn	1297	1517	0.855	7.35	0.672	
Fe	2206	1809	1.219 46	7.09	0.942 32	1.09
Co	2197	1768	1.242 65	6.67	0.9	1.0
Ni	2104	1726	1.219	6.59	0.87	1.10
Cu	1592	1357.6	1.172 66	7.11	0.9	1.02
Zn	895	692.73	1.292	9.16	1.284	1.06
Ga	794	302.9	2.6213	11.80	3.36	1.07, 2.78
Ge	870	1210.4	0.719	13.63	1.06	2.3, 3.33
Y	871	1782	0.4888	19.88	1.055	1.42
Nb	2314	2740	0.8445	10.83	0.9921	1.43
Mo	2546	2890	0.881	9.38	0.9	0.99, 1.58
Ru	2591	2523	1.027	8.17	0.91	1.01
Rh	2392	2236	1.07	8.28	1.0377	1.13
Pd	1808	1825	0.9907	8.56	0.9517	0.88, 1.43
Ag	1065	1234	0.863	10.27	0.965 64	1.27
Cd	697	594.18	1.173	13.0	1.655	1.07
In	638	429.76	1.484 55	15.76	2.65	1.95
Sn	654	505.06	1.295	16.29	2.2784	1.57
La	718	1193	0.601 84	22.39	1.463	1.64
Ce	706	1068	0.661	20.69	1.484 54	1.17
Pr	707	1208	0.5853	20.80	1.3215	2.03
Nd	687	1297	0.53	20.59	1.1846	1.54
Pm	680	1441	0.472	20.23	1.0365	
Sm	431	1345	0.32	19.98	0.694	0.86
Eu	264	1099	0.24	28.97	0.755	0.95
Gd	664	1585	0.42	19.90	0.9073	1.36
Tb	669	1629	0.4107	19.3	0.86	1.41
Dy	648	1680	0.3857	19.01	0.796	0.98
Ho	650	1734	0.275	18.74	0.763	0.91
Er	630	1770	0.356	18.46	0.7134	0.97
Yb	320	1097	0.2917	24.84	0.7865	1.09
Lu	940	1925	0.4883	17.78	0.942 43	1.23
Ta	2595	3287	0.7895	10.85	0.94	1.2
W	2753	3680	0.7481	9.47	0.772	1.1
Re	3100	3453	0.8978	8.86	0.8635	0.99
Os	3055	3300	0.925 76	8.42	0.8453	1.07
Ir	2664	2716	0.981	8.52	0.908	1.08
Pt	2223	2045	1.087	9.09	1.07	0.89
Au	1363	1337.6	1.019	10.21	1.1281	0.92
Tl	547	577	0.948	17.22	1.7763	1.11
Pb	544	600.6	0.9058	18.26	1.7957	0.98
Bi	501	544.52	0.92	21.31	2.1273	0.86



$$A = 4/d + 2/l$$

وعليه فان درجة حرارة الانصهار تكتب على النحو التالي

$$\frac{T_m}{T_{mb}} = 1 - \frac{\beta}{6} \left(\frac{4}{d} + \frac{2}{l} \right). \quad (7)$$

لجسيمات نانوية ذات شكل هندسي يشبه الفطيرة، يكون الارتفاع l اصغر بكثير من d وبالتالي تكون $A \gg 6/d$. وعليه فان درجة حرارة الانصهار لهذه الجسيمات اقل بالمقارنة مع الجسيمات الكروية الشكل بقطر d .

F. انصهار أسلاك رقيقة ($l \gg d$)

لسلك رقيق بطور l وقطر d ، بحيث $l \gg d$ وعليه فان درجة حرارة الانصهار تعطي على النحو التالي:

$$\frac{T_m}{T_{mb}} = 1 - \frac{2\beta}{3d}. \quad (8)$$

هذه العلاقة فيها بعض التشابه مع اعتماد الانصهار للأسلاك الرقيقة على الحجم كما وصفت بواسطة Gulseren et al [19]. الفرق الوحيد في هذه الحالة درجة حرارة الانصهار للسلك الرقيق انخفضت بمقدار الثلثين للجسيمات النانوية الكروية، بينما تتوقع محاكاة الديناميكا الجزيئية (MD) [19] ان تنخفض درجة حرارة الانصهار بمقدار نصف الجسيمات الكروية.

G انصهار الأفلام الرقيقة ($l \ll d$)

في حالة الفيلم الرقيق حيث $l \ll d$ تعطى درجة حرارة الانصهار بالعلاقة التالية:



$$\frac{T_m}{T_{mb}} \cong 1 - \frac{\beta}{3l}. \quad (9)$$

هذا يؤدي إلى ان انخفاض درجة حرارة الانصهار للفيلم الرقيق تعتمد بالأساس على سمك الفيلم وهذا متفق مع نتائج البحوث العلمية [18].

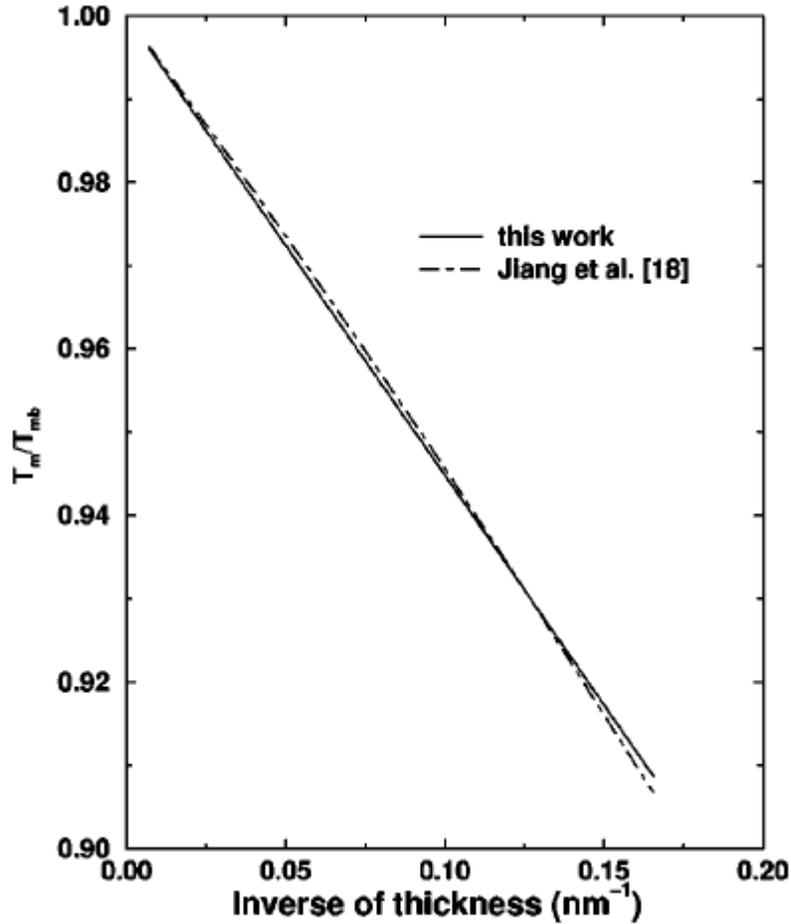
H. الصيغة العامة لـ T_m لأنظمة ذات أبعاد منخفضة

مقارنة المعادلات (6) و(8) و(9) لحجم جسيم، وقطر سلك وسمك فيلم يمكن الحصول على

$$\left. \frac{T_{mb} - T_m}{T_{mb}} \right|_{\text{sphere}} : \left. \frac{T_{mb} - T_m}{T_{mb}} \right|_{\text{wire}} : \left. \frac{T_{mb} - T_m}{T_{mb}} \right|_{\text{film}} = 3 : 2 : 1, \quad (10)$$

والذي يؤدي إلى ان معدل التناقص لدرجة حرارة الانصهار لأنظمة ذات أبعاد منخفضة مختلفة هو النسبة (الكرة : السلك : الفيلم) = (3 : 2 : 1)، وهذه النتيجة تتطابق مع السلوك المتوقع من الاعتبارات الديناميكية الحرارية [16]. بالاعتماد على المعادلة (10) يمكن كتابة الصيغة العامة لاعتماد الانصهار على الحجم على النحو التالي:

$$\frac{T_m}{T_{mb}} = 1 - \frac{\beta}{zd}, \quad (11)$$



الشكل 4. مقارنة بين نموذجنا ونموذج Shi وآخرون [18] لفيلم Pb.

حيث $z=1, 3/2, 3$ لجسيمات نانوية، وأسلاك نانوية وأفلام رقيقة على التوالي. يمكن ملاحظة من المعادلة (11) ان d تمثل القطر في حالة الجسيمات النانوية والأسلاك النانوية وتمثل السمك في حالة الأفلام الرقيقة. يمكن الآن مقارنة توقعات نموذج قطرة السائل مع التوقعات النظرية لـ Jiang et al [18]، يستند الأخير على اعتماد الاهتزازات الذرية على الحجم ومقياس Lindemann. المقارنة لتوقعات هذين النموذجين لأفلام Pb ($z=3$) موضحة في الشكل 4. أخذت القيم لـ β من الجدول I. كما يمكن ان نرى من الشكل فان كلا النموذجين متوافقين لأفلام Pb.

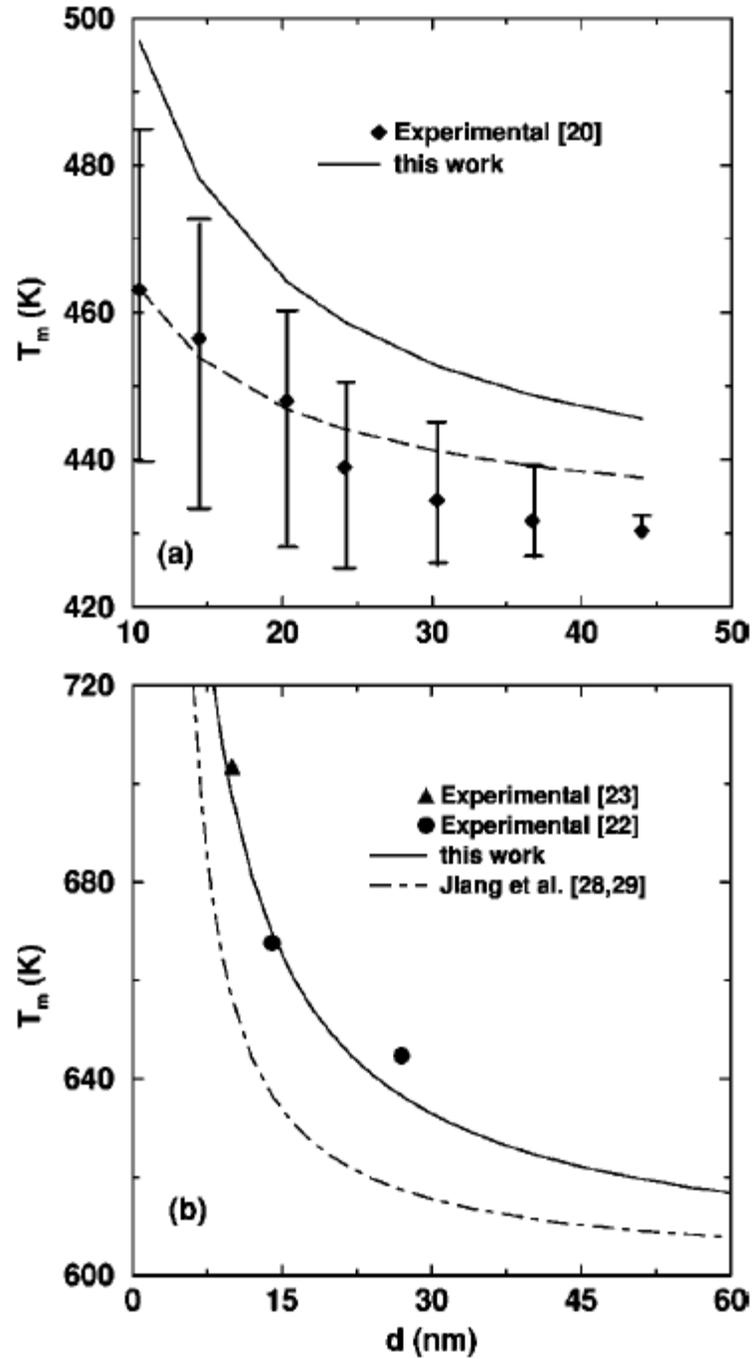


I التسخين الفائق للجسيمات النانوية

في حالة الجسيمات النانوية المغمورة اذا كان سطحها مشبع بذرات المصفوفة المحيطة، فان معامل الطاقة السطحية (γ) سوف يتغير عند الحد الفاصل، مما ينتج عنه تعديل في المعادلة (2) على النحو التالي:

$$a_{v,d} = a_v - \frac{6v_0(\gamma - \alpha\gamma_M)}{d}, \quad (12)$$

حيث γ_M هي معامل الطاقة السطحية لمادة المحيطة و α تمثل مقدار الترابط بين ذرات الجسيمات النانوية وتلك الذرات للمصفوفة المحيطة، $\alpha=0$ للجسيمات النانوية الحرة و $\alpha=1$ اذا وجد ابيتاكسي بين البلورات النانوية والمصفوفة المحيطة. في حالة الابطاكسي $\alpha=1$ اعتماد الانصهار على الحجم كما هو معطى بنسبة درجات الانصهار للجسيمات النانوية إلى المادة الكتلية المقابلة يمكن التعبير عنها بالمعادلتين التاليتين (6) و(12) على النحو التالي:



الشكل 5. مقارنة عملية للتسخين الفائق المعتمد على الحجم لجسيمات In (a) و Pb (b) النانوية المغمورة في مصفوفة من Al بنماذج مختلفة. أخذت البيانات من المرجع [20] والمرجعين [22] و [23] لـ In و Pb على التوالي. أخذت قيم الطاقة السطحية (γ) لـ In و Pb و Al من الجدول I.



$$\frac{T_m}{T_{mb}} \cong 1 - \frac{\beta}{d} \left(1 - \frac{\gamma_M}{\gamma} \right). \quad (13)$$

يمكن ملاحظة من المعادلة (13) ان الجسيمات النانوية سوف تنصهر عند درجة حرارة انصهار اعلى من درجة انصهار المادة الكتلية اذا $\gamma_M > \gamma$. لكي نختبر صحة هذه العلاقة، فانه تم مقارنة نتائج نموذج قطرة السائل في الشكلين 5(a) و 5(b) مع البيانات العملية لاعتماد التسخين الفائق على الحجم لجسيمات Pb و In النانوية المغمورة في مصفوفة Al [20, 22, 23] وبعمل هذا أخذت قيم الطاقة السطحية لـ In و Pb و Al من الجدول I. النتائج من نموذج Jiang et al [28, 29] رسمت أيضا للمقارنة. يمكن ملاحظة ان نموذج قطرة السائل يتوافق بشكل ممتاز مع البيانات العملية لجسيمات Pb في مصفوفة Al ولكن مع مبالغة في تقدير درجة حرارة الانصهار لجسيمات In في مصفوفة Al. على أي حال، البيانات لجسيمات In المغمورة في مصفوفة Al يمكن ان تحسب (الخط المقطع) بأخذ نصف قيمة β المعطاة في الجدول I. بالمقابل، النموذج المطور بواسطة Jiang et al يقلل من تقدير اعتماد التسخين الفائق على الحجم لجسيمات Pb النانوية المغمورة في مصفوفة Al كما هو موضح في الشكل 5(b)، حتى مع ذلك فان كلا من نموذج قطرة السائل ونموذج Jiang et al متوافقين للأفلام الرقيقة (انظر الشكل 4). حديثا لاحظ Zhang et al [30] ان التسخين الفائق بـ 6°C لأفلام Pb بسمك 20 nm ساندويش بين طبقات Al بينما نفس النظام لنموذج قطرة السائل يتوقع تسخين فائق بـ 16°C . الاختلاف بين التوقعات للنظرية الحالية والبيانات العملية (i) لجسيمات In المغمورة في مصفوفة Al و(ii) لأفلام Pb بين طبقات Al يمكن ان تعود إلى الايبيتاكسي بين In و Al. من الشكل 3(b) فان اعتماد درجات حرارة الانصهار على الحجم لجسيمات Pb النانوية في مدى الحجم المتوسط يمكن ان تفهم بأخذ قيمة β بمقدار نصف القيمة المعطاة في الجدول I، ان هذا ليس مدهش لان شكل جسيمات Pb النانوية تشبه القرص [1] ومدعومة بواسطة الأرضية مما يعني ان نصف السطح فقط يكون حرا.

J. انصهار العناقيد الذرية

توقعت الحسابات النظرية [43] تغير غير منتظم لدرجة حرارة الانصهار لعناقيد Ar مع الحجم. يحدث استكمال القشرة الهندسية لذرات الغاز النادر عند أحجام عنقودية $N = 13, 55, 147, 309, \dots$ ولقد وجدت



القيمة القصوى النسبية المقابلة لدرجات حرارة الانصهار لهذه الأعداد السحرية والتي تعزى إلى الزيادة في طاقة الربط لكل ذرة عند القشرة النهائية. حديثاً، لوحظ عملياً تغير مشابه غير منتظم لدرجة حرارة الانصهار [44] لعناقيد Na التي تكون فيها القمم في التوزيعات الوفيرة تحدث عند أحجام عناقيد $N = 59, 93, 139, \dots$ بينما القيمة القصوى النسبية للانصهار تحدث لـ $N = 93, 143, \dots$. لعناقيد ذرة فلز قلوي يتم تحديد الاستقرار وعليه الوفرة من خلال القشرة الإلكترونية النهائية والتي يتوقع ان تحدث عند $N = 58, 92, 138, 198 \pm 2, 258 \pm 3, \text{ etc}$. على أي حال، حيث ان القياسات أجريت على عناقيد حرة، في الحالة الأيونية، والعناقيد بأكثر من ذرة ستقابل القشرة الإلكترونية النهائية، والتي تتوافق مع القياسات. على أي حال لان وجود نموذج قطرة السائل لا يأخذ في الحسبان تأثيرات القشرة النهائية على طاقة الربط، فان مناقشة الانصهار لعناقيد ذرية صغيرة ليس مجال هذا النموذج.

K. تأثير درجة حرارة الترسيب على حجم الجسيم

الفهم الحالي لظاهرة اعتماد الانصهار على الحجم يمكن ان يوفر تفسير لاعتماد نمو الجسيمات النانوية المترسبة على درجة حرارة الترسيب او على درجة حرارة أرضية الترسيب. لدرجة حرارة ترسيب او درجة حرارة أرضية ترسيب معطاة فان هناك حجم حرج للجسيم في شعاع العنقود، مثل أي جسيم اكبر من هذا سوف يترسب على هذا النحو. على الجانب الآخر اذا حجم العنقود الساقط اصغر من الحجم الحرج، فان الجسيم سوف ينصهر عند الترسيب وبالتالي فإنها سوف يتجلط ليعطي عناقيد كبيرة. بمجرد ان يتشكل العنقود الكبير فانه يتصلب ويتوقف عن المزيد من التجلط. هذا يشير إلى ان درجة حرارة الترسيب يجب ان تكون اقل ما يمكن للحصول على جسيمات بحجم اصغر. بالاعتماد على المناقشة أعلاه، يمكن ان نلاحظ من المعادلة (6) ان العناقيد المستقرة بحجم d_s تعتمد على درجة حرارة أرضية الترسيب T_s على النحو التالي:

$$\frac{T_s}{T_{mb}} = 1 - \frac{\beta}{d_s} \Rightarrow d_s = \frac{\beta}{(1 - T_s/T_{mb})} \cong \beta \exp\left(\frac{T_s}{T_{mb}}\right). \quad (14)$$

هذا يؤدي إلى ان حجم العنقود وبالتالي عدد الذرات في الجسيمات النانوية المترسبة يزداد مع زيادة درجة حرارة أرضية الترسيب، وهذا متوافق بشكل جيد مع الملاحظة العملية [45]. انه يمكن ان نستدل من المعادلة (14) ان d_s يمكن تقديرها اذا كانت β و T_s معروفة. هذه النتيجة لنموذج قطرة السائل يمكن الآن ان تقارن

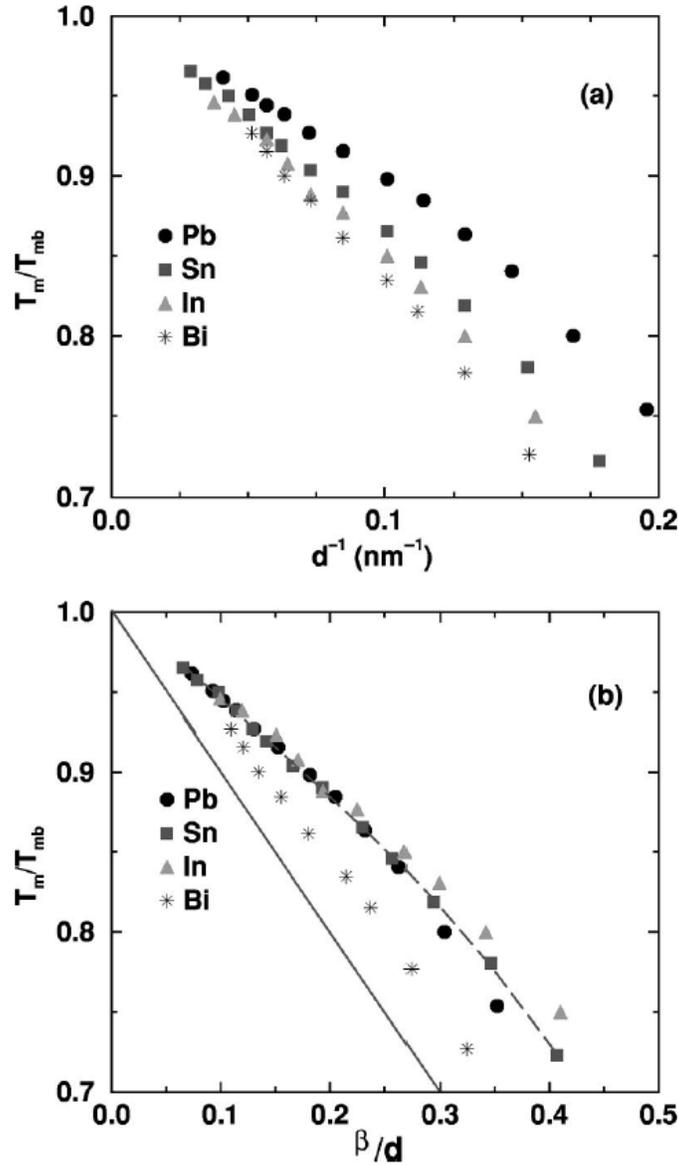


مع البيانات العملية على اعتماد حجم الجسيم على درجة حرارة أرضية الترسيب. لقد وجد Mitch et al [46] ان التبلور لفيلم Bi بسلك 0.8 nm يختفي عند 110 K. بالمثل يختفي التبلور لسلك Pb بقطر 3.0 nm في أنابيب الكربون النانوي [47] عند درجة حرارة الغرفة. بأخذ $T_s = 110$ K، $\gamma = 501$ mJ/m²، و $T_{mb} = 544.5$ K، و $\nu_0 = 0.107172$ nm³ و $z = 3$ لفيلم Bi، لقد قدرت ان $d_s = 0.9$ nm. بالمثل، بأخذ $T_s = 300$ K و $\gamma = 544$ mJ/m²، و $T_{mb} = 600.6$ K، و $\nu_0 = 0.121287$ nm³ و $z = 3/2$ لسلك Pb، لقد قدر ان $d_s = 2.4$ nm وبأخذ $T_s = 300$ K، و $\gamma = 654$ mJ/m²، و $T_{mb} = 505.1$ K، و $\nu_0 = 0.107637$ nm³ و $z = 1$ لجسيمات Sn، لقد اقترح ان $d_s = 5.6$ nm. في هذا السياق فانه من المهم ان نوضح ان Oshima et al [10] لاحظ طور بلوري pseudo بين الصلب والسائل لـ $d < 5.0$ nm في حالة جسيمات Sn النانوية والتي تكون قريبة جدا من الحجم المتوقع من النموذج الحالي. وجد ان سمك فيلم Bi الرقيق، و قطر سلك Pb، و قطر جسيم Sn متوافق بشكل جيد مع النتائج العملية والتي تعطي دعم لصحة النموذج الحالي.

3. قانون القياس لاعتماد الانصهار على الحجم

مع الفهم النوعي لتأثير درجة حرارة أرضية الترسيب على حجم الجسيم، فانه يعتقد ان مقياس اعتماد انخفاض نقطة الانصهار على الحجم لمواد مختلفة ممكنا. يمكن ملاحظة من المعادلة (6) ان منحنيات اعتماد الانصهار على الحجم سوف تنهار في منحنى واحد اذا رسمت البيانات كـ T_m/T_{mb} مقابل β/d حيث T_{mb} و β تعتمد على نوع المادة. لكي نوضح مقياس اعتماد الانصهار على الحجم، فان بيانات [11] لجسيمات Pb, Sn, In, Bi النانوية ترسم كـ T_m/T_{mb} مقابل q/d في الشكل 6(a) ونفس البيانات ترسم كـ T_m/T_{mb} مقابل β/d في الشكل 6(b). الخط المتصل في الشكل 6(b) يمثل النتائج من نموذج قطرة السائل. لقد وجدت ان منحنيات اعتماد الانصهار على الحجم تخضع لسلوك المقياس ماعدا Bi. يلاحظ عمليا ان درجات حرارة الانصهار اعلى قليلا من تلك التي تنتج من نموذج قطرة السائل. يعزى الاختلاف إلى التفاعل بين هذه الجسيمات النانوية وأرضية الكربون بحيث ان هذه ترسبت وان تفاعل جسيمات Bi اضعف بالمقارنة مع الجسيمات النانوية الأخرى.

من المعروف جيدا ان التغير في درجة حرارة انصهار الجسيمات النانوية مع حجمها هو عملية تنشأ في البداية عند السطح [9, 17]. محاكاة MD تثبت ذلك وتبين ان انصهار السلك الرقيق يبدأ من السطح المنحني وليس من السطح المستوي [19].



الشكل 6 (a) اعتماد الانصهار على الحجم لجسيمات Pb, Sn, In, Bi النانوية مرسومة كـ T_m/T_{mb} مقابل $1/d$ (b) اعتماد الانصهار على الحجم مرسوم كـ T_m/T_{mb} مقابل β/d . أخذت البيانات من المرجع [11] وأخذت قيم β من الجدول 1. الخط المتصل هو منحنى نظري يعتمد على نموذج قطرة السائل والخط المقطع هو خط إرشادي بصري.



عند السطح عدد اقرب مجاورين لأي ذرة معطاة يكون اقل من ما هو عليه في المادة الكتلية. لهذا يبدأ الأسطح بالتشوه مع ارتفاع درجة الحرارة في حين ان المادة الكتلية تبقى في حالة مرتبة. هذه آلية الانصهار السطحي المستحث. التوفر النسبي للذرات السطحية يمكن ان يزداد بتقليل حجم الجسيم، وعليه تنخفض درجة حرارة الانصهار السطح المستحث للجسيم. في هذا البحث العلمي بينا ان هذا يكون بالتوافق مع النموذج البسيط لقطرة السائل والذي يتوقع نقصان درجة حرارة الانصهار ليكون متناسبا مع نسبة السطح إلى الحجم. هذا النموذج لا يشرح اعتماد انخفاض درجة حرارة الانصهار على الحجم للجسيمات النانوية الحرة فحسب لكنه يشرح أيضا اعتماد التسخين الفائق للجسيمات النانوية المغمورة في مصفوفة على الحجم. نموذج قطرة السائل البسيط يتوقع بنجاح أيضا الحجم الحرج الذي يختفي تبلور المادة عند حجم اقل من الحجم الحرج عند درجة حرارة ترسيب أو درجة حرارة أرضية معطاة. وجد ان الحجم المقدر يتوافق بشكل ممتاز مع الملاحظات العملية.

بعط المزايا التقنية لانخفاض درجة حرارة انصهار الجسيمات النانوية الصغيرة هي: (1) القدرة صهر جسيمات نانوية لتشكل فيلم عند درجة حرارة متوسطة مما يشير إلى ان الجسيمات النانوية يمكن ان توفر طريقة جديدة من طرق ترسيب الأفلام الرقيقة، (2) إمكانية اللحام عند درجات حرارة منخفضة باستخدام الجسيمات النانوية، (3) إمكانية التحكم بعملية نمو الجسيمات النانوية بالتحكم بدرجة حرارة الأرضية أو درجة حرارة الترسيب. كما انه تبين أيضا ان التسخين الفائق للجسيمات النانوية المغمورة في مصفوفة يعتمد بقوة على الايبيتاكسي عند الحد الفاصل. هذا يسمح لإمكانية رفع درجة الحرارة في حالة عدم الاستقرار مقابل الانصهار للمواد ذات الأبعاد المنخفضة.

5. الاستنتاج

لقد تبين ان نموذج قطرة السائل البسيط يمكن ان يشرح ان اعتماد الانصهار على الحجم مرتبط مع حجم وهندسة الأنظمة ذات الأبعاد المنخفضة. اعتماد التسخين الفائق على الحجم للجسيمات النانوية المغمورة في مصفوفة يمكن ان يفهم أيضا باستخدام هذا النموذج والذي يتوقع ان التسخين الفائق ممكن اذا معامل طاقة السطح للمصفوفة اعلى من المادة النانوية. وجود قانون المقياس لانخفاض نقطة الانصهار المعتمدة على الحجم تم توضيحه أيضا.



تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

6 - 6 - 2012