
ФОРМУВАННЯ І СТЯГУВАННЯ ПОРОЖНИН У НАНОДРОТАХ

О.М. ПОДОЛЯН, Т.В. ЗАПОРОЖЕЦЬ

Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького
(Бульв. Шевченка, 81, Черкаси 18017; e-mail: opodolyan@mail.ru)

УДК ???
© 2011

У межах феноменологічної моделі твердих розчинів описано двостадійний процес утворення порожнистих нанодротів у системі “ядро/оболонка” і їх стягування як результат конкуренції ефектів Френкеля, Гіббса–Томсона та оберненого ефекту Кіркендала. Досліджено залежності швидкості та ефективності процесу пороутворення від початкового радіуса циліндра та концентрації швидкого компонента. Дано порівняння з аналогічними результатами, отриманими для сферичносиметричних частинок.

Показано, що пороутворення ефективніше проходить у зразках циліндричної форми порівняно зі сферичною, а час існування порожнини залежить від радіуса нанооболонки.

1. Вступ

Вперше пороутворення у системі “ядро/оболонка” було зафіксовано у сферичносиметричних мікрочастинках систем Be/Ni [1] і Cd/Ni [2, 3]. Рівно через тридцять років це явище було перевідкрито у нанорозмірних сферичних системах Co/Se [4], Co/O [4], Co/S [4, 5], Fe/O [6], Al/O [7], Cu/O [7, 8], Zn/O [9], Ni/O [10], а також у системах ZnO/Al₂O₃ [11], Fe/O [12] із циліндричною симетрією. Отримання таких частинок відразу знайшло застосування у багатьох наукових і технологічних дослідженнях (від отримання пористих наноматеріалів до технології Drug Delivery у медицині [13]). Але отримані порожнисті нанооболонки можуть мати надзвичайно широкий спектр застосувань, якщо вони є стабільними або метастабільними за певних умов. Теоретично передбачено [14, 15] і експериментально підтверджено [16], що стягування нанооболонки енергетично вигідне завжди, оскільки веде до зменшення поверхневої енергії. Отримати метастабільні порожнини можна при зміні зовнішніх умов. Наприклад, достатньо, щоб температу-

ра експлуатації порожнистих наночастинок була на 100–200 К нижчою, ніж температура їх отримання, оскільки час стягування обернено пропорційно залежить від коефіцієнта дифузії [15]. І навпаки – для швидкого стягування порожнин достатньо підвищити температуру. Наприклад, нанооболонки, отримані за одну годину при 373 К у результаті окислення мідних наночастинок із середнім діаметром 30 нм, залишаються метастабільними при цій температурі [7], а стягування таких порожнин за той самий час можливе лише при 523 К [16]. Авторам невідомі експериментальні роботи для систем метал/неметал, у яких формування і стягування нанопорожнин отримували як дві стадії єдиного процесу при незмінних зовнішніх умовах (температурі й тиску). Але нещодавно, відповідно до феноменологічних оцінок та комп’ютерної симуляції на атомному рівні сферично-симетричної дифузійної пари металів [17], підібрано таку пару і досліджено формування та стягування порожнин в одному неперервному експерименті для напівсферичної системи “ядро Ag /оболонка Au” [18].

У роботі [17] запропоновано феноменологічні і симуляційні моделі утворення та стягування нанооболонки як двох стадій єдиного процесу для сферичних наночастинок бінарної системи з повною розчинністю або, принаймні, з широким інтервалом гомогенності. У даній роботі досліджуємо систему із циліндричною симетрією. Метою є створення феноменологічної моделі пороутворення у циліндрично-симетричних наночастинок, тобто нанодротах, а також отримання кількісних оцінок з підгоночними параметрами для наносфер [17] та порівняння отриманих оцінок з відповідними результатами для сферичних нанооболонки [17]. На думку авторів, підгоночні параметри не зменшують цінності порівняльного аналізу, який мо-

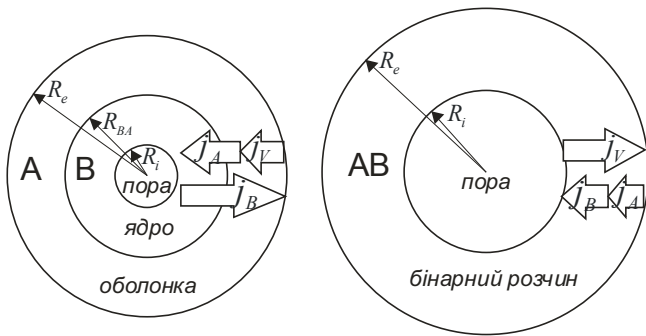


Рис. 1. Схема утворення (а) і стягування (б) порожнини у циліндричній системі “ядро В/оболонка А” з радіальною симетрією та радіусом ядра швидкого компонента R_{BA} . На стадії утворення вакансійний потік j_V спрямований всередину, протилежно до потоку швидкого компонента j_B , і компенсує потік повільного компонента j_A . На стадії стягування вакансійний потік j_V направлений від внутрішньої поверхні R_i (з вищою концентрацією вакансій) до зовнішньої R_e (з нижчою концентрацією вакансій). При цьому вакансійний потік викликає протилежно до нього направлені потоки компонентів А і В

же бути корисним при проведенні подальших експериментів, про що свідчать роботи [16, 18] з посиланнями на відповідні теоретичні передбачення [15, 17].

Ще у піонерській роботі [1] виникнення пор Ф. Алдінгер пояснює швидкою дифузією атомів ядра (Вe) в оболонку оточуючого компонента (Ni), який має значно меншу дифузійну рухливість. Описане явище характерне для реакційної дифузії у бінарних системах із закритою геометрією, яка обмежує рух ґратки. Головною причиною пороутворення є відмінність парціальних коефіцієнтів дифузії компонентів, яка приводить до різниці атомних потоків j_A і j_B у системі кристалічної ґратки (рис. 1, а, швидкий компонент В, повільний – А). Щоб компенсувати цю різницю, виникає вакансійний потік j_V у бік швидшого компонента. При цьому відбувається радіальний перерозподіл вакансій (з початковим максимумом у зоні контакту) – область швидкого компонента збагачується вакансіями, а область повільного, навпаки, збіднюється. Якщо стоки вакансій працюють не дуже ефективно, то нерівноважні вакансії в області швидкого компонента мусять акумулюватися у пори (ефект Френкеля). Звісно, що така акумуляція буде можливою і помітною на викривленій поверхні, якщо швидкий компонент оточений повільним, наприклад, у сферичних або циліндричних зразках, покритих повільнішим компонентом, що утворюють систему “ядро/оболонка”. У роботах [4–12, 16] пороутворення є наслідком реакційної дифузії металевих по-

рошинок з киснем/сіркою: дифузія металу “назовні” через новоутворений сферичний прошарок відбувається швидше, ніж дифузія кисню чи сірки “всередину” через ту саму область; відмінність цих потоків викликає потік вакансій всередину наночастинки, який і веде до вакансійного пересичення та утворення пор. Ефект Френкеля у зарубіжній літературі (і в роботі [4] зокрема) називають Кіркендаловим пороутворенням, що веде до неоднозначності [19], оскільки Кіркендалові зсуви і Кіркендалові пори є різними, більше того, конкуруючими ефектами, зумовленими однією причиною (різними парціальними коефіцієнтами дифузії).

Нестабільність порожнистих наночастинок пов’язана з надлишковою поверхневою енергією і веде до стягування, яке забезпечується ефектом Гіббса–Томсона: концентрація вакансій на зовнішній поверхні (з більшим радіусом кривизни R_e) є нижчою, ніж на внутрішній (з меншим радіусом кривизни R_i іншого знака). Ця різниця концентрацій викликає вакансійний потік назовні й приводить до стягування наооболонки (рис. 1, б). У випадку бінарної оболонки різниця рухливостей компонентів приведе до сегрегації швидшого компонента біля внутрішньої поверхні (обернений ефект Кіркендала), що, в свою чергу, сповільнить вакансійний потік. Тому можна зробити висновок, що стягування контролюється повільнішим компонентом [15, 16].

У [20] показано, що ефект Гіббса–Томсона важливо враховувати вже на стадії формування нанопорожнини – утворення внутрішньої сильно викривленої поверхні відразу викликає інверсний вакансійний потік, який заважає потоку вакансій ззовні, а іноді може його перевищити, повністю пригнітити ріст порожнини і привести до її колапсу. Тому важливим є врахування еволюції концентраційних розподілів та лапласового тиску як на стадії стягування, так і формування.

Таким чином, на стадії утворення порожнин у системі нерухомої ґратки ефект Френкеля, що виникає внаслідок градієнта хімічного потенціалу у дифузійній парі, конкурує з ефектом Гіббса–Томсона; на стадії стягування ефект Гіббса–Томсона конкурує з оберненим ефектом Кіркендала.

2. Феноменологічна модель

Спочатку розглянемо процес стягування порожнистої нанотрубки бінарного твердого розчину з широким інтервалом гомогенності. Для опису утворення порожнини у двокомпонентному нанодроті з геометрією “циліндр/оболонка” достатньо змінити поча-

ткові умови в моделі стягування, аналогічно до опису сферичних нанооболонки [13]. При цьому основним припущенням моделі є формування початкової циліндрично симетричної пори вздовж осі нанопротоу по своїй довжині, тобто утворення порожнистої нанотрубки (аналіз обґрунтованості цього припущення зроблено у розділі “Результати та обговорення”).

2.1. Стягування порожнистої нанотрубки

Розглянемо порожнисту нанотрубку, атомна структура якої відповідає бінарному твердому розчину з широким інтервалом гомогенності. Спочатку опишемо стадію стягування центрально-симетричної порожнини у нанотрубіці. Для опису стадії утворення потрібно враховувати потік вакансій, викликаний різницею концентрацій вакансій на внутрішній та зовнішній границях. У випадку твердого розчину не можна вважати коефіцієнти дифузії та концентрації сталими величинами, тому потрібно розв’язувати систему нелінійних рівнянь для потоків вакансій, основних компонентів і руху границі.

2.1.1. Наближення моделі

1. Коефіцієнти дифузії обох компонентів прямопропорційні локальній концентрації вакансій c_V :

$$D_A^*(c_B) = c_V K_A(c_B), \quad D_B^*(c_B) = c_V K_B(c_B), \quad (1)$$

а коефіцієнти пропорційності, в свою чергу, експоненційно залежать від концентрації компонентів, що є типовим [21]:

$$K_A(c_B) = K_{A0} \exp(\alpha_A c_B),$$

$$K_B(c_B) = K_{B0} \exp(\alpha_B c_B), \quad (2)$$

c_B – молярна частка компонента B .

2. Дифузійні потоки основних компонентів і вакансій враховують перехресні доданки та записуються у системі відліку кристалічної ґратки [2, 22]:

$$\begin{aligned} \Omega j_A(r) &= -D_A^* \varphi \frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{c_A D_A^*}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial r} = \\ &= +K_A \varphi c_V \frac{\partial c_B}{\partial r} + c_A K_A \frac{\partial c_V}{\partial r}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\Omega j_B(r) = -D_B^* \varphi \frac{\partial c_B}{\partial r} + \frac{c_B D_B^*}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial r} =$$

$$= -K_B \varphi c_V \frac{\partial c_B}{\partial r} + c_B K_B \frac{\partial c_V}{\partial r}, \quad (4)$$

$$\Omega j_V(r) = (K_B - K_A) \varphi c_V \frac{\partial c_B}{\partial r} - (c_A K_A + c_B K_B) \frac{\partial c_V}{\partial r}, \quad (5)$$

де термодинамічний множник $\varphi = \frac{c_A c_B}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}$, g – вільна енергія Гіббса на атом твердого розчину, Ω – атомний об’єм.

3. За відсутності ефекту Кіркендала рух границь спричиняється не зсувом ґратки, а переходом атомів з однієї поверхні на іншу. У результаті цього припущення можна записати рівняння балансу (аналогічно до другого закону Фіка) у системі відліку ґратки:

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Omega j_V) + 0, \quad (6)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Omega j_B). \quad (7)$$

Нуль у рівнянні (6) вказує на те, що відсутні стоки та джерела вакансій всередині наноциліндра.

2.1.2. Граничні умови

Вакансійний розподіл $c_V(r, t)$ є нерівноважним як у процесі стягування, так і в процесі утворення. Але його значення на границях (внутрішній та зовнішній поверхнях) є рівноважними і визначаються рівняннями Гіббса–Томсона:

$$c_V(R_i) = c_V^{\text{eq}} \exp\left(+\frac{\gamma \Omega}{kT} \frac{1}{R_i}\right),$$

$$c_V(R_e) = c_V^{\text{eq}} \exp\left(-\frac{\gamma \Omega}{kT} \frac{1}{R_e}\right), \quad (8)$$

де c_V^{eq} – рівноважна концентрація вакансій біля плоскої поверхні, γ – поверхневий натяг, k – стала Больцмана, T – температура, R_i – внутрішній радіус оболонки, R_e – зовнішній радіус оболонки.

Рівняння балансу потоків на рухомих внутрішній та зовнішній границях залежать від умов експерименту. Ми розглядаємо випадок, коли випаровування атомів з нанооболонки відсутнє, тому всі потоки ззовні оболонки та всередині пори відсутні. Потік вакансій з внутрішньої границі на зовнішню викликає рух цих границь відповідно до рівнянь:

$$\frac{dR_i}{dt} = -\Omega j_V(R_i), \quad \frac{dR_e}{dt} = -\Omega j_V(R_e). \quad (9)$$

Граничні умови (8), (9) є достатніми при стягуванні однокомпонентної оболонки. У випадку бінарного розчину необхідно ввести ще додаткові умови. Оскільки граничні концентрації основних компонентів не є фіксованими (ми не маємо аналогу рівняння (8) для компонента A або B), але закони збереження виконуються, то у системі відліку кристалічної ґратки сума потоків дорівнює нулю: $j_V + j_A + j_B = 0$. Таким чином, тільки два потоки є незалежними. Тому використання рівняння балансу потоків на внутрішній і зовнішній рухомих границях для одного з основних компонентів забезпечує умову, що потоки ззовні оболонки дорівнюють нулю. Відповідно отримуємо

$$-c_B(R_i)\Omega j_V = \Omega j_B(R_i),$$

$$-c_B(R_e)\Omega j_V = \Omega j_B(R_e). \quad (10)$$

Далі використовується звичайне стаціонарне наближення для опису дифузії вакансій, що відображає ієрархію характеристичних часів – вакансійна підсистема достатньо швидко адаптується до повільного перерозподілу основних компонентів і до руху границь (крім останньої стадії колапсу, яка є дуже швидкою):

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} \approx 0 \Rightarrow r\Omega j_V(r) = \frac{\Omega J_V}{2\pi H} = \text{const при } r, \quad (11)$$

де J_V – це загальний потік вакансій, що визначається з граничних умов; H – довжина циліндра.

Для спрощення подальших математичних перетворень зручно перейти до нових змінних:

$$t' = t; \xi = \frac{\ln R_e - \ln r}{\ln R_e - \ln R_i}, \quad 0 < \xi < 1, \quad (12)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t'} + \frac{\xi \frac{1}{R_i} \frac{dR_i}{dt} + (1-\xi) \frac{1}{R_e} \frac{dR_e}{dt}}{\ln \frac{R_e}{R_i}} \frac{\partial}{\partial \xi},$$

$$r \frac{\partial}{\partial r} = -\frac{1}{\ln \frac{R_e}{R_i}} \frac{\partial}{\partial \xi}. \quad (13)$$

Використовуючи рівняння (11), (5), (12), (13), отримуємо

$$\frac{\partial c_V}{\partial \xi} = \frac{(K_B - K_A) \phi c_V}{c_A K_A + c_B K_B} \frac{\partial c_B}{\partial \xi} + \frac{\ln \frac{R_e}{R_i}}{c_A K_A + c_B K_B} \frac{\Omega J_V}{2\pi H}. \quad (14)$$

Якщо відомий профіль $c_B(\xi)$, тоді рівняння (13) матиме стандартний вигляд

$$\frac{dc_V(\xi)}{d\xi} = f(\xi) c_V + \frac{\text{const}}{\psi(\xi)}, \quad (15)$$

де

$$\psi(\xi) = c_A(\xi) K_A(\xi) + c_B(\xi) K_B(\xi),$$

$$f(\xi) = \frac{(K_B - K_A) \phi}{c_A K_A + c_B K_B} \frac{\partial c_B}{\partial \xi}, \quad \text{const} = \frac{\Omega J_V}{2\pi H} \ln \frac{R_e}{R_i}, \quad (16)$$

і може бути розв'язане відносно невідомої функції $c_V(\xi)$:

$$c_V(\xi) = \exp\left(\int_0^\xi f(\xi') d\xi'\right) \left(c_V^{\text{eq}} \exp\left(-\frac{\gamma\Omega}{kTR_e}\right) + \ln \frac{R_e}{R_i} \frac{\Omega J_V}{2\pi H} \int_0^\xi \frac{d\xi'}{\psi(\xi')} \exp\left(-\int_0^{\xi'} f(\xi'') d\xi''\right) \right). \quad (17)$$

Поєднуючи вираз (17) з рівнянням Гіббса–Томсона (8) для граничних концентрацій вакансій, отримуємо вираз для загального потоку вакансій через невідомий концентраційний профіль компонента В:

$$\frac{\Omega J_V}{2\pi H} = \frac{1}{\ln \frac{R_e}{R_i}} \times \frac{\exp\left(\frac{\gamma\Omega}{kTR_i}\right) \exp\left(-\int_0^1 f(\xi) d\xi\right) - \exp\left(-\frac{\gamma\Omega}{kTR_e}\right)}{\int_0^1 \exp\left(-\int_0^\xi f(\xi') d\xi'\right) \frac{d\xi}{\psi(\xi)}}. \quad (18)$$

Підставляючи рівняння (13) у рівняння (4), виразимо потік одного з основних компонентів через його градієнт та загальний потік вакансій (який є сталим у межах прошарку $\partial\xi$):

$$r\Omega j_B(r) = -K_B \phi c_V r \frac{\partial c_B}{\partial r} + c_B K_B r \frac{\partial c_V}{\partial r} = \frac{1}{\ln \frac{R_e}{R_i}} \frac{K_A K_B \phi c_V}{c_A K_A + c_B K_B} \frac{\partial c_B}{\partial \xi} - \frac{c_B K_B}{c_A K_A + c_B K_B} \frac{\Omega J_V}{2\pi H}. \quad (19)$$

Таким чином, стаціонарне наближення для вакансій разом з граничними умовами Гіббса–Томсона зводить систему двох диференціальних рівнянь (4) і (7) з урахуванням (14) до одного, але інтегродиференціального рівняння:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_B}{\partial t'} = & - \frac{\xi \frac{1}{R_i} \frac{dR_i}{dt} + (1 - \xi) \frac{1}{R_e} \frac{dR_e}{dt}}{\ln \frac{R_e}{R_i}} \frac{\partial c_B}{\partial \xi} + \\ & + \frac{1}{R_i^{2\xi} R_e^{2(1-\xi)}} \frac{1}{\ln \frac{R_e}{R_i}} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{1}{\ln \frac{R_e}{R_i}} \frac{K_A K_B \phi(\xi)}{c_A K_A + c_B K_B} \times \right. \\ & \left. \times c_V(\xi) \frac{\partial c_B}{\partial \xi} - \frac{c_B K_B}{c_A K_A + c_B K_B} \frac{\Omega J_V}{2\pi H} \right). \end{aligned} \quad (20)$$

Загальний потік вакансій у рівнянні (20) визначається рівнянням (18). Граничні умови для профілю компонента В на внутрішній ($\xi = 1$) та зовнішній ($\xi = 0$) границях визначаються з рівняння (10), з урахуванням рівнянь (18, 19):

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial c_B}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = & \ln \frac{R_e}{R_i} \frac{\Omega J_V}{2\pi L} \frac{c_A c_B (K_B - K_A)}{K_A K_B \varphi} \times \\ & \times \exp \left(- \frac{\gamma \Omega}{k T R_i} \right) / c_V^{\text{eq}}, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial c_B}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = & \ln \frac{R_e}{R_i} \frac{\Omega J_V}{2\pi L} \frac{c_A c_B (K_B - K_A)}{K_A K_B \varphi} \times \\ & \times \exp \left(\frac{\gamma \Omega}{k T R_e} \right) / c_V^{\text{eq}}. \end{aligned} \quad (22)$$

2.1.3. Алгоритм чисельної ітераційної процедури

Крайова задача (20)–(22) розв'язується за допомогою явної кінцево-різницевої схеми з профілем компонента В на попередньому кроці за часом для обчислення загального потоку вакансій (18) та підстановки його у рівняння (20) для обчислення профілю на наступному кроці за часом. Після цього щойно обчислений профіль компонента В та загальний вакансійний потік використовуються для обчислення нового профілю вакансій відповідно до рівняння (17) з граничними умовами (8). Швидкість руху границь (новий внутрішній та зовнішній радіуси) обчислюються на кожному ітераційному кроці відповідно до рівняння

(9) також зі щойно знайденого значення загального потоку вакансій (18).

Підбір кроку за часом в ітераційній схемі досить складний при моделюванні описаного процесу: є небезпека отримання некоректної часової еволюції системи, коли схема залишається стійкою і, на перший погляд, дає якісно правильний результат, але веде до суттєвої похибки методу кінцевих різниць та незбереження середньої концентрації дифузійної пари. Крім того, незначна зміна радіальних розмірів системи веде до ступеневої зміни часових масштабів процесу (що буде підтверджено нижче результатами моделювання на рис. 8), і для отримання досяжного часу моделювання вимагає підбору індивідуального коректного кроку за часом (його відмінність для малих та великих зразків сягала п'яти порядків, $dt = 10^{-5} - 1$ с).

Нестійкість схеми спричинена рухомими границями (9) та нерівномірною шкалою (12). Використання нерівномірної шкали по координаті приводить до малої густини точок концентраційних профілів біля зовнішньої поверхні. Це потрібно враховувати при збільшенні радіуса частинок і особливо при збільшенні концентрації внутрішнього компонента, коли на зовнішній компонент (з урахуванням ступеневої залежності об'єму від радіуса) припадає дуже вузький прошарок.

Тому для кожного окремого запуску при фіксованих концентрації і зовнішньому радіусі частинок підбиралася така кількість точок концентраційних профілів, щоб відхилення середньої концентрації у кожен момент часу було в межах 1%. Відповідно до просторової дискретизації та з урахуванням швидкості пороутворення в ітераційній процедурі використовували процедуру вибору змінного кроку за часом. Найкращим критерієм стійкості схеми виявився градієнт середньої концентрації: він не повинен перевищувати 10^{-3} с^{-1} для циліндрів, 10^{-4} с^{-1} для сфер. Для технічної реалізації вказаного критерію використано схему предиктор-коректора.

2.2. Утворення порожнистого наноциліндра в системі “ядро/оболонка”

Щоб описати стадію утворення пор у нанодроті, достатньо змінити лише початкові умови у запропонованій вище моделі. Єдиною обов'язковою умовою її застосовності є наявність з самого початку малої циліндричної порожнини вздовж осі циліндра. Зазначимо з цього приводу дві перестороги та виправдання до них.

По-перше, у системі з великим початковим радіусом ядра насправді спостерігається одночасне зародження багатьох порожнин на внутрішньому інтерфейсі новоутвореного прошарку твердого розчину (“місткова модель” [5, 6, 11]). Тому нашу модель можна застосовувати лише для дослідження невеликих частинок, у яких досить швидко відбувається злиття первинних пор та оптимізація поверхневої енергії, результатом чого є утворення однієї центральної циліндричної порожнини. Межі застосовності моделі можна оцінити, визначивши вакансійне пересичення та критичний об’єм пори при зародженні, а, відповідно, і розмір сферичної області, з якої збираються вакансії у цей момент. Якщо радіус області пересичення, з якої йде “збір вакансій”, близький до R_{BA} (але не перевищує його!), то буде формуватися єдина пора вздовж осі циліндра, якщо значно менший – декілька пор. Це є предметом окремого дослідження шляхом комп’ютерної симуляції на атомному рівні методом Монте-Карло.

По-друге, для системи з малим радіусом початкового ядра швидкого компонента або з малим термодинамічним стимулом критичний радіус пори, зумовлений конкуренцією ефектів Френкеля і Гіббса–Томсона, може виявитися меншим, ніж радіус R_{i0} ініційованої пори [20] – у результаті система відразу опиниться на стадії стягування, і модель працюватиме коректно.

Для дослідження стадії утворення необхідно зменшити початковий розмір пори, а разом з ним і крок за часом у кінцево-різницевої схемі, щоб забезпечити її коректну роботу – для більш викривленої траєкторії процес відбуватиметься набагато швидше. Стягування при нефізично малих радіусах початкової пори (порядку міжатомної відстані) потрібно розуміти як неможливість пороутворення взагалі.

Отже, при феноменологічному моделюванні процесу утворення розглядається циліндрична система “ядро/оболонка” з радіусом ядра (чистий компонент B) R_{BA} , оболонки (чистий компонент A) $R_e = R_{e0}$ та початкової пори $R_i = R_{i0}$ (порядку параметра ґратки). Початковий профіль компонента B задається як:

$$t' = 0, c_B(\xi) = \begin{cases} 1, & 0 < \xi < \xi_{BA}, \\ 0, & \xi_{BA} < \xi < 1, \end{cases}$$

$$\xi_{BA} \equiv \frac{\ln R_{e0} - \ln R_{BA}}{\ln R_{e0} - \ln R_{i0}}. \quad (23)$$

3. Результати та обговорення

Для якісного дослідження побудованої феноменологічної моделі утворення/стягування порожнистих нанотрубок та порівняння з результатами подібної моделі для порожнистих наносфер використано параметри з роботи [17]: $c_V^{eq} = 10^{-4}$, $\gamma\Omega/kT = 0,375$ нм, $K_{A0} = 10^{-16}$ м²/с, $K_{B0} = 10^{-15}$ м²/с, $\alpha_A = -4,5$, $\alpha_B = -2$, $\phi = 1$.

Вибір параметрів дещо умовний, але основні якісні результати не залежать від конкретних параметрів. Зокрема, зменшення рівноважної концентрації вакансій у n разів еквівалентне перенормуванню часової шкали (тобто характерні часи утворення/стягування нанопорожнини збільшаться в n разів, оскільки c_V^{eq} входить у всі рівняння лінійно). Збільшення характерної довжини в ефекті Гіббса–Томсона $\gamma\Omega/kT$ збільшить роль капілярних явищ у конкуренції ефектів, що зумовлюють утворення і стягування порожнин. Слід також зазначити, що за оцінками моделювання методами молекулярної динаміки й молекулярної статистики [23, 24] можна очікувати, що поблизу внутрішньої і зовнішньої границь нанооболонки концентрація вакансій значно перевищує рівноважну концентрацію у макрокристалі. Тому середня концентрація вакансій у нанооболонці може суттєво перевищувати табличні значення.

Середня концентрація швидкого компонента \bar{c}_B варіювалася (0,075; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 0,925) і визначала радіус R_{BA} інтерфейсу B/A (рис. 1,а). Таке дослідження пороутворення у широкому діапазоні концентрацій може бути корисним, оскільки середню концентрацію можна використовувати як регулюючий параметр для отримання бажаних розмірів порожнин та часу їх існування. Випадок з малою концентрацією швидкого компонента може реалізовуватися саме у випадках окиснення/сульфідуювання [4, 5, 7–12], коли матрицю повільного компонента можна вважати джерелом нескінченної потужності.

Зовнішній початковий радіус R_{e0} , що визначає радіус початкового нанодротика, логарифмічно змінювався від $3a$ до $34a$ (цей діапазон значень охоплює характерні розміри наночастинок, наведених в експериментальних роботах).

У запропонованій моделі не розглядається стадія зародкоутворення, а для коректної роботи чисельної феноменологічної схеми задається початкова пора ненульового радіуса $R_{i0} = a$ (a – параметр ґратки металу, порядку декількох ангстрем). У обмеженій відкритій наносистемі рушійна сила (пересичення) змі-

нюється з часом, тому опис стадії зародкоутворення є окремою задачею, яка буде детально проаналізована в іншій роботі. Припущення ж про наявність початкової пори можна вважати коректним за умови, що характерний час росту пори набагато більший за час її зародження. Тому зробимо найпростіші оцінки на основі емпіричних правил з термодинаміки пороутворення. А саме, у фізиці матеріалів загальноприйнятим є емпіричне правило, за яким зародкоутворення можливе за реальний час, лише якщо висота бар'єра пороутворення ΔG^* менша від $60kT$ [25] (в деяких джерелах $70kT$ [26]). Час утворення зародків нової фази стає порядку секунд, якщо бар'єр $30kT - 40kT$ [27]. Якщо ж бар'єр знижується до kT , то зародкоутворення відбувається миттєво (у результаті найпершої термічної флуктуації). При оцінках будемо нехтувати особливостями пороутворення у наносистемі. Як критичний радіус r_{cr} , так і висота бар'єра ΔG^* змінюються з часом:

$$r_{cr}(t) = \frac{2\gamma\Omega}{kT \ln(c_V(t)/c_V^{eq})}, \quad \Delta G^*(t) = 1/3\gamma 4\pi r_{cr}^2. \quad (24)$$

Це відбувається у результаті збільшення концентрації вакансій, які "нагнітаються" процесом взаємної дифузії за рахунок різниці парціальних коефіцієнтів дифузії:

$$c_V(t) \approx c_V^{eq} + \frac{2}{R_{BA}} \int_0^t \Omega j_V(R_{BA}, t') dt'. \quad (25)$$

Якщо $D_B \gg D_A$, то

$$\Omega j_V \approx -\Omega j_B \approx \sqrt{\frac{D_B}{\pi t}}. \quad (26)$$

Тоді підставляючи (26) у (25), маємо

$$c_V(t) \approx c_V^{eq} + \frac{4}{R_{BA}} \sqrt{\frac{D_B}{\pi t}}. \quad (27)$$

Введемо зведений нуклеаційний бар'єр $E = \Delta G^*/kT$. Комбінуючи формули (24)–(27), отримуємо, що бар'єр пороутворення знижується до заданого E за час:

$$t(E) \approx \frac{(c_V^{eq} R_{BA})^2}{16D_B} \left(\exp\left(\frac{2\pi}{3E} \frac{1}{\Omega} \left(\frac{2\gamma\Omega}{kT}\right)^3\right) - 1 \right). \quad (28)$$

Зародження пори неминуче відбудеться у часовому інтервалі $[t(60), t(1)]$, коли висота бар'єра ΔG^* знаходиться в межах $[60kT, kT]$. При використаних нами параметрах верхня межа часового інтервалу дещо

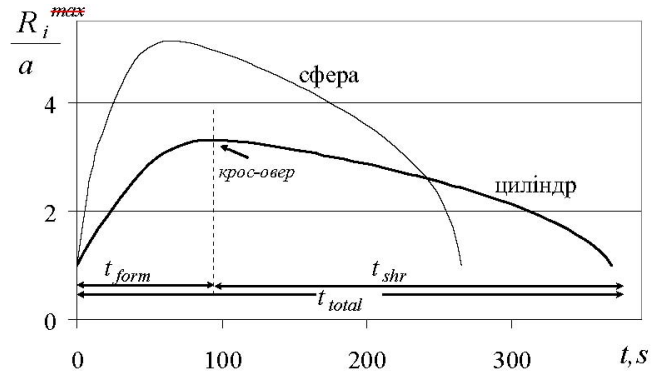


Рис. 2. Часова еволюція пори у циліндрі та сфері [17] – спочатку швидка стадія формування t_{form} , потім повільніша стадія стягування t_{shr} . $R_{e0} = 15, 2a, \bar{c}_B = 0, 075$

менша характерного часу росту пори для відповідних радіусів $R_{BA} = \sqrt[3]{\bar{c}_B (R_{e0}^3 - R_{i0}^3) + R_{i0}^3}$ (рис. 8). Таким чином, нехтування стадією зародкоутворення пори у даній задачі є обґрунтованим.

Часова еволюція, отримана у результаті феноменологічного моделювання процесів утворення/стягування порожнистого наноциліндра як двох послідовних стадій єдиного процесу пороутворення при незмінних зовнішніх умовах (рис. 2), якісно узгоджується з аналогічними результатами для наносфер [17]. Точка кросовера відповідає моменту переходу від однієї стадії до іншої. Кожна стадія має, відповідно, час формування t_{form} і час стягування t_{shr} , співвідношення між якими визначає відносну стабільність пори.

Радіус максимальної пори R_i^{max} , який досягається у момент кросовера (рис. 2), при середній концентрації $\bar{c}_B = 0, 075$ майже лінійно залежить від початкового радіуса частинки R_{e0} як для сферичних, так і для циліндричних зразків (рис. 3). Відхилення від лінійного закону при малих початкових радіусах пояснюється наявністю початкової центрально-симетричної пори вздовж осі циліндра радіусом a , яка є необхідною умовою для коректних обчислень у даній феноменологічній моделі. Очевидно, що для малих реальних систем "ядро/оболонка" при переважанні одного з компонентів може не вистачити хімічних рушійних сил для утворення (або й взагалі для її зародження [20]) пори з ефективним радіусом, більшим за a . Тобто штучне введення початкової пори "змушує" систему утворювати порожнину з радіусом, не меншим за a .

При збільшенні середньої концентрації швидкого компонента \bar{c}_B лінійний характер залежності $R_i^{max}(R_{e0})$ зберігається (рис. 4). Але у випадку вели-

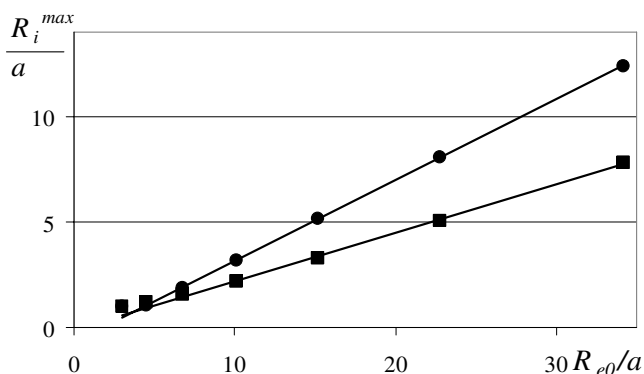


Рис. 3. Залежність максимального радіуса пори R_i^{\max} від початкового радіуса частинки R_{e0} для сфер (кружечки) та циліндрів (квадратики). $\bar{c}_B = 0,075$

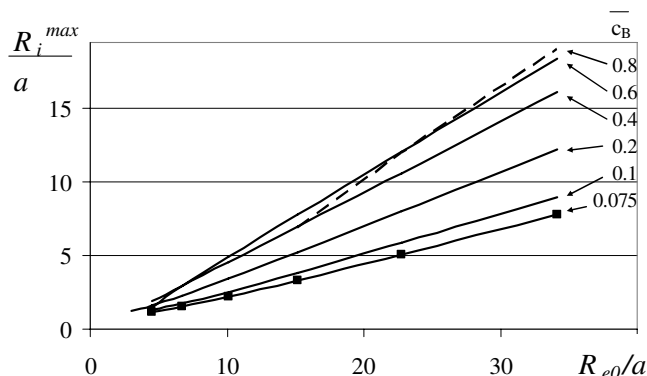


Рис. 4. Залежності максимального радіуса пори R_i^{\max} від початкового радіуса частинки R_{e0} для циліндрів при різних середніх концентраціях \bar{c}_B

ких концентрацій при малих радіусах знову з'являється відхилення від лінійного закону. Його причиною є зменшення запасу хімічних рушійних сил, як і при малих концентраціях. Причому ситуація погіршується внаслідок несиметричності рухливостей компонентів (швидший внутрішній компонент B не має змоги розчинитися в оболонці A , і радіальний вакансійний потік всередину циліндра дуже малий). Якщо ввести обмеження на циліндри з малими радіусами при відповідних середніх концентраціях R_{e0}^{\min} (див. таблицю), то похибка лінійної апроксимації $R_i^{\max} \sim k(\bar{c}_B) R_{e0} + b(\bar{c}_B)$ при фіксованій середній концентрації не перевищує 0,2 відсотка. При $\bar{c}_B > 0,8$ для коректної апроксимації потрібно розглядати циліндри з $R_{e0} > 34a$, тому в таблиці наведено дані для $\bar{c}_B \leq 0,8$.

Для заданих дифузійних параметрів моделі тангенс кута нахилу $k(\bar{c}_B)$ апроксимаційних прямих $R_i^{\max}(R_{e0})$ на інтервалі $0 < \bar{c}_B \leq 0,8$ пропорційний кореню квадратному середньої концентрації швидкого компонента: $k(\bar{c}_B) \sim 0,75\sqrt{\bar{c}_B}$ (див. таблицю). Отримана наближена залежність показує, що пора може зайняти близько половини початкового об'єму швидкого компонента з початковим радіусом R_{BA} : $\pi(R_i^{\max})^2 H \sim \pi 0,56\bar{c}_B(R_{e0})^2 H \sim 0,56\pi(R_{BA})^2 H$. Дане співвідношення дає занижені значення максимального радіуса пори R_i^{\max} при малих концентраціях (невелика кількість рухливого компонента надзвичайно швидко розчиняється у матриці повільного компонента) та завищені при великих концентраціях (хімічні рушійні сили вичерпуються значно швидше, ніж проходить дифузійна гомогенізація; при деяких наборах параметрів вже після досягнення кросовера, ще спостерігається товстий прошарок чистого компонента B на внутрішній поверхні, який не встиг вступити в реакцію). Вказані відхилення коригую-

ться урахуванням лінійного коефіцієнта апроксимації b (див. таблицю).

Для аналізу ефективності пороутворення розглянемо відношення об'єму максимальної пори в момент кросовера до об'єму циліндра (сфери) без порожнини:

$$\Xi_{\text{cyl}} = \frac{(R_i^{\max})^2 - (R_{i0})^2}{(R_e^{\max})^2 - (R_i^{\max})^2}; \quad \Xi_{\text{sph}} = \frac{(R_i^{\max})^3 - (R_{i0})^3}{(R_e^{\max})^3 - (R_i^{\max})^3}.$$

Як видно з рис. 5, пороутворення у циліндричних зразках є ефективнішим, ніж у сферичних. Зі збільшенням початкового радіуса частинки ефективність прямує до певного асимптотичного значення. Тому при великих початкових радіусах визначальним для ефективності стає хімічний склад, який і є рушійною силою пороутворення (рис. 6). Очевидно, що найефективнішим пороутворення має бути в околі концентрацій 50 ат.% з незначною перевагою рухливого компонента.

Коефіцієнти лінійної апроксимації залежностей $R_i^{\max}(R_{e0})$ (рис. 4) для циліндрів при різних середніх концентраціях швидкого компонента \bar{c}_B

\bar{c}_B	R_{e0}^{\max}/a	$k(\bar{c}_B)$	$b(\bar{c}_B)$
0,025	15	0,12	0,27
0,075	10	0,22	0,12
0,100	6,75	0,26	0,09
0,200	4,5	0,36	-0,05
0,300	4,5	0,43	-0,14
0,400	3	0,48	-0,26
0,500	3	0,52	-0,45
0,600	4,5	0,56	-0,78
0,700	6,75	0,61	-1,70
0,800	15	0,67	-3,66

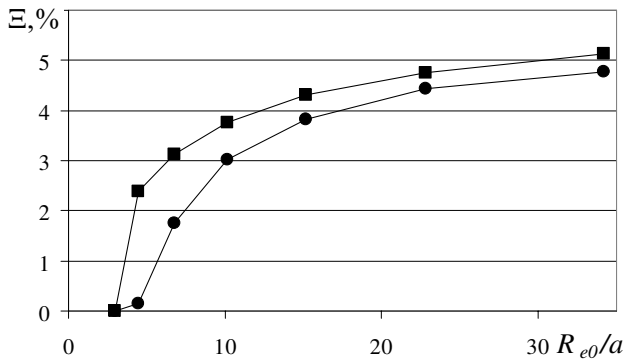


Рис. 5. Залежності ефективності пороутворення Ξ від початкового радіуса частинки R_{e0} для сфер (кружечки) та циліндрів (квадратики). $\bar{c}_B = 0,075$

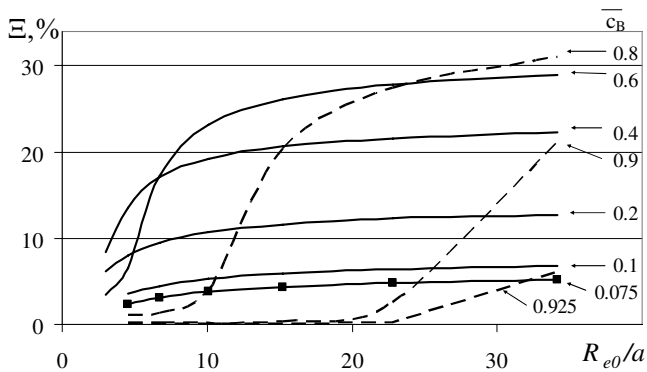


Рис. 6. Залежності ефективності пороутворення Ξ від початкового радіуса частинки R_{e0} для циліндрів при різних середніх концентраціях \bar{c}_B

Однак при збільшенні радіуса циліндрів ефективність пороутворення зсувається у бік вищих концентрацій (0,7–0,8), рис. 6. Ця особливість, на нашу думку, пов'язана з радіальною симетрією частинок. При зростанні концентрації для частинки з фіксованим зовнішнім радіусом R_{e0} збільшується радіус R_{BA} , що визначає площу реакційної поверхні, і, відповідно, забезпечує вищу ефективність пороутворення.

Вплив хімічного складу на ефективність пороутворення добре простежується на залежностях Ξ у розрізі середніх концентрацій швидкого компонента (рис. 7): при збільшенні радіуса циліндричної частинки ефективність збільшується з поступовим зміщенням максимуму у бік більших концентрацій. Несиметричність $\Xi(\bar{c}_B)$ пов'язана з несиметричністю дифузійної пари “ядро/оболонка” та різною рухливістю компонентів.

Очевидно, що на утворення і стягування більшої порожнини необхідно більше часу. Час утворення t_{form} і час стягування t_{shr} (див. рис. 2) зростають за

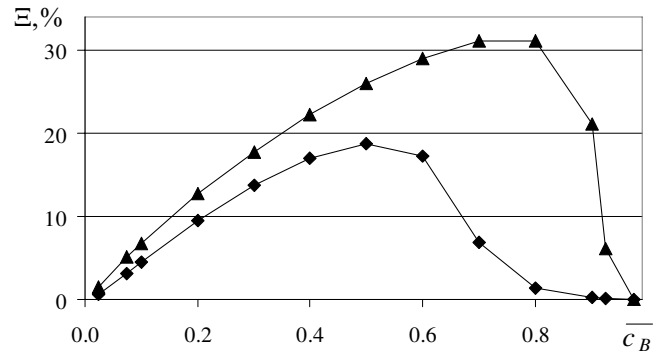


Рис. 7. Залежності ефективності пороутворення Ξ від середньої концентрації \bar{c}_B при різних початкових радіусах циліндрів: малому ($R_{e0} = 6,75a$, ромби) та великому ($R_{e0} = 34,2a$, трикутники)

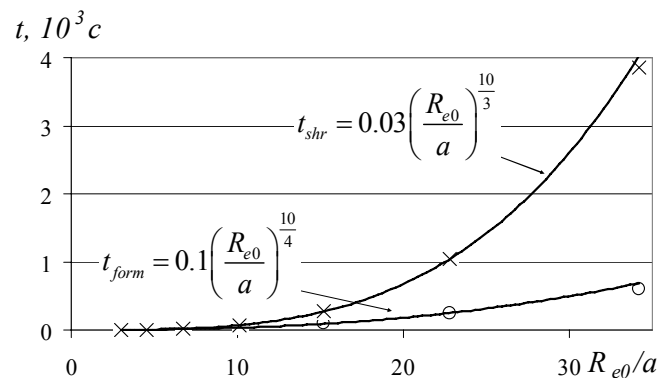


Рис. 8. Залежність часу утворення t_{form} (кружечки) і часу стягування t_{shr} (хрестики) порожнини від початкового радіуса частинки R_{e0} . $\bar{c}_B = 0,075$

степеневим законом при збільшенні початкового радіуса R_{e0} циліндрів (рис. 8). Причому швидше зростання часу стягування порівняно з часом утворення (більший показник степеня) свідчить про те, що порожнини у циліндрах з більшим радіусом є стійкішими.

Для кількісного опису стабільності порожнистих оболонок, що є важливим при технологічному використанні нанотрубок, спробуємо проаналізувати не абсолютний час існування порожнини до колапсу t_{shr} , а його частку t_{shr}/t_{total} від загального часу життя пори $t_{total} = t_{form} + t_{shr}$. Якщо стадія формування порожнини триваліша за стадію її стягування, то $t_{form}/t_{shr} > 0,5$, якщо коротша, то $t_{form}/t_{shr} < 0,5$. Якщо стадія формування порожнини триваліша за стадію її стягування, то $t_{shr}/t_{total} < 0,5$, якщо коротша, то $t_{shr}/t_{total} > 0,5$. Чим ближче запропоноване відношення до одиниці, тим стабільніша пора.

Як видно з рис. 9, при малих початкових радіусах $R_{e0} = 3a - 6,75a$ пори важче утворитися, ніж стя-

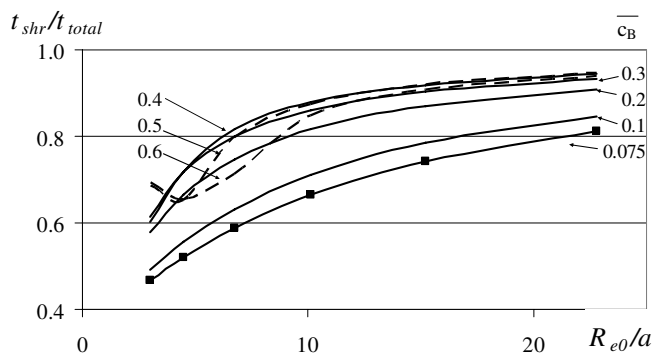


Рис. 9. Залежність t_{shr}/t_{total} від початкового радіуса циліндрів R_{e0} при різних концентраціях \bar{c}_B

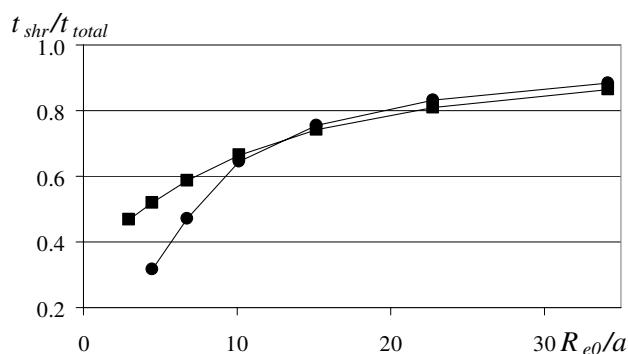


Рис. 10. Залежність t_{shr}/t_{total} від початкового радіуса частинки R_{e0} для сфер (кружечки) та циліндрів (квадратики). $\bar{c}_B = 0,075$

гнутих ($t_{form}/t_{shr} < 0,5$). При великих радіусах час колапсу більше ніж на порядок переважає час утворення ($t_{form}/t_{shr} \sim 0,9$). При цьому максимум стабільності досягається при середній концентрації $\bar{c}_B \sim 0,5$, на відміну від максимуму ефективності при $0,7-0,8$. Причиною такого незбігання при значному концентраційному переважанні швидкого компонента може бути його надлишок у вигляді товстого прошарку поблизу внутрішньої поверхні на момент кросовера. У випадку твердого розчину він не перешкоджає стягуванню, а навпаки пришвидшує його.

На відміну від циліндрів, відношення t_{shr}/t_{total} для сферично-симетричних оболонок стрімкіше залежить від радіуса початкової частинки, що пояснюється квадратичною для циліндрів та кубічною для сфер залежностями об'єму від радіуса. У результаті дуже нестабільні при малих радіусах сферичні нанооболонки (з часом стягування вдвічі більшим від часу утворення) при збільшенні радіуса досягають параметра $t_{shr}/t_{total} \sim 0,9$ і, навіть, перевищують відповідну характеристику для циліндрично-симетричних порожнин (рис. 10). При збільшенні концентрації точка початку переважання стабільності сфер над циліндрами зсувається у бік більших R_{e0} .

4. Висновки

Феноменологічне моделювання дозволило послідовно описати стадії утворення та стягування порожнини у циліндричному зразку при незмінних зовнішніх умовах. При цьому використано наближення, що порожнина утворюється вздовж осі циліндра і росте одночасно по всій довжині, не розпадаючись на окремі пори.

Радіус максимальної циліндричної пори приблизно лінійно залежить від радіуса початкового циліндра.

Кут нахилу таких лінійних залежностей пропорційний кореню квадратному середньої концентрації зразка (на інтервалі $0 < \bar{c}_B \leq 0,8$).

Ефективність пороутворення залежить від середньої концентрації та радіуса початкової частинки: при збільшенні початкового радіуса циліндра максимальна ефективність досягається при вищій концентрації швидкого компонента (при зростанні концентрації швидкого компонента збільшується радіус $R_{BA} = \sqrt{\bar{c}_B} R_{e0}$ циліндричного міжфазного інтерфейсу системи “ядро/оболонка”, що визначає площу дифузійного контакту). При значній концентраційній перевазі одного з компонентів хімічні рушійні сили послаблюються, що веде до різкого зменшення ефективності пороутворення. Ефективність пороутворення у циліндричних зразках вища, ніж у зразках зі сферичною симетрією.

Відношення часу стягування порожнини у наночастинці до повного часу її існування залежить від радіуса початкової частинки, середньої концентрації та форми: 1) чим більший радіус частинки, тим стабільніша оболонка; 2) найстійкішими є порожнини у зразках в околі концентрацій 50 ат.%; 3) при заданому концентраційному складі існує критичний початковий радіус частинки, менше якого стабільнішими є оболонки циліндричної форми, а більше – сферичної форми.

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України та Державного фонду фундаментальних досліджень України.

Автори висловлюють вдячність професору А.М. Гусаку за плідні консультації у процесі роботи над статтею.

1. F. Aldinger, *Acta Metall.* **22**, 923 (1974).
2. Я.Е. Гегузин, *Диффузионная зона* (Наука, Москва, 1979).
3. Я.Е. Гегузин, Ю.И. Клиничук и Л.Н. Парицкая, *Физика металлов и металловедение* **43**, 602 (1977).
4. Y. Yin, R.M. Rioux, C.K. Erdonmez, S. Hughes, G.A. Somorjai, and A.P. Alivisatos, *Science* **30430**, 711 (2004).
5. Y. Yin, C.K. Erdonmez, A. Cabot, S. Hughes, and A.P. Alivisatos, *Advanced Functional Materials* **16**, 1389 (2006).
6. C.M. Wang, D.R. Baer, L.E. Thomas, J.E. Amonette, J. Antony, Y. Qiang, and G. Duscher, *Journal of Applied Physics* **98**, 094308 (2005).
7. R. Nakamura, D. Tokozakura, H. Nakajima, J.-G. Lee, and H. Mori, *Journal of Applied Physics* **101**, 074303 (2007).
8. D. Tokozakura, R. Nakamura, H. Nakajima, J.-G. Lee, and H. Mori, *J. Mater. Res.* **22**, No. 10, (2007).
9. R. Nakamura, J.-G. Lee, D. Tokozakura, H. Mori, and H. Nakajima, *Materials Letters* **61**, 1060 (2007).
10. R. Nakamura, J.-G. Lee, H. Morix, and H. Nakajima, *Philosophical Magazine* **88**, 257 (2008).
11. H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, D. Hesse, K. Nielsch, M. Zacharias, and U. Gösele, *Nano Letters* **7**, 993 (2007).
12. R. Nakamura, G. Matsubayashi, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, and H. Nakajima, *Acta Mat.* **57**, 4261 (2009).
13. T.C. Yih and M. Al-Fandi, *Journal of Cellular Biochemistry* **97**, 1184 (2006).
14. K.N. Tu and U. Gösele, *Applied Physics Letters* **86**, 093111 (2005).
15. A.M. Gusak, T.V. Zaporozhets, K.N. Tu, and U. Gösele, *Philosophical Magazine* **85**, 4445 (2005).
16. R. Nakamura, D. Tokozakura, J.-G. Lee, H. Mori, and H. Nakajima, *Acta Mat.* **56**, 5276 (2008).
17. A.M. Gusak and T.V. Zaporozhets, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 415303 (2009).
18. G. Glodan, C. Cserhati, I. Beszeda, and D.L. Beke, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 113109 (2010).
19. L.N. Paritskaya, *Defect and Diffusion Forum* **249**, 73 (2005).
20. A.M. Gusak and K.N. Tu, *Acta Mat.* **57**, 3367 (2009).
21. К.П. Гуров, А.М. Гусак, *Металлофизика (АН УССР)* **10**, 55 (1988).
22. А.В. Назаров, К.П. Гуров, *Физика металлов и металловедение* **37**, 496 (1973).
23. A.V. Evtsev, E.V. Levchenko, I.V. Belova, and G.E. Murch, *Diffusion Fundamentals* **6**, 19.1 (2007).
24. Т.В. Запорожець, *Вісник Черкаського університету* **141**, 103 (2008).
25. F. Hodaj and A.M. Gusak, *Acta Materialia* **52**, 4305 (2004).
26. Кристиан Дж., *Теория превращений в металлах и сплавах* (Мир, Москва, 1978).
27. М.О. Pasichnyy, G. Schmitz, A.M. Gusak, and V. Vovk, *Phys. Rev.* **72**, 114 (2005).

Одержано 07.07.10

ФОРМИРОВАНИЕ И СТЯГИВАНИЕ ПУСТОТ В НАНОПРОВОЛОКАХ

О.М. Подолян, Т.В. Запорожець

Резюме

В рамках феноменологической модели твердых растворов описан двухстадийный процесс образования пустотелых нанопроволок в системе “ядро/оболочка” и их коллапса как результат конкуренции эффектов Френкеля, Гиббса–Томсона и обратного эффекта Киркендала. Исследованы зависимости скорости и эффективности процесса порообразования от начального радиуса цилиндра и концентрации быстрого компонента. Дано сравнение с аналогичными результатами, полученными для сферично-симметрических частиц. Показано, что порообразование эффективнее происходит в образцах цилиндрической формы по сравнению со сферической, а время существования поры зависит от радиуса нанооболочки.

VOID FORMATION AND COLLAPSE IN NANOWIRES

O.M. Podolyan, T.V. Zaporozhets

B. Khmelnytskyi Cherkasy National University
(81, Shevchenko Blvd., Cherkasy, Ukraine;
e-mail: ompodolyan@mail.ru)

Summary

The two-stage process of formation and collapse of hollow nanowires in core-shell systems is described in the framework of the phenomenological model of solid solutions as a result of the competition of the Frenkel effect, Gibbs–Thomson effect, and inverse Kirkendall effect. The dependences of the pore formation rate and efficiency on the initial cylinder radius and the fast component concentration are studied. The obtained results are compared with similar ones known for spherically symmetric particles. It is shown that the pore formation is more effective in cylindrical samples as compared to spherical ones, whereas the existence time of a void depends on the nanoshell radius.