

О.М. ПОДОЛЯН, Т.В. ЗАПОРОЖЕЦЬ, А.М. ГУСАК

Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького
(Бульв. Шевченка, 81, Черкаси 18017; e-mail: otpodolyan@mail.ru)**ЕВОЛЮЦІЯ ПОР ПРИ РЕАКЦІЙНІЙ ДИФУЗІЇ
У СФЕРИЧНИХ І ЦИЛІНДРИЧНИХ НАНОЧАСТИНКАХ**

УДК 539.219.3

Запропоновано феноменологічну модель для опису еволюції пор при фазоутворенні у сферично і циліндрично симетричних бінарних системах “ядро/оболонка” з різною рухливістю компонентів. Проаналізовано залежність часу й ефективності пороутворення, відносної стійкості пор, а також ступеня відновлення ядра у процесі стягування від початкових розмірів системи, поверхневого натягу, термодинамічного стимулу утворення/розпаду сполуки, дифузійних рухливостей. Показано, що відношення термодинамічного стимулу реакції до поверхневого натягу є контролюючим при переході від стадії формування до стадії стягування наноболонок – воно визначає режими утворення, стягування без відновлення або з відновленням вихідних компонентів.

Ключові слова: порожнина, наноболонка, дифузія, вакансія, реакція, ефект Кіркендала, ефект Гіббса–Томсона, проміжна фаза

1. Вступ

Причиною формування пор поблизу інтерфейсу бінарної дифузійної пари при утворенні твердих розчинів або сполук є різна рухливість компонентів, яка приводить до виникнення компенсуючого потоку вакансій у бік швидшого компоненту. За недостатньої ефективності вакансійних джерел або стоків надлишок вакансій, що перевищує рівноважну концентрацію, збирається у пори (ефект Френкеля). Це явище спостерігається на мікронному [1, 2] і нанорівнях [3–11], біля плоского [2, 4] і викривленого (“ядро/оболонка” зі сферичною [1, 3, 5–8, 10, 11] і циліндричною симетрією [2, 4, 9]) інтерфейсу дифузійної пари. При різній дифузійній рухливості компонентів залежно від розміру частинок [5] і температури [6] можливі або множинне пороутворення, або центрально-симетричне з утворенням порожнистих наноболонок і нанотрубок.

На сьогодні знайдено цілу низку систем, у яких пороутворення супроводжується утворенням сполук (халькогенідів [3–9], інтерметалідів [2] або ж формуванням твердих металічних розчинів [1, 10, 11]). Під час реакцій можуть утворюватися не одна, а кілька сполук (одночасно або по черзі). При цьому може спостерігатися утворення додаткових (вторинних) пор на міжфазних інтерфейсах [9].

Майже відразу після експериментального отримання порожнистих наноболонок було теоретично передбачено їх нестійкість [12, 13] – стягування оболонки під впливом капілярних явищ без урахування можливості реакції відновлення. Однак перші експериментальні підтвердження нестійкості наночастинок були отримані саме для випадку відновлення (коли порожнисті наносфери оксидів нікелю і міді стягувалися з одночасним перетворенням у суцільні частинки чистого металу), і лише потім було підтверджено стягування оксидів без відновлення у повітрі [8].

Стягування у чистому вигляді є наслідком ефекту Гіббса–Томсона (різниці лапласових тисків). Відновлення є наслідком хімічної руйнівної сили. У наноб’єктах капілярні і хімічні сили можуть ставати співрозмірними, а процеси можуть накладатися. На характер відновлення і стягування, крім відношення рухливостей компонентів, яке є визначальним на стадії утворення, впливають парціальний тиск зовнішнього компонента (визначає можливість і ступінь відновлення) і поверхневий натяг (є причиною стягування) – залежно від відношення цих параметрів експериментально спостерігалось одночасне відновлення і стягування оболонки або ж послідовність цих процесів [8, 9].

Перша модель, яка описувала стягування з урахуванням можливості відновлення, була запропонована нами для випадку твердого розчину з широким інтервалом гомогенності [14]. У даній ро-

© О.М. ПОДОЛЯН, Т.В. ЗАПОРОЖЕЦЬ,
А.М. ГУСАК, 2013

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2013. Т. 58, № 2

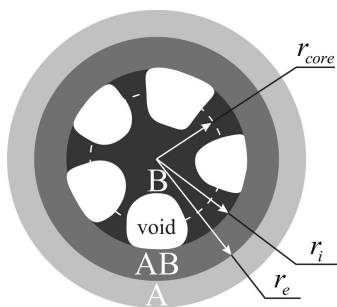


Рис. 1. Місткова модель зародження/зникнення пор вздовж міжфазного інтерфейсу

боті ми вперше пропонуємо модель стягування з відновленням для випадку сполуки. Для цього ми узагальнюємо модель пороутворення при реакційній дифузії [15], розглядаючи стадії утворення і стягування пор при утворенні однієї фази (сполуки) з вузьким інтервалом гомогенності у системі “ядро В|оболонка А”. Поняття “оболонка А” може відповідати одній із трьох можливостей: 1) твердий прошарок чистого компонента А (отриманого у результаті плакування); 2) шихта, що містить компонент А і в яку занурені частинки В; 3) газова фаза з певним парціальним тиском компонента А. Ці варіанти визначають різні способи підведення компонента А до ядра, яке складається з компонента В. Щоправда, при першому варіанті малоймовірним є відновлення до початкової геометрії системи “ядро|оболонки” і некоректним використання поняття “парціальний тиск”.

Для опису зародження множини пор на міжфазній границі ядра й утвореної сполуки використано “місткову модель” [4]: між ізольованими порами, що ростуть, залишаються містки з чистого компонента, які є шляхами об’ємної та поверхневої дифузії рухливішого компонента від ядра до фази, що росте (рис. 1). Коли відстань між сусідніми порами (товщина перешийків) стає співрозмірною з розміром пор, то об’ємна дифузія через безпосередній контакт “перешийок–фаза” стає менш ефективною, ніж поверхнева дифузія вздовж поверхні перешийка. Стадія стягування з одночасним відновленням компонента В може описуватися також у рамках цієї ж моделі (з виділенням на внутрішньому інтерфейсі острівків чистого компонента В, між якими обов’язково залишаються містки з порожнин аж до кінця процесу стягування).

Формально у моделі множина пор описується як оболонка з внутрішньою поверхнею, що визна-

чається радіусом ядра r_{core} з урахуванням об’єму містків, і зовнішньою поверхнею, що визначається внутрішнім радіусом утвореної сполуки r_i .

Детальний аналіз причин, рушійних сил і механізмів утворення/стягування пор та умови їх зародження і стійкості можна знайти у роботі [16].

2. Основні припущення та модельні рівняння

Забезпечимо уніфікацію модельних рівнянь:

- щодо різної геометрії (сферичної і циліндричної)
- поверхнева (лапласова) енергія на атом визначається як $E_{GT} = f\gamma\Omega/r_0$ з $f = 2$ для сфер, $f = 1$ для циліндрів (γ – поверхневий натяг, Ω – атомний об’єм, r_0 – початковий радіус ядра);
- щодо опису обох стадій еволюції (формування і стягування) – перехід від утворення пори до її стягування забезпечується зміною знаку і величини відношення $G^* = \Delta g/E_{GT}$ термодинамічного стимулу реакції на один атом Δg (визначає енергетичну вигідність перемішування компонентів) й поверхневої енергії E_{GT} .

Наведемо деякі міркування стосовно використання термодинамічного стимулу Δg . Стадія формування пор зумовлена виникненням компенсуючого потоку вакансій у процесі фазоутворення сполуки (інтерметаліду чи халькогеніду, які надалі будемо позначати ІМС – intermediate compound) з термодинамічною рушійною силою $\Delta g_{p_n}^{IMC} = g_{eq(p_n)}^{A+B} - g^{IMC}$, де g^{IMC} – потенціал Гіббса на атом для сполуки, (тобто вільна енергія Гіббса, що вивільняється у перерахунку на атом при утворенні ІМС із суміші компонентів за умови виконання закону збереження речовини), $g_{eq(p_n)}^{A+B}$ – потенціал Гіббса на атом для суміші із середньою концентрацією c^{IMC} (рис. 2). Очевидно, що для утворення ІМС необхідно (при нехтуванні ефектом кривизни), щоб $g^{IMC} < g_{eq(p_n)}^{A+B} \Rightarrow \Delta g_{p_n}^{IMC} > 0$.

До стадії стягування система перейде у випадку вичерпання вихідних компонентів А, В і/або пригнічення вакансійного потоку лапласовим тиском. Більшість відомих авторам експериментів проведено окремо для стадій утворення і стягування зі зміною зовнішніх умов [1–9]. Групою Д. Беке знайдено системи і режими для отримання обох стадій у одному експерименті при незмінних зовнішніх умовах [10, 11].

Для розділення компонентів (відновлення компонента ядра В) додатково необхідно, щоб потен-

ціал Гіббса для сполуки став менш вигідним, ніж для механічної суміші компонентів з тією ж концентрацією: $g^{\text{IMC}} > g^{\text{A+B}}_{\text{eq}(p_n)}$. Цього можна досягти збільшуючи g^{IMC} (наприклад, переходом до іншого температурного режиму в область розпаду ІМС згідно з діаграмою стану) або знижуючи потенціали чистих компонентів. Наприклад, при зменшенні парціального тиску, а разом з тим хімічного потенціалу, летючого зовнішнього компонента ($g_{p_r}^{\text{A}}$, рис. 2) експериментально отримано частинки міді з оксидних оболонок у результаті відпалювання у вакуумі [8]. При відновленні (і, відповідно, при зміні знаку стимулу $\Delta g_{p_r}^{\text{IMC}} < 0$) знак градієнта концентрацій у сполуді dc_B/dr змінюється на протилежний (при утворенні ІМС концентрація В з віддаленням від центра зменшується, а при відновленні чистих компонентів – навпаки). Експериментально простіше контролювати зміну не потенціалу Гіббса $g_{p_r}^{\text{A}}$, а, наприклад, парціального тиску p_r : відношення тиску p_r , за якого можливе відновлення, до атмосферного тиску p_n експоненційно залежить від зміни потенціалу Гіббса

$$p_r/p_n = \exp\left(\frac{1}{kT}(g_{p_r}^{\text{A}} - g_{p_n}^{\text{A}})\right).$$

Оскільки

$$g_{\text{eq}(p_n)}^{\text{A+B}} - g_{\text{eq}(p_r)}^{\text{A+B}} = \Delta g_{p_n}^{\text{IMC}} - \Delta g_{p_r}^{\text{A+B}}$$

і

$$g_{\text{eq}(p_n)}^{\text{A+B}} - g_{\text{eq}(p_r)}^{\text{A+B}} = (1 - c^{\text{IMC}})(g_{p_n}^{\text{A}} - g_{p_r}^{\text{A}}),$$

то у випадку плоского міжфазного інтерфейсу для переходу до стадії відновлення за незмінної температури необхідно зменшити парціальний тиск кисню до p_r , щоб термодинамічний стимул

$$\Delta g_{p_r}^{\text{A+B}} = \Delta g_{p_n}^{\text{IMC}} + (1 - c^{\text{IMC}})kT \ln(p_r/p_n)$$

став від'ємним. Наприклад, для параметрів, використаних у цій роботі, щоб змінився знак термодинамічного стимулу достатньо зменшити парціальний тиск у чотири рази, а щоб досягти ефективного процесу стягування з відновленням – у десять разів (при $T = 500$ К, $c_B = 0,5$, $\Delta g^{\text{form}} = 5 \cdot 10^{-21}$ Дж, $\Delta g^{\text{shr}} = -3,33 \cdot 10^{-21}$ Дж). Оскільки ми розглядаємо частинки зі значною кривизною міжфазних границь, то на фазову рівновагу

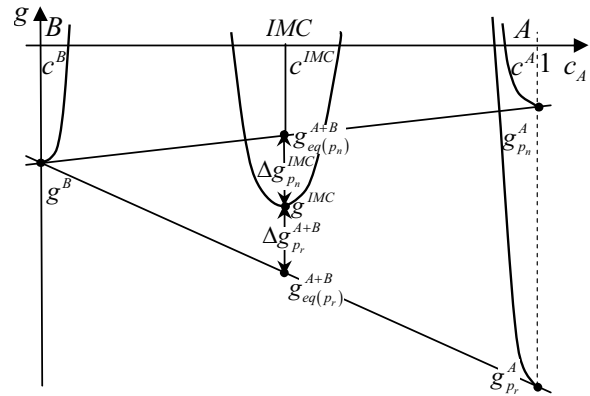


Рис. 2. Термодинамічні стимули $\Delta g_{p_n}^{\text{IMC}}$ утворення ІМС з чистих компонентів А і В та відновлення $\Delta g_{p_r}^{\text{A+B}}$ компонентів А і В (g^{IMC} , g^{B} , $g_{p_n}^{\text{A}}$, $g_{p_r}^{\text{A}}$ – потенціали Гіббса на атом відповідно для сполуки, чистого компонента В, чистого компонента А при нормальному та зниженому тисках)

додатково буде впливати лапласів тиск [15]. При врахуванні його впливу на фазові рівноваги необхідно пам'ятати, що лапласів тиск – це, власне, стрибок нормальної до інтерфейсу складової тензора напруг при переході через інтерфейс (можна враховувати або додатний внесок $f\gamma\Omega/r$ для фази зовні інтерфейсу, або від'ємний внесок $-f\gamma\Omega/r$ для фази всередині інтерфейсу). Для спрощення виведення зручніше додати до потенціалу Гіббса g^{A} оболонки А від'ємний доданок $-f\gamma\Omega/r_e$, а до потенціалу Гіббса g^{B} ядра В – додатний доданок $+f\gamma\Omega/r_i$. Далі елементарні геометричні міркування дозволяють знайти додатковий вплив відразу двох кривизн на стимул $\Delta g_{p_r}^{\text{A+B}}$:

$$\Delta g_{p_r}^{\text{A+B}} = \Delta g_{p_n}^{\text{IMC}} + (1 - c^{\text{IMC}})kT \ln(p_r/p_n) + f\gamma\Omega \left(\frac{c^{\text{IMC}}}{r_i} - \frac{1 - c^{\text{IMC}}}{r_e} \right) < 0.$$

З цієї нерівності можна оцінити необхідну зміну парціального тиску p_r/p_n для переходу до відновлення.

Надалі, використовуючи безрозмірний параметр $G^* = \Delta g/E_{\text{СТ}}$, будемо оперувати єдиним позначенням термодинамічного стимулу Δg , а його знак і величина визначатимуть можливість утворення чи розпаду ІМС.

Під час опису кінетики процесу обмежимося випадком дифузійно контрольованої реакції як на стадії утворення, так і на стадії стягування.

Тобто основна частина часу реакції припадає на дифузійну міграцію компонентів через прошарок сполуки.

Щоб описати еволюцію порожнин від утворення до стягування, опишемо три концентричні границі (рис. 1): $r = r_{\text{core}}$ визначає ядро, яке складається з компонента В; $r = r_i$, $r = r_e$ визначають оболонку інтерметаліду. При цьому множину пор, зародження яких спостерігається під інтерфейсом “ядро|ІМС”, будемо уявляти як порожнину з об’ємом, рівним об’єму оболонки між r_{core} та r_i . Наявні містки речовини між ядром і оболонкою є дифузійними шляхами, а в теоретичному описі дозволяють записати рівняння балансу потоків на внутрішній границі $r = r_i$. Оскільки компонент А відсутній у ядрі, то запишемо баланс потоків на внутрішній границі r_i по компоненту А, а на зовнішній границі r_e по компоненту В, оскільки компонент В відсутній зовні ІМС-оболонки. При цьому врахуємо внесок у потоки компонентів градієнта концентрації вакансій, який виникає між викривленими зовнішньою та внутрішньою границями внаслідок ефекту Гіббса–Томсона:

$$(0 - c_B) \frac{dr_e}{dt} = 0 - \left(-D_B \frac{\partial c_B}{\partial r} \Big|_{r_e} + \frac{c_B D_B^*}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial r} \Big|_{r_e} \right), \quad (1e)$$

$$(c_A - 0) \frac{dr_i}{dt} = \left(-D_A \frac{\partial c_A}{\partial r} \Big|_{r_i} + \frac{c_A D_A^*}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial r} \Big|_{r_i} \right) - 0, \quad (1i)$$

де парціальні коефіцієнти дифузії мічених атомів $D_A = D_A^* \phi$, $D_B = D_B^* \phi$ з термодинамічним множителем $\phi = \frac{c_A c_B}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial c^2}$ та коефіцієнтами дифузії мічених атомів, пропорційними концентрації вакансій $D_B^* = c_V K_B$, $D_A^* = c_V K_A$ (парціальні коефіцієнти вакансій K_B , K_A будемо вважати у даній моделі константами).

Оскільки концентрації компонентів мало змінюються у вузькому інтервалі гомогенності для атомних часток компонентів у сполуці ($\Delta c_B = -\Delta c_A$), то вважатимемо $c_B + c_A \cong 1$, $\frac{\partial c_B}{\partial r} \cong -\frac{\partial c_A}{\partial r}$. Відзначимо, що потоки розглядаємо у системі відліку кристалічної ґратки, не враховуємо кіркедалові зсуви, а також нехтуємо кореляційними множниками Маннінга, оскільки вони змінюють результат лише кількісно.

Рівняння потоків (1) перепишемо таким чином:

$$\frac{dr_i}{dt} = K_A \left(\frac{c_V \phi}{c_A} \frac{\partial c_B}{\partial r} + \frac{\partial c_V}{\partial r} \right), \quad (2i)$$

$$\frac{dr_e}{dt} = K_B \left(-\frac{c_V \phi}{c_B} \frac{\partial c_B}{\partial r} + \frac{\partial c_V}{\partial r} \right). \quad (2e)$$

Ще раз наголосимо, що внаслідок ефекту Гіббса–Томсона концентрації вакансій у рівняннях (2) на зовнішній і внутрішній границях можуть значно відрізнитися, а градієнт вакансій не прямує до нуля.

У сполуках концентрація практично фіксована міцними хімічними зв’язками так, що похідна від концентрації по часу для точок всередині фази близька до нуля. Тому для майже стехіометричних сполук ми можемо застосувати квазістаціонарне наближення для обох компонентів і вакансій всередині сполуки. З рівняння неперервності маємо

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_B}{\partial t} &\approx 0 \Rightarrow \text{div} \mathbf{J}_B \approx 0, \\ \frac{\partial c_V}{\partial t} &\approx 0 \Rightarrow \text{div} \mathbf{J}_V + \sigma_V \approx \text{div} \mathbf{J}_V \approx 0 \Rightarrow \text{div} \mathbf{J}_V \approx 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Потужністю σ_V стоків і джерел вакансій у об’ємі зразка нехтуємо, оскільки ефективні джерела і стоки вакансій знаходяться лише на поверхнях нанооболонки, а всередині нової фази відсутні [16]. Тоді у системі відліку ґратки дифузійні потоки вакансій j_V і основних компонентів j_B , j_A записуються з урахуванням перехресних доданків:

$$\text{div} j_V \approx 0 \Rightarrow \frac{1}{r^f} \frac{\partial}{\partial r} (r^f j_V) \approx 0 \Rightarrow r^f j_V \approx \text{const}, \quad (4V)$$

$$\begin{aligned} r^f \Omega_{j_B}(r) &= r^f \left(-c_V(r) \phi \frac{\partial c_B}{\partial r} + c_B(r) \frac{\partial c_V}{\partial r} \right) K_B = \\ &= r_e^f \Omega_{j_B}(r_e) = r_e^f \frac{dr_e}{dt} c_B, \end{aligned} \quad (4A)$$

$$\begin{aligned} r^f \Omega_{j_A}(r) &= r^f \left(-c_V(r) \phi \frac{\partial c_A}{\partial r} + c_A(r) \frac{\partial c_V}{\partial r} \right) K_A = \\ &= r_i^f \Omega_{j_A}(r_i) = r_i^f \frac{dr_i}{dt} c_A, \end{aligned} \quad (4B)$$

де $\Omega_{j_B} = \frac{dr_e}{dt} c_B$ і $\Omega_{j_A} = \frac{dr_i}{dt} c_A$ – потоки компонентів А і В.

Рівняння (4А) і (4В) можна розглядати як систему двох диференціальних рівнянь відносно двох невідомих функцій $c_B(r)$ і $c_V(r)$. Ці рівняння не є лінійними, оскільки концентрацію вакансій $c_V(r)$ та термодинамічний множник $\phi(r)$ не можна вважати константами. Однак рівняння можна вважати лінійними відносно невідомих $\frac{dc_V}{dr}$ і $c_V(r)\phi(r)\frac{dc_B}{dr}$. Перегрупувавши рівняння, отримаємо систему

$$\begin{cases} \frac{dc_V}{dr} = \frac{B_1}{r^f}, \\ \phi(r)c_V(r)\frac{dc_B}{dr} = \frac{B_2}{r^f}, \end{cases} \quad (5)$$

де B_1 і B_2 визначаються через швидкості руху границь:

$$\begin{cases} B_1 = r_e^f \frac{c_B}{K_B} \frac{dr_e}{dt} + r_i^f \frac{c_A}{K_A} \frac{dr_i}{dt}, \\ B_2 = c_B c_A \left(\frac{r_i^f}{K_A} \frac{dr_i}{dt} - \frac{r_e^f}{K_B} \frac{dr_e}{dt} \right). \end{cases} \quad (6)$$

У результаті математичних перетворень отримаємо розв'язки системи (5) для циліндричних та сферичних зразків:

$$\begin{cases} c_V(r) = B_1 \ln|r| + F, \\ \phi(r) \frac{dc_B}{dr} = \frac{B_2}{r(B_1 \ln|r| + F)}, \end{cases} \quad (7c)$$

$$\begin{cases} c_V(r) = -\frac{B_1}{r} + F, \\ \phi(r) \frac{dc_B}{dr} = \frac{B_2}{r^2(-\frac{B_1}{r} + F)}, \end{cases} \quad (7s)$$

де F – стала інтегрування. З першого рівняння системи (7) з врахуванням ефекту Гіббса–Томсона маємо граничні умови для концентрації вакансій на зовнішній r_e та внутрішній r_i границях (c_{V0} – рівноважна концентрація вакансій в об'ємі):

$$\begin{cases} c_V(r_e) = c_{V0} \exp\left(-\frac{L_{GT}}{r_e}\right), \\ c_V(r_i) = c_{V0} \exp\left(\frac{L_{GT}}{r_i}\right), \end{cases} \quad (8)$$

де $L_{GT} = \frac{f\gamma\Omega}{kT}$ – характерна довжина Гіббса–Томсона, яка визначається поверхневою енергією на викривленій поверхні.

Проінтегрувавши друге рівняння системи (5) по радіусу від внутрішньої до зовнішньої границі [5], отримаємо

$$\frac{\Delta g}{f\gamma\Omega} - \frac{\bar{c}_A}{r_e} + \frac{\bar{c}_B}{r_i} = \frac{B_2}{B_1} \left(\frac{1}{r_e} + \frac{1}{r_i} \right). \quad (9)$$

Підставивши вирази для B_1 і B_2 , маємо рівняння для швидкості руху границь оболонки:

$$\frac{dr_i}{dt} = -A \frac{1}{\ln(r_e/r_i)}, \quad \frac{dr_e}{dt} = B \frac{1}{\ln(r_e/r_i)}, \quad (10c)$$

$$\frac{dr_i}{dt} = -A \frac{r_e}{r_e - r_i}, \quad \frac{dr_e}{dt} = B \frac{r_i}{r_e - r_i}, \quad (10s)$$

$$\begin{aligned} A &= \frac{K_A c_{V0}}{c_A} \frac{r_e}{r_i + r_e} \left(\frac{G^*}{r_0} + \frac{1}{r_i} \right) \times \\ &\times \left(\exp\left(\frac{L_{GT}}{r_i}\right) - \exp\left(-\frac{L_{GT}}{r_e}\right) \right), \\ B &= \frac{K_B c_{V0}}{c_B} \frac{r_i}{r_i + r_e} \left(\frac{G^*}{r_0} - \frac{1}{r_e} \right) \times \\ &\times \left(\exp\left(\frac{L_{GT}}{r_i}\right) - \exp\left(-\frac{L_{GT}}{r_e}\right) \right). \end{aligned}$$

Таким чином, основними модельними рівняннями є рівняння швидкості руху границь (зовнішньої r_e та внутрішньої r_i) оболонки та зміни радіуса ядра, яке складається з компонента В:

$$r_{core} = \sqrt{r_0^f - c_B(r_e^f - r_i^f)},$$

що визначається із закону збереження ядра, яке складається з чистого компонента В з початковим радіусом r_0 .

3. Результати та їх обговорення

При ініціалізації модельна система має ядро, яке складається з компонента В, з радіусом r_0 . Вважаємо, що сполука росте з нульової товщини, тому початкові внутрішній і зовнішній радіуси ІМС-оболонки однакові та дорівнюють r_0 . У момент повного зникнення ядра $r_{core} \approx 0$ закінчується процес фазоутворення і пора досягає максимального розміру $R_{void}^{max} \approx r_i$ (рис. 3). Ця точка розділяє стадії утворення і стягування тривалістю t^{form} і t^{shr} відповідно (ї називається “crossover” [16],

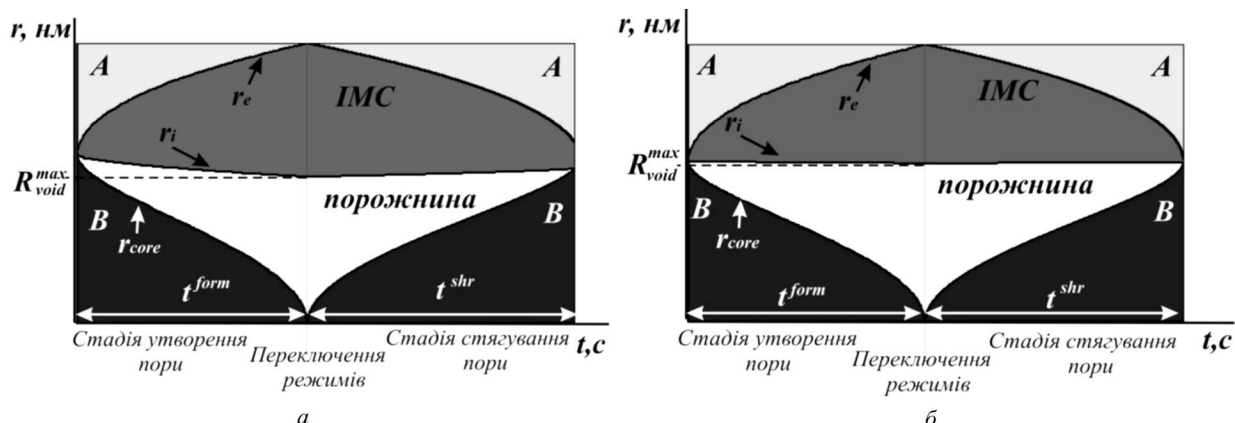


Рис. 3. Дві послідовні стадії утворення та стягування множинних пор на інтерфейсі ядро|ІМС (об'єм пор зображено як єдину порожнину з максимальним розміром $R_{\text{void}}^{\text{max}}$ у момент вичерпання компонента В та переключенням режимів): а – з частковим відновленням ($\kappa = 10$); б – з повним відновленням ($\kappa = 100$). Параметри: $r_0 = 1$ нм, $\gamma = 1$ Дж/м², $\Delta g^{\text{form}} = 5 \cdot 10^{-21}$ Дж, $\Delta g^{\text{shr}} = -3,33 \cdot 10^{-21}$ Дж

якщо обидві стадії протікають за однакових зовнішніх умов).

Існує суттєва різниця для кросоверу між випадком взаємної дифузії в бінарному твердому розчині з повною розчинністю (наприклад, у системі Ag–Au у дослідях групи Д. Беке) і випадком реакційної дифузії між майже взаємно нерозчинними компонентами з утворенням і ростом проміжної сполуки з вузьким інтервалом гомогенності. У випадку твердого розчину перехід від стадії утворення до стадії стягування повинен відбуватися до повної гомогенізації, адже у процесі взаємної дифузії перепад між максимальною і мінімальною концентраціями (на границях), а значить, і відповідна хімічна сила (різниця хімічних потенціалів на границях), яка намагається підтримати потоки компонентів і вакансій, поступово зменшується. У певний момент часу вона вже не зможе протидіяти силам поверхневого натягу, які намагаються повернути вакансійний потік усередину. Навпаки, при реакційній дифузії між практично чистими компонентами рушійна сила реакції на один атом залишається практично незмінною аж до вичерпання одного з компонентів – саме тоді й мав би трапитися кросовер. Однак вказана картина є занадто грубою, оскільки сила визначається не просто стимулом, а стимулом поділим на товщину оболонки, яка з ростом оболонки збільшується, зменшуючи силу. Тому певну залежність кросоверу від стимулу все-таки можна очікувати, що реально і описано нижче (рис. 4).

При переключенні від однієї стадії до іншої у даній моделі може змінюватися термодинамічний стимул утворення ІМС, який визначає енергетичну вигідність утворення або розпаду сполуки. Умовою завершення стадії стягування є зникнення пори $r_{\text{core}} = r_i$. На цей момент залежно від відношення термодинамічного стимулу і поверхневого натягу може відбутися часткове ($r_{\text{core}} < r_{\text{core}0}$, рис. 3,а) або повне ($r_{\text{core}} = r_{\text{core}0}$, рис. 3,б) відновлення вихідних компонентів А і В.

У результаті чисельного розв'язку отриманих рівнянь (10) було проаналізовано стадії формування пор та їх стягування при температурі $T = 500$ К, середній концентрації оболонки $c_B = 0,5$, термодинамічних стимулах на стадії пороутворення $\Delta g^{\text{form}} = 10^{-21} - 2 \cdot 10^{-20}$ Дж та на стадії стягування $\Delta g^{\text{shr}} = -3,33 \cdot 10^{-21}$ Дж, у діапазоні розмірів ядра, яке складається з компонента В, $r_0 = 10 - 50$ нм, поверхневого натягу $\gamma = 0,4 - 2,2$ Дж/м², відношення рухливостей компонент $\kappa = K_B/K_A = 2 - 128$.

Ефективність пороутворення можна оцінити як ступінь заміщення порожниною з радіусом $R_{\text{void}}^{\text{max}}$ початкового ядра, яке складається з компонента В, з радіусом r_0 . При збільшенні термодинамічного стимулу утворення фази Δg^{form} максимальний радіус утвореної пори $R_{\text{void}}^{\text{max}}/r_0$ збільшується виходячи на асимптотичне значення, причому при малих стимулах пороутворення ефективніше у циліндрах, а при великих – у сферах (рис. 4,а). При цьому час формування максимальної пори t^{form}

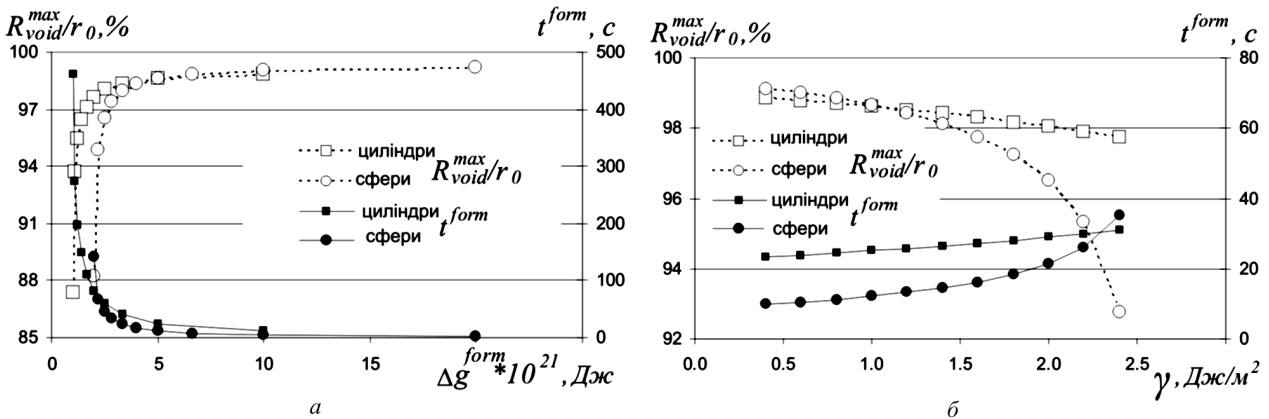


Рис. 4. Залежності ефективності R_{void}^{max}/r_0 та часу t^{form} пороутворення від термодинамічного стимулу утворення фази Δg^{form} (а) та поверхневого натягу γ (б). Параметри $c_B = 0,5$, $T = 500$ К, $\kappa = 100$, $r_0 = 10$ нм, для (а) $\gamma = 1$ Дж/м², для (б) $\Delta g^{form} = 5 \cdot 10^{-21}$ Дж

зменшується при збільшенні стимулу за степеневим законом і також, як і R_{void}^{max} , має точку переключення – починаючи з певного стимулу формування пори відбувається швидше у сферичних частинках. Причиною такого переключення є вдвічі більше значення параметра L_{GT} для сферично-симетричної поверхні, ніж для циліндричної. На залежностях радіуса та часу утворення максимальної пори від поверхневого натягу γ також спостерігається різке зменшення ефективності та швидкості пороутворення у сферичних частинках з ростом γ (рис. 4, б).

При збільшенні відношення рухливостей κ радіус пори R_{void}^{max} може досягати розміру початкового ядра r_0 – рухливіший компонент ядра В встигає продифундувати у компонент А, якому залишається лише “очікувати” В і утворювати сполуку. При збільшенні рухливості компонента ядра час утворення пори t^{form} зменшується за гіперболічним законом $t^{form} \sim 1/\kappa$ (причому пороутворення для сфер швидше, ніж для циліндрів).

Зміна початкового радіуса ядра r_0 суттєво не впливає на ефективність пороутворення R_{void}^{max}/r_0 , а час утворення максимальної пори має квадратичну залежність від початкового радіуса ядра для циліндричних частинок і степінь, меншу від 2, для сферичних.

На стадії стягування можливі кілька сценаріїв (рис. 5), які спостерігалися експериментально [8] і теоретично проаналізовані для розчинів [14]: стягування без відновлення чистого компонента ядра (С); стягування у вакуумі з повним або частковим

відновленням ядра (С+В); утворення другої фази, збагаченої на зовнішній компонент А (С+О), наприклад, доокислення. Зазначимо, що якщо після закінчення стягування не відбулось повного відновлення, то розділення компонентів забезпечується іншим механізмом взаємної дифузії (з урахуванням виникаючих напруг). Тому такий сценарій відновлення після стягування не аналізується і є предметом окремого дослідження з уточненням моделі. Сценарій доокислення вимагає введення у модель додаткових рівнянь для опису послідовного росту двох фаз, що теж може бути розвитком даної моделі.

Для кількісної оцінки відновлення ядра ми визначали частку відновленого компонента В χ на момент зникнення пори та перетворення наноболонки або нанотрубки у нанокуюльку або нанодротинку:

$$\chi = 1 - \frac{c_B \left((r_e^{col})^f - (r_i^{col})^f \right)}{(r_0^{core})^f},$$

де r_i^{col} та r_e^{col} – значення, відповідно, внутрішнього і зовнішнього радіуса залишку невідновленої ІМС-оболонки на момент повного стягування (колапсу) порожнини.

При зменшенні (збільшенні абсолютного значення) від’ємного термодинамічного стимулу на стадії стягування ІМС-оболонки Δg^{shr} частка відновленого компонента ядра χ різко зростає та виходить на певне стає значення (рис. 6, а). Подібна асимптотична поведінка стає більш вираженою при збільшенні відношення рухливостей κ

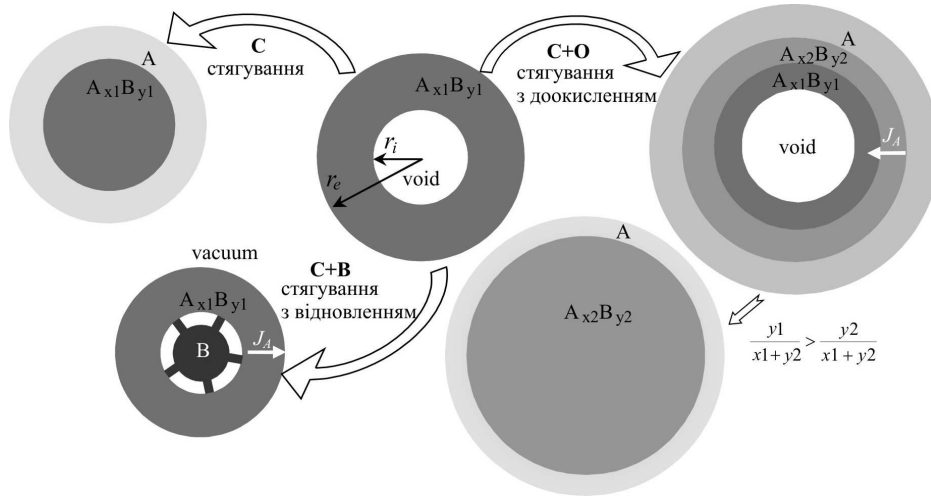


Рис. 5. Схема стягування порожнистої нанооболонки у вакуумі (C+V) та атмосфері (C, C+O)

(рис. 6,б) і/або початкового розміру ядра r_0 . Залежність збільшення частки відновленого ядра χ при зменшенні поверхневого натягу γ майже лінійна (різкіше зростає для сфер, але з менш ефективним відновленням). Повного відновлення можна досягти при одночасному зменшенні Δg^{shr} , γ і збільшенні κ , r_0 .

Утворені оболонки не є стабільними внаслідок виникнення додаткової поверхні, але можуть вести себе як метастабільні, якщо час стягування набагато більший за час утворення [13]. Для кількісної оцінки стабільності було введено параметр відносної стійкості нанооболонки $\tau = t^{\text{shr}} / (t^{\text{form}} + t^{\text{shr}})$, який оцінювався як частка часу стягування t^{shr} від загального часу життя нанооболонки $t^{\text{form}} + t^{\text{shr}}$ (чим ближче τ до одиниці, тим стійкіша оболонка). Причинами зростання часу стягування і, відповідно, відносної стійкості пор τ можуть бути: 1) зменшення термодинамічної вигідності розпаду ІМС (при малих абсолютних значеннях Δg^{shr} , рис. 6,а); 2) зменшення поверхневої енергії (малі γ менше заважають утворенню пори і менше спричиняють стягування); 3) збільшення розміру частинок (великі r_0 послаблюють ефекти кривизни).

Залежність відносної стійкості τ від відношення рухливостей швидкого і повільного компонентів κ в цілому має тенденцію до зростання, але у певному інтервалі проявляє незначну немонотонність (різке зростання з подальшим незначним спадом). Детальніший аналіз вказаної немонотонності (який ми тут не приводимо) свідчить про

те, що ця особливість пов'язана з тим, що стягування супроводжується відновленням. При цьому має місце конкуренція двох факторів: з одного боку, збільшення рухливості швидкого компонента збільшує швидкість відновлення, а з іншого боку – збільшення відношення κ приводить до збільшення сегрегації у вакансійному потоці при оберненому ефекті Кіркендала, що зменшує швидкість стягування [13].

Вище проаналізовано деякі зрізи при зміні того чи іншого параметра системи (Δg , γ , r_0 , κ) і визначено загальні тенденції основних характеристик стадій формування і стягування оболонки ($R_{\text{void}}^{\text{max}}/r_0$, t^{form} , χ , τ). Очевидно, що комплексний вплив параметрів може посилювати чи послаблювати той чи інший ефект. Наприклад, повне відновлення можливе при від'ємному термодинамічному стимулі, зменшенні частинок, збільшенні поверхневого натягу, а також невеликій відмінності у рухливості компонентів (рис. 6,б).

У процесі математичного опису моделі було використано безрозмірний параметр $G^* = \Delta g/E_{\text{GT}}$, який визначає комбінацію термодинамічного стимулу Δg , поверхневого натягу γ і радіуса початкового ядра r_0 .

Формування пори можливе лише при перевазі термодинамічного стимулу Δg над енергією Гіббса–Томсона E_{GT} ($G^* > 1$). Якщо ж оболонка фази уже створена (за інших умов), а потім реалізовано випадок $G^* < 1$, то відбувається стягування оболонки, яке може супроводжуватися відновлен-

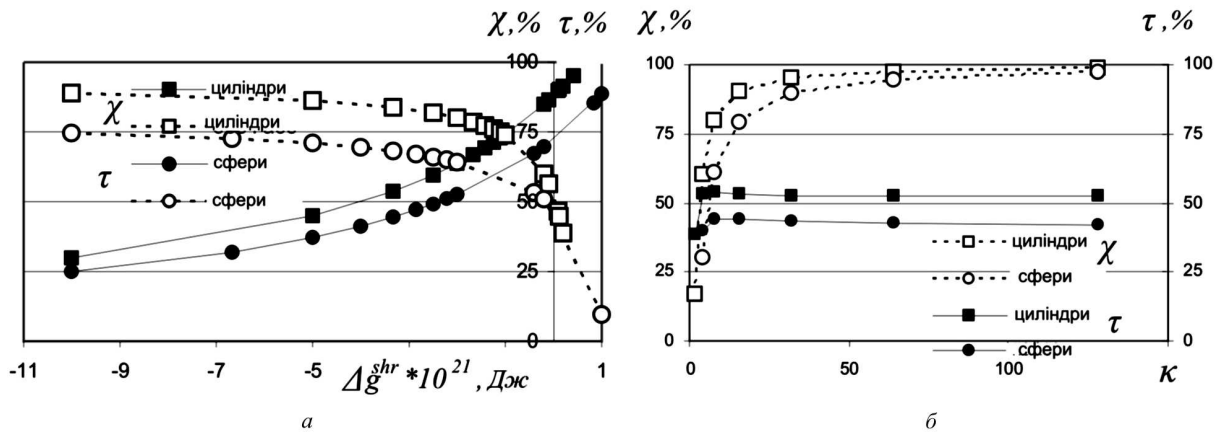


Рис. 6. Залежності частки відновленого ядра, яке складається з компонента В χ та параметра відносної стійкості пори τ від термодинамічного стимулу стягування фази Δg^{shr} (а) та відношення рухливостей компонентів κ (б). Параметри: $\kappa_B = 0,5$, $T = 500$ К, $\gamma = 1$ Дж/м², $r_0 = 10$ нм, $\Delta g^{form} = 5 \cdot 10^{-21}$ Дж, для (а) $\kappa = 10$, для (б) $\Delta g^{shr} = -3,33 \cdot 10^{-21}$ Дж

ням. Детальний аналіз показав, що можна виділити окремі області значень параметра G^* (рис. 7), які визначають режими утворення, стягування порожнистої нанооболонки, а також можливість стягування з відновленням, відповідно до сценаріїв, показаних на рис. 5.

Інтуїтивно можна було б прогнозувати, що в інтервалі $0 < G^* < 1$ термодинамічно вигідне існування ІМС, але намагання системи мінімізувати поверхневу енергію приведуть до поступового стягування (не настільки швидкого, як у супроводі процесу відновлення). Проведені обчислення показали, що на інтервалі $0 < G^* < G^*_{crit}$, незважаючи на додатний термодинамічний стимул, все-таки відбувається стягування з відновленням (сценарій С+В, рис. 6,а). Це явище має кінетичну, а не термодинамічну природу (велика різниця лапласових тисків приводить до суттєвого вакансійного потоку всередину оболонки, а суттєва різниця рухливостей компонентів приводить до оберненого ефекту Кіркендала, тобто до сегрегації компонентів під дією вказаного вакансійного потоку). Сегрегація виводить склад сполуки за межі інтервалу гомогенності й викликає часткове відновлення чистого В. На інтервалі $G^*_{crit} < G^* < 1$ відбувається стягування під дією капілярних сил, але величина вакансійного потоку і, відповідно, величина сегрегації в оберненому ефекті Кіркендала вже недостатні для відновлення, тобто сполука залишається в межах області гомогенності. В околі G^*_{crit} спостерігається тимчасове незначне відновлення, яке потім зникає у процесі стягування, на момент колапсу чистий

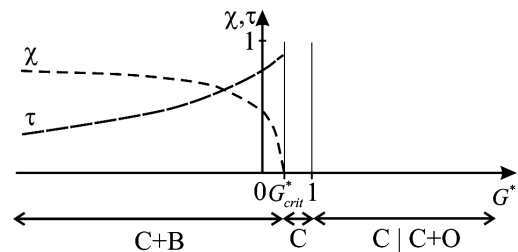


Рис. 7. Схема режимів стягування нанооболонки залежно від співвідношення термодинамічного стимулу на стадії відновлення та поверхневої енергії $G^* = \Delta g/E_{GT}$: стягування з можливим відновленням компонентів (С+В), без відновлення (С) та з можливістю утворення другої фази, збагаченої зовнішнім компонентом (С+О)

компонент В не виділяється. Значення параметра G^*_{crit} залежить від κ – чим більше κ , тим ближче до одиниці G^*_{crit} .

При $G^* > 1$ можливі два сценарії стягування вже утвореної оболонки залежно від діаграми стану системи А–В (рис. 7). Якщо у системі А–В можливе утворення другої багатшою на А фази, то спостерігатиметься сценарій С+О, інакше буде відбуватися стягування без відновлення (сценарій С), детально проаналізоване нами у роботі [13].

Було б дуже цікаво експериментально перевірити існування режиму кінетично зумовленого відновлення на інтервалі $0 < G^* < G^*_{crit}$. Змінним параметром може бути парціальний тиск реагенту (наприклад, кисню при утворенні та стягуванні оксидів), який забезпечить зміну термодинамічного стимулу Δg^{shr} , а разом з тим і G^* . У досліджах Накамури та ін. [8] було реалізовано поки що лише

дві точки нашої діаграми на рис. 7 – стягування оксидів без відновлення в атмосфері при високій температурі та стягування з відновленням при високому вакуумі.

4. Висновки

Одним із найперспективніших застосувань порожнистих наносфер і нанотрубок є транспортування ліків у організмі людини порожнистими нанокapsулами (drug delivery). Для цих цілей важливими характеристиками є максимально можливий розмір пори та стійкість наноболонки. Як впливає з результатів нашого дослідження, для досягнення максимально можливого розміру пори необхідно: 1) мінімально можливий коефіцієнт дифузії повільного компонента через сполуку; 2) радіус вихідної наночастинки суттєво більший за критичний ($r_0 > f\gamma\Omega/\Delta g$), нижче якого ефективність капілярних сил виявляється більшою за ефективність хімічної взаємодії, поєднаної з різницею рухливості компонентів.

Розвинуто феноменологічну модель, яка дозволяє зміну знаку і/або значення термодинамічного стимулу реакції описати формування й стягування з повним або частковим відновленням порожнистих сферично та циліндрично симетричних оболонок. Припущенням моделі є наявність інтерфейсу “ядро|фаза” для забезпечення шляхів (“містків”) транспортування для реакції матеріалу ядра.

На стадії утворення порожнистої оболонки конкуруючими факторами є, з одного боку, термодинамічна вигідність росту сполуки разом із нерівністю парціальних коефіцієнтів дифузії компонентів, а з іншого боку – невідповідність збільшення поверхневої енергії. Сильніше ця конкуренція проявляється для малих частинок із суттєвим ефектом кривизни.

Знижують стійкість наноболонки та сприяють її стягуванню: 1) зменшення розмірів частинок; 2) збільшення поверхневої енергії; 3) збільшення термодинамічного стимулу розпаду сполуки (зниження парціального тиску компонента А зовні оболонки або, іншими словами, підвищення ступеня вакууму). Залежність відносної стійкості наноболонки від відношення рухливостей компонентів є немоноотонною з максимумом.

Частка відновленого матеріалу ядра на момент колапсу оболонки збільшується при: 1) збільшенні

розмірів частинок; 2) зменшенні поверхневої енергії; 3) збільшенні абсолютного значення термодинамічного стимулу розпаду сполуки; 4) збільшенні відношення рухливостей компонент.

Часткове відновлення компонентів бінарної наноболонки можливе навіть тоді, коли воно термодинамічно невідповідне. А саме, виділення чистого компонента може бути кінетичним ефектом – оберненим ефектом Кіркендала під дією вакансійного потоку.

Безрозмірний параметр $G^* = \Delta g r_0 / f \gamma \Omega$ (як поєднання трьох базових фізичних параметрів моделі – термодинамічного стимулу, поверхневого натягу та розміру частинки) визначає режими:

- утворення порожнистих оболонок ($1 < G^*$);
- стягування з відновленням внаслідок термодинамічних ($G^* < 0$, з утворенням структури “ядро В|оболонка А”) та кінетичних ($0 < G^* < G_{crit}^*$) причин;
- стягування наноболонки у кульку/дротинку сполуки ($G_{crit}^* < G^* < 1$).

Величина значення G_{crit}^* визначається четвертим базовим параметром моделі – відношенням рухливостей компонентів κ , який конкурує з термодинамічною вигідністю/невигідністю існування сполуки.

Було б бажано експериментально перевірити існування інтервалу парціальних тисків зовнішнього компонента, за якого відновлення відбувається не внаслідок термодинамічної вигідності, а у результаті сегрегації при оберненому ефекті Кіркендала за межі області гомогенності фази з подальшим її розпадом. Згідно з нашими розрахунками така поведінка повинна проявлятися в інтервалі $0 < \Delta g r_0 / f \gamma \Omega < G_{crit}^*$, де величина G_{crit}^* менше одиниці й залежить від відношення коефіцієнтів дифузії компонентів.

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, а також Державного фонду фундаментальних досліджень України.

1. F. Aldinger, Acta. Metall. **22**, 923 (1974).
2. Я.Е. Гегузин, Диффузионная зона (Наука, Москва, 1979), с. 344.
3. Y. Yadong, R.M. Rioux, C.K. Erdonmez, S. Hughes, G.A. Somorjai, and A.P. Alivisatos, Science **304**, 711 (2004).
4. H.J. Fan, M. Knez, R. Scholz, D. Hesse, K. Nielsch, M. Zacharias, and U. Gosele, Nano Lett. **7**, 993 (2007).

5. C.M. Wang, D.R. Baer, L.E. Thomas, J.E. Amonette, J. Antony, Y. Qiang, and G. Duscher, *J. Appl. Phys.* **98**, 094308 (2005).
6. Y. Yin, C.K. Erdonmez, A. Cabot, S. Hughes, and A.P. Alivisatos, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1389 (2006).
7. A. Cabot, V.F. Puentes, E. Shevchenko, Y. Yin, L. Balcells, M.A. Marcus, S.M. Hughes, and A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10358 (2007).
8. R. Nakamura, D. Tokozakura, J-G. Lee, H. Mori, and H. Nakajima, *Acta Mater.* **56**, 5276 (2008).
9. R. Nakamura, G. Matsubayashi, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, and H. Nakajima, *Acta Mater.* **57**, 4261 (2009).
10. G. Glodán, C. Cserhádi, I. Beszedá, and D.L. Beke, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 113109 (2010).
11. G. Glodán, C. Cserhádi, and D.L. Beke, *Philos. Mag.* **92**, 3806 (2012).
12. K.N. Tu and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 093111 (2005).
13. A.M. Gusak, T.V. Zaporozhets, K.N. Tu, and U. Gösele, *Philos. Mag.* **85**, 4445 (2005).
14. Т.В. Запорожець, О.М. Подолян, А.М. Гусак, *Металлоф. новейшие техн.* **34**, №1, 111 (2012).
15. A.M. Gusak and K.N. Tu, *Acta Mater.* **57**, 3367 (2009).
16. Т.В. Запорожець, А.М. Гусак, О.Н. Подолян, *Успехи физики металлов* **12**, 1 (2011). Одержано 27.07.12

О.М. Подолян, Т.В. Запорожець, А.М. Гусак

ЭВОЛЮЦИЯ ПОР ПРИ РЕАКЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ
В СФЕРИЧЕСКИХ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ
НАНОЧАСТИЦАХ

Резюме

Предложена феноменологическая модель для описания эволюции пор при фазообразовании в сферически и цилин-

дрически симметричных бинарных системах “ядро|оболочка” с различной подвижностью компонентов. Проанализированы зависимости времени и эффективности порообразования, относительной устойчивости пор, а также степени восстановления ядра в процессе стягивания от начальных размеров системы, поверхностного натяжения, термодинамического стимула образования/распада соединения, диффузионных подвижностей. Показано, что отношение термодинамического стимула реакции к поверхностному натяжению является контролирующим при переходе от стадии формирования к стадии стягивания наноболочек – оно определяет режимы образования, стягивания без восстановления или с восстановлением исходных компонентов.

О.М. Подольян, Т.В. Запорозхетс, А.М. Гусак

PORE EVOLUTION AT REACTIVE DIFFUSION
IN SPHERICAL AND CYLINDRICAL
NANOPARTICLES

S u m m a r y

A phenomenological model has been proposed for the description of the pore evolution at the phase formation in spherically and cylindrically symmetric binary systems “core-shell” with different mobilities of components. The dependences of the duration and the efficiency of the pore formation, relative pore stability, and degree of core restoration in the course of pore shrinkage on the initial dimensions of the system, surface tension, thermodynamic gain of formation/decay of a compound, and diffusion mobilities of components are analyzed. The ratio between the thermodynamic reaction gain and the surface tension is shown to be the governing parameter at the transition from the stage of nanoshell formation to that of its shrinkage; namely, it determines which of the regimes—pore formation and shrinkage with or without restoration of the initial components – will take place.