

Р.Д. ВЕНГРЕНОВИЧ, Б.В. ІВАНСЬКИЙ, В.І. КРИВЕЦЬКИЙ, І.В. ФЕСІВ,
С.В. ЯРЕМА

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
(Вул. Коцюбинського, 2, Чернівці 58012; e-mail: vengrenovich@i.ua)

ДО РОЗМІРНОГО ЕФЕКТУ В НАНОСТРУКТУРНИХ СИСТЕМАХ

УДК 539

Отримано вираз для формули Гіббса–Томсона в нанометровому діапазоні від 1 до 10 нм, в якому величина поверхневої енергії σ_0 залежить від розмірів частинок. Показано, що врахування залежності $\sigma(r)$ приводить до зміни розчинності наночастинок і швидкості їх росту $\frac{dr}{dt}$, а відтак і до зміни кінетики всього процесу оствальдівського дозрівання. Це особливо важливо у випадку квантових точок, отримуваних методами колоїдної хімії, у вигляді сферичних частинок, розміри яких коливаються від одного до декількох нанометрів.

Ключові слова: нанотехнологія, наноструктурна система, наночастинка, поверхнева енергія, квантова точка, оствальдівське дозрівання, ефект Гіббса–Томсона.

1. Вступ

Наноструктурні системи (НС), продукти розвитку нанотехнології, знаходять винятково важливі практичні застосування. Нанотехнологія (НТ) – це нова міждисциплінарна наука, прогрес розвитку якої, за оцінками багатьох експертів може перерости в ще одну (четверту) промислову революцію. З НТ зв'язують створення вискоєфективних лікарських препаратів, комп'ютерів небувалої потужності, впровадження “молекулярних виробництв”, що працюють за принципом “знизувгору”, коли необхідна наноструктура цілеспрямовано збирається з окремих атомів і молекул вихідних елементів, тощо. Особлива роль НТ полягає в створенні, впровадженні і розширенні технологічних стратегій, що нагадують ті, які існують та діють в природі.

У світовій науці спостерігається нове й дуже цікаве явище – проведення міждисциплінарних досліджень на основі наук і технологій, які зростаються і взаємодоповнюються. В результаті, неочікувано відкриваються абсолютно нові властивості в уже давно відомих речовинах, що дає можливість створювати нові матеріали і нові технологічні ме-

тоди. Цей феномен навіть отримав спеціальну назву – злиття або збіжність технологій [1].

Отримання НС цільового призначення, в рамках збіжності технологій, чи то конструкційних матеріалів, зміцнених нанодисперсними фазами, чи острівцевих плівок, чи гетеросистем з квантовими точками (КТ), тощо, передбачає стабільність їх структури. Проте оствальдівське дозрівання (ОД), яке спостерігається в таких і подібних системах, може супроводжуватися розбалансуванням їх наноструктури і частковою, а інколи і повною втратою корисних для практики властивостей, набутих системою в процесі синтезу.

Саме явище ОД, яке обумовлене ефектом Гіббса–Томсона, полягає в тому, що внаслідок дифузійного перенесення речовини від частинок з більшою кривизною поверхні, до частинок з меншою кривизною поверхні, менші частинки розчиняються і зникають, а більші за їх рахунок ростуть. Це веде до неперервного зростання середнього розміру частинок і розбалансування початкової мікроструктури.

Першою теорією ОД була теорія ЛСВ, створена Ліфшицем, Сльозовим і Вагнером [2, 4]. Во-

на добре описувала експериментальні дані в мікрометровому діапазоні розмірів частинок. Зокрема, це відносилось до розподілів за розмірами Ліфшица–Сльозова (LS) і Вагнера (W). З розвитком НТ теорія ЛСВ, без всяких застережень, була перенесена на наноструктурні системи. Виявилось, однак, що в її класичному варіанті, теорія ЛСВ малоприматна для описання експериментальних даних в нанометровому діапазоні розмірів наночастинок (НЧ).

З метою наближення теорії ЛСВ до практики остання була модифікована [5, 8]. Ідея полягала в тому, щоб в модифікованій теорії були відображені особливості ОД в наноструктурних системах. До такої особливості може бути віднесена можливість росту (розчинення) НЧ в нанометровому діапазоні одночасно за двома механізмами – дифузійним і вагнерівським. В результаті, розподілу НЧ за розмірами в модифікованій теорії ЛСВ відповідає узагальнений розподіл Ліфшица–Сльозова–Вагнера (GDLSW), який описує набагато більше експериментальних кривих, ніж окремо розподіли LS і W. І все ж існує ряд експериментальних гістограм, які не описуються ні однією із теоретичних кривих – LS, W, GDLSW. Це означає, що не всі фактори, які впливають на процес ОД в наноструктурних системах, враховані в існуючих теоріях. В першу чергу це стосується структурного розмірного ефекту, де в якості критичної величини виступає сам розмір частинок [1].

В даному повідомленні ми спробуємо показати, як розмірний ефект в інтервалі від 1 до 10 нм, може впливати на розчинність НЧ, а відтак на кінетику ОД.

2. Розчинність наночастинок в інтервалі від одного до десяти нанометрів

Концентрація розчиненої речовини C_r на межі розділу частинка – розчин (розчинність) задається відомою формулою Гіббса–Томсона

$$C_r = C_\infty \ell^{\frac{2\sigma_0 v_m}{kT} \frac{1}{r}}, \quad (1)$$

де C_∞ – рівноважна концентрація на межі з площею поверхнею, σ_0 – питома поверхнева енергія, v_m – об'єм атома розчиненої речовини, k – постійна

Больцмана, r – радіус частинки. Зазвичай формулу (1) записують у вигляді

$$C_r = C_\infty \left(1 + \frac{2\sigma_0 v_m}{kT} \frac{1}{r} \right), \quad (2)$$

де враховано малість степеневого показника експоненти.

Частинки (структурні елементи) НС можуть мати різну форму – сферичну, пласку (дископодібну), у вигляді сферичного сегмента (куполоподібну) тощо, а розчином можуть бути – перенасичена пара, перенасичена рідина (розплав), перенасичена тверда фаза (твердий розчин) тощо. Вираз (1) не тільки дозволяє краще зрозуміти фізичну суть однойменного ефекту Гіббса–Томсона, але є й одним з найважливіших співвідношень теорії ОД. Він дає можливість знайти швидкість росту $\frac{dr}{dt}$ в процесі ОД, а відтак сформулювати замкнену систему інтегро-диференціальних рівнянь, розв'язок якої дозволяє повністю визначитися з кінетикою ОД. Встановити, як змінюються з часом концентрація розчинну $\langle C \rangle$, пересичення $\Delta = \langle C \rangle - C_\infty$, критичний r_k , максимальний r_g , і середній розмір НЧ, їх число в одиниці об'єму, розподіл за розмірами тощо.

У формулі (1) σ_0 вважається сталою величиною. Проте виявилось, що в нанометровому діапазоні розмірів НЧ від 1 до 100 нм спостерігається структурно-розмірний ефект. Він полягає в тому, що при розмірах НЧ менше 10 нм, σ_0 уже не є величиною сталою. Її значення залежить від розмірів НЧ [1].

З врахуванням цієї обставини, для інтервалу від 1 до 10 нм, формула (1) записується

$$C_r = C_\infty \ell^{\frac{2\sigma_0 v_m}{kT} \frac{1}{r}}. \quad (3)$$

Якщо вважати, в першому наближенні, що

$$\sigma = \sigma_0 \frac{r_0}{r}, \quad (4)$$

де $r_0 \approx 10$ нм, то (3) переписеться

$$C_r = C_\infty \ell^{\frac{2\sigma_0 r_0 v_m}{kT} \frac{1}{r^2}} \approx C_\infty \left(1 + \frac{2\sigma_0 r_0 v_m}{kT} \frac{1}{r^2} \right). \quad (5)$$

Таким чином в (5) показник експоненти обернено пропорціональний не до радіуса НЧ, а до його квадрата. Це означає, що у вказаному інтервалі розмірів розчинність НЧ різко зростає, а відповідно

зростає їх нестабільність, що в кінцевому рахунку приводить до зміни кінетики ОД.

Вираз (5) відповідає НЧ сферичної форми. Для того, щоб отримати його для НЧ будь-якої геометричної форми, при моделюванні елементів структури НС, треба скористатися проміжним виразом формули Гіббса–Томсона у вигляді [8]

$$C_r = C_\infty \ell^{\frac{v_m}{kT} \Delta P} \approx C_\infty \left(1 + \frac{v_m}{kT} \Delta P\right), \quad (6)$$

де ΔP – додатковий тиск під викривленою поверхнею НЧ. Додатковий лапласівський тиск ΔP можна виразити через розміри частинки прирівнявши роботу, яку він виконує при зміні об'єму НЧ на dV , до зменшення вільної поверхневої енергії: $\Delta P dV = \sigma dS$, або

$$\Delta P = \frac{\sigma_0 r_0}{r} \frac{dS}{dV}. \quad (7)$$

Так, для куполоподібної частинки у вигляді сферичного сегмента

$$\Delta P = \frac{2\sigma_0 r_0}{r^2} \sin \theta \frac{\alpha_2(\theta)}{\alpha_1(\theta)}, \quad (8)$$

де θ – крайовий кут [8, 9], і

$$C_r = C_\infty \ell^{\frac{2\sigma_0 r_0 v_m}{kT} \sin \theta \frac{\alpha_2(\theta)}{\alpha_1(\theta)} \frac{1}{r^2}} \approx \approx C_\infty \left(1 + \frac{2\sigma_0 r_0 v_m}{kT} \sin \theta \frac{\alpha_2(\theta)}{\alpha_1(\theta)} \frac{1}{r^2}\right). \quad (9)$$

У випадку дископодібних частинок, що мають форму циліндра висотою h і радіусом r і знаходяться у пересиченому розчині адатомів на плоскій поверхні

$$C_r = C_\infty \ell^{\frac{\sigma_0 r_0 v_m}{kT} \frac{1}{r^2}} \approx C_\infty \left(1 + \frac{\sigma_0 r_0 v_m}{kT} \frac{1}{r^2}\right), \quad (10)$$

за умови, що $h = \text{const}$, і

$$C_r = C_\infty \ell^{\frac{4}{3} \frac{\sigma_0 r_0 v_m}{kT} \frac{1}{r^2}} \approx \approx C_\infty \left(1 + \frac{4}{3} \frac{\sigma_0 r_0 v_m}{kT} \frac{1}{r^2}\right), \quad (11)$$

за умови, що $\frac{h}{r} = \text{const}$.

Інколи КТ, пірамідальної форми в гетероструктурах, моделюють конусоподібними НЧ, так, що

$$C_r = C_\infty \ell^{\frac{2\sigma_0 r_0 v_m}{kT} \sqrt{1 + \frac{1}{a^2} \frac{1}{r^2}}} \approx$$

$$\approx C_\infty \left(1 + \frac{2\sigma_0 r_0 v_m}{kT} \sqrt{1 + \frac{1}{a^2} \frac{1}{r^2}}\right), \quad (12)$$

де $a = \frac{h}{r} = \text{const}$, h – висота конуса, r – радіус основи.

3. Висновки

Для того, щоб визначити швидкість росту частинок $\frac{dr}{dt}$, в процесі ОД в нанометровому діапазоні розмірів від 1 до 10 нм, необхідно для цього інтервалу знати формулу Гіббса–Томсона. Врахування у її класичному варіанті залежності величини поверхневої енергії σ від радіусів частинок, $\sigma(r)$, вказує на можливу зміну розчинності НЧ і швидкості їх росту $\frac{dr}{dt}$, а відтак і на зміну кінетики ОД. Це особливо важливо для КТ, синтезованих методами колоїдної хімії у вигляді сферичних НЧ, розміри яких коливаються від одного до декількох нанометрів.

1. У. Хартманн. Очарование нанотехнологии *Лаборатория знаний* (БИНОМ, 2008) [ISBN: 978-5-00101-477-5].
2. И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов. *ЖЭТФ* **35**, 479 (1958).
3. I.M. Lifshits, V.V. Slesov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solution *J. Phys. Chem. Sol.* **19**, 35 (1961).
4. C. Wagner. Theorie der Alterung von Niederschlagen durch Umlösen (Ostwald Reifung). *Zeitschrift für elektrochemie* **65**, 581 (1961).
5. Р.Д. Венгреневич, Б.В. Ивanskiy, А.В. Москалюк. Обобщенное распределение Лифшица–Слезова–Вагнера. *ЖЭТФ* **131**, 1040 (2007).
6. R.D. Vengrenovich B.V. Ivanskii, I.I. Panko, M.O. Stasyk. Size distribution of nanoparticles of ZnO and SnS in the frame of Lifshits–Slezov–Wagner modified theory. *J. Phys. Chem. C* **117**, 13681 (2013).
7. R.D. Vengrenovich, B.V. Ivanskii, A.V. Moskalyuk, S. Yarema, M. Stasyk. Mass transfer between clusters under Ostwald's ripening. In: *Mass Transfer–Advanced Aspects*. Edited by H. Nakajima (InTech, 2011), p. 107 [ISBN: 978-953-307-636-2].
8. Р.Д. Венгреневич. Узагальнений розподіл Чакраверті–Вагнера. *УФЖ* **53**, 1102–1110 (2008).
9. В.К. Chakraverty. Grain size distribution in thin films–1. Conservative systems. *J. Phys. Chem. Sol.* **28**, 2401 (1967).

Received 27.01.20

*R.D. Vengrenovich, B.V. Ivanskii,
V.I. Kryvetskyi, I.V. Fesiv, S.V. Yarema*

TO THE DIMENSIONAL EFFECT
IN NANOSTRUCTURED SYSTEMS

An expression for the Gibbs–Thomson formula in the nanometer interval from 1 to 10 nm is obtained, in which the surface energy σ_0 depends on the particle size r . It is shown that the account for the dependence $\sigma(r)$ changes the solubility of nanoparticles and the rate of their growth $\frac{dr}{dt}$, and, hence,

the kinetics of the Ostwald ripening process in whole. This circumstance is especially important in the case of quantum dots obtained using the colloidal chemistry methods in the spherical form, with dimensions ranging from one to several nanometers.

Keywords: nanotechnology, nanostructured system, nanoparticle, surface energy, quantum dot, Ostwald ripening, Gibbs–Thomson effect.