

Т.В. Запорожець

## ПРО ЗАСТОСОВНІСТЬ КОНТИНУАЛЬНОГО ПІДХОДУ ДО ОПИСУ ЕВОЛЮЦІЇ ПОРОЖНИСТИХ НАНОЧАСТИНОК

*Проаналізовано прояви нестійкості порожнистих наночастинок сферичної і циліндричної форми у тривимірній атомістичній Монте–Карло–моделі. Продемонстровано нестійкість Плато–Релея для видовжених пор. Запропоновано критерій переходу від атомістичного до феноменологічного опису з континуальним просторовим наближенням (без урахування фасетування поверхні) у випадку центральносиметричного пороутворення.*

**Ключові слова:** пороутворення, наночастинок, ефект Гіббса–Томсона, вакансії, нестійкість.

### Вступ

У 2004 році групою дослідників Berkeley Lab (США) експериментально перевідкрито утворення пор на нанорівні у результаті різної рухливості компонентів бінарної дифузійної пари з радіальною симетрією типу «ядро/оболонка» [1] (на мікронному рівні подібні результати одержано у сімдесятих роках Алдінгером (F. Aldinger) [2] і Я. Є. Гегузіним [3]). Явище утворення пор у таких умовах було пояснено самими експериментаторами-відкривачами, щоправда за підказки проф. Гозеле (U. Gösele), ефектом Кіркендаллового пороутворення: внаслідок градієнту хімпотенціалів при умові різної рухливості компонентів виникає компенсуючий вакансійний потік всередину радіально симетричної системи, а вакансійне пересичення призводить до виникнення пор. Насправді виникнення вакансійного потоку може зумовити три ефекти Кіркендалла: 1) Кіркендаллів зсув при наявності й ефективній роботі вакансійних стоків (як правило, дислокацій); 2) Кіркендаллове пороутворення (на пострадянському просторі – ефект Френкеля), коли при неефективній роботі стоків мусять утворюватися пори; 3) обернений ефект Кіркендалла, коли при різній рухливості компонентів у випадку їх співнаправлених потоків швидший компонент буде намагатися випередити повільний, у результаті чого, по-перше, виникає сегрегація швидкого компонента на внутрішній поверхні оболонки; по-друге, зменшується вакансійний потік внаслідок виникнення додаткового градієнта концентрацій основних компонентів (що при цьому допомагає системі не вийти з інтервалу гомогенності).

За останні десять років проведено велику кількість експериментів з дослідження пороутворення у частинках «ядро/оболонка» з різним хімічним складом, видом радіальної симетрії (сферичні, циліндричні), при різних розмірах, середніх концентраціях, зовнішніх умовах (температурах, тисках) [4-11]. Також було отримано теоретично спрогнозовану нестійкість порожнистих нанооболонок [12] – внутрішня поверхня пори збільшує енергію системи [13,14], а причиною стягування оболонки і зникнення пори є різні кривини внутрішньої і зовнішньої поверхонь, що зумовлює відмінні рівноважні концентрації вакансій, вирівнювання яких забезпечується вакансійним потоком назовні оболонки (ефект Гіббса–Томсона) [15].

Одночасно було створено ряд теоретичних моделей для визначення рушійних сил і механізмів спостережуваних явищ, а також прогнозування поведінки порожнистих наночастинок. В основу теоретичного опису було покладено класичні рівняння дифузії, феноменологічні дифузійні коефіцієнти та представлення кривини поверхні у континуальному наближенні через поверхневий натяг. Однак при цьому враховувалися

можливі прояви нанорозмірних ефектів і відхилення від загальноприйнятих підходів стандартної дифузійної теорії (потоншення фазових прошарків, велика кривина поверхонь і міжфазних інтерфейсів, швидкий перерозподіл концентраційних полів можуть змінювати термодинаміку утворення як точкових дефектів, так і зародків фаз, створювати різкі концентраційні градієнти, впливати на закони росту фаз, спричинювати зміну рівноважних концентрацій точкових дефектів і розподілу дислокацій) [15-19]. Зокрема, у теоретичних моделях пороутворення у системі «ядро/оболонка» ми нехтуємо прямим ефектом Кіркендалла через малу ефективність джерел/стоків вакансій та обмежені можливості течії решітки і основним ефектом вважаємо пороутворення (ефект Френкеля). Крім того, провівши моделювання з різними наближеннями, ми переконалися, що ієрархія часових масштабів дозволяє використовувати стаціонарне наближення для вакансійної підсистеми і вимагає урахування нестаціонарності потоків атомних компонентів у випадку твердих розчинів.

Використання аналітичного підходу вимагало у просторових масштабах, окрім нехтування течією решітки, використовувати континуальне наближення для потоків компонентів і кривини поверхні. Коректність такого припущення у надто малих частинках і при малих розмірах пор є сумнівною. Крім того, для реалізації феноменологічних схем у рамках центральносиметричної моделі необхідна наявність малої центральносиметричної пори з самого початку еволюції (тобто минаючи стадію зародкоутворення пори), хоч термодинамічні оцінки показують, що стадія зародкоутворення є надзвичайно швидкою порівняно з часом росту пори, тому нею можна нехтувати [18]. Більше того, в експериментах при збільшенні розміру частинки і/або рості температури спостерігається перехід від центральносиметричного утворення єдиної пори до множинного зародження і росту багатьох пор на внутрішньому інтерфейсі новоутвореного прошарку твердого розчину або впорядкованої сполуки (рис. 1a) і навіть рекурсивного пороутворення однієї пори в іншій (рис. 1б). Використання місткової моделі Гёзеле дозволяє частково подолати цю проблему і створити феноменологічні моделі для оцінки ефективності й стійкості пороутворення в континуальному наближенні, але без урахування форми пор, їх розміру і кількості.

Очевидно, що внаслідок термодинамічно полегшених шляхів мінімізації поверхневої енергії у наноб'єктах можлива перебудова поверхні на атомному рівні, що може призводити до фасетування поверхні (зникнення кінків і утворення плоскої грані поверхні зменшує конфігураційну ентропію і збільшує вільну енергію поверхні [20]), проривання тонких прошарків оболонки, розділення видовжених включень (подібно до нестійкості Плато-Релея для нанодротин [21,22]) тощо. Порожністі нанооболонки можуть легко мінімізувати поверхневу енергію під дією сил поверхневого натягу, тому може спостерігатися нестійкість як самих оболонок, так і включень у них. У випадку порожнистих нанооболонок може відбуватися проривання (перфорація) оболонки, що спостерігається й експериментально [23]. У циліндричних частинках з наскрізною порою (нанотрубках) у процесі стягування можливе розділення єдиної порожнини на систему пор. Тобто термін нестійкість можна застосувати не лише до нанооболонок як об'єктів із порожниною – перфорація оболонки, а й до цілісності самих пор – фрагментації єдиної пори на систему пор у процесі її стягування. Тому результати, отримані у теоретичних моделях, необхідно якісно перевіряти у комп'ютерних експериментах та співставляти з реальними експериментами для сферичних і циліндричних нанооболонок.

Таким чином, **метою роботи** є аналіз меж застосовності континуального наближення при феноменологічному описі пороутворення у системі «ядро/оболонка» на основі перевірки у моделях на атомістичному рівні.

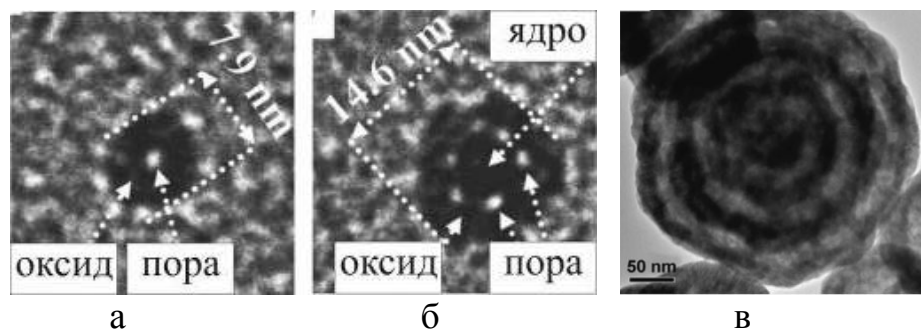


Рис. 1. (а) – одиночне, (б) – множинне та (в) – рекурсивне пороутворення – результати експериментів [4] (а, б) і [11] (в).

### Характеристики кривини поверхні

Експериментально порожнисті наночастинки отримують у відкритих системах й досліджують закономірності їх еволюції шляхом усереднення по ансамблю частинок [1,4-12,23]. Теоретичний аналіз (як у феноменологічних, так і в атомістичних симуляційних моделях) проводиться для однієї сферичної або нескінченної циліндричної частинки, як представника класу таких об'єктів [13-19]. При цьому вважається, що всі процеси у кожній частинці проходять однаково і незалежно. Враховуючи значні відстані між частинками, як це спостерігається експериментально, взаємодією частинок між собою, явищами коалесценції, коагуляції, ефектом збіднення матриці ми нехтуємо. Розкид частинок за розмірами реалізується серією дослідів для частинки різного радіусу.

Основною причиною нестійкості як в цілому порожнистих структур, так і самих порожнин (як цілих включень) і оболонки (як тонких мембран) є капілярні ефекти – сили поверхневого натягу намагаються оптимізувати форму поверхні. На викривлених поверхнях оболонки виникають перепади рівноважних концентрацій вакансій, які є рушійними силами вакансійного потоку (ефект Гіббса-Томсона). У свою чергу, вакансійний потік забезпечує механізм перерозподілу вакансій. Таким чином, пора розглядається як сукупність вакансій (вакантних вузлів ґратки). У континуальному наближенні зменшення енергії при постійній загальній масі за рахунок стягування у випадках сферичних і циліндричних частинок можна визначити як

$$\gamma(4\pi r_{i0}^2 + 4\pi r_{e0}^2) > \gamma 4\pi r_{final}^2 \text{ для сфер,} \quad (1)$$

$$\gamma(2\pi r_{i0} + 2\pi r_{e0}) > \gamma 2\pi r_{final} \text{ для циліндрів,} \quad (2)$$

де  $r_{i0}$ ,  $r_{e0}$  – початкові внутрішній і зовнішній радіуси нанооболонки;  $r_{final}$  – кінцевий радіус колапсованої частинки з урахуванням збереження об'єму:  $(4\pi/3)(r_{e0}^3 - r_{i0}^3) = (4\pi/3)r_{final}^3$  для сфер і  $2\pi(r_{e0}^2 - r_{i0}^2) = 2\pi r_{final}^2$  для циліндрів [15].

Рушійною силою потоку вакансій з внутрішньої поверхні (радіусом  $r_i$ ) до зовнішньої (радіусом  $r_e$ ) є різниця вакансійних/атомних хімічних потенціалів і, відповідно, різниця рівноважних концентрацій вакансій на вигнутих поверхнях:  $c_V(r_i) > c_V(r_e)$ . Якщо енергія утворення вакансії на плоскій поверхні  $E_V^{form,planar}$  визначає рівноважну концентрацію вакансій  $c_V^{eq} = \exp(-E_V^{form,planar}/k_B T)$ , то ефект Гіббса-Томсона можна врахувати в експоненційному наближенні як:

$$c_V(r_i) = c_V^{eq} \exp\left(\frac{L_{GT}}{r_i}\right) = \exp\left(-\frac{E_V^{form,planar} - E_{GT}(r_i)}{k_B T}\right), \quad (3)$$

$$c_V(r_e) = c_V^{eq} \exp\left(-\frac{L_{GT}}{r_e}\right) = \exp\left(-\frac{E_V^{form, planar} + E_{GT}(r_e)}{k_B T}\right) \quad (4)$$

або у лінійному наближенні

$$c_V(r_i) = c_V^{eq} \left(1 + \frac{L_{GT}}{r_i}\right) = c_V^{eq} \left(1 + \frac{E_{GT}(r_i)}{k_B T}\right), \quad (5)$$

$$c_V(r_e) = c_V^{eq} \left(1 - \frac{L_{GT}}{r_e}\right) = c_V^{eq} \left(1 - \frac{E_{GT}(r_e)}{k_B T}\right) \quad (6)$$

з введеними нами параметрами  $L_{GT}$  і  $E_{GT}(r)$  для сфер і для циліндрів:

$$L_{GT} = 2\gamma\Omega/k_B T, \quad E_{GT}(r) = 2\gamma\Omega/r \quad \text{для сфер}, \quad (7)$$

$$L_{GT} = \gamma\Omega/k_B T, \quad E_{GT}(r) = \gamma\Omega/r \quad \text{для циліндрів}, \quad (8)$$

де  $\gamma$  – поверхневий натяг,  $\Omega$  – атомний об'єм,  $k_B T$  – температура в джоулях.

Параметри  $L_{GT}$  [м] і  $E_{GT}(r)$  [Дж] мають розмірність довжини й енергії, відповідно. Тому їх можна вважати характерною довжиною і характерною енергією

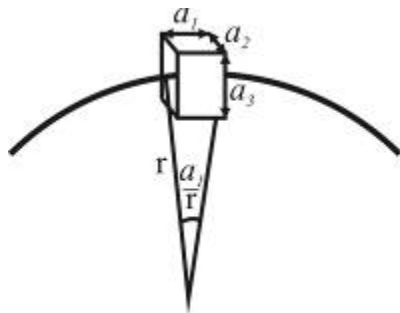


Рис. 2. Атом (позначено паралелепіпедом) на викривленій поверхні.

Гіббса-Томсона, відповідно.  $E_{GT}(r)$  залежить від кривини поверхні на відміну від  $L_{GT}$ . Представимо атомний об'єм одного поверхневого атома як паралелепіпед  $\Omega = a_1 a_2 a_3$  (рис. 2). Тоді величина  $f\gamma a_1 a_2 / k_B T$  ( $f=2$  для сфер,  $f=1$  для циліндрів) визначить відношення  $L_{GT}/a_3$ , яке можна трактувати як кількість атомів вглиб поверхні, що відчувають вплив поверхні. Очевидно, що  $a_1 a_2$  залежить від типу кристалграфічної площини поверхні: чим щільніша атомна площина і менша площа поверхні на один атом, тим менший вплив поверхні в об'єм. Тому,  $L_{GT}$

можна вважати глибиною впливу поверхні залежно від поверхневого натягу. При цьому відхилення концентрації вакансій від рівноважної в ефекті Гіббса-Томсона  $1 \pm L_{GT}/r$  тим сильніше, чим більше  $L_{GT}$ , тобто чим глибше відчуває об'єм поверхню. Тому  $L_{GT}$  логічно назвати «глибиною Гіббса-Томсона», яка залежить від характеристик плоскої поверхні (її щільності) й не залежить від її кривини.

Кривина поверхні  $1/r$ , яка є визначальною в ефекті Гіббса-Томсона, входить в інший параметр – енергію Гіббса-Томсона  $E_{GT}$ . Аналогічно до аналізу  $L_{GT}$ , відношення  $a_1/r$  та  $a_2/r$  визначають центральні кути, що відповідають одному атому на поверхні, враховуючи кристалграфічну орієнтацію поверхні. Енергія Гіббса-Томсона  $E_{GT} = f\gamma a_2 a_3 a_1/r$  визначає енергію деформації при введенні/вилученні одного атома на поверхні. Це є енергія стиснення на опуклій поверхні або розтягу на вгнутій поверхні. Відповідно, на опуклій поверхні поверхнева енергія зменшується ( $-E_{GT}$ ), а на вгнутій – збільшується ( $+E_{GT}$ ). Причому, чим менший радіус поверхні (більша кривина), тим більша її деформація і ближче  $E_{GT}$  до поверхневої енергії, що припадає на один атом.

Обидва параметри залежать від кристалографічної орієнтації поверхні, тобто від кількості розірваних атомних зв'язків на одиницю площі. Очевидно, що для нанорозмірних частинок розірвані зв'язки визначаються знаком і модулем кривини поверхні. Зокрема, вакансії на внутрішній поверхні мають не більше шести порожніх вузлів у першій координаційній сфері, на зовнішній – до дев'яти. Очевидно, найсуттєвіші зміни у енергію системи вносять поверхневі та приповерхневі вакансії, а їх енергія залежить від кількості розірваних зв'язків, тобто від неідеальності поверхні, яка, у свою чергу, визначається локальною кривиною, огранкою тощо. Оскільки у стандартному розумінні шорсткість характеризує нерівності поверхні на базовій довжині порядку мікрон, то нерівності на атомному можна розглядати як **наношорсткість**. Стандартне означення шорсткості пов'язано із середнім відхиленням модуля висоти від середнього рівня. Очевидно, що збільшення шорсткості означає і збільшення повної площі поверхні, якщо її вимірювати у мікромасштабі. Тому під

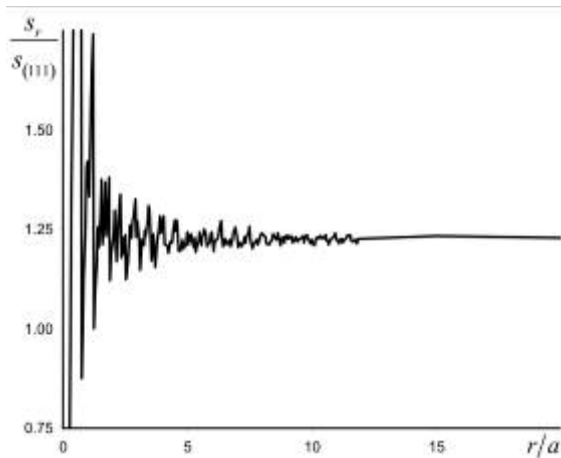


Рис. 3. Відношення середньої площі  $s^1(r)$ , що припадає на один розірваний зв'язок поверхні наносфери радіусом  $r$ , до такої ж площі у площині (111).

наношорсткістю у даному контексті ми розуміємо середню площу, яка припадає на один розірваний зв'язок. Зазначимо, що обернена величина – кількість розірваних зв'язків на одиницю площі у макромасштабі – це величина пропорційна поверхневому натягу. Тому зміна поверхневого натягу при переході до нанооб'єктів може бути пов'язана не лише із Лапласовим тиском, а й з наношорсткістю. Якщо вважати, що наношорсткість поверхні можна оцінити через площу поверхні на один розірваний зв'язок, то в ГЦК-гратці найменш шорсткою є найщільніше упакована площина (111), кожен атом якої має три розірвані зв'язки (на кожен такий зв'язок припадає площа поверхні  $s_{(111)} = a^2 / (3\sqrt{48})$ ,  $a$  – параметр гратки). Характеристикою наношорсткості поверхні було обрано відношення площі  $s_r$ , що припадає на один

розірваний зв'язок на поверхні наносфери радіусом  $r$ , до площі такого зв'язка на поверхні площини (111). Виявилось, що при збільшенні радіуса сфери (з поступовим додаванням на поверхню атомів зі збереженням сферичної симетрії) відношення  $s_r/s_{(111)}$  осцилює з поступовим зменшенням амплітуди осциляцій, а при більших  $10a$  радіусах прямує до асимптотичного значення 1.23 (рис. 3). Тобто наношорсткість поверхні крупних наносфер ГЦК-гратки на 25% більша, ніж площини (111).

З моменту виходу на постійне значення наношорсткості кривина поверхні однозначно описується радіусом і може бути описана у континуальному наближенні. Отже, наношорсткість може слугувати критерієм застосовності континуального підходу взагалі та феноменологічного опису зокрема. Наприклад, стадії зародження та колапсу пор слід досліджувати атомістичними методами або ж застосовувати термодинамічні підходи з теорії нуклеації. Тут слід зауважити, що в описаному підході не враховано можливе фасетування поверхні наночастинки.

### Опис тривимірної атомістичної Монте-Карло-моделі

Використано тривимірну атомістичну модель з єдиною ГЦК-граткою без

структурних дефектів. Температура задавалася варіюванням безрозмірного відношення середньої енергії взаємодії  $\Phi$  і  $k_B T$  (більшому значенню відношення  $\varphi \equiv \Phi/k_B T$  відповідає нижча температура): при низькій температурі  $\varphi^L = 1.535$ , при високій –  $\varphi^H = 0.98$ . При моделюванні ідеального розчину для будь-яких концентрацій  $\varphi_{AA} = \varphi_{AB} = \varphi_{BB} = \varphi$ . При моделюванні ІМС (фази  $A_1B_3$ ) для визначення парних енергій взаємодії використовувалися співвідношення

$$c_A^2 \varphi_{AA} + c_B^2 \varphi_{BB} + 2c_A c_B \varphi_{AB} = \varphi \text{ і } \varphi_{AA} = \varphi_{BB} = 0.7 \varphi_{AB}, \quad (9)$$

де при низькій температурі  $\varphi_{AA}^L = \varphi_{BB}^L = -1.32$ ,  $\varphi_{AB}^L = -1.89$  з середньою приведеною енергією  $\varphi^L$ ; при високій температурі  $\varphi_{AA}^H = \varphi_{BB}^H = -0.86$ ,  $\varphi_{AB}^H = -1.23$  з середньою приведеною енергією  $\varphi^H$ .

Для здійснення конфігураційних переходів використовувався алгоритм Метрополіса за вакансійним механізмом. Відмінність рухливості компонентів забезпечувалася частотними множниками з відношенням  $\kappa = v_B/v_A$  ( $v_B \geq v_A$ ), яке визначало ймовірність вибору атома певного сорту в алгоритмі Метрополіса. Зазначимо, що відмінність рухливостей обумовлена не лише різними частотами, але й термодинамікою структури підрешіток: у впорядкованій фазі  $A_1B_3$  компонент В матиме вищу рухливість навіть у разі рівних частот. Це «правило впорядкованого  $Cu_3Au$ » сформульоване д'Орлем (F. d'Heurle) [24]: рухливішим є компонент, який переважає по концентрації, оскільки він може мігрувати по власній підрешітці не порушуючи дальнього порядку. Для розіграшу конфігураційного переходу за алгоритмом Метрополіса випадковим чином з урахуванням рухливостей обирався атом, який міг здійснити обмін з випадково вибраним сусідом з першої координаційної сфери, якщо він виявлявся вакантним.

## Результати

Атомістичне моделювання стадії зародження пор

Для дослідження кінетики утворення нанооболонки із середньою концентрацією  $\bar{c}_B = 0.75$  було розглянуто сферичне (кульку) або циліндричне (дротину) ядро  $r < r_{BA}$  чистого компонента В ( $r_{BA} = 15.7a$ ) усередині оболонки  $r_{BA} \leq r < r_e$  чистого компонента А з  $r_e = 17a$ . У результаті моделювання при високій температурі ( $\varphi = \varphi^H$ ) і співвідношенні частот  $\kappa = 10$  у процесі розширення дифузійної зони А|В спостерігається зародження невеликих пор на інтерфейсі ядра компонента В і зростаючого прошарку АВ. Далі пори розростаються, залишаючи між собою «перешийки» чистого компонента В, що відповідає феноменологічній містковій моделі. Потім пори зливаються, утворюючи одну (рис. 4). Ці результати симуляції корелюють з експериментами з пороутворення при досить великому радіусі внутрішнього ядра [4], при високій температурі [5] і для певних бінарних систем [7].

При низькій температурі ( $\varphi = \varphi^L$ ) спостерігалася подібне зародження безлічі дрібних пор на інтерфейсі та їх подальший ріст і коагуляція. Проте максимальний об'єм порожнечі у комп'ютерному експерименті не було досягнуто через надто повільний процес пороутворення, непосильний для комп'ютерної симуляції за досяжний час.

Під оболонкою радіальної бінарної дифузійної пари можна розуміти не лише обмежений прошарок твердофазного компонента А, а й газова фазу з певним парціальним тиском компонента А (що найчастіше і спостерігається в експериментах по пороутворенню у результаті реакційної дифузії). Зокрема для контролю парціального тиску зовнішнього компонента було визначено його концентрацію у

газовій фазі з моделі для плоскої межі ідеального сплаву як рівноважне значення для кінцевого бажаного складу наночастинки інтерметаліду. У результаті спостерігалось рекурсивне утворення внутрішньої пори у ядрі, обмеженому прошарком утвореної порожнини – рис. 5. Ці результати якісно подібні до багатошаруватої порожнистої оболонки  $\text{Cu}_2\text{O}$  [11] на рис. 1в. Зазначимо, що у цьому випадку переважачим механізмом масоперенесення є дифузія через газову фазу, тому місткова модель непридатна для феноменологічного опису.

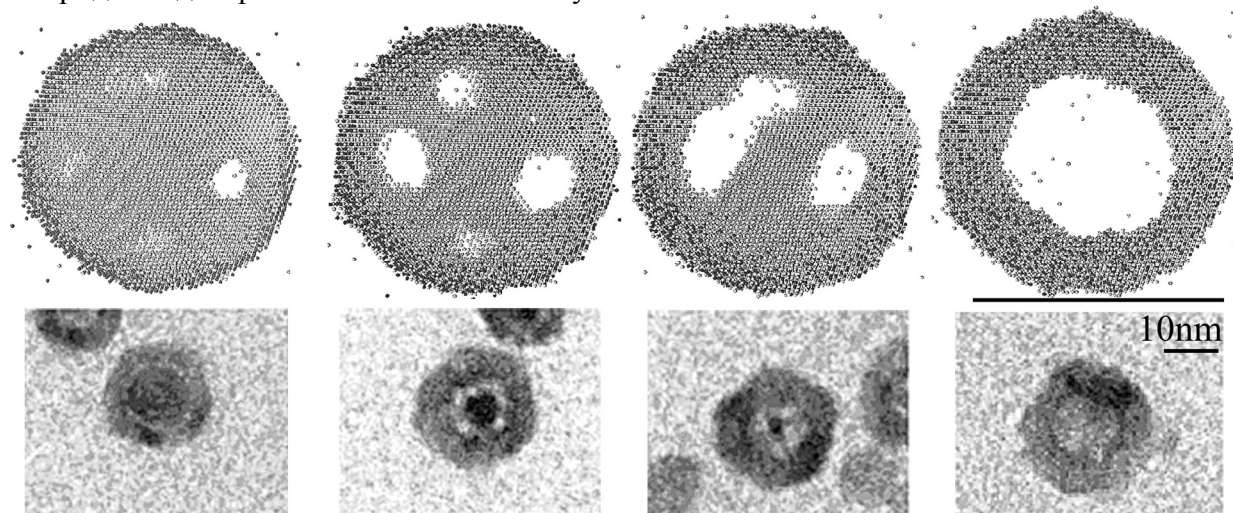


Рис. 4. Утворення пор у системі «ядро В| оболонка А»: (вгорі) у МК-моделі ( $c_B = 0.75$   $\kappa = 10$ ,  $\varphi = \varphi^H$ ; показано екваторіальний переріз зразка; світлі точки – компонент В, темні – А) у моменти часу 167, 1000, 2000 і 10000 МК-кроків, максимальний розмір пори досягнуто при 8400 МК-кроках; (внизу) наноболонки CoSe у реальному експерименті при температурі 455 К у моменти часу 10 с, 1 хв, 2 хв і 30 хв [1].

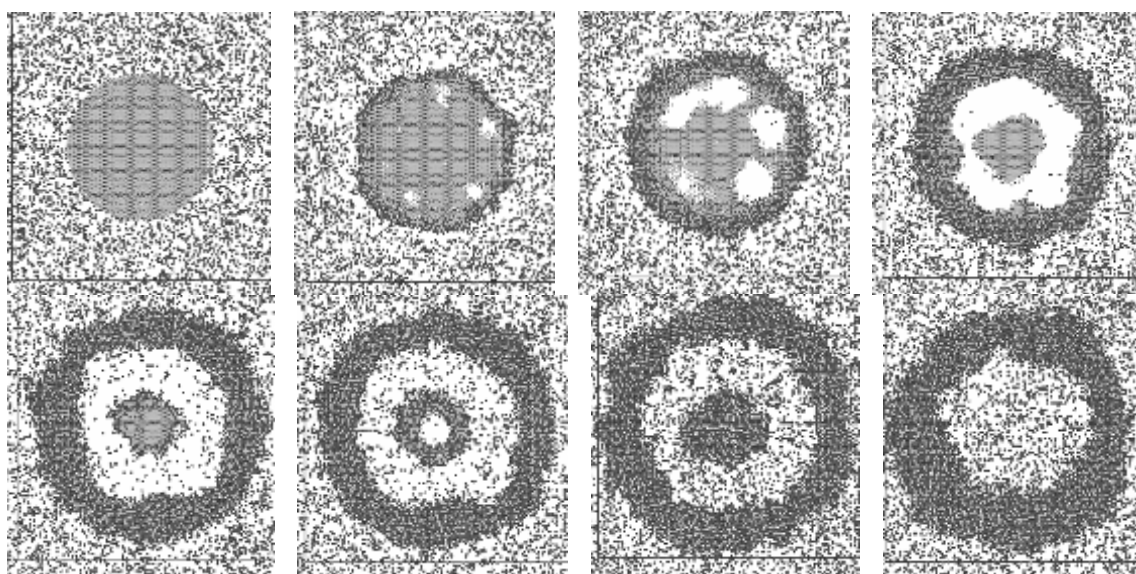


Рис. 5. Утворення двошарової пори у системі «ядро В|газова фаза А» у результаті моделювання (переріз). На останніх двох рисунках система знаходиться на стадії стягування: спочатку зникає внутрішня пори, а потім у процесі повільного стягування єдиної порожнини розсмоктується внутрішнє ядро.

У результаті симуляції циліндричної системи «ядро/оболонка» спостерігається зародження множини пор вздовж осі циліндра, причому в поперечному перерізі

циліндра зароджується одночасно декілька пор як у містковій моделі (рис. 6). Центри множинного зародкоутворення можуть зливатися (коагулювати) в одну центральносиметричну пору вздовж осі циліндру при зменшенні радіусу циліндричного осердя внутрішнього швидкого компонента і при достатніх хімічних рушійних силах, але зародження єдиної циліндричної пори вздовж осі циліндра не спостерігається.

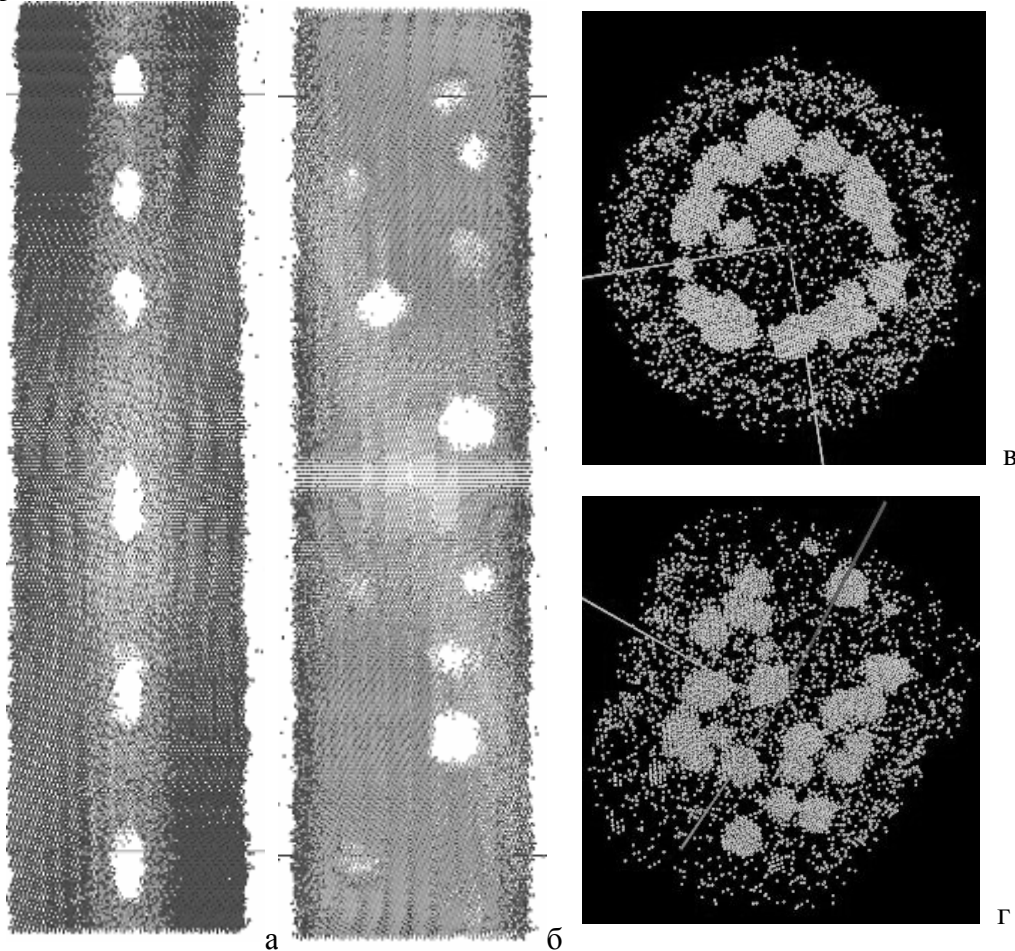


Рис. 6. Зародження пор у циліндричній системі «ядро А|оболонка В» з зовнішнім радіусом  $r_e = 17a$  та радіусом інтерфейсу В|А (а) –  $r_{BA} = 7a$ ,  $\bar{c}_B = 0.075$ ,

(б-г) –  $r_{BA} = 15.7a$ ,  $\bar{c}_B = 0.75$ . Метод Монте-Карло,  $\kappa = 10$ ,  $\varphi = \varphi^H$ .

На рисунках а, б показано екваторіальний переріз по осі циліндра, на рисунках в, г показано лише порожні вузли всередині нанотрубки.

Фрагментація циліндричних пор і перфорації стінок порожнистих нанооболонок

Проблема нестійкості може стосуватися не лише нанооболонки як порожнистого об'єкта, а й самої пори як цілісного включення. Оскільки експериментально спостерігається можливість одиночного або множинного пороутворення у залежності від розміру частинки [4] та температури середовища [5], то логічно було б припустити, що стягування порожнини (як зворотній до утворення процес) може відбуватися з розділенням єдиної пори на множину дрібніших, які будуть стягуватися незалежно.

Очевидно, що у циліндричних порожнистих оболонках розпад первинної центральної пори на множину менших є імовірнішим, ніж у сферичних оболонках. Це спричинено можливістю розділення порожнини вздовж осі циліндра внаслідок нестійкості Плато-Релея. Взагалі нестійкість Плато-Релея описує самовільний поділ струменя рідини і є незастосовним до твердотільних стержнів. Однак на відміну від



макрооб'єктів наносистеми можуть за досяжний час мінімізувати поверхневу енергію під дією сил поверхневого натягу. Тому виникнення нестійкості дротин є прикладом прояву ще одного нанорозмірного ефекту з можливістю застосування теорії рідин до твердотільних систем. Подібні дослідження проводилися автором [22] для опису фрагментації нанодротин, які спостерігаються експериментально при виготовлення матеріалів для сонячних батарей [21].

Як свідчить атомістичне моделювання, починаючи з певного діаметру циліндрична пора стає нестійкою і практично одночасно розривається на ланцюг еліпсоїдних пор (рис. 7). Відстані між місцями розривів  $h$  можна оцінити через вигідність зміни поверхневої енергії системи при утворенні системи сферичних пор із однієї циліндричної. Якщо припустити, що на довжині  $H$  нескінченної циліндричної пори радіусом  $r_c$  утворюється одна сферична пора з радіусом  $r_s$ , то зміна поверхневої енергії визначиться

$$\Delta F = (2\pi r_c H - 4\pi r_s^2) \gamma. \quad (10)$$

Із закону збереження  $\pi r_c^2 H = 4/3 \pi r_s^3$  можна оцінити довжину  $H = 4/3 \cdot r_s^3 / r_c^2$ .

Утворення ланцюга сферичних пор є вигіднішим, ніж існування однієї циліндричної пори, якщо  $\Delta F > 0$ . Тому розділення можливе при

$$r_s > 1.5r_c \quad \text{і} \quad H > 4.5r_c. \quad (11)$$

Тобто, чим більший радіус циліндра, тим на більшій відстані має відбуватися розділення з утворенням все крупніших сферичних пор. На рис. 7 співвідношення  $r_c$  до  $H$  у момент початку поділу становило приблизно 5. Однак цей геометричний критерій не визначає абсолютне значення радіусу циліндричної пори, коли з'являється її нестійкість. Він визначається кінетикою процесу утворення перетинок для поділу та пов'язаний із механізмом перерозподілу атомів на поверхні. Чим більший поверхневий натяг, тим менший коефіцієнт поверхневої дифузії і тим важче перерозподілитися атомам на поверхні. Тому поява перетинок буде спостерігатися при меншому радіусі циліндричної пори.

Оскільки оптимізація форми розділених елементів відбувається поступово, то у момент поділу сумарна поверхнева енергія тимчасово мусить зрости, що може виявитися стримуючим фактором для поділу. Варто зазначити, що після поділу швидкість стягування збільшується, тому що зміна геометрії призводить до зміни концентрації вакансій на викривленій поверхні (формула (3)): при незмінних атомному об'ємі та коефіцієнті поверхневого натягу енергія Гіббса-Томсона  $E_{GT}$  збільшується вдвічі та призводить до збільшення вакансійного пересичення на внутрішньому інтерфейсі оболонки, а відповідно і збільшення вакансійного градієнту та потоку, що пришвидшує процес стягування. Це підтверджує пришвидшення стягування циліндричної пори

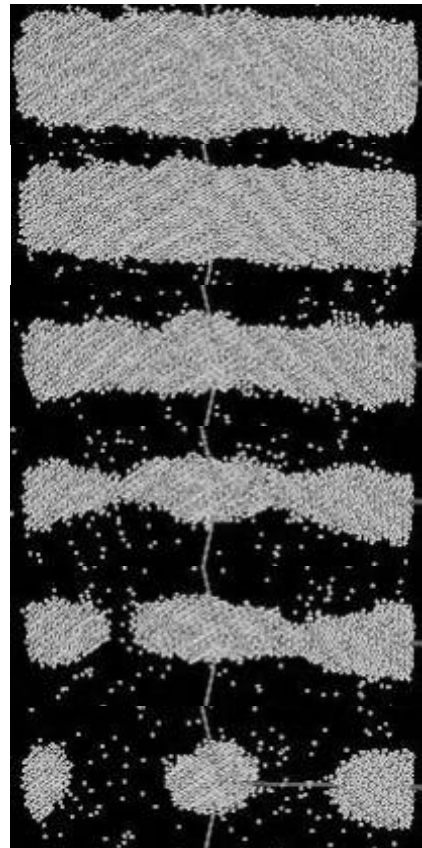


Рис. 7. Еволюція розділення циліндричної центрально-симетричної пори на систему окремих пор (показано лише порожні вузли всередині нанотрубки).

після її поділу. Таким чином, при описі стягування порожнин у нанотрубках з'являється певна двовимірність (у радіальному та осьовому перерізах циліндра). Це є ще одним аргументом на користь використання комп'ютерної симуляції.

У залежності від співвідношення швидкості стягування та швидкості оптимізації форми еліпсоїдні пори можуть встигнути оптимізувати форму до сферичної. При цьому, як слідує з оцінки (11), радіус сферичної пори, принаймні, у півтора рази перевищить радіус циліндричної пори. У випадку тонкої оболонки це може призвести до її проривання, яке було зафіксовано у деяких комп'ютерних атомістичних симуляціях при низькій температурі (рис. 8). Проривання можливе й у випадку несиметричного зародження порожнини, що спостерігалось експериментально [7]. Отже, для широкого спектру наночастинок різної морфології проблема стоншування стінок є важливою для прогнозування часу їх експлуатації. Тому задача нестійкості може стосуватися як самої порожнини, так і стінок оболонки.

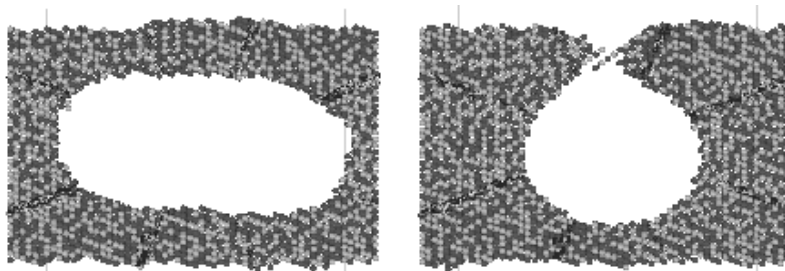


Рис. 8. Проривання порожнистої циліндричної нанооболонки у результаті оптимізації форми пори у процесі тривалого стягування при низькій температурі (показано осьовий переріз).

Проблему розростання/стягування отворів у плівкових системах можна віднести до проблем нестійкості. Залежно від співвідношення товщини плівки та діаметру отвору система може еволюціонувати різними шляхами: утворений отвір може заліковуватися або, навпаки, розтягуватися [25]. Спостерігати такі процеси за досяжний час можна у плівках рідини мікронної товщини або у металевих плівках нанотовщини, оскільки вони досить легко можуть мінімізувати поверхневу енергію під дією сил поверхневого натягу. Прикладом подібного прояву розмірного ефекту є використання явища нестабільності Плато-Рэлея для струменя рідини при поясненні явища дроблення нанодротин на окремі фрагменти – велика кривина нанооб'єктів дозволяє застосовувати теорію рідин до твердотільних систем [21].

Отже, перфорація стінок порожнистих оболонок можлива не лише внаслідок порушення стійкості при малій товщині, а й при коагуляції пор та оптимізації форми утвореної пори. Це явище імовірніше, коли час стягування набагато більший часу оптимізації форми пори у результаті поверхневої дифузії.

### Висновки

1. Атомістичне моделювання методом Монте-Карло підтвердило результати, отримані у феноменологічних моделях утворення і стягування порожнистих нанооболонок і дозволило уникнути головного аналітичного наближення про центральносиметричну (отримавши множину пор на інтерфейсі) та місткову (отримавши багатошарувату порожнину) моделі.

2. Запропоновано критерій застосовності континуального наближення при феноменологічному моделюванні центральносиметричного пороутворення через визначення шорсткості викривленої поверхні на атомному рівні. (З моменту виходу на постійне значення нанощорсткості кривина поверхні однозначно описується радіусом і

може використовуватися континуальне наближення – для ГЦК-гратки це десять параметрів гратки).

3. Нестійкість порожнистих нанооболонки може мати, принаймні, три прояви:  
- розчинення пор і стягування нанооболонки (контролюється ефектом Гіббса-Томсона і оберненим ефектом Кіркендала);  
- перфорація стінок оболонки (визначається співвідношенням товщини оболонки та поверхневого натягу; можлива також механічна перфорація близькою до поверхні порою);  
- фрагментація порожнини (характерна для видовжених пор, зокрема у циліндричних зразках, і пов'язана з нестійкістю Плато-Релея).

4. Одним із найперспективніших застосувань порожнистих наносфер і нанотрубок є транспортування ліків у організмі людини порожнистими нанокапсулами (drug delivery). Для цих цілей важливими характеристиками є максимально можливий розмір пори та стійкість нанооболонки, а для пор циліндричної форми можливість утворення перколяційної (наскрізної) пори для ортримання нанотрубки та запобігання виникненню у ній нестійкості Плато-Релея.

### **Подяки**

Робота підтримана Державним фондом фундаментальних досліджень України та Міністерством освіти і науки України.

### **Література**

1. Yin Y., Rioux R. M., Erdonmez C. K., Hughes S., Somorjai G. A. and Alivisatos A. P. Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect // *Science*. – 2004. – V. 304, №5671. – P. 711-714.
2. Aldinger F. Controlled porosity by an extreme Kirkendall effect // *Acta Metall.* – 1974. – V. 22, No7. – P. 923-928.
3. Герузин Я. Е. Диффузионная зона. – М.: Наука, 1979. – 343с.
4. Wang C. M., Baer D. R., Thomas L. E., Amonette J. E., Antony J., Qiang Y., Duscher G. Void Formation during Early Stages of Passivation: Initial Oxidation of Iron Nanoparticles at Room Temperature // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98, No 9. – P. 094308-7.
5. Yin Y., Erdonmez C.K., Cabot A., Hughes S., Alivisatos A. P. Colloidal Synthesis of Hollow Cobalt Sulfide Nanocrystals // *Advanced Functional Materials*. – 2006. – V. 16. – P. 1389-1399.
6. Fan H.J., Knez M., Scholz R., Hesse D., Nielsch K., Zacharias M., and Gösele U. Influence of Surface Diffusion on the Formation of Hollow Nanostructures Induced by the Kirkendall Effect: The Basic Concept // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7(4). – P. 993-997.
7. Nakamura R., Lee J-G., Mori H., Nakajima H. Oxidation behaviour of Ni nanoparticles and formation process of hollow NiO // *Phil. Mag.* – 2008. – V. 88. – P. 257-264.
8. Glodán G, Cserháti C, Beszedá I, Beke D.L. Production of hollow hemisphere shells by pure Kirkendall porosity formation in Au/Ag system // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V. 97. – P. 113109.
9. Glodán G., Cserháti C., Beke D.L. Temperature-dependent formation and shrinkage of hollow shells in hemispherical Ag/Pd nanoparticles // *Phil. Mag.* – 2012. – V. 92. – P. 3806-3812.
10. Medford J. A., Johnston-Peck A. C., Tracy J. B. Nanostructural transformations during the reduction of hollow and porous nickel oxide nanoparticles // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – P. 155-159.

11. Xu H. L., Wang W. Z. Template Synthesis of Multishelled Cu<sub>2</sub>O Hollow Spheres with a Single-Crystalline Shell Wall // *Angew. Chem.* – 2007. – Vol. 119, No 9. – P. 1511-1514.
12. Nakamura R., Tokozakura D., Lee J.-G., Mori H., Nakajima H. Shrinking of hollow Cu<sub>2</sub>O and NiO nanoparticles at high temperatures // *Acta Mater.* – 2008. – Vol. 56. – P. 5276-5284.
13. Tu K. N., Gösele U. Hollow nanostructures based on the Kirkendall effect: Design and stability considerations // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – P. 093111.
14. Gusak A.M., Zaporozhets T.V., Tu K.N. and Gösele U. Kinetic analysis of the instability of hollow nanoparticles // *Phil. Mag.* – 2005. – V. 85. – P. 4445-4464.
15. Запорожець Т. В. А. М. Гусак, О. Н. Подолян Эволюция пор в наноболочках – конкуренция прямого и обратного эффектов Киркендалла, эффектов Френкеля и Гиббса-Томсона (феноменологическое описание и компьютерная симуляция). Обзор. // *Успехи физики металлов.* – 2011. – Том 12. – С. 1-72.
16. Gusak A. M., Zaporozhets T. V. Hollow nanoshell formation and collapse in binary solid solutions with large range of solubility // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21. – P. 415303-415313.
17. Gusak A. M., Hodaj F., Zaporozhets T. V. Thermodynamics of void nucleation in nanoparticles // *Philos. Mag. Lett.* – 2011. – Vol. 91, No 12. – P. 741-750.
18. Подолян О. М., Запорожець Т. В. Формування та стягування порожнин у нанодротинках – дві стадії єдиного процесу // *УФЖ.* – 2011. – Том 56, №9. – С. 933-943.
19. Подолян О. М., Запорожець Т. В., Гусак А. М. Еволюція пор при реакційній дифузії у сферичних та циліндричних наночастинках // *УФЖ.* – 2013. – Том 58, №2. – С.171-181.
20. Чернов А.А. Слоисто-спиральный рост кристаллов // *УФН.* – 1961. – Т. 73. – С. 277.
21. Garnett E. C., Cai W., Cha J. J., Mahmood F., Connor S. T., Christoforo M. G., Cui Y., McGehee M. D., Brongersma M. L. Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions // *Nature Materials.* – 2012. – V. 11. – P. 241-249.
22. Бондаренко В. В., Осипенко Я. Ю., Пасічний М. О., Запорожець Т. В. Дослідження атомістичним методом Монте-Карло нестійкості нанодротинок на контактах з'єднань // *Вісник Черкаського університету.* – 2012. – Том 229. – С. 47-58.
23. Nakamura R., Tokozakura D., Nakajima H., Lee J.-G., Mori H. Hollow oxide formation by oxidation of Al and Cu nanoparticles // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – P. 074303-7.
24. d'Heurle F. M., Gas P., Philibert J. Diffusion – Reactions: the ordered Cu<sub>3</sub>Au rule and its corollaries // *Solid State Phenomena.* – 1995. – V. 41. – P. 93-102.
25. Tu K. N., Gusak A. M. *Kinetics in Nanoscale Materials.* – Berlin: Wiley-VCH, 2014. – 312 p.

**Аннотация.** *Т.В. Запорожець. О применимости континуального подхода к описанию эволюции пустотелых наночастиц. Проанализированы проявления неустойчивости пустотелых наночастиц сферической и цилиндрической формы в трехмерной атомистической Монте-Карло-модели. Продемонстрирована неустойчивость Плато-Рэля для цилиндрических пор. Предложен критерий перехода от атомистического к феноменологическому описанию с континуальным пространственным приближением (без учета фасетирования поверхности) в случае центральносимметричного порообразования.*

**Ключевые слова:** порообразование, наночастицы, эффект Гиббса-Томсона, вакансии, неустойчивость.

**Summary.** *T.V. Zaporozhets. On the applicability of the continuum approach to describe the evolution of hollow nanoparticles. Instability manifestations of spherical and*

*cylindrical hollow nanoparticles in three-dimensional atomistic Monte Carlo models were analyzed. The Rayleigh-Plateau instability of the cylindrical pores is demonstrated. A criterion for the transition from the atomistic to the phenomenological description of a spatial continuum approximation (excluding surface faceting) in the centrally symmetric case of void formation is proposed.*

**Keywords:** void formation, nanoparticles, Gibbs–Thomson effect, vacancies, instability.

Одержано редакцією 09/07/2013

Прийнято до друку 06/08/2013

УДК 538.9

PACS 64.60.Q-

**О.В. Кравчук, А.О. Ковальчук**

### **МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛЮВАННЯ УТВОРЕННЯ СТЕХІОМЕТРИЧНИХ ПРОМІЖНИХ ФАЗ ІЗ СИЛЬНОЮ ЗАЛЕЖНІСТЮ МІЖАТОМНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ВІД БЛИЖНЬОГО ПОРЯДКУ**

*У роботі представлена комп'ютерна модель для симуляції протікання дифузії у бінарних металевих сплавах з врахуванням залежності енергій взаємодії атомів від оточення за методом Монте-Карло. Отримано рівноважну фазову діаграму типу розпаду для модельної системи при спеціально підібраних енергіях взаємодії. Отримано аналітично задані куполи розпаду за допомогою комп'ютерної моделі.*

**Ключові слова:** фазові переходи першого роду, фазова рівновага, стехіометрія, бінарний сплав, метод Монте-Карло.

#### **Вступ**

Для більшості ситуацій, що зустрічаються в реальних системах, характерні реакції з виникненням сполук, які відповідають переходам першого роду по відношенню до материнських фаз. Саме такі системи становлять на сьогодні найбільший технологічний інтерес, особливо в контексті високих технологій, коли мова йде про твердофазні реакції у мультишарах, тонких плівках, нанокристалічних матеріалах. Аналітичний опис подібних процесів у нанооб'ємах ускладнюється через суттєву неоднорідність системи в контактній зоні.

При вивченні фазової рівноваги у системах із проміжними фазами з вузьким інтервалом гомогенності (крім майже чистих сполук) стандартні мікроскопічні моделі не дають задовільного аналітичного опису. Це унеможливорює чисельне моделювання процесів фазових перетворень при переходах першого роду (типу розпаду), кластероутворення, фазової рівноваги для широкого класу твердих хімічних сполук з високим ступенем впорядкованості у розташуванні атомів. Тому актуальним залишається пошук альтернативних шляхів, серед яких, зокрема, чисельне МК-