

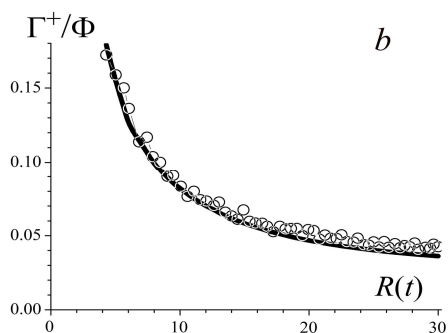
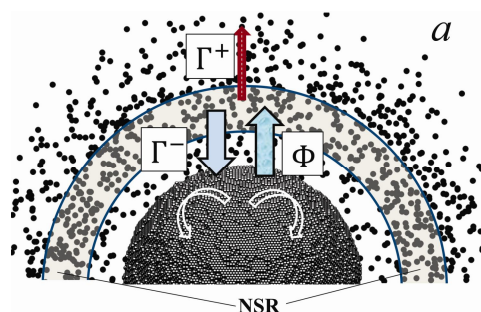
УДК 538.913

В.Н. Горшков, докт. физ.-мат. наук, проф., В.В. Кузьменко
Национальный технический университет Украины «КПИ», Украина

ПРИПОВЕРХНОСТНЫЙ ТРАНСПОРТ АТОМОВ ПРИ СУБЛИМАЦИИ И СПЕКАНИИ В СИСТЕМЕ НАНОЧАСТИЦ

V.N. Gorshkov, Dr.Sc., Prof.; V.V. Kuzmenko
TRANSPORT OF ATOMS IN THE NEAR-SURFACE REGION
UNDER SUBLIMATION AND SINTERING IN THE SYSTEM OF
NANOPARTICLES

Для многих технических приложений (в микроэлектронике, химическом катализе, медицине) важно понимание физических механизмов, ответственных за динамику формы металлических наночастиц и структуры их поверхности при синтезе частиц в диффузионном режиме роста, отжиге и спекании. Методы контролирования перечисленных процессов связаны с необходимостью учета особенностей транспорта свободных атомов в приповерхностных слоях, окутывающих наночастицы, в различных внешних задаваемых условиях: при вариациях, например, средних размеров и степени полидисперсности наночастиц, температурного режима $T(t)$, плотности их начальной упаковки при спекании. Исследования характеристик такого транспорта, проведенные



в нашей работе, чрезвычайно важны для случая, когда частицы благородных металлов (наряду с добавками другого рода) внедрены в пастоподобный полимер [1] и между ними нет начальных непосредственных контактов, а величина зазоров соответствует 3-5 незаполненным атомным слоям (порядка двух и более постоянных, a , ГЦК – решетки).

Рис.1. *a* – Процессы, учитываемые в численной модели: Φ - плотность потока атомов с поверхности кластера, Γ^+ - уход свободных атомов вне near-surface-region (NSR – слой максимальной концентрации свободных атомов), Γ^- - их обратный поток из NSR; изогнутые стрелки – перекачивания связанных атомов без отрыва от поверхности.

b – Динамика отношения потоков $\frac{\Gamma^+(t)}{\Phi(t)}$ при сублимации кристаллического нанокластера (ГЦК-решетка, начальная форма – сфера с радиу-

сом $R_0(t=0) = 30a$, зазор между поверхностью кластера и поглощающей свободные атомы внешней обочкой $\sim 60a$. Точки – результат численного эксперимента, сплошная линия – аналитическая оценка.

Численные эксперименты выполнены в приближении мезоскопической статистической механики, детально описанной в наших более ранних работах [2].

В этой модели связанные атомы могут с разной степенью вероятности перекатываться в соседние вакансии кристаллической решетки, отрываться от поверхности наночастиц, совершать хаотическое движение в свободном пространстве с характерной длиной свободного пробега $\lambda < a$ и в отдельных случаях возвращаться на поверхность кластера.

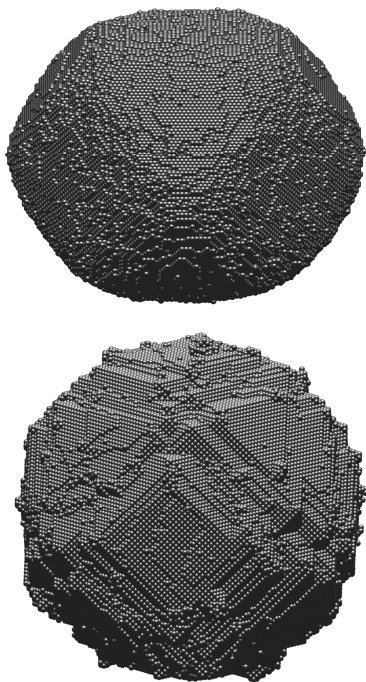


Рис. 2. Форма кластера после потери 16% начальной массы в разных условиях сублимации. Начальная форма сферическая.

Показано, что максимальная концентрация свободных атомов (концентрация насыщения) достигается в слое на расстоянии порядка $(1.5 - 2) \times \lambda$ от поверхности кластера. Из этой зоны (near-surface-region – NSR) только незначительная часть свободных атомов (поток Γ^+) в диффузионном режиме уходит в окружающее пространство. Основная часть потока Φ (выхода с поверхности) компенсирована обратным потоком Γ^- , который не может быть описан в диффузионном приближении. Для примера – при потере частицей (см. рис.1, 2) только 16% начальной массы число атомов, вылетевших с ее поверхности за соответствующее время, в три с половиной раза превышает начальное количество атомов в кластере.

Быстрый комбинированный транспорт свободных атомов, обусловленный как перекатываниями атомов непосредственно по поверхности кластера, так и свободным движением в приповерхностном слое в интервалах между последовательными отрывами от поверхности и возвратами на нее, трансформируют форму кластера к квазиравновесной для ГЦК-решетки конфигурации (рис. 2), минимизируя его поверхностную энергию и замедляя процесс сублимации. Именно этот транспорт определяет разнообразие механизмов форми-

рования перешейков при спекании наночастиц поскольку энергия связи атомов с кластером неоднородна на его поверхности. Так, более интенсивный уход атомов с граней (100) (где энергия связи с кластером меньше) и их последующий комбинированный транспорт в зазор между кластерами, обращенными друг к другу гранями (111), обеспечивают так называемый layering mechanism образования перемычек. Если нанокластеры обращены друг к другу гранями (100), то реализуется self-clustering mechanism, требующий большего времени образования и более узких зазоров между соседними частицами, чем в первом варианте. В связи отмеченными особенностями механизмов образования локальных контактов не простой задачей является поиск оптимальных температурных режимов спекания для достижения наибольшей проводимости и механической прочности слоя наночастиц в конечном состоянии. Результаты решения такой задачи представлены в нашей работе.

Литература

1. K. Balantrapu, M. McMurrin and D. V. Goia, J. Mater. Res., 2010, 25, 821; M. Hцsel and F. C. Krebs, J. Mater. Chem., 2012, 22, 15683.
2. V. Gorshkov, V. Kuzmenko and V. Privman, CrystEngComm, 2013, 15, 7177; V. Privman, V. Gorshkov, O. Zavalov. Heat and Mass Transfer, 2014, 50, 383-392.