МАССОПЕРЕНОС ПРИ РАСТВОРЕНИИ И СПЕКАНИИ В СИСТЕМАХ НАНОЧАСТИЦ

В. В. Кузьменко¹, М. С. Гавеля¹

¹Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

Аннотация

В современных технологических процессах в микроэлектронике часто используется спекание наночастиц благородных металлов, погруженных изначально в полимер. В процессе прогревания системы происходит испарение атомов металла, их диффузия в зазорах между частицами и образование перемычек с последующим испарением полимера. Цель оптимизации режима спекания – достижение максимальной проводимости и механической прочности формируемых проводящих дорожек. В свою очередь выбор температурных режимов спекания и распределения наночастиц по размерам определяется механизмами транспорта отдельных атомов как непосредственно по поверхности наночастиц, так и в межчастичном пространстве.Исследование закономерностей транспорта элементов, составляющих наночастицу, имеет также прямое отношение к процессам, отвественным за их растворение во множестве фармацевтических производств.В данной работе детально рассмотрены явления, происходящие в слое толщиной порядка двух длин свободного пробега атомов, который непосредственно прилегает к поверхности нанокластера. Транспорт свободных атомов именно в этом слое определяет динамику формы каждой наночастицы в процессе растворения, что, в свою очередь, влияет на формирование потоков свободных атомов с поверхности наночастиц и эволюцию морфологии системы этих частиц в целом.

Ключевые слова: спекание наночастиц, растворение наночастиц, поверхностная диффузия

Введение

В нашей модели рассмотрена динамика наночастицы, атомы которой занимают узлы гранецентрированной решетки. Расстояние между атомными плоскостями (100) равно *l*; элементарная ячейка (unit cell) есть куб со стороной a = 2l, который содержит в себе 4 атома. Внутренние атомы взаимодействуют с 12 ближайшими соседями. У приповерхностных атомов число ближайших соседей, m_0 , меньше 12. Такие атомы могут изменять место локализации вследствие прыжков в ближайшие вакансии кристаллической решетки или вообще отрываться от поверхности наночастицы, переходя в свободное пространство. Каждое из указанных событий может быть реализовано с разной вероятностью. Мы полагаем, что вероятность совершения прыжка за время τ равна p^{m_0} (*p* < 1 – параметр задачи). Если такая возможность стала реальной (в численном эксперименте генератор равномерно распределенных в интервале [0,1]случайных чисел выдал число $r \leq r^{m_0}$), то случайным образом должно быть выбрано направление прыжка из всех возможных переходов в ближайшие вакансии. Соответствующие вероятности пропорциональны $\sim \exp\left(rac{m_i|arepsilon|}{kT}
ight)$, где arepsilon < 0 – енергия связи парного взаимодействия, m_i - число ближайших соседей в возможной (новой) позиции, включая также исходное положение атома (т.е. в общем случае после розыгрыша двух последовательных случайных событий атом может остаться в исходном состоянии). В расчетах используется параметр $\alpha = \exp\left(\frac{|\varepsilon|}{kT}\right)$.

Реализация перехода в вакансию решетки с $m_i = 0$ соответствует отрыву атома от поверхности кластера. Оторвавшиеся от поверхности атомы хаотически двигаются, совершая за время τ прыжки длиной $\lambda = \sqrt{2}l$, которые равновероятны во всех направлениях **n** (**n** – случайный единичный вектор).

Не исключено, что свободный атом вновь окажется связанным. Это происходит, если в результате хаотического движения он окажется внутри куба со стороной l, центр которого совпадает с вакансией кристаллической решетки, непосредственно прилегающей к поверхности кластера.

Исследование закономерностей динамики наночастицы мы будем проводить в следующей геометрической конфигурации. Наночастица с характерным размером (радиусом) R_0 окружена оболочкой в форме куба с ребром 2L ($L \gg R_0$). Пространство между поверхностью нанокластера и окружающей его оболочкой (пустое при t = 0) с течением времени заполняется атомами, покинувшими поверхность наночастицы. Если полагать, что свободные атомы, коснувшиеся оболочки, могут быть с некоторой вероятностью, p_{sh}, поглощены ею, то мы будем наблюдать процесс растворения наночастицы, which is long scale in time. Длительность этого процесса, T_{dis} , which is long-scale in time, связана с процессами, которые происходят вблизи поверхности кластера (near-surface region-NSR) и which occur over shortscale in time.

Исследование быстрых коллективных динамических процесов в NSR важно по двум причинам.



Рис. 1. Схема процессов, учитываемых в численной модели (модель A). Растворение/испарение с интегральной плотностью потока, обратный поток свободных атомов из окружающего пространства с плотностью Γ⁻ (t), уход свободных атомов на поглощающие стенки, желтые стрелки – прыжки связанных атомов вдоль поверхности кластера. Near-surface-layer (NSL) – слой максимальной концентрации свободных атомов.

Во-первых, они определяют поставку атомов в слой из которого происходит диффузионный транспорт свободных атомов в окружающее пространство (значение интегрального потока равно $\Gamma^+(t)$), что определяет скорость растворения (рис. 1).

Во-вторых, как показали результаты численных экспериментов, из приповерхностного слоя высокой концентрации свободных атомов (NSL (рис. 1 – является внешней оболочкой NSR) возникает их обратный поток $\Gamma^-(t)$, который гораздо больше $\Gamma^+(t)$. Поток $\Gamma^-(t)$ в значительной мере компенсирует поток свободных атомов, $\Phi(t)$, вылетающих непосредственно с поверхности нанокластера, и

$$\Gamma^{+}(t) = \Phi(t) - \Gamma^{-}(t), \Phi(t), \Gamma^{-}(t) \gg \Gamma^{+}(t)$$

Локальные значения плотности, $\varphi(\mathbf{r}, t)$, интегрального потока $\Phi(t)$ неоднородны по поверхности кластера, поскольку, например, на разных кристаллографических плоскостях различная энергия связи поверхностного атома с наночастицей. Транспорт свободных атомов внутри NSR (вдоль поверхности кластера) с чередующимися залипаниями на поверхности и отрывами от нее, изменяет форму наночастицы, что влияет как на медленный процесс ее растворения/испарения, так и на быстрые процессы установления перемычек при решении задач sintering в системе наночастиц, которые в начальном состоянии не имеют прямых контактов с соседями.

Таким образом, процессы растворения и sintering не только могут быть описаны одной и той же математической моделью (см. Выше), но также основаны на одних и тех же физических механизмах, происходящих вблизи поверхности нанообъектов. Динамика рассматриваемой системы определяется макроскопическими параметрами $p, \alpha, R_0, L, p_{sh}$.

Основные результаты численных экспериментов

Используемая математическая модель апробирована в работах [2, 3, 4, 5] и подтверждена в экспериментах [6].



Рис. 2. Начальная форма кластера. Стрелки показывают направления (100). Число атомов в кластере порядка 452 тысячи. Равновесная конфигурация Вульфа для ГЦК соответствует многограннику, ограниченному плоскостями (100) и (111)

Как мы уже отмечали, скорость растворения/испарения связана с динамическими явлениями в NSR. Особенности этих явлений (трансформация поверхности и массоперенос вдоль нее) на начальных стадиях процесса имеют прямое отношение к механизмам формирования перемычек между соседними наночастицами при sintering. Поэтому ниже мы проводим численные эксперименты в разных математических моделах для выявления роли различных физических факторов, влияющих и на динамику растворения, и на sintering.

Модель A – наиболее полная базовая модель (представлена на рис. 1).

Модель B – исключен процесс reattachment в базовой модели.

Модели $A^{(mod)}$ и $B^{(mod)}$ – в моделях A и B блокированы прыжки вдоль поверхности (разрешены только случайные прямые отрывы от нее в свободное пространство).

Результаты расчетов растворения сферической наночастицы с радиусом $R_0 = 60$ (рис. 3) во всех этих моделях представлены на рис. 3.

Значительное отличие времен растворения в моделях A и B подтверждает высказанное ранее предположение, что толька малая часть покинувших поверхность кластера атомов может выйти за пределы NSL, и процессы reattachment играют важную роль в динамике поверхности нанокластера. Так, в модели A к моменту времени t = 3000 с поверхности частицы уходят ~ 5000 атомов, но их число в растворяющемся кластере уменьшилось только на ~ 480 атомов. Таким образом, порядка 90% испарившихся атомов возвращается обратно. При потере 16% массы $t = 10^6$ общее число атомов, вылетевших за это время с поверхности, в три с половиной раза превышает начальное количество атомов в кластере.

Скорость растворения в модели $A^{(mod)}$ несколько выше, чем в полной модели A (см. Соответствующие кривые на рис. 3). Причина в том, что в полной



Рис. 3. Зависимость от времени числа атомов в кластере с начальной формой в виде сферы при его растворении в разных схемах расчета. Модели $A^{(mod)}$, $B^{(mod)}$

отличаются от схем расчета A,B тем, что в каждом исходном варианте заблокированы прыжки атомов вдоль поверхности кластера, разрешены только прямые отрывы от нее. Yellow curve – аналитическое решение задачи в модели A. Параметры $\alpha = 1, p_0 = 0.7.$

модели А поверхностная диффузия (эффективная на малых расстояниях) может атом, осевший на поверхность кластера, в следующий момент времени переместить в состояние с большей энергией связи, чего не может случиться в модели $A^{(mod)}$. Поэтому вероятность последующего отрыва атома от поверхности в варианте $A^{(mod)}$ в среднем больше, чем в варианте А, что и приводит к сокращению времени растворения.

Отрыв атомов от поверхности кластера может происходить двумя путями. Будем мысленно отслеживать динамику отдельного атома, расположенного на поверхности. В какой-то момент времени он может совершить прямой переход в свободное пространство, что в среднем связано с преодолением значительного потенциального барьера. Но может сделать серию прыжков с последовательным понижением энергии связи с поверхность, и только после этого оторваться от поверхности. Для выяснения вклада прямых переходов и многоступенчатых в процесс испарения мы сравним результаты численных экспериментов в моделях B и $B^{(mod)}$. На рис. 3 видно, что многоступенчатые процессы отрыва, реализуемые в модели В, ускоряют растворение, но не являются определяющими. Основной вклад связан с прямыми отрывами атомов от кластера.

Интенсивный обмен атомами между поверхностью кластера и NSL приводит к перестройке формы кластера, что сказывается на пространственном распределении плотности потока атомов с его поверхности $\varphi(\mathbf{r}, t)$. Например, энергия связи атома в заполненном поверхностном слое кластера (100), равная 9ε , выше энергии связи в слое (111)- 8ε . Более интенсивное растворение происходит с грани (100). Поскольку только малая часть общего потока $\Phi(t)$ выходит из NSR в окружающее кластер пространство, то неоднородность растворения сопровождается интенсивным диффузионным транспортом атомов в очень



Рис. 4. Форма частицы после потери 16% расчета (слева) и в случае, когда перекатывание атомов по поверхности нанокластера блокировано (справа). Параметры $\alpha = 1$, $p_0 = 0.7$. Начальная форма наночастицы – сфера с радиусом в 30 постоянных решетки

тонком NSR от одних зон наночастицы к другим. Такой перенос следует назвать комбинированным вследствие того, что каждый атом хаотически то осаждается на поверхность, то покидает ее. Очевидно, что транспорт такого типа более быстрый, чем поверхностная диффузия атомов, связання с хаотическиеми прыжками атомов вдоль поверхности из одного связанного состояния в другое. Рисунок 4 показывает, что именно комбинированный транспорт определяет перестройку поверхности наночастицы.

Растворение наночастицы обусловлено быстрыми динамическими явлениями в узкой зоне, прилегающей к ее поверхности, NSR, и относительно медленным процессом диффузионного транспорта свободных атомов вне NSR. Только малая часть потока атомов с поверхности нанокластера, $\Phi(t)$, проникает во внешнюю зону и определяет потерю массы (поток $\Gamma^+(t)$) растворяющейся частицы. Основная часть $\Phi(t)$ возвращается на поверхность кластера (поток $\Gamma^-(t)$).

Максимальная концентрация свободных атомов в NSL соответствует концентрации насыщения независимо от условий поглощения/отражения атомов на удаленной от поверхности кластера границе.

Помимо интенсивных радиальных потоков атомов между поверхностью кластера и NSL происходит быстрый комбинированный транспорт атомов вдоль приповерхностного слоя повышенной концентрации. Этот транспорт модифицирует форму поверхности растворяющейся частицы, минимизируя ее поверхностную энергию и замедляя процесс растворения.

Заключение

Механизмы формирования NSR при растворении физически полностью эквивалентны процессам вблизи поверхностей при sintering нанокластеров, разделенных слоями полимера [1]. Очевидно, что для формирования устойчивых перемычек между соседними наночастицами необходимо перекрытие их индивидуальных NSR, которые имеют размеры в несколько постоянных решетки. При этом в преимущественном положении будут нанокластеры обращенные друг к другу гранями (111). Более интенсивный уход атомов с граней (100) (где энергия связи с кластером меньше) и их последующий быстрый комбинированный транспорт в зазор между гранями (111) обеспечивают так называемый layering mechanism образования перемычек [1].

Если частицы обращены друг к другу гранями (100), то необходимо блокировать выход атомов из зазора. Контакт между соседними нанокластерами установится в результате прямого хаотического обмена атомами между разрыхленными атомными плоскостями и беспорядочным нагромождением на них малых кластеров. При более узких зазорах (чем в случае (111) граней) будет реализован так называемый self-clustering mechanism образования перемычек.

Перечень использованых источников

1. Gorshkov V., Kuzmenko V., Privman V. Nonequilibrium kinetic modeling of sintering of a layer of dispersed nanocrystals CrystEngComm— 2014.

- Gorshkov V., Zavalov A., Privman V. Shape Selection in Diffusive Growth of Colloids and Nanoparticles Langmuir – 2009.
- Gorshkov V., Kuzmenko V., Privman V., Atanasov P. Morphology of Nanoclusters and Nanopillars Formed in Nonequilibrium Surface Growth for Catalysis Applications Langmuir — 2011.
- 4. Gorshkov V., Kuzmenko V., Privman V. Mechanisms of interparticle bridging in sintering of dispersed nanoparticles Journal of Coupled Systems and Multiscale Dynamics — 2014.
- Gorshkov V., Kuzmenko V., Privman V. Modeling of Growth Morphology of Core-Shell Nanoparticles The Journal of Physical Chemistry – 2014.
- Wang C. M., Baer D. R., Amonette J.E., Engelhard M. H., Qiang Y., Antony J. Nanotechnol – 2007.