

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.46.Fg, 61.46.Np, 61.72.jd, 61.72.Qq, 64.75.Jk, 66.30.Pa

## **Эволюция пор в наноболочках — конкуренция прямого и обратного эффектов Киркендалла, эффектов Френкеля и Гиббса–Томсона (феноменологическое описание и компьютерная симуляция)**

Т. В. Запорожец, А. М. Гусак, О. Н. Подолян

*Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого,  
бульв. Шевченко, 81,  
18031 Черкассы, Украина*

Обзор включает анализ причин, движущих сил и механизмов формирования и исчезновения пор в наночастицах с замкнутой геометрией. С учётом проанализированных эффектов в рамках квазистационарного приближения предложено несколько феноменологических моделей для описания эволюции наноболочек твёрдых растворов и интерметаллидов. Создана трёхмерная компьютерная симуляционная модель на основе метода Монте-Карло, которая позволяет исследовать на атомном уровне конкуренцию указанных эффектов, в частности, сегрегацию и её влияние на устойчивость пустотелых наноболочек, а также влияние на характер порообразования температуры и размера частиц. Оба подхода позволяют рассматривать стадии формирования и стягивания пор как отдельно, так и в виде «единого жизненного цикла».

Огляд включає аналіз причин, рушійних сил і механізмів формування та зникнення пор у наночастинках із замкненою геометрією. З урахуванням проаналізованих ефектів у рамках квазистаціонарного наближення запропоновано декілька феноменологічних моделей для опису еволюції наноболонок твердих розчинів та інтерметалідів. Створено тривимірний комп'ютерний модель симуляції на основі методи Монте-Карло, який уможливує досліджувати на атомовому рівні конкуренцію зазначених ефектів, зокрема, сегрегацію та її вплив на стійкість порожнистих наноболонок, а також вплив на характер пороутворення температури та розміру частинок. Обидва підходи уможливають розглядати стадії формування і стягування пор як окремо, так і у вигляді «единого життєвого циклу».

The review consists of analysis of causes, driving forces, and mechanisms of formation and shrinkage of pores within the nanoparticles with a closed geometry. Taking into account the effects analysed within the scope of quasi-stationary approximation, several phenomenological models are proposed to

describe the solid-solutions' and intermetallic-compounds' nanoshells' evolution. A three-dimensional Monte-Carlo model, which allows simulating competition of such effects at the atomic level, in particular, segregation and its effect on the stability of hollow nanoshells, as well as the impact of both the temperature and the particle size on the pore formation, is suggested. Both approaches allow to consider the stages of formation and shrinking as separate ones or as 'one and indivisible life-cycle'.

**Ключевые слова:** взаимная диффузия, наноболочка, вакансия, пора, эффект Киркендалла, эффект Гиббса–Томсона, сегрегация.

*(Получено 15 июля 2011 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

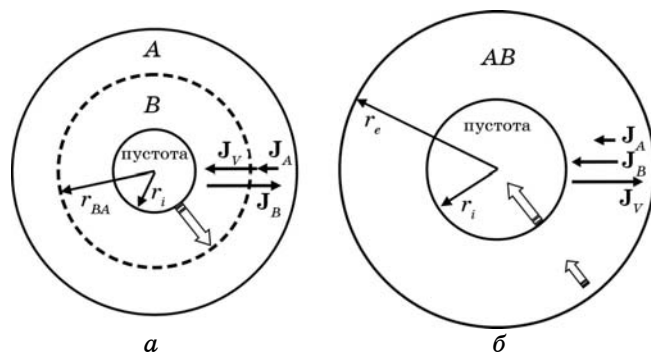
Эрнст Киркендалл опубликовал свою последнюю работу [1] (из трёх статей в общей сложности) в 1947 году, после чего оставил науку на последующие 58 лет своей жизни [2]. Тем не менее, его результаты остаются актуальными сегодня и по праву считаются классикой диффузионной теории. Три понятия, знакомые каждому, кто занимается материаловедением, названы в честь Киркендалла: Киркендаллово смещение решётки и замороженных в неё меток, Киркендаллово порообразование и обратный эффект Киркендалла. Все они связаны с различием диффузионных подвижностей компонентов сплава. Новая волна интереса к этим явлениям возникла недавно (в 2004 году) благодаря новому методу получения пустотелых наночастиц и нанотрубок [3–13], при котором образование пустот на наноразмере обусловлено Киркендалловым порообразованием в диффузионно контролируемых реакциях при полностью или частично подавленном Киркендалловом смещении. Эволюция полученных пустотелых наноструктур определяется конкуренцией капиллярного эффекта и обратного эффекта Киркендалла, кинетика эволюции контролируется диффузией медленного компонента [14–18].

Образование пор при реакционной диффузии в образцах с закрытой геометрией (цилиндрической или сферической) было известно довольно давно. Оно является общей чертой для процессов взаимной диффузии в бинарных системах и чаще всего связано либо с различием коэффициентов диффузии компонентов, либо с изменением мольного объёма при фазообразовании, либо с комбинацией этих двух причин. В данном обзоре мы концентрируемся на первой причине — на различии коэффициентов диффузии компонентов. Такое различие приводит к различию «внутренних» атомных потоков (в системе отсчёта движущейся решётки), что создаёт поток вакансий, направленный в сторону быстрого компонента. Поскольку поток вакансий имеет некоторое пространственное распределение (с максимумом в окрестности начальной зоны контакта), то его дивер-

генция не равна нулю (по крайней мере, в начале процесса), что приводит к накоплению вакансий на стороне быстрого компонента и вакансионному обеднению на стороне медленного. Если стоки вакансий на стороне быстрого компонента недостаточно эффективны, то лишние вакансии должны собраться в пустоты. При этом порообразование должно быть особенно выраженным в сферических и цилиндрических образцах с быстрым компонентом внутри (рис. 1, *a*). Такое поведение должно быть типичным при любой взаимной диффузии — с образованием твёрдого раствора или почти стехиометрического соединения (реакционной диффузии).

Насколько известно авторам, первым целенаправленно полые оболочки в сферических образцах получил Алдингер в результате отжига микрочастиц бериллия, покрытых никелем [19]. Немного позже группа Я. Гегузина исследовала формирование пор в проволочке кадмия, покрытой никелем, в результате реакции  $\text{Cd} + \text{Ni} \rightarrow \text{Cd}_{23}\text{Ni}_5$  [20, 21]. При этом, однако, авторы [20, 21] объясняли это явление большим скачком молярных объёмов при образовании интерметаллида (около 8%). Масумура и др. [22] численно оценили накопление вакансий в центральной части сферической частицы.

В 2004 году порообразование в сферических образцах было заново открыто на наноуровне [3]. Пустотелые нанооболочки оксидов и сульфидов кобальта, железа, меди и никеля были получены в результате реакции нанопорошков металлов с кислородом или серой [3–13]. В отличие от [20, 21], эти результаты были объяснены эф-



**Рис. 1.** Схема формирования (*a*) и стягивания (*б*) пустотелых наночастиц. На первой стадии (формирования) поток вакансий направлен внутрь, противоположно потоку быстрого компонента *B*. На второй стадии (стягивания), когда градиент химического потенциала становится меньше, преобладает эффект Гиббса–Томсона: поток вакансий направлен от внутренней поверхности (с большей концентрацией вакансий) к внешней (с меньшей концентрацией вакансий). Поток вакансий порождает противоположные к нему потоки *A* и *B*, причём преобладание потока *B* приводит к сегрегации быстрого компонента *B* на внутренней поверхности.

фектом Киркендаллова порообразования: диффузия металла наружу через формирующийся сферический слой соединения происходит быстрее, чем диффузия кислорода или серы через те же фазы внутрь. Возникающее неравенство потоков порождает направленный внутрь поток вакансий, в результате чего формируется пустота в центральной части системы (рис. 1, *a*). Использование имени Киркендалла для обозначения эффекта порообразования в результате взаимной диффузии иногда приводит к путанице, поскольку Киркендаллово порообразование и Киркендаллово смещение на самом деле два разных, более того, конкурирующих эффекта. Причём конкуренция возникает вследствие одной и той же причины — различия парциальных коэффициентов диффузии компонентов. Чтобы подчеркнуть конкурирующий характер Киркендаллова порообразования (также именуемого на постсоветском пространстве эффектом Френкеля) и Киркендаллова смещения, Гегузин [20] ввёл специальные обозначения для стоков/источников вакансий, реализующих каждый из эффектов — *K*-стоки и *F*-стоки. *K*-стоками являются, например, ступеньки на дислокациях. Вакансии могут поглощаться или образовываться на *K*-стоках, и меняя локально количество узлов решётки, и порождая восхождение дислокаций (достройки либо разбора экстраплоскостей), а соответственно, и смещения решётки (собственно, эффект Киркендалла в узком смысле). *F*-стоки — это пустоты. Вакансии могут присоединиться к этим *F*-стокам без изменения количества узлов решётки. Работа *F*-стоков приводит к порообразованию вместо Киркендаллова смещения. Чтобы избежать путаницы в данной работе и упростить изложение, мы в дальнейшем будем использовать термин «эффект Киркендалла» для обозначения смещения решётки, а «эффект Френкеля» для обозначения порообразования.

Эффект Френкеля можно подавить, применяя сравнительно низкое давление (сжатие, около 5–10 МПа), которое не меняет значительно частоту скачков (т.е. скорость диффузии компонентов), но достаточно для того, чтобы подавить зарождение и/или рост поры. При этом будет наблюдаться «чистый» эффект Киркендалла — Киркендаллово смещение меток. Действительно, такие эксперименты были проведены группой Гегузина и показали увеличение Киркендаллова смещения примерно в два раза с почти полным подавлением порообразования [20].

В процессе формирования пустотелых нанооболочек наблюдается обратное явление — почти чистый эффект Френкеля с полностью или частично подавленным Киркендалловым смещением. Скорее всего, это происходит из-за особенностей взаимной диффузии в наносистемах: во-первых, в наночастице может оказаться недостаточно места для дислокаций (поэтому *K*-стоки могут просто отсутствовать); во-вторых, Киркендаллово смещение в радиальном на-

правлении в образцах сферической или цилиндрической формы приводит к тангенциальной деформации и, соответственно, возникновению напряжений, которые оказываются достаточно большими в случае наносистемы и подавляют смещение. Таким образом, поток вакансий внутрь (возникающий из-за потока быстрого компонента наружу) приводит к перенасыщению вакансиями ядра. Если ядро достаточно мало и температура высокая, то экспериментально наблюдается формирование одной центральной поры. При увеличении ядра или понижении температуры образуется множество крошечных пустот вблизи интерфейса ядро–соединение, в результате чего система приобретает «мостиковую» морфологию: остаток ядра (чистого компонента) соединяется с растущей оболочкой соединения мостиками между образованными порами — мостики обеспечивают поверхностные и объёмные потоки, доставляющие компонент  $B$  в зону реакции [7, 17].

Несомненно, возможность практического использования любого материала зависит от его стабильности. Сразу же после публикации [3] Ту и Гёзеле пришли к почти очевидному выводу, что любая полая структура должна быть нестабильной вследствие стремления уменьшить поверхностную энергию системы [14]. Механизм стягивания связан с капиллярным эффектом (эффектом Гиббса–Томсона), который сводится, в данном случае, к зависимости равновесной концентрации вакансий вблизи поверхности от знака и величины кривизны этой поверхности. А именно, концентрация вакансий на внутренней свободной поверхности (с отрицательным радиусом кривизны) наноболочки выше, чем на внешней (с положительным радиусом кривизны). Эта разница граничных концентраций вызывает поток вакансий наружу, что и приводит к стягиванию поры.

В работе [15] совместно с К. Н. Ту и У. Гёзеле двое из авторов данной статьи (А.М.Г. и Т.В.З.) предсказали ещё один важный фактор кинетики стягивания. А именно, на стягивание бинарной оболочки, в отличие от однокомпонентной, должен влиять также обратный эффект Киркендалла. Действительно, внешний поток вакансий порождает противоположные потоки двух компонентов, которые отличаются подвижностью (рис. 1, б). В свою очередь, это приводит к сегрегации быстрого компонента вблизи внутренней границы. Соответственно, возросший градиент концентрации быстрого компонента делает более вероятными скачки вакансий внутрь (обмены с сегрегированными атомами быстрого компонента). Математически это приводит к первому слагаемому в выражении для потока вакансий  $\Omega j_V$ :

$$\Omega j_V = (D_B - D_A) \frac{\partial c_B}{\partial r} - D_V \frac{\partial c_V}{\partial r}; \quad (1)$$

здесь  $j_V$  — плотность потока вакансий,  $\Omega$  — средний атомный объем;

$D_B$ ,  $D_A$ ,  $D_V$  — парциальные коэффициенты диффузии основных компонентов и вакансий, связанные соотношением Френкеля (в пренебрежении корреляциями):

$$D_V = \frac{c_A D_A + c_B D_B}{c_V \phi}, \quad (2)$$

где  $c_B$ ,  $c_A$ ,  $c_V$  — атомные концентрации атомов  $B$ ,  $A$  и вакансий;  $\phi$  — термодинамический множитель, одинаковый для обоих компонентов бинарного сплава;  $\phi = \frac{c_A}{k_B T} \frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} = \frac{c_B}{k_B T} \frac{\partial \mu_B}{\partial c_B}$ ,  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  — химические потенциалы,  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Первый член уравнения (1) имеет противоположный градиенту концентрации вакансий знак и, следовательно, существенно подавляет поток вакансий. Очевидно, что подход атомов  $A$  будет ослаблять влияние сегрегации на подавление вакансионного потока. Таким образом, скорость стягивания оболочки контролируется медленным компонентом.

Впервые стягивание нанооболочек было экспериментально получено Накамура и др. [12, 13]. При этом оказалось, что конечный химический состав коллапсирующих бинарных нанооболочек существенно зависит от характеристик среды, в которой происходит стягивание. Например, если пустотелые наночастицы оксида меди (оксида никеля) в воздухе стягиваются в сплошную наночастицу оксида, то в вакууме стягивание подобных нанооболочек сопровождается испарением кислорода в вакуум с уменьшением его доли в конечной наночастице вплоть до образования чистых частиц меди (никеля). Стягивание пустотелых наносфер и нанотрубок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  сопровождается преобразованием в наночастицу  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , при котором наблюдается образование мелких вторичных пор в области между центральной порой и внешней границей [13].

В работе [15] было проанализировано формирование пустотелых оболочек и показано, что эффект Гиббса–Томсона, который приводит к стягиванию оболочек, должен влиять и на процесс формирования, подавляя порообразование (возникновение первичных пор моментально ведёт к скачку концентрации вакансий на новых поверхностях).

В [15, 16] рассматриваются оболочки с очень узкой областью гомогенности в квазистационарном приближении и по вакансиям, и по основному компоненту. В работе [17] было проанализировано формирование и коллапс пустотелой нанооболочки в системе с полной растворимостью или, по крайней мере, с широкой областью гомогенности. В этом случае формирования и стягивание оказались двумя этапами единого процесса — на первом этапе (когда химические движущие силы достаточно велики) эффект Френкеля побеж-

дает эффект кривизны, а потом, по достижении малого градиента концентрации, берет реванш стягивание, вызванное разницей кривизны на внутренней и внешней поверхностях оболочки. Были также использованы феноменологическое и Монте-Карло-моделирование [17, 18], что дало возможность наблюдать оба этапа (образование и стягивание) в одном эксперименте.

Ниже мы даём подробный обзор упомянутых результатов и добавляем сравнение образцов сферической и цилиндрической геометрии. Естественно, этим не исчерпываются теоретические исследования нано-порообразования. Сейчас авторы непосредственно работают над построением феноменологических моделей для анализа упомянутых выше экспериментов по вторичному порообразованию и изменению концентрационного состава оксидных оболочек в процессе их коллапса. Ещё один аспект — конкуренция между эффектом Френкеля и смещением Киркендалла при образовании наночастиц — анализируется очень кратко и до сих пор не имеет экспериментальной основы. Мы считаем, что «горячей» темой может стать исследование пустотелых частиц промежуточных размеров (больше чем нано-, но меньше, чем микроразмеров), в которых может наблюдаться конкуренция порообразования и течения решётки.

Немного истории. По словам нашего соавтора, безвременно ушедшего Ульриха Гёзеле, первые эксперименты по образованию пустотелых наноструктур сделаны химиками, которые были весьма далеки от проблематики Киркендаллова эффекта. Насколько нам известно, сама идея о возможной связи между экспериментами группы Аливизатоса (Беркли) и эффектом Киркендалла была высказана именно Гёзеле, который в то время проводил свой творческий отпуск в Беркли. Использование эффекта Френкеля для объяснения экспериментов несколько прояснило механизм порообразования в наночастицах. Но до того, как Ту и Гёзеле представили следующую идею (эффект Гиббса–Томсона для вакансий [14]), никто и не думал о проблемах стабильности и времени жизни новых объектов. Теперь это выглядит странно, потому что теория спекания, в основе которой лежит тот же эффект, была известна с конца 50-х годов (как прямое применение теории Лифшица–Слёзова к завершающей стадии спекания [23]). Только после этого мы ввели идею обратного эффекта Киркендалла [15], вследствие которого кинетика стягивания контролируется медленным компонентом.

Логика нашего обзора отличается от реальной исторической последовательности событий в этой области. Мы рассмотрим проблему устойчивости и стадию стягивания нанооболочек, а затем стадию образования. Но сначала мы сформулируем основные закономерности эффекта кривизны и трёх эффектов, связанных с именем Киркендалла (см. раздел 2). В разделе 3 проанализируем проблемы устойчивости пустотелых наносфер и нанотрубок с различным хи-

мическим составом (чистых элементов, химических соединений, твёрдых растворов). В разделе 4 мы рассмотрим формирование пустотелой структуры с учётом того, что на стадии формирования могут быть также важны эффекты, определяющие стадию стягивания. Это означает, что в принципе, при определённых условиях формирование может оказаться невозможным и существует критерий образования пустотелых наночастиц. В разделе 5 мы опишем с помощью атомистического моделирования методом Монте-Карло образование и стягивание пор и как два отдельных процесса, и как этапы непрерывного «жизненного цикла» структуры ядро–оболочка с переходом через точку кроссовера. Практическое использование пустотелых структур возможно только тогда, когда время коллапса нанооболочки намного больше времени её формирования (например, использование полых структур при более низкой температуре, чем температура их получения).

## 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

### 2.1. Киркендаллово смещение и Киркендаллово порообразование (эффект Френкеля) в объёмных образцах

Взаимная диффузия в бинарных кристаллических системах, состоящих из двух химических элементов, чаще всего обеспечивается вакансионным механизмом. Локальная концентрация вакансий, в общем случае, не является постоянной в связи с дивергенцией потоков вакансий. Таким образом, по крайней мере, с кинетической точки зрения следует рассматривать бинарную систему как тройную. При некоторых упрощающих допущениях (без учёта эффектов корреляции, пренебрегая разницей атомных объёмов и т.д.) можно записать уравнения для плотностей потоков в системе отсчёта решётки следующим образом:

$$\Omega j_B = -D_B^* \phi \frac{\partial c_B}{\partial x} + \frac{c_B D_B^*}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial x}, \quad (3)$$

$$\Omega j_A = -D_A^* \phi \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{c_A D_A^*}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial x}, \quad (4)$$

$$\Omega j_V = (D_B^* - D_A^*) \phi \frac{\partial c_B}{\partial x} + D_V \frac{\partial c_V}{\partial x}; \quad (5)$$

здесь  $j_B, j_A, j_V$  — количество атомов  $A, B$  или вакансий соответственно, пересекающих единичную площадку в единицу времени;  $\Omega j_B, \Omega j_A, \Omega j_V$  — объёмы, переносимые этими потоками (величина  $\Omega j$  имеет размерность скорости).



Даркен в 40-х годах был первым, кто понял, что принцип Галилея сложения скоростей должен быть принят во внимание даже при таком медленном процессе как диффузия.

Скорость движения решётки в лабораторной системе отсчёта равна объёмной плотности потока вакансий:

$$U = \Omega j_V . \quad (6)$$

Тогда потоки в лабораторной системе отсчёта имеют вид:

$$\Omega J_B = \Omega j_B + c_B U , \quad \Omega J_A = \Omega j_A + c_A U , \quad (7)$$

$$\Omega J_V = \Omega j_V + c_V U = (1 + c_V) \Omega j_V \cong \Omega j_V . \quad (8)$$

Таким образом, поток вакансий практически одинаков во всех системах отсчёта (в связи с малой концентрацией вакансий), а потоки основных компонентов могут существенно отличаться в лабораторной системе отсчёта и в системе отсчёта решётки. Основное различие между третьим компонентом (вакансиями) и двумя основными компонентами состоит в том, что вакансии могут образовываться и исчезать, а атомы сохраняются (если исключить ядерные реакции). При фиксированном химическом составе количество актов рождения и исчезновения вакансий должно прийти к динамическому равновесию при некоторой равновесной концентрации вакансий. Поскольку в процессе взаимной диффузии состав в любом месте диффузионной зоны все время меняется, концентрация вакансий, строго говоря, никогда не становится равновесной. Кроме того, разница парциальных коэффициентов диффузии (первое слагаемое в правой части уравнения (5)) всегда порождает поток вакансий в диффузионной зоне.

Существование стоков и источников вакансий может учитываться двумя способами. При первом способе места исчезновения/зарождения вакансий (стоки/источники) можно рассматривать как внутренние границы, для которых должны быть сформулированы некоторые граничные условия. При втором способе (релаксационном приближении) стоки/источники трактуются как равномерно распределённые в диффузионной зоне и характеризующиеся некоторым временем релаксации  $\tau_V$ . Это означает, что количество вакансий, которые образуются или исчезают (в зависимости от знака) за единицу времени в единице объёма равно:

$$\frac{dn_V}{dt} = - \frac{1}{\Omega} \frac{c_V - c_V^{eq}}{\tau_V} . \quad (9)$$

Таким образом, второй закон Фика для диффузии вакансий в релаксационном приближении имеет следующий вид:

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\operatorname{div}(\Omega J_V) - \frac{c_V - c_V^{\text{eq}}}{\tau_V}, \quad (10)$$

где плотность потока вакансий  $j_V$  определяется формулой (1). Эквивалентный параметр  $L_V = \sqrt{D_V \tau_V}$  можно интерпретировать как среднюю длину миграции вакансий («длину пробега вакансий»). Если характерная ширина диффузионной зоны значительно больше, чем  $L_V$ , то второй способ предпочтительнее.

Генерация или аннигиляции вакансий может идти двумя путями — с или без изменения числа узлов решётки:

1) если вакансия доходит до излома краевой дислокации (до края экстраплоскости) и аннигилирует там, дислокация смещается, а число узлов решётки уменьшается на единицу (экстраплоскость теряет один узел) — общий объем также уменьшается примерно на один атомный объем; если вакансия образуется на изломе краевой дислокации, количество узлов увеличивается на единицу (экстраплоскость получает один узел) — общий объем увеличивается приблизительно на один атомный объем; такого рода процесс (разборка экстраплоскостей в одном месте и застройка в другом) должен привести к смещению решётки как целого между этими местами, которое можно наблюдать через смещение меток, «вмороженных» в решётку (Киркендаллово смещение); если же вакансии исчезают на стороне быстрого диффузанта не на дислокациях, а путём присоединения к поре, то наблюдается увеличение объёма (набухание) без Киркендаллова смещения;

2) если вакансия присоединяется к уже существующей пустоте (поре) внутри кристалла, общий объем остаётся практически неизменным, а пустые узлы просто перераспределяются (рост пустот за счёт пересыщения вакансиями, вызванного различием атомных подвижностей, называется эффектом Френкеля).

Порообразование подробно изучалось в микроэлектронике в условиях электро- и термомиграции, когда основной причиной потока вакансий является электронный ветер (передача импульса мигрирующим атомам от дрейфующих электронов, в основном в Al и Cu) [24–27] или градиент температуры (в основном, в припоях) [28]. Эффект Френкеля при взаимной диффузии наблюдается почти всегда, но, как ни странно, довольно мало исследован теоретически.

Важно понимать, что диффузия сама по себе и Киркендаллово смещение, как результат диффузии, имеют различные пространственные и временные масштабы. Диффузия в её строгом смысле (миграция атомов) происходит в атомном масштабе. Киркендаллово смещение обусловлено образованием вакансий в одном месте и их исчезновением в другом, причём расстояние между ними не меньше, чем длина свободного пробега вакансий (во многих реаль-

ных случаях порядка микрона). Иными словами, стоки/источники вакансий, которые порождают движение, пространственно разделены; поэтому Киркендаллово смещение, в принципе, является нелокальным эффектом. Это может быть важно для систем с характерными размерами менее микрона.

Механизм взаимной диффузии в объёмном образце при высоких температурах и отсутствии порообразования Френкеля в настоящее время более или менее понятен [29]:

1) после некоторого начального периода, продолжительностью приблизительно равного времени релаксации вакансий  $\tau_V$ , в процессе отжига во временном интервале  $\tau_V \ll t \ll \tau_V / c_V^{\text{eq}}$  Киркендаллово смещение практически равно нулю, а перераспределение компонентов описывается уравнением взаимной диффузии Нернста–Планка

$$D_{\text{NP}} = \frac{D_A D_B}{c_A D_A + c_B D_B} \quad (11)$$

и контролируется медленным диффузантом (стремится к нулю, если один из парциальных коэффициентов диффузии стремится к нулю); 2) на переходном этапе ( $t \cong \tau_V / c_V^{\text{eq}}$ ) диффузия является непараболической и нелокальной, с характерным радиусом нелокальности равным длине пробега вакансий  $L_V$  (поток вакансий, скорость Киркендаллова смещения и потоки основных компонентов в лабораторной системе отсчёта в некотором месте определяются интегралом от градиента концентрации по области  $L_V$ -размера):

$$\Omega J_V = \frac{1}{2L_V} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{|x' - x|}{L_V}\right) (D_B - D_A) \frac{\partial c_B}{\partial x'} dx', \quad (12)$$

$$\Omega J_B = -\Omega J_A =$$

$$= -\tilde{D}_{\text{Darken}} \left( (1 - w) \frac{\partial c_B}{\partial x} + \frac{w}{2L_V} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{|x' - x|}{L_V}\right) (D_B - D_A) \frac{\partial c_B}{\partial x'} dx' \right), \quad (13)$$

где

$$\tilde{D}_{\text{Darken}} = c_B D_A + c_A D_B, \quad (14)$$

$$\begin{aligned} w = 1 - D_{\text{NP}} / \tilde{D}_{\text{Darken}} &= 1 - \frac{D_A D_B}{(c_A D_A + c_B D_B)(c_B D_A + c_A D_B)} = \\ &= \frac{c_A c_B (D_A - D_B)^2}{(c_A D_A + c_B D_B)(c_B D_A + c_A D_B)}; \end{aligned} \quad (15)$$

3) на последней стадии ( $t \gg \tau_V / c_V^{\text{eq}}$ ) диффузионный процесс описы-

вается параболическим законом, характеризуется взаимной диффузией и скоростью смещения решётки  $U$ , предсказанного теорией Даркена:

$$U = \Omega J_V = (D_B - D_A) \frac{\partial c_B}{\partial x}, \quad (16)$$

$$\Omega J_B = -\Omega J_A = -\tilde{D}_{\text{Darken}} \frac{\partial c_B}{\partial x} = -(c_B D_A + c_A D_B) \frac{\partial c_B}{\partial x}. \quad (17)$$

Тем не менее, даже на этом последнем этапе взаимной диффузии локальное перераспределение компонентов в микромасштабе в областях, свободных от стоков/источников вакансий, регулируется вторым законом Фика с уравнением взаимной диффузии Нернста–Планка (11), как было показано в [30, 31].

Математически уравнения (12), (13) превращаются в (16), (17) при  $L_V \rightarrow 0$ , когда пикоподобная функция  $(1/L_V) \exp(-|x' - x|/L_V)$  переходит в дельта-функцию Дирака  $\delta(x' - x)$ .

Через три года после работы [29] аналогичные три этапа были предложены Стивенсоном [32], использовавшим вязкость как компенсатор неравенства парциальных коэффициентов диффузии вместо неравновесных вакансий.

Последнее фундаментальное экспериментальное открытие, касающееся Киркендаллова смещения, было сделано группой проф. Франса ван Лоо в самом начале нового тысячелетия [33–35]: были экспериментально обнаружены бифуркации плоскостей Киркендалла, были предсказаны теоретически и затем подтверждены экспериментально неустойчивости плоскостей Киркендалла.

Количественное исследование эффекта Френкеля, как нам представляется, ещё предстоит провести.

## 2.2. Обратный эффект Киркендалла

Обратный эффект Киркендалла был открыт при исследовании поведения сплавов при их облучении (см., например, [36, 37]). В таких сплавах часто наблюдалась сегрегация вблизи внешних поверхностей или вблизи поверхности пор.

Как известно, облучение приводит к образованию пар Френкеля «вакансия–междоузлие». Междоузлия быстро исчезают на стоках, т.к. их мобильность значительно выше вакансионной. Вакансии движутся к стокам гораздо дольше, образуя направленные потоки. Если в сплаве или соединении один из компонентов диффундирует гораздо быстрее другого ( $D_B \gg D_A$ ), то отличие атомных потоков, компенсирующих поток вакансий, приводит к «опережению» быстрым компонентом медленного и, соответственно, к перераспределению компонентов: сегрегации более подвижных атомов на

внутренней границе, а более медленных — вблизи внешней.

На самом деле, обратный эффект Киркендалла включает в себя два взаимосвязанных «подэффекта».

Во-первых, порождаемый некоторыми внешними причинами направленный поток вакансий из-за различия парциальных коэффициентов диффузии вызывает контрпотоки обоих компонентов, но с разными скоростями, что приводит к сегрегации быстрого компонента на той стороне образца, откуда направлен поток вакансий. Действительно, уравнения (3)–(5) можно легко переписать следующим образом:

$$\Omega j_B = -D_{\text{NP}} \frac{\partial c_B}{\partial x} - \frac{c_B D_B^*}{c_V D_V} \Omega j_V, \quad (18)$$

$$\Omega j_A = -D_{\text{NP}} \frac{\partial c_A}{\partial x} - \frac{c_A D_A^*}{c_V D_V} \Omega j_V. \quad (19)$$

Последние слагаемые в правой части уравнений (18), (19) определяют упомянутые контрпотоки.

Во-вторых, вышеупомянутая сегрегация приводит к возникновению градиента концентрации сегрегировавшего компонента. Возникший градиент, согласно принципу демпфирования Ле Шателье–Брауна и формуле (1), уменьшает поток вакансий.

Для иллюстрации первого «подэффекта» мы можем, комбинируя уравнения (3), (7) и (6), представить поток, скажем, компонента  $B$  в лабораторной системе отсчёта в следующем виде:

$$\Omega J_B = -\frac{D_A D_B}{c_B D_B + c_A D_A} \frac{\partial c_B}{\partial x} - c_B c_A \frac{D_B - D_A}{c_B D_B + c_A D_A} \Omega j_V. \quad (20)$$

Если поток вакансий остаётся постоянным, то поток  $B$  стремится к нулю при следующем градиенте состава:

$$\frac{\partial c_B}{\partial x} = -c_B c_A \frac{D_B - D_A}{D_A D_B} \Omega j_V. \quad (21)$$

Этот градиент определяет квазистационарную сегрегацию, которая существует до тех пор, пока есть поток вакансий.

На самом деле, практически невозможно поддерживать поток вакансий фиксированным (например, за счёт электромиграции) в бинарном или многокомпонентном сплаве. Причина довольно проста: как упоминалось выше, сегрегация, вызванная потоком вакансий, изменяет и сам поток вакансий. Математически это связано с первым членом уравнения (5).

Мы рассмотрим примеры второго «подэффекта» при анализе кинетики стягивания бинарных наноболочек (см. ниже).

### 2.3. Эффект Гиббса–Томсона для вакансий

Как было показано Ту и Гёзеле [14], влияние кривизны на равновесную концентрацию вакансий вблизи изогнутых поверхностей играет ключевую роль в стабильности пустотелых структур. Проведём простую оценку этого эффекта. Равновесная концентрация вакансий определяется энергией образования вакансии  $E_V$  (энергией, необходимой для перемещения атома на поверхность кристалла с образованием вакансии внутри):

$$c_V = \exp\left(-\frac{E_V + p\Omega}{k_B T}\right). \quad (22)$$

Если кристалл имеет внешнюю сферическую поверхность радиусом  $R$ , можно предположить, что при образовании вакансии атом, который перемещается на поверхность, будет «размазанным» по всей поверхности (такое континуальное приближение разумно, если образуется много вакансий). Если атомный объём распределяется по поверхности сферы, это увеличивает радиус:  $\Omega = d\{(4/3)\pi r^3\} = 4\pi r^2 dr$ , так что  $dr = \Omega/(4\pi r^2)$ . Для наноболочки цилиндрической формы распределение атомного объёма по поверхности цилиндра увеличивает его радиус на  $dr = \Omega/(2\pi rH)$ , т.к.  $\Omega = d(\pi r^2 H) = 2\pi rH dr$ . Площадь сферической поверхности увеличится на  $d(4\pi r^2) = 8\pi r dr = 2\Omega/r$ , цилиндрической — на  $d(2\pi rH) = 2\pi H dr = \Omega/r$ . Таким образом, эффект Гиббса–Томсона приводит к увеличению поверхностной энергии на  $E_{GT}(r) = 2\gamma\Omega/r$  для сферы и на  $E_{GT}(r) = \gamma\Omega/r$  для цилиндра ( $\gamma$  — поверхностное натяжение), что можно интерпретировать и как произведение давления Лапласа на атомный объём. Это означает, что энергия образования вакансии действительно зависит от кривизны:

$$E_V = E_V^{\text{planar}} + E_{GT}. \quad (23)$$

Если вакансия образуется вблизи внутренней сферической поверхности (поверхности сферической поры), то атом «размазан» по этой внутренней поверхности, уменьшает её радиус. Уравнение (23) остаётся в силе, но с отрицательным радиусом кривизны. Комбинируя уравнения (22) и (23), получаем:

$$c_V(r_e) = c_{V_0} e^{-\frac{L_{GT}}{r_e}} \approx c_{V_0} \left(1 - \frac{L_{GT}}{r_e}\right), \quad c_V(r_i) = c_{V_0} e^{\frac{L_{GT}}{r_i}} \approx c_{V_0} \left(1 + \frac{L_{GT}}{r_i}\right), \quad (24)$$

где  $L_{GT}$  — характерная длина Гиббса–Томсона (1–10 нм), которая определяется как  $L_{GT} \equiv 2\gamma\Omega/(k_B T)$  для сферической и  $L_{GT} \equiv \gamma\Omega/(k_B T)$  для цилиндрической частиц. Линейное приближение в формуле

(24) для описания наночастиц требует аккуратного использования, т.к. оно справедливо только для случая  $r \gg L_{\text{ГТ}}$ .

#### 2.4. Эффект Гиббса–Томсона для основных компонентов

До 2009 года [16] никто не принимал во внимание ещё одно проявление эффекта кривизны при образовании нанооболочки — эффект Гиббса–Томсона для основных компонентов. А именно, кривизна изменяет термодинамическую движущую силу образования соединения. Для случая роста плоского слоя хорошо известно, что при росте одной промежуточной фазы разность производных на правой и левой границах будет пропорциональна движущей силе реакции:

$$\left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{r_e} - \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{r_i} = \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{\infty}^{\text{фаза}/A} - \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{\infty}^{\text{фаза}/B} = -\frac{\Delta g}{\bar{c}_B \bar{c}_A}. \quad (25)$$

Тем не менее, в нашем случае мы должны принимать во внимание влияние кривизны не только на концентрацию вакансий, но и на фазовое равновесие на изогнутых границах. На внешней границе с радиусом  $r_e$  соединение находится под дополнительным давлением Лапласа с дополнительной энергией на один атом  $E_{\text{ГТ}}(r_e)$ , так что, принимая во внимание правило общей касательной, имеем

$$\left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{r_e} = \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{\infty}^{\text{фаза}/A} + \frac{E_{\text{ГТ}}(r_e)}{c_B(r_e) - 0} \cong \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{\infty}^{\text{фаза}/A} + \frac{E_{\text{ГТ}}(r_e)}{\bar{c}_B}. \quad (26)$$

На внутренней границе с радиусом  $r_i$  оболочка соединения находится под давлением Лапласа с отрицательной дополнительной энергией на один атом  $-E_{\text{ГТ}}(r_i)$ , так что

$$\left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{r_i} = \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{\infty}^{\text{фаза}/B} + \frac{-E_{\text{ГТ}}(r_i)}{1 - c_B(r_i)} \cong \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{\infty}^{\text{фаза}/B} - \frac{E_{\text{ГТ}}(r_i)}{\bar{c}_A}. \quad (27)$$

Тогда вместо уравнения (25), получим:

$$\left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{r_e} - \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{r_i} = -\frac{\Delta g}{\bar{c}_B \bar{c}_A} + \frac{E_{\text{ГТ}}(r_e)}{\bar{c}_B} - \frac{E_{\text{ГТ}}(r_i)}{\bar{c}_A}. \quad (28)$$

Заметим, что два последних члена в уравнении (28) имеют противоположные знаки. Это означает, что кривизна может, как уменьшать, так и увеличивать эффективную движущую силу формирования промежуточной фазы в структуре ядро–оболочка в зависимости от стехиометрии и от соотношения внешнего и внутреннего радиусов. На начальной стадии формирования фазы, когда толщина слоя

новой фазы много меньше толщины прослойки (так что внешний и внутренние радиусы примерно одинаковы и почти равны исходному радиусу металлической частицы до начала реакции), можно ввести эффективную движущую силу  $\Delta g^{\text{ef}} = \Delta g - E_{\text{ГТ}}(r_0)(c_A - c_B)/(c_A c_B)$ , в которой второй член может иметь разные знаки в зависимости от стехиометрии.

### 3. НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПУСТОТЕЛЫХ НАНОСТРУКТУР

Независимо от способа получения пустотелые наноболочки имеют общую особенность — нестабильность. С точки зрения термодинамики наноболочка должна стягиваться, потому что это приводит к уменьшению поверхности и, следовательно, общей энергии. Однако кинетика стягивания зависит ещё и от химического состава системы. В случае однокомпонентной наноболочки стягивание обуславливается эффектом Гиббса–Томсона для вакансий (п. 2.3) аналогично теории спекания [23], когда пустоты растворяются через потоки вакансий в направлении внешней поверхности. Причём в наноболочке наблюдается более симметричная картина: вакансии образуются на внутренней поверхности (при этом пустота из внутренней поры частично переходит в вакансии), мигрируют и аннигилируют на внешней поверхности, что приводит к стягиванию оболочки. В случае бинарного раствора или соединения процесс является более сложным вследствие возникновения «обратного эффекта Киркендалла» (см. п. 2.2) — отличие атомных потоков компонентов приводит к опережению подвижными атомами более медленных и перераспределению компонентов. В результате быстрые атомы сегрегируют на внутренней границе, а «отстающие» накапливаются вблизи внешней (но это менее заметно, т.к. площадь внешней границы существенно больше площади внутренней границы).

Градиент концентрации  $\partial c_B / \partial r$ , возникающий при стягивании двухкомпонентной оболочки, будет уменьшать поток вакансий и, следовательно, подавлять процесса стягивания. Поэтому, как будет видно из аналитических выражений ниже, медленный компонент контролирует скорость стягивания. Кроме того, сегрегация возрастает с уменьшением внутреннего радиуса. В результате, в момент коллапса поры наночастица может оказаться неоднородной с крошечной областью чистого более подвижного компонента внутри неоднородной наночастицы. Заметим, что для интерметаллидной (ИМ) оболочки сегрегация может привести к выходу за пределы интервала гомогенности ИМ в результате обогащения основного объёма «отстающим» компонентом. Вероятнее всего, в этом случае система будет контролировать степень сегрегации в допустимых пределах интервала гомогенности, но обратный эффект Киркендалла будет «незримо» присутствовать, подавляя стягивание оболочки



без наблюдаемого перераспределения атомов.

Для вывода кинетических уравнений мы будем использовать анализ взаимной диффузии с учётом неравновесных вакансий. Этот формализм был описан сначала в работах Назарова и Гурова [38], а затем обобщён Гуровым и Гусаком на случай частичной эффективности стоков/источников вакансий [29–31].

### 3.1. Стягивание однокомпонентных полых оболочек

Здесь и в дальнейшем мы будем писать уравнения для сферических (шарики) и цилиндрических частиц (провода) добавив, соответственно, индексы «а» и «б». Уменьшение энергии при постоянной общей массе за счёт стягивания в этих двух случаях можно сформулировать как

$$\gamma(4\pi r_{i0}^2 + 4\pi r_{e0}^2) > \gamma 4\pi r_f^2, \quad (29a)$$

$$\gamma(2\pi r_{i0} + 2\pi r_{e0}) > \gamma 2\pi r_f, \quad (29б)$$

$r_{i0}$ ,  $r_{e0}$  — начальные внутренний и внешний радиусы наноболочки;  $r_f$  — конечный радиус коллапсировавшей частицы с учётом сохранения объёма:  $(4\pi/3)(r_{e0}^3 - r_{i0}^3) = (4\pi/3)r_f^3$  для сфер и  $2\pi(r_{e0}^2 - r_{i0}^2) = 2\pi r_f^2$  для цилиндров.

Движущей силой потока вакансий с внутренней поверхности (с радиусом  $r_i$ ) к внешней (с радиусом  $r_e$ ) является разность вакансионных/атомных химических потенциалов и, соответственно, разность равновесных концентраций вакансий на изогнутых поверхностях:  $c_V(r_i) > c_V(r_e)$ . Эффект Гиббса–Томсона может быть выражен в линейном приближении как

$$c_V(r_i) = c_V^{\text{eq}} \left( 1 + \frac{L_{\text{ГТ}}}{r_i} \right), \quad c_V(r_e) = c_V^{\text{eq}} \left( 1 - \frac{L_{\text{ГТ}}}{r_e} \right) \quad (30)$$

с  $L_{\text{ГТ}} = 2\gamma\Omega/k_B T$  для сфер и  $L_{\text{ГТ}} = \gamma\Omega/k_B T$  для цилиндров (см. п. 2.3), концентрация  $c$  обозначает долю вакантных узлов решётки,  $c_V^{\text{eq}}$  — равновесная концентрация вакансий в случае плоской внешней поверхности.

#### Основные предположения

1) Поток вакансий наружу генерируется разностью равновесных концентраций вакансий на двух изогнутых границах (рис. 1, б). Уравнение для концентрации вакансий  $c_V$  (доли вакантных мест) внутри оболочки имеет вид:

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Omega J_V) + 0, \quad r_i(t) < r < r_e(t), \quad (31a)$$

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Omega J_V) + 0, \quad r_i(t) < r < r_e(t) \quad (31б)$$

(нулевое слагаемое в уравнениях (31) напоминает, что вакансии в данной модели возникают и аннигилируют только на внутренней и внешней поверхностях оболочки; при этом действующих стоков/источников вакансий внутри нанооболочки нет, что может быть правдоподобным для нанобластей).

2) Поток вакансий определяется первым законом Фика:

$$\Omega J_V = -D_V \frac{\partial c_V}{\partial r}. \quad (32)$$

3) Граничные условия для вакансий определяются уравнением (30).

4) Движение внутренней оболочка/вакуум (или инертная среда) и внешней поверхностей определяется потоком вакансий:

$$\frac{dr_i}{dt} = -\Omega J_V(r_i) = D_V \frac{\partial c_V}{\partial r}(r = r_i), \quad (33)$$

$$\frac{dr_e}{dt} = -\Omega J_V(r_e) = D_V \frac{\partial c_V}{\partial r}(r = r_e). \quad (34)$$

В стационарном приближении

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} \approx 0 = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Omega J_V), \quad (35a)$$

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} \approx 0 = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Omega J_V), \quad (35б)$$

что приводит к

$$\Omega J_V(r_i) = -D_V \frac{\partial c_V}{\partial r} = \frac{K_V}{r^2}, \quad (36a)$$

$$\Omega J_V(r_e) = -D_V \frac{\partial c_V}{\partial r} = \frac{K_V}{r}, \quad (36б)$$

так что

$$c_V(r) = \frac{K_V}{D_V r} + M_V, \quad (37a)$$

$$c_V(r) = -\frac{K_V}{D_V} \ln r + M_V, \quad (37б)$$

где  $K_V(t) = \text{const}$ ,  $M_V(t) = \text{const}$  относительно  $r$ .

Подставляя решение уравнения (37) в уравнение Гиббса–Томсона, для граничных условий (30) получим:

$$K_V = c_V^{\text{eq}} D_V L_{\text{GT}} \frac{r_e + r_i}{r_e - r_i} = D^* L_{\text{GT}} \frac{r_e + r_i}{r_e - r_i}, \quad (38a)$$

$$K_V = c_V^{\text{eq}} D_V L_{\text{GT}} \frac{1/r_e + 1/r_i}{\ln r_e/r_i} = D^* L_{\text{GT}} \frac{1/r_e + 1/r_i}{\ln r_e/r_i}, \quad (38b)$$

где  $D^*$  — коэффициент самодиффузии чистого элемента В.

Подставляя выражения (38) в уравнения (33) и (34) для движения границ, получим простые уравнения для кинетики стягивания:

$$\frac{dr_i}{dt} = - \frac{D^* L_{\text{GT}}}{r_i^2} \frac{r_e + r_i}{r_e - r_i}, \quad (39a)$$

$$\frac{dr_i}{dt} = - \frac{D^* L_{\text{GT}}}{r_i^2} \frac{r_i/r_e + 1}{\ln r_e/r_i}, \quad (39b)$$

$$\frac{dr_e}{dt} = - \frac{D^* L_{\text{GT}}}{r_e^2} \frac{r_e + r_i}{r_e - r_i}, \quad (40a)$$

$$\frac{dr_e}{dt} = - \frac{D^* L_{\text{GT}}}{r_e^2} \frac{r_e/r_i + 1}{\ln r_e/r_i}. \quad (40b)$$

Уравнения (39) и (40) не являются независимыми и связаны законом сохранения вещества (и объёма):

$$r_e^3 = r_i^3 + r_f^3, \quad (41a)$$

$$r_e^2 = r_i^2 + r_f^2. \quad (41b)$$

В принципе, набор уравнений (39)–(41) имеет аналитическое решение, найденное в [39]. Тем не менее, явный вид этого решения является очень громоздким и неудобным для практического использования. Чтобы получить простые аналитические оценки, мы будем использовать следующие предположения.

Рассмотрим два случая:  $r_{i0} \ll r_f$  — толстая оболочка, маленькая пора;  $r_{i0} \gg r_f$  — первоначально тонкая оболочка, большая пора.

**Случай а.** В этом случае неравенство  $r_i \ll r_f$  будет выполняться в любой промежуточный момент. Таким образом,

$$r_e = (r_i^3 + r_f^3)^{1/3} = r_f (1 + r_i^3/r_f^3)^{1/3} \approx r_f + r_i^3/(3r_f^2), \quad (42a)$$

$$r_e = (r_i^2 + r_f^2)^{1/2} = r_f (1 + r_i^2/r_f^2)^{1/2} \approx r_f + r_i^2/(2r_f). \quad (426)$$

Тогда

$$\frac{dr_i}{dt} \approx -\frac{D^* L_{GT}}{r_i^2}, \quad (43a)$$

$$\frac{dr_i}{dt} \approx -\frac{D^* L_{GT}}{r_i^2} \frac{1}{\ln r_f/r_i}. \quad (43b)$$

Решение дифференциального уравнения для сферической формы очевидно:

$$r_i^3 = r_{i0}^3 - 3D^* L_{GT} t. \quad (44a)$$

Для цилиндрических частиц скорость стягивания отличается на величину логарифмического множителя, что приводит к её замедлению. Это видно из следующих преобразований кинетического уравнения  $\frac{dr_i^3}{dt} = -3D^* L_{GT} \frac{1}{\ln r_f/r_i} \rightarrow 0$ . Это уравнение можно проинтегрировать:

$$\int_{r_{i0}/r_f}^{r_i/r_f} \ln x dx^3 = \frac{3D^* L_{GT}}{r_f^3} t. \quad (44b)$$

Время коллапса для сферических частиц может быть найдено непосредственно из уравнения (44a), если положить  $r_i = 0$ :

$$t_{\text{collapse}} \approx \frac{r_{i0}^3}{3D^* L_{GT}} = \frac{k_B T}{6\gamma\Omega} \frac{r_{i0}^3}{D^*}; \quad (45a)$$

для толстых цилиндрических проволок преобразуем уравнение (44b) в  $\ln \frac{r_i}{r_f} d\left(\frac{r_i}{r_f}\right)^3 = \frac{3D^* L_{GT}}{r_f^3} dt$  и проинтегрируем от начального до нулевого значения внутреннего радиуса:

$$t_{\text{collapse}} \approx \frac{r_{i0}^3}{3D^* L_{GT}} \left( \ln \frac{r_f}{r_{i0}} + \frac{1}{3} \right) = \frac{k_B T}{3\gamma\Omega} \frac{r_{i0}^3}{D^*} \left( \ln \frac{r_f}{r_{i0}} + \frac{1}{3} \right). \quad (45b)$$

**Случай б (вначале тонкая оболочка).** В этом случае стягивание может быть разделено на три этапа: начальный ( $r_i \gg r_f$ ), переходной ( $r_i \cong r_f$ ) и завершающий ( $r_i \ll r_f$ ). Простыми аналитическими выра-

жениями можно описать только начальную и завершающую стадии. Поэтому мы разделили переходной этап на два подэтапа, распределяя их между указанными выше двумя маргинальными стадиями. *Начальная стадия.*

$$r_e = (r_i^3 + r_f^3)^{1/3} = r_i \left(1 + r_f^3/r_i^3\right)^{1/3} \approx r_i + \frac{r_f^3}{3r_i^2}, \quad (46a)$$

$$r_e = (r_i^2 + r_f^2)^{1/2} = r_i \left(1 + r_f^2/r_i^2\right)^{1/2} \approx r_i + \frac{r_f^2}{2r_i}. \quad (46b)$$

Тогда уравнение (39) с учётом неравенства  $r_i \gg r_f$  в результате разложения в ряд по малому параметру  $r_f/r_i$  даёт:

$$\frac{dr_i}{dt} \approx -\frac{6D^* L_{GT}}{r_f^3} r_i, \quad (47a)$$

$$\frac{dr_i}{dt} \approx -\frac{4D^* L_{GT}}{r_f^2}. \quad (47b)$$

Решение дифференциального уравнения очевидно:

$$r_i \approx r_{i0} \exp\left(-\frac{6D^* L_{GT}}{r_f^3} t\right), \quad (48a)$$

$$r_i \approx r_{i0} - \frac{4D^* L_{GT}}{r_f^2} t. \quad (48b)$$

Время начальной стадии можно оценить непосредственно из уравнения (48), если принять  $r_i = r_f$ :

$$t_{\text{collapse}}^{\text{initial}} \approx \frac{r_f^3}{6D^* L_{GT}} \ln \frac{r_{i0}}{r_f}, \quad (49a)$$

$$t_{\text{collapse}}^{\text{initial}} \approx \frac{r_f^2 r_{i0}}{4D^* L_{GT}}. \quad (49b)$$

*Завершающая стадия.* Условия для этого этапа ( $r_i \ll r_f$ ) совпадают с условиями для толстой оболочки (случай *a*). Поэтому (42) справедливо так же, как и дифференциальное уравнение (43), но с другими начальными условиями ( $r_f$  вместо  $r_{i0}$ ). Таким образом, решение отличается от уравнения (44):

$$r_i^3 = r_f^3 - 3D^* L_{GT} t, \quad (50a)$$

$$\int_1^{r_i/r_f} \ln x dx x^3 = \frac{3D^* L_{GT}}{r_f^3} t. \quad (50б)$$

Время завершающей стадии можно оценить непосредственно из уравнения (50), если принять  $r_i = 0$ :

$$t_{\text{collapse}}^{\text{finishing}} \approx \frac{r_f^3}{3D^* L_{GT}}, \quad (51а)$$

$$t_{\text{collapse}}^{\text{finishing}} \approx \frac{r_f^3}{9D^* L_{GT}}. \quad (51б)$$

Общее время коллапса для случая *a* оценивается как сумма времён начальной и завершающей стадий:

$$t_{\text{collapse}} \approx \frac{r_f^3}{3D^* L_{GT}} \left( \frac{1}{2} \ln \frac{r_{i0}}{r_f} + 1 \right) = \frac{k_B T}{6\gamma\Omega D^*} \frac{r_f^3}{D^*} \left( \frac{1}{2} \ln \frac{r_{i0}}{r_f} + 1 \right), \quad (52а)$$

$$t_{\text{collapse}} \approx \frac{r_f^2 r_{i0}}{4D^* L_{GT}} + \frac{r_f^3}{9D^* L_{GT}} \approx \frac{r_f^2 r_{i0}}{4D^* L_{GT}} = \frac{k_B T}{4\gamma\Omega} \frac{r_f^2 r_{i0}}{D^*}. \quad (52б)$$

В обоих случаях *a* и *б* сферы сжимаются быстрее, чем цилиндры. На самом деле, во многих случаях, которые описаны в экспериментальных работах, начальный внутренний радиус оболочки и конечный радиус компактной частицы имеют одинаковый порядок величины. Таким образом, в обоих случаях *a* и *б* можно пользоваться грубой оценкой времени стягивания:

$$t_{\text{collapse}} \approx \frac{k_B T}{p\gamma\Omega} \frac{r_f^3}{D^*}, \quad (53)$$

где  $p \cong 10^1$ . Для оценки времени стягивания наноболочки выберем типичные значения параметров:  $D_A^* = 3,25 \cdot 10^{-8} \exp\{-1,24 \text{ эВ}/(k_B T)\}$  м<sup>2</sup>/с,  $\gamma = 0,5$  Дж/м<sup>2</sup>,  $r_f = 3$  нм,  $\Omega = 4 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup>,  $p = 6$  и для  $T = 300$  К получим  $t_{\text{collapse}} \approx 600$  лет, а для  $T = 600$  К —  $t_{\text{collapse}} \approx 1$  с.

### 3.2. Стягивание пустотелой наноболочки химического соединения

Общей движущей силой стягивания наноболочки бинарного состава с узким концентрационным интервалом гомогенности (химического соединения), как и для оболочки чистого компонента, является уменьшение общей поверхностной энергии (иными словами, эффект Гиббса–Томсона). Тем не менее, кинетика процесса будет другой. Основные отличия заключаются: (*a*) в сегрегации быстрого

компонента на внутренней поверхности за счёт обратного эффекта Киркендалла, (б) в уменьшении потока вакансий и соответствующей скорости стягивания. В общем случае задача взаимной диффузии в области с движущимися границами является довольно сложной для строгого решения. Поэтому попытаемся найти упрощённую модель, которая должна быть эффективной, но, с другой стороны, не должна терять главные особенности всего процесса. Основное упрощение — стационарное приближение для потоков вакансий и атомов. Более «честные», но и гораздо более сложные модели были представлены в [15]; здесь же мы приведём наиболее простую модель (в приближении стационарности, как для компонентов, так и для вакансий) и сравним результаты с более строгими моделями.

Поток вакансий наружу должен привести к перераспределению компонентов, т.е. к сегрегации быстрого диффузанта на внутренней границе и сегрегации медленного диффузанта на внешней (внешняя сегрегация будет относительно меньше из-за большей общей площади внешней поверхности). Возникающий градиент концентрации атомов  $B$  влияет на все потоки: он уменьшает поток вакансий, замедляя процесс стягивания, а также изменяет потоки основных компонентов. Воспользуемся феноменологической моделью для определения общей локальной концентрации вакансий и общих локальных потоков вакансий и атомов. Различия подвижности в различных подрешётках учитываются косвенно, через различные коэффициенты собственной диффузии компонентов  $A$  и  $B$  без разделения потоков и концентраций в каждой подрешётке.

### Основные предположения

1) В уравнении для вакансий считаем, что источники/стоки внутри оболочки отсутствуют:

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Omega J_V) + 0, \quad r_i(t) < r < r_e(t). \quad (54)$$

2) Уравнение для атомов  $B$  с концентрацией  $c_B$  (локальная атомная доля  $B$ ) будет иметь вид:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Omega J_B), \quad r_i(t) < r < r_e(t). \quad (55)$$

В данном случае выражения для обоих потоков должны включать в себя слагаемые пропорциональные градиенту концентрации вакансий, в отличие от классического анализа Даркена [29–31, 38]:

$$\Omega J_V = (D_B - D_A) \frac{\partial c_B}{\partial r} - D_V \frac{\partial c_V}{\partial r}, \quad (56)$$

$$\Omega J_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial r} + \frac{c_B D_B^*}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial r}. \quad (57)$$

Напомним, что в наноболочках Киркендаллово смещение решётки затруднено, поэтому в данной модели система отсчёта решётки совпадает с лабораторной системой,  $D_B$  — парциальный коэффициент диффузии атомов  $B$ ;  $D_B^*$  — коэффициент диффузии меченых атомов  $B$ ;  $D_V$  — коэффициент диффузии вакансий внутри наноболочки. В уравнениях (56) и (57) мы пренебрегли поправкой Маннинга (эффектом вакансионного ветра) — её учёт сделал бы математические уравнения более громоздкими без существенного изменения основных результатов. Указанные коэффициенты диффузии взаимосвязаны следующим образом (без учёта корреляционных эффектов):

$$D_B = D_B^* \varphi, \quad D_A = D_A^* \varphi, \quad \varphi = \frac{c_A c_B}{k_B T} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}, \quad D_V = \frac{c_A D_A^* + c_B D_B^*}{c_V}, \quad (58)$$

где  $\varphi$  — термодинамический фактор;  $g$  — свободная энергия Гиббса на один атом.

3) Как и в случае чистой оболочки, внутренние и внешние поверхности движутся благодаря потоку вакансий:

$$\frac{dr_i}{dt} = -\Omega J_V(r_i) = -(D_B - D_A) \frac{\partial c_B}{\partial r}(r = r_i) + D_V \frac{\partial c_V}{\partial r}(r = r_i), \quad (59)$$

$$\frac{dr_e}{dt} = -\Omega J_V(r_e) = -(D_B - D_A) \frac{\partial c_B}{\partial r}(r = r_e) + D_V \frac{\partial c_V}{\partial r}(r = r_e). \quad (60)$$

4) Граничные условия для вакансий сформулированы выражениями (30).

5) Из сохранения количества атомов  $B$  следует, что поток атомов  $B$  через подвижные границы отсутствует:

$$\Omega J_B(r_i) - c_B(r_i) \frac{dr_i}{dt} = 0, \quad (61)$$

$$\Omega J_B(r_e) - c_B(r_e) \frac{dr_e}{dt} = 0. \quad (62)$$

6) Если средняя концентрация соединения  $c_B$ , то при малой сегрегации (небольшом обеднении внутренней области оболочки) можно использовать стехиометрическую концентрацию атомов  $B$  в фазе  $c_1$  вместо  $c_B$  и  $1 - c_1$  вместо  $c_A$  везде, за исключением производных.

7) Пусть  $L_{GT}/r \ll 1$  (см. линейное приближение (30)), так что мы можем использовать  $c_V^{\text{eq}}$  вместо  $c_V$  везде, за исключением производных. Это означает, что все коэффициенты диффузии рассматриваются как константы.



8) Будем использовать стационарное приближение, как для атомных компонентов, так и для вакансий:

$$\frac{\partial}{\partial r}(r^2 J_V) \approx 0, \quad \frac{\partial}{\partial r}(r^2 J_B) \approx 0, \quad \text{так что}$$

$$\Omega J_V \approx \frac{K_V}{r^2} (> 0), \quad \Omega J_B \approx \frac{K_B}{r^2} (< 0). \quad (63)$$

Для справедливости уравнений (63) необходимо, чтобы градиенты концентраций тоже были обратно пропорциональны квадрату радиуса (если коэффициенты диффузии считать почти постоянными):

$$\frac{\partial c_V}{\partial r} \approx -\frac{L_V}{r^2}, \quad (64)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial r} \approx -\frac{L_B}{r^2}. \quad (65)$$

Из (64) и уравнения для граничных условий (30) получаем:

$$c_V = M_V + \frac{L_V}{r}, \quad (66)$$

$$L_V = c_V^{\text{eq}} L_{\text{GT}} \frac{1/r_i + 1/r_e}{1/r_i - 1/r_e}, \quad M_V = c_V^{\text{eq}} \left( 1 - \frac{2L_{\text{GT}}}{r_e - r_i} \right). \quad (67)$$

С другой стороны, комбинируя уравнения (59)–(64), (59)–(65), получим следующую систему соотношений между параметрами  $K_V$ ,  $K_B$ ,  $L_V$ ,  $L_B$ :

$$K_V = -(D_B - D_A) L_B + D_V L_V, \quad K_B = D_B L_B - \frac{c_1 D_B^*}{c_V} L_V, \quad K_B = -K_V c_1. \quad (68)$$

Этот набор алгебраических уравнений совместно с уравнением (67) имеет следующее решение:

$$K_V = L_V \frac{D_A^* D_B^*}{c_V^{\text{eq}} (c_1 D_A^* + (1 - c_1) D_B^*)} = \frac{D_A^* D_B^*}{c_1 D_A^* + (1 - c_1) D_B^*} L_{\text{GT}} \frac{1/r_i + 1/r_e}{1/r_i - 1/r_e}, \quad (69)$$

$$K_B = -\frac{c_1 D_A^* D_B^*}{c_1 D_A^* + (1 - c_1) D_B^*} L_{\text{GT}} \frac{1/r_i + 1/r_e}{1/r_i - 1/r_e}, \quad (70)$$

$$L_B = \frac{1}{\varphi} \frac{c_1 (1 - c_1) (D_B^* - D_A^*)}{c_1 D_A^* + (1 - c_1) D_B^*} L_{\text{GT}} \frac{1/r_i + 1/r_e}{1/r_i - 1/r_e}. \quad (71)$$

Для получения параметров перераспределения компонента  $B$

$$c_B - c_1 = M_B + \frac{L_B}{r} \quad (72)$$

мы должны принять во внимание закон сохранения вещества:

$$\int_{r_i}^{r_e} (c_B(r) - c_1) r^2 dr = 0. \quad (73)$$

Подставляя уравнение (72) в уравнение (73), получим:

$$M_B = -\frac{3}{2} L_B \frac{r_e^2 - r_i^2}{r_e^3 - r_i^3} = \frac{1}{\varphi} \frac{c_1(1-c_1)(D_B^* - D_A^*)}{c_1 D_A^* + (1-c_1)D_B^*} L_{\text{GT}} \frac{(r_e + r_i)^2}{(r_e - r_i)(r_e^2 + r_i^2 + r_e r_i)}. \quad (74)$$

Таким образом, основные результаты нашей модели следующие.

Кинетика стягивания регулируется медленным компонентом диффузии ( $D_A^* \ll D_B^*$ ):

$$\frac{dr_i}{dt} = -\frac{D_A^*}{1-c_1 + c_1(D_A^*/D_B^*)} \frac{r_e + r_i}{r_e - r_i} \frac{L_{\text{GT}}}{r_i^2} \approx -\frac{D_A^*}{1-c_1} \frac{r_e + r_i}{r_e - r_i} \frac{L_{\text{GT}}}{r_i^2},$$

$$t_{\text{collapse}} \approx \frac{k_B T}{12(1-c_1)\gamma\Omega} \frac{r_f^3}{D^*}, \quad (75)$$

$$\frac{dr_e}{dt} = \frac{r_i^2}{r_e^2} \frac{dr_i}{dt}. \quad (76)$$

Распределение вакансий по всей оболочке —

$$c_V = c_V^{\text{eq}} \left( 1 - \frac{2L_{\text{GT}}}{r_e - r_i} + \frac{L_{\text{GT}}}{r} \frac{r_e + r_i}{r_e - r_i} \right). \quad (77)$$

Перераспределение компонента  $B$  по всей оболочке —

$$c_B(r) - c_1 = \frac{c_1(1-c_1)}{\varphi} \frac{(D_B^* - D_A^*)}{c_1 D_A^* + (1-c_1)D_B^*} \frac{r_e + r_i}{r_e - r_i} \left( \frac{\beta}{r} - \frac{3L_{\text{GT}}}{2} \frac{r_e^2 - r_i^2}{r_e^3 - r_i^3} \right). \quad (78)$$

Как и в случае однокомпонентной оболочки (п. 3.1), можно получить грубую оценку для времени стягивания:

$$t_{\text{collapse}} \approx \frac{k_B T}{p(1-c_1)\gamma\Omega} \frac{r_f^3}{D^*}, \quad \text{где } D^* \equiv \frac{D_A^* D_B^*}{c_1 D_A^* + (1-c_1)D_B^*}. \quad (79)$$

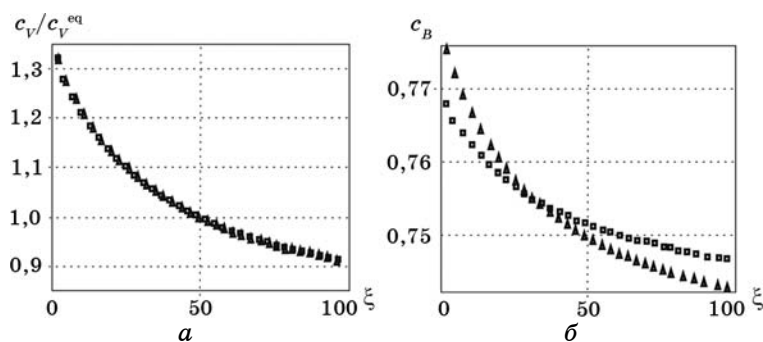
Теперь, используя данные [12], сравним некоторые результаты

нашей грубой «дважды квазистационарной модели» (далее — модель 1) с более строгой моделью, в которой по вакансиям также используется квазистационарное приближение, а для основных компонентов вводится нестационарность (далее — модель 2).

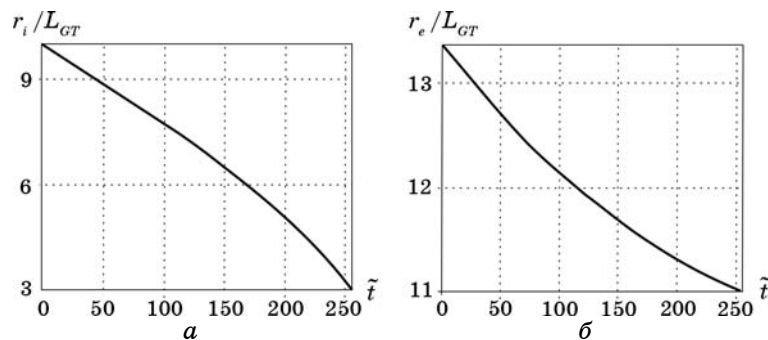
Характеристические профили  $c_V(r)/c_V^{\text{eq}}$  и  $c_B(r)$  для модели 1 и модели 2 показаны на рис. 2: профили для вакансий  $c_V(r)/c_V^{\text{eq}}$  практически совпадают, а для компонента  $B$  — отличаются, хотя имеют тот же порядок.

Временные зависимости для внутреннего и внешнего радиусов (например, рис. 3) можно определить до некоторого минимального радиуса ( $3L_{\text{ГТ}}$  в данном случае), т.к. при достижении нуля на внутреннем радиусе метод конечных разностей становится менее точным.

Можно остановить расчёт раньше, т.к. последний этап стягива-



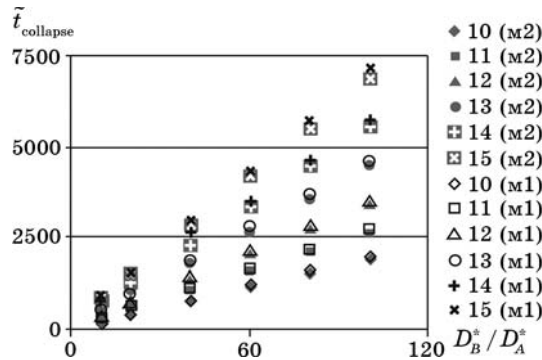
**Рис. 2.** Радиальные концентрационные профили вакансий (а) и атомов быстрого компонента (б) внутри оболочки, рассчитанные по модели 1 (квадраты) и модели 2 (треугольники). По оси абсцисс — безразмерная координата  $\xi = 100(r - r_i)/(r_e - r_i)$ .



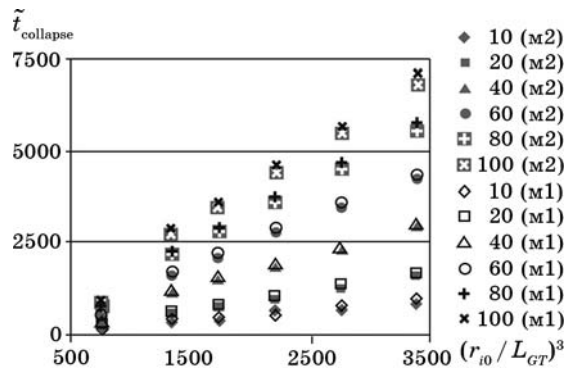
**Рис. 3.** Временные зависимости внутреннего (а) и внешнего (б) радиусов согласно модели 1 ( $\tilde{t} = D_B^* t / L_{\text{ГТ}}^2$  — безразмерное время,  $L_{\text{ГТ}}$  — характерная длина Гиббса–Томсона).

ния (коллапс) происходит очень быстро, что объясняется обратной зависимостью между скоростью и внутренним радиусом. Поэтому можно считать, что общее время стягивания почти равно времени стягивания до вышеуказанного минимального радиуса.

Зависимости времени коллапса от соотношения  $D_B^*/D_A^*$  для начальных относительных внутренних радиусов  $r_i/L_{GT} = 10, 11, 12, 13, 14, 15$  показаны на рис. 4. Зависимости времени коллапса от начального внутреннего радиуса  $r_i/L_{GT}$  при  $D_B^*/D_A^* = 20, 40, 60, 80, 100$  показаны на рис. 5. Рисунки 4 и 5 подтверждают, что грубое приближение времени стягивания в уравнении (79) является вполне разумным.



**Рис. 4.** Зависимость безразмерного времени коллапса  $\tilde{t}_{collapse} = D_B^* t_{collapse} / L_{GT}^2$  от соотношения коэффициентов диффузии  $D_B^*/D_A^*$  для модели 1 и модели 2 при различных начальных размерах наноболочки  $r_{i0}/L_{GT}$  (например, 11 (M2) рассчитана в модели 2 для  $r_{i0}/L_{GT} = 11$ ).



**Рис. 5.** Зависимость безразмерного времени коллапса  $\tilde{t}_{collapse} = D_B^* t_{collapse} / L_{GT}^2$  от начального размера наноболочки  $r_{i0}/L_{GT}$  для модели 1 и модели 2 при разных соотношениях коэффициентов диффузии  $D_B^*/D_A^*$  (например, 20 (M1) рассчитана в модели 1 для  $D_B^*/D_A^* = 20$ ).

### 3.3. Нестабильность бинарных наноболочек (случай твёрдого раствора)

Этот случай соответствует, например, экспериментам группы Беке с наноболочками золото–серебро. В отличие от случая почти стехиометрического соединения (п. 3.2), в случае бинарного твёрдого раствора с широкой областью гомогенности концентрации и коэффициенты диффузии нельзя считать константами. В этом случае необходимо решить нелинейную задачу с учётом потока вакансий, взаимной диффузии и движения границ. Поэтому решение — только численное.

#### Основные предположения

1) Коэффициенты взаимной диффузии обоих компонентов пропорциональны локальной концентрации вакансий (доле пустых узлов решётки):

$$D_A^*(c_B) = c_V K_A(c_B), \quad D_B^*(c_B) = c_V K_B(c_B), \quad (80)$$

где  $K_A, K_B$  назовём парциальными коэффициентами диффузии вакансий (определяющими долю вакансионных обменов с атомами определённого сорта). При этом полный коэффициент диффузии вакансий определяется соотношением Френкеля  $D_V = c_B K_B + c_A K_A$ , если пренебречь корреляционными эффектами.

2) Парциальные коэффициенты диффузии вакансий экспоненциально зависят от концентрации основных компонентов, что характерно (чтобы ограничить число параметров модели, логарифмы обеих коэффициентов диффузии рассматриваются как линейные функции от концентрации):

$$K_A(c_B) = K_{A0} \exp(\alpha_A c_B), \quad K_B(c_B) = K_{B0} \exp(\alpha_B c_B). \quad (81)$$

3) Диффузионные потоки основных компонентов и поток вакансий записываются в системе отсчёта решётки с учётом перекрёстных членов:

$$\Omega j_A(r) = -D_A^* \varphi \frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{c_A D_A^*}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial r} = +K_A \varphi c_V \frac{\partial c_B}{\partial r} + c_A K_A \frac{\partial c_V}{\partial r}, \quad (82)$$

$$\Omega j_B(r) = -D_B^* \varphi \frac{\partial c_B}{\partial r} + \frac{c_B D_B^*}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial r} = -K_B \varphi c_V \frac{\partial c_B}{\partial r} + c_B K_B \frac{\partial c_V}{\partial r}, \quad (83)$$

$$\Omega j_V(r) = (K_B - K_A) \varphi c_V \frac{\partial c_B}{\partial r} - (c_A K_A + c_B K_B) \frac{\partial c_V}{\partial r}, \quad (84)$$

где термодинамический множитель  $\varphi = \frac{c_A c_B}{k_B T} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}$ ,  $g$  — свободная энергия Гиббса на один атом раствора. В модели регулярных растворов:

$$\varphi = 1 + c_A c_B \underbrace{\frac{2Z}{k_B T} \left( \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} - E_{AB} \right)}_{-\lambda} \equiv 1 + (-\lambda) c_A c_B. \quad (85)$$

( $Z$  — координационное число,  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$ ,  $E_{AB}$  — парные энергии взаимодействия между атомами соответствующих видов). Коэффициент  $\lambda$  пропорционален энтальпии смешения и отрицателен, если образование раствора энергетически выгодно.

4) Не учитывается поправка Маннинга, связанная с эффектом вакансионного ветра (наши предварительные оценки показали, что эти поправки, по крайней мере, для неупорядоченных растворов не изменяют общей картины).

5) Киркендалловы сдвиги решётки внутри нанооболочки отсутствуют. Поэтому мы можем записать уравнения непрерывности (аналогично второму закону Фика) в системе отсчёта решётки:

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Omega j_V) + 0, \quad (86a)$$

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Omega j_V) + 0, \quad (86b)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Omega j_B), \quad (87a)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Omega j_B). \quad (87b)$$

Ноль в уравнении (86) показывает отсутствие или неэффективность источников и стоков вакансий внутри оболочки.

6) *Граничные условия.* Несмотря на то, что  $c_V(r, t)$  является распределением неравновесных вакансий, его значения на границах равновесны и определяются соотношением Гиббса–Томсона:

$$c_V(r_i) = c_V^{\text{eq}} \exp\left(+L_{\text{ГТ}} \frac{1}{r_i}\right), \quad c_V(r_e) = c_V^{\text{eq}} \exp\left(-L_{\text{ГТ}} \frac{1}{r_e}\right). \quad (88)$$

Уравнения баланса потоков на движущихся внутренней и внешней границах зависят от условий эксперимента. Рассмотрим случай, когда испарение атомов из нанооболочки невозможно — любые потоки за пределами оболочки и внутри центральной поры отсут-

ствуют. Тогда поток вакансий от внутренней границы к внешней порождает движение этих обеих границ в соответствии с тривиальными соотношениями:

$$\frac{dr_i}{dt} = -\Omega j_V(r_i), \quad \frac{dr_e}{dt} = -\Omega j_V(r_e). \quad (89)$$

Граничных условий (88), (89) недостаточно для описания процесса стягивания бинарной оболочки. Граничные концентрации основных компонентов не являются фиксированными (у нас нет аналога уравнению (88) для  $A$  или  $B$ ), но законы сохранения справедливы, конечно, подразумевая потоки в системе отсчёта решётки:  $j_V + j_A + j_B = 0$ . Вследствие независимости только двух потоков следует для обеих подвижных границ записать уравнения баланса потока для одного из основных компонентов, принимая во внимание, что потоки за пределами оболочки равны нулю:

$$(c_B(r_i) - 0) \frac{dr_i}{dt} = \Omega j_B(r_i) - 0, \quad (c_B(r_e) - 0) \frac{dr_e}{dt} = \Omega j_B(r_e) - 0. \quad (90)$$

Комбинируя уравнения (89), (90), получаем:

$$-c_B(r_i) \Omega j_V = \Omega j_B(r_i), \quad -c_B(r_e) \Omega j_V = \Omega j_B(r_e). \quad (91)$$

Ниже мы будем использовать общее стационарное приближение для быстрого перераспределения вакансий, которое отражает иерархию характерных времён, — вакансионная подсистема достаточно быстро приспособляется к медленному перераспределению основных компонентов и движению границ (за исключением самой последней стадии коллапса, которая происходит очень быстро):

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} \approx 0 \Rightarrow r^2 \Omega j_V(r) = \frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{4\pi} = \text{const при } r, \quad (92a)$$

где  $J_V^{\text{total}}$  — полный поток вакансий через всю поверхность оболочки,

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} \approx 0 \Rightarrow r \Omega j_V(r) = \frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{2\pi H} = \text{const при } r, \quad (92b)$$

где  $H$  — длина цилиндра.

Чтобы из сделанных предположений получить временную эволюцию процесса стягивания (развитие концентрационных профилей во времени и значение внутреннего и внешнего радиусов), используем следующие замены переменных:

$$t' = t, \quad \xi = \frac{1/r - 1/r_e}{1/r_i - 1/r_e}, \quad 0 < \xi < 1; \quad (93a)$$

$$t' = t, \quad \xi = \frac{\ln r_e - \ln r}{\ln r_e - \ln r_i}, \quad 0 < \xi < 1. \quad (93б)$$

Соответственно:

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t'} + \left( \frac{\xi}{r_i^2} \frac{dr_i}{dt} + \frac{(1-\xi)}{r_e^2} \frac{dr_e}{dt} \right) \frac{r_e r_i}{r_e - r_i} \frac{\partial}{\partial \xi}, \quad \frac{\partial}{\partial r} = - \frac{(r_i + (r_e - r_i)\xi)^2}{(r_e - r_i)r_e r_i} \frac{\partial}{\partial \xi}; \quad (94а)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t'} + \frac{\xi \frac{1}{r_i} \frac{dr_i}{dt} + (1-\xi) \frac{1}{r_e} \frac{dr_e}{dt}}{\ln(r_e/r_i)} \frac{\partial}{\partial \xi}, \quad r \frac{\partial}{\partial r} = - \frac{1}{\ln(r_e/r_i)} \frac{\partial}{\partial \xi}. \quad (94б)$$

Используя уравнения (92), (84), (93), (94), получим соответственно:

$$\frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{4\pi} = \frac{r_e r_i}{r_e - r_i} \left( -(K_B - K_A) \varphi c_V \frac{\partial c_B}{\partial \xi} + (c_A K_A + c_B K_B) \frac{\partial c_V}{\partial \xi} \right)$$

или

$$\frac{\partial c_V}{\partial \xi} = \frac{(K_B - K_A) \varphi}{c_A K_A + c_B K_B} c_V \frac{\partial c_B}{\partial \xi} + \frac{(\Omega J_V^{\text{total}} / (4\pi)) (r_e - r_i)}{c_A K_A + c_B K_B r_e r_i}; \quad (95а)$$

$$\frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{2\pi H} = \frac{1}{\ln r_e / r_i} \left( -(K_B - K_A) \varphi c_V \frac{\partial c_B}{\partial \xi} + (c_A K_A + c_B K_B) \frac{\partial c_V}{\partial \xi} \right)$$

или

$$\frac{\partial c_V}{\partial \xi} = \frac{(K_B - K_A) \varphi}{c_A K_A + c_B K_B} c_V \frac{\partial c_B}{\partial \xi} + \frac{\ln r_e / r_i}{c_A K_A + c_B K_B} \frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{2\pi H}. \quad (95б)$$

Если известен профиль  $c_B(\xi)$ , то уравнение (94) имеет стандартный вид:

$$\frac{dc_V(\xi)}{d\xi} = f(\xi) c_V + \frac{a}{\psi(\xi)}, \quad (96)$$

где

$$\psi(\xi) = c_A(\xi) K_A(\xi) + c_B(\xi) K_B(\xi), \quad f(\xi) = \frac{(K_B - K_A) \varphi}{c_A K_A + c_B K_B} \frac{\partial c_B}{\partial \xi}, \quad (97)$$

и может быть решено относительно неизвестной функции  $c_V(\xi)$ :

$$c_V(\xi) = \exp \left( \int_0^\xi f(\xi') d\xi' \right) \left( c_V^{\text{eq}} \exp \left( - \frac{L_{\text{GT}}}{r_e} \right) + \right.$$



$$+ \frac{r_e - r_i}{r_e r_i} \frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{4\pi} \int_0^\xi \frac{d\xi'}{\psi(\xi')} \exp\left(-\int_0^{\xi'} f(\xi'') d\xi''\right); \quad (98a)$$

$$c_V(\xi) = \exp\left(\int_0^\xi f(\xi') d\xi'\right) \left( c_V^{\text{eq}} \exp\left(-\frac{L_{\text{GT}}}{r_e}\right) + \ln \frac{r_e}{r_i} \frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{2\pi H} \int_0^\xi \frac{d\xi'}{\psi(\xi')} \exp\left(-\int_0^{\xi'} f(\xi'') d\xi''\right) \right). \quad (98b)$$

Объединяя выражение (98) с отношением Гиббса–Томсона (88) для граничных концентраций вакансий, получаем выражение для полного потока вакансий через концентрацию компонента  $B$ :

$$\frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{4\pi} = \frac{r_e r_i}{r_e - r_i} c_V^{\text{eq}} \frac{\exp\left(\frac{L_{\text{GT}}}{r_i}\right) \exp\left(-\int_0^1 f(\xi) d\xi\right) - \exp\left(-\frac{L_{\text{GT}}}{r_e}\right)}{\int_0^1 \exp\left(-\int_0^\xi f(\xi') d\xi'\right) \frac{d\xi}{\psi(\xi)}}; \quad (99a)$$

$$\frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{2\pi H} = \frac{1}{\ln \frac{r_e}{r_i}} c_V^{\text{eq}} \frac{\exp\left(\frac{L_{\text{GT}}}{r_i}\right) \exp\left(-\int_0^1 f(\xi) d\xi\right) - \exp\left(-\frac{L_{\text{GT}}}{r_e}\right)}{\int_0^1 \exp\left(-\int_0^\xi f(\xi') d\xi'\right) \frac{d\xi}{\psi(\xi)}}. \quad (99b)$$

Подставляя уравнение (94) в уравнение (83), можно выразить поток одного из основных компонентов через его градиент и общий поток вакансий (который является постоянным в пределах слоя  $\partial\xi$ ):

$$\begin{aligned} r^2 \Omega j_B(r) &= -K_B \phi c_V r^2 \frac{\partial c_B}{\partial r} + c_B K_B r^2 \frac{\partial c_V}{\partial r} = \\ &= \frac{r_e r_i}{(r_e - r_i)} \frac{K_A K_B \phi}{c_A K_A + c_B K_B} c_V \frac{\partial c_B}{\partial \xi} - \frac{c_B K_B}{c_A K_A + c_B K_B} \frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{4\pi}; \quad (100a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r \Omega j_B(r) &= -K_B \phi c_V r \frac{\partial c_B}{\partial r} + c_B K_B r \frac{\partial c_V}{\partial r} = \\ &= \frac{1}{\ln(r_e/r_i)} \frac{K_A K_B \phi}{c_A K_A + c_B K_B} c_V \frac{\partial c_B}{\partial \xi} - \frac{c_B K_B}{c_A K_A + c_B K_B} \frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{2\pi H}. \quad (100b) \end{aligned}$$

Таким образом, стационарное приближение для вакансий вместе с граничными условиями Гиббса–Томсона и с учётом (99) приводит

систему из двух дифференциальных уравнений (86) и (87) только к одному, но интегро-дифференциальному уравнению:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t'} = \frac{\xi \frac{d\eta_i}{dt} + (1-\xi) \frac{d\eta_e}{dt}}{\eta_i - \eta_e} \frac{\partial c_B}{\partial \xi} + \frac{(\eta_e + (\eta_i - \eta_e)\xi)^4}{(\eta_i - \eta_e)^2} \times$$

$$\times \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{K_A K_B \varphi(\xi)}{c_A K_A + c_B K_B} c_V(\xi) \frac{\partial c_B}{\partial \xi} - \frac{c_B K_B}{c_A K_A + c_B K_B} (\eta_i - \eta_e) \frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{4\pi} \right) \quad (101a)$$

(с  $\eta_i = 1/r_i$ ,  $\eta_e = 1/r_e$ ) или

$$\frac{\partial c_B}{\partial t'} = - \frac{\xi \frac{1}{r_i} \frac{dr_i}{dt} + (1-\xi) \frac{1}{r_e} \frac{dr_e}{dt}}{\ln(r_e/r_i)} \frac{\partial c_B}{\partial \xi} + \frac{1}{r_i^{2\xi} r_e^{2(1-\xi)}} \frac{1}{\ln(r_e/r_i)} \times$$

$$\times \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{1}{\ln \frac{r_e}{r_i}} \frac{K_A K_B \varphi(\xi)}{c_A K_A + c_B K_B} c_V(\xi) \frac{\partial c_B}{\partial \xi} - \frac{c_B K_B}{c_A K_A + c_B K_B} \frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{2\pi H} \right). \quad (101b)$$

Полный поток вакансий в уравнении (100) определяется формулой (99). Граничные условия для профиля компонента  $B$  на внутренней ( $\xi = 1$ ) и внешней ( $\xi = 0$ ) границах могут быть найдены из уравнения (92) с учётом уравнений (99), (100):

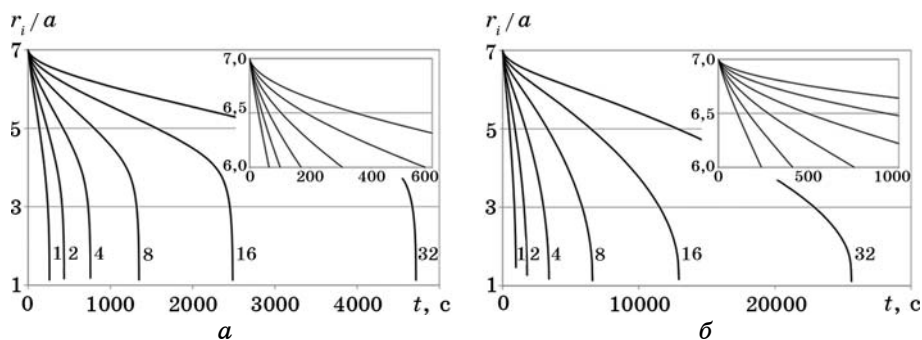
$$\left. \frac{\partial c_B}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = - \frac{r_e - r_i}{r_e r_i} \frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{4\pi} \left[ \frac{c_A c_B (K_B - K_A)}{K_A K_B \varphi} \right]_{\xi=1} \exp\left(-\frac{L_{\text{GT}}}{r_i}\right) / c_V^{\text{eq}}, \quad (102a)$$

$$\left. \frac{\partial c_B}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = \ln \frac{r_e}{r_i} \frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{2\pi H} \frac{c_A c_B (K_B - K_A)}{K_A K_B \varphi} \exp\left(-\frac{L_{\text{GT}}}{r_i}\right) / c_V^{\text{eq}}; \quad (102b)$$

$$\left. \frac{\partial c_B}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = - \frac{r_e - r_i}{r_e r_i} \frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{4\pi} \left[ \frac{c_A c_B (K_B - K_A)}{K_A K_B \varphi} \right]_{\xi=0} \exp\left(+\frac{L_{\text{GT}}}{r_e}\right) / c_V^{\text{eq}}, \quad (103a)$$

$$\left. \frac{\partial c_B}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = \ln \frac{r_e}{r_i} \frac{\Omega J_V^{\text{total}}}{2\pi H} \frac{c_A c_B (K_B - K_A)}{K_A K_B \varphi} \exp\left(\frac{L_{\text{GT}}}{r_e}\right) / c_V^{\text{eq}}. \quad (103b)$$

Краевая задача (101)–(103) решается с помощью явной конечно-разностной схемы, используя полученный на предыдущем временном шаге профиль компонента  $B$  для расчёта общего потока вакансий по формуле (99) и при подстановке в уравнение (101) для расчё-

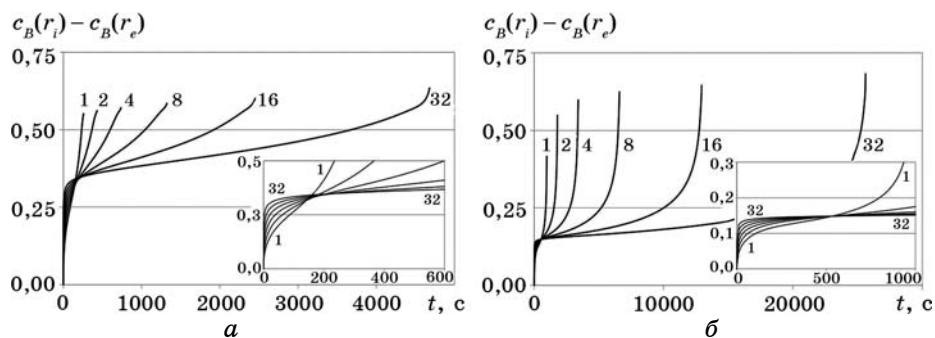


**Рис. 6.** Временные зависимости радиуса поры в сферической (а) и цилиндрической (б) частицах в процессе стягивания при различных соотношениях коэффициентов диффузии  $\kappa = 1, 2, 4, 8, 16, 32$  (на самом деле, предэкспоненциальных множителей). Расчёты в феноменологической модели с параметрами:  $c_V^{\text{eq}} = 10^{-4}$ ,  $c_B^{\text{init}} = 0,5$ ,  $r_i^{\text{init}} = a$ ,  $r_e^{\text{init}} = 17a$ ,  $L_{\text{GT}} = 10^{-9}$  м,  $\alpha_A = -6$ ,  $\alpha_B = -2$ ,  $\lambda = 0$ .

та профиля на новом шаге по времени. После этого только новый профиль  $B$  используется для расчёта нового профиля вакансий по формуле (98). Скорости границ, новые внутренние и внешние радиусы рассчитываются по формуле (89), используя найденное значение полного потока вакансий.

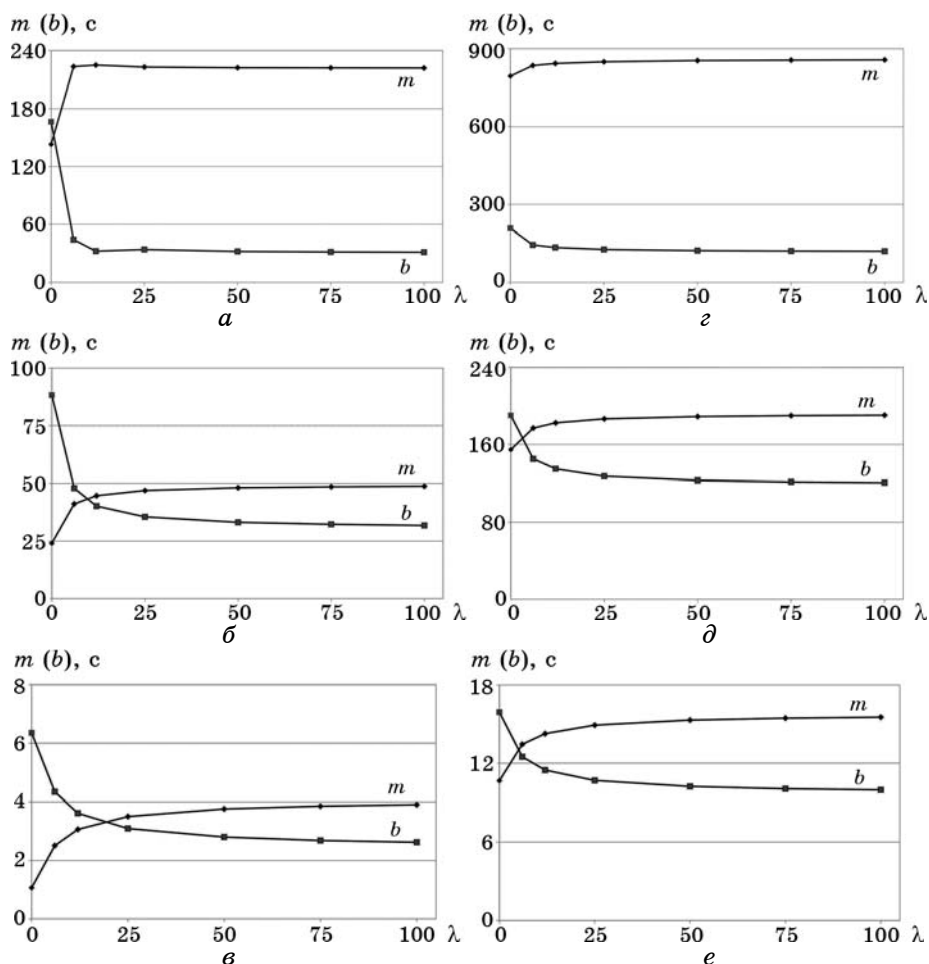
Основные результаты расчётов для сфер и цилиндров следующие.

Временной закон стягивания при различных соотношениях коэффициентов диффузии  $\kappa = K_{B0}/K_{A0}$  (рис. 6) коррелирует с временной зависимостью величины сегрегации (рис. 7), определяющейся как разница концентрацией атомов  $B$  на внешней и внутренней границах наноболочки ( $a$  — параметр решётки). На временных зависимостях заметно, что скорость стягивания замедляется после



**Рис. 7.** Временные зависимости величины сегрегации для сферических (а) и цилиндрических (б) частиц в процессе стягивания при различных соотношениях коэффициентов диффузии  $\kappa = 1, 2, 4, 8, 16, 32$  (эти зависимости соответствуют зависимостям  $r_i/a$  на рис. 6).

довольно быстрой начальной сегрегации — зависимость  $r_i(t)$  имеет точку перегиба. Позже будет показано, что эта особенность не является общей и исчезает в перекрёстном режиме, когда непосредственно после образования нанооболочки следует её стягивание при той же температуре. Мы считаем, что перегиб получен при искусственных начальных условиях, когда начальная концентрация принимается постоянной по всей толщине оболочки.



**Рис. 8.** Зависимости параметров  $m$  и  $b$  при линейной аппроксимации  $t_{\text{collapse}} = m\kappa + b$  ( $\kappa = 1, 2, 4, 8, 16, 32$ ) для времени коллапса  $t_{\text{collapse}}$  сферических (а, б, в) и цилиндрических (z, д, e) частиц при безразмерной энтальпии смешения. Расчёты в феноменологической модели с параметрами:  $c_V^{\text{eq}} = 10^{-4}$ ,  $c_B^{\text{init}} = 0,5$ ,  $r_i^{\text{init}} = a$ ,  $r_e^{\text{init}} = 17a$ ,  $L_{\text{GT}} = 10^{-9}$  м,  $\lambda = 0, 6, 12, 25, 50, 100$ ; (а, z)  $\alpha_A = -6$ ,  $\alpha_B = -2$ ; (б, д)  $\alpha_A = -3$ ,  $\alpha_B = -2$ ; (в, e)  $\alpha_A = 2$ ,  $\alpha_B = 3$ .

**ТАБЛИЦА 1.** Асимптотическое (при больших  $\lambda$ ) отношение коэффициентов линейной аппроксимации зависимостей времени коллапса от отношения предэкспоненциальных множителей.

$\alpha_A$	$\alpha_B$	$m/b$ , феноменологическая модель		$m/b$ , аналитическая оценка (105)
		сферы	цилиндры	
-6	-2	7,07	7,11	7,39
-3	-2	1,54	1,58	1,65
2	3	1,49	1,56	1,65

Поэтому существует некоторый период релаксации. Хотя подобная ситуация может наблюдаться и в реальных экспериментах, поскольку зачастую внешние условия, при которых происходит стягивание наноболочки, отличаются от условий их получения.

Время полного коллапса практически линейно зависит от соотношения к предэкспоненциальных множителей в уравнении (81):  $t_{\text{collapse}} = mk + b$ . Величины коэффициентов  $m$ ,  $b$  в этом линейном приближении изменяются при малых энтальпиях смешения и достигают асимптотического значения при больших энтальпиях смешения (рис. 8).

Подобная линейная временная зависимость от соотношения коэффициентов диффузии была предсказана нами в случае наноболочек, состоящих из соединений с очень узкой области гомогенности [15]:

$$t_{\text{collapse}} \approx \frac{1}{6L_{GT}} r_f^3 \frac{c_A D_B^* + c_B D_A^*}{D_A^* D_B^*} = \frac{1}{6L_{GT}} \frac{r_f^3}{D_B^*} \left( (1 - c_B) \frac{D_B^*}{D_A^*} + c_B \right) \quad (104)$$

( $r_f$  — конечный радиус частиц после распада).

В данной феноменологической модели  $D_B^*/D_A^* = \text{кехр}\{(\alpha_B - \alpha_A)c_B\}$ . Тогда, в случае узкого концентрационного интервала фазы соединения (т.е. при большой энтальпии смешения), можно ожидать, что

$$\frac{m}{b} = \frac{1 - c_B}{c_B} \text{ехр}\{(\alpha_B - \alpha_A)c_B\}. \quad (105)$$

Как видно из таблицы 1, асимптотические значения этого отношения в данном случае твёрдого раствора действительно близки к указанным аналитическим прогнозам.

### 3.4. Энергетический барьер — действительно ли он подавляет стягивание?

Вышеуказанная теория была математически развита в [15, 17].

Первая её часть (о стягивании почти стехиометрических оболочек) была подвергнута критике в работах [39–41]. Во-первых, авторы [39, 41] сомневаются в возможности применения квазистационарного приближения при описании процесса стягивания наноболочек. Действительно, если наноболочка представляет собой твёрдый раствор с широкой областью гомогенности, квазистационарное приближение не пригодно. Но для наноболочек с узким интервалом гомогенности и, соответственно, большим термодинамическим фактором квазистационарное приближение работает хорошо [42]. Во-вторых, в противоположность результатам о неустойчивости наноболочек, авторы [41] считают, что пустотелые наноболочки могут быть метастабильными благодаря определённому радиальному распределению вакансий. Основываясь на результатах молекулярно-динамического моделирования, они приходят к выводу, что энергия наноболочки немонотонно зависит от местоположения вакансий в ней: вакансиям энергетически выгодно находиться в объёме между внутренней и внешней поверхностями. Согласно [41], это создаёт энергетический барьер для миграции вакансий от внутренней поверхности к внешней и обеспечивает метастабильность системы (устойчивость поры).

Известно, что энергия системы с вакансией зависит от расстояния между вакансией и поверхностью. Например, в [43] была показана экспоненциальная зависимость для энергии образования вакансий и для энергии миграции вакансий вблизи плоской свободной поверхности. В работе [44] была получена немонотонная зависимость с максимумом в окрестности второй атомной плоскости. Очевидно, что такие подёмы немонотонности, по всей видимости, существенны только для нанобъектов, т.к. изменение радиуса частицы на одну атомную плоскость даёт изменение кривизны на несколько процентов, а сегрегация в нескольких атомных плоскостях вызывает заметный градиент химического потенциала.

Поскольку наноболочка является неравновесной открытой системой и пропускает через себя поток вакансий, то, даже зная зависимость энергии системы от местоположения вакансий, нельзя применять стандартное равенство  $c_V(r) = \exp\{-E_V^f(r)/(k_B T)\}$ . Поэтому распределения типа Больцмана или Гиббса для такой системы не работают. Вместо них мы существенно используем приближение квазистационарности.

Рассмотрим просто однокомпонентную пустотелую сферическую наноболочку [45], где источниками/стоками вакансий являются только внутренняя и внешняя поверхности. В таком предположении внутри наноболочки закон сохранения вакансий выполняется:

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \Omega j_V)}{\partial r} + 0, \quad r_i < r < r_e. \quad (106)$$

Кроме энтропийного члена (градиента вакансий), плотность потока вакансий содержит член, связанный с пространственной зависимостью энергии:

$$\Omega j_V = -D_V \frac{\partial c_V}{\partial r} + \frac{c_V D_V}{k_B T} \left( -\frac{\partial E_V}{\partial r} \right); \quad (107)$$

$E_V(r)$  — полная энергия системы с вакансией, расположенной на расстоянии  $r$  от центра наноболочки (отличается от энергии образования  $E_V^f$ ). После короткого переходного периода пространственное распределение вакансий должно достичь квазистационарного режима (т.к. вакансии гораздо подвижнее атомов):  $\partial c_V / \partial t = 0$ . При этом полный поток через любую сферу будет постоянным (по радиусу, но, конечно, не по времени); поэтому  $r^2 \Omega j_V = \text{const} = \varpi$ .

В дальнейшем будем считать коэффициент диффузии вакансий постоянным. Тогда изменением энергии миграции можно пренебречь и записать зависимость профиля концентрации вакансий от профиля энергии  $E_V(r)$ :

$$\frac{\partial c_V}{\partial r} + c_V \frac{\partial (E_V / k_B T)}{\partial r} = -\frac{\varpi}{r^2}, \quad \varpi = \frac{\varpi}{D_V} \quad (108)$$

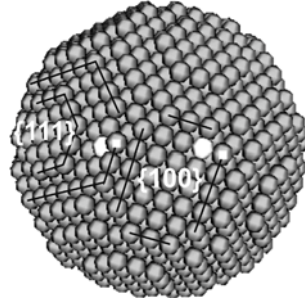
с граничными условиями

$$c_V(r_i) = \exp\left(-\frac{E_V(r_i) - E_i}{k_B T}\right), \quad c_V(r_e) = \exp\left(-\frac{E_V(r_e) - E_e}{k_B T}\right). \quad (109)$$

В (109) введены две различные энергии системы, которые позволили разделить два последовательных маргинальных состояния вакансии в момент исчезновения, —  $E_V(r_i)$ ,  $E_V(r_e)$ , — когда пустой узел все ещё находится в атомном слое наноболочки и считается вакансией (например, на рис. 9 такой светлый узел в плоскости 111 имеет три вакансии, в плоскости 100 — четыре);  $E_i$ ,  $E_e$  — таковые, когда пустой узел исчезает на ступеньке поверхности («кинке») и уже вакансией не считается (на рис. 9 примеры таких узлов обозначены светлыми квадратиками).

В уравнении (108) правая часть заранее не известна, но известно, что это — постоянная величина. Эту постоянную величину можно найти, формально решив уравнение (108) и подставив решение в граничное условие (109):

$$4\pi r^2 \Omega j_V = 4\pi \varpi = 4\pi D_V \frac{\exp\left(\frac{E_i - E_e}{k_B T}\right) - 1}{\int_{r_i}^{r_e} \exp\left(\frac{E_V(r') - E_e}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2}}, \quad (110)$$



**Рис. 9.** Исчезновение вакансий на внешней поверхности наноболочки. Поверхностной вакансией (светлые узлы) считается пустой узел внутри атомной плоскости, имеющий по соседству меньше половины пустых соседних узлов. Поверхностная вакансия исчезает при обмене с атомом, имеющим по соседству больше половины вакансий (обозначены квадратики).

получим радиальный профиль концентрации вакансий при  $E_i - E_e = 2\gamma\Omega(1/r_i + 1/r_e)$ :

$$c_V(r) = \exp\left(-\frac{E_V(r) - E_e}{k_B T}\right) + \frac{\exp\left(\frac{E_i - E_e}{k_B T}\right) - 1}{\int_{r_i}^{r_e} \exp\left(\frac{E_V(r') - E_e}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2}} \int_r^{r_e} \exp\left(\frac{E_V(r') - E_V(r)}{k_B T}\right) \frac{dr'}{r'^2}. \quad (111)$$

Из равенства (110) очевидно, что поток вакансий всегда существует при любой зависимости  $E_V(r)$ . Таким образом, сегрегация вакансий не может быть причиной устойчивости пустотелой наноболочки. Задержка может быть связана только со временем достижения квазистационарного режима. Но, само собой разумеется, что сегрегация вакансий в наноболочке не является чем-то особенным, т.к. должно происходить и в макроскопических образцах (например, при спекании порошковых смесей) и, насколько известно, она никоим образом не мешает, скажем, коалесценции пустоты, теория которой предложена Лифшицем и Слёзовым более 50 лет назад.

Для качественной оценки радиального профиля концентрации вакансий нам нужны соответствующие зависимости энергии системы. Чтобы найти  $E_V(r)$ , была использована модель в атомном масштабе, которая позволяет поместить вакансию в заданном узле и определить энергию системы непосредственно через атомные взаимодействия [45]. Поскольку система имеет свободные поверхности, то корректно определять энергию после релаксации системы. Для

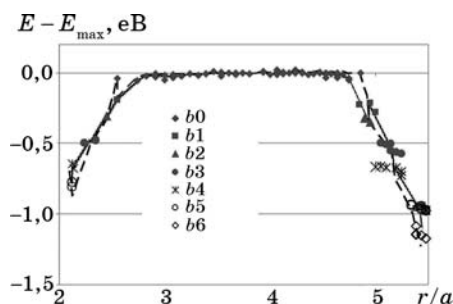


сравнения рассмотрим наноболочку без релаксации (все атомы в узлах идеальной решётки) и после релаксации (достижения системной квазиравновесного состояния методом молекулярной статики).

Положение вакансии  $r$  определялось радиус-вектором из центра наноболочки. Чтобы получить зависимость общей энергии системы от места нахождения вакансии, поочерёдно каждый атом системы заменялся вакансией, и рассчитывалась энергия (до и после релаксации). В связи с отсутствием сферической симметрии кристалла вследствие дискретности узлов и огранки поверхности наноболочки вакансии при одинаковом расстоянии  $r$  до центра сферы могут иметь различные энергии (рис. 10). И наоборот, вакансии при различных значениях  $r$  могут иметь равные энергии. Причинами последнего может быть и то, что вакансия «чувствует» поверхность до определённой глубины (что вполне естественно).

Как видно из рисунка 10, энергетическая зависимость вблизи поверхности имеет локализованные области значений. Мы обнаружили, что количество пустых узлов в ближайшей окрестности вакансии является общим для таких областей. Обозначим узлы с одним пустым ближайшим соседом как  $b1$ , с двумя —  $b2$  и т.д. Соответственно, атом в объёме обозначим как  $b0$ . Очевидно, что  $b1$ – $b4$  можно считать поверхностными вакансиями;  $b5$ – $b8$  образуют поверхностные ступеньки (кинки, на которых рождаются и исчезают вакансии);  $b9$ – $b12$  являются невозобновляемыми ступеньками — «сработав» только один раз в качестве источника/стока вакансий, они исчезают. Поэтому в расчётах мы не рассматриваем вакансии, которые имеют больше восьми пустых узлов.

Заметим, что модуль и знак кривизны поверхности определяют возможные типы узлов. В частности, вакансии на внутренней поверхности имеют не более шести пустых соседей, на внешней — до девяти. Поскольку энергия меньше для атома с большим числом



**Рис. 10.** Зависимость полной энергии системы от радиального положения вакансии  $E_V(r)$  без релаксации (пунктирная линия) и после релаксации (сплошная линия). Значения энергии для различных типов вакансий обозначены « $bn$ », где  $n$  — количество пустых узлов.

разорванных связей (т.е. для полного отрыва остаётся разорвать меньше связей), то вакансии с наибольшим числом пустых узлов определяют минимальную энергию на внутренних и внешних поверхностях —  $E_i$  и  $E_e$ . Следовательно, можно сделать вывод, что энергия системы с подсистемой вакансий сильно зависит от шероховатости (несовершенства) поверхности, которая, в свою очередь, определяется локальной кривизной, огранкой и т.д.

Для небольшой системы с  $r_i = 2a$  и  $r_e = 5,5a$  ( $a$  — параметр решётки), содержащей 2639 атомов, для определения зависимости был использован октант, ограниченный плоскостями  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{010\}$  (всего 518 атомов). При наложении зависимостей полной энергии  $E_V(r)$  от положения вакансии для системы до и после релаксации видно, что релаксация качественно не изменяет радиальную зависимость (рис. 10). После релаксации склоны становятся на 11% ниже и приобретают определённую гладкость. Локализация атомов по количеству разорванных связей сохраняется. Ниже мы количественно сравним полученные зависимости.

Кроме того, мы проанализировали ещё пять систем « $r_i/a-r_e/a$ » с различными внутренними ( $r_i$ ) и внешними ( $r_e$ ) радиусами без релаксации (рис. 11). Как и следовало ожидать, влияние кривизны особенно существенно вблизи поверхности. В объёме при нахождении вакансии уже на глубине порядка двух параметров решётки энергия системы достигает плато с постоянной величиной  $E_{\text{bulk}}$ , которая может рассматриваться как энергия системы с вакансией в объёме. При этом разности  $E_{\text{bulk}} - E_i$  и  $E_{\text{bulk}} - E_e$  можно интерпретировать как энергии образования вакансии на внутренней и внешней поверхностях соответственно. Плато не наблюдается для системы «2–5,5» (рис. 10) вследствие малой толщины оболочки, когда приповерхностные слои просто перекрываются. Вынуждены отметить, что глубина выхода на постоянное значение энергии в объёме коррели-

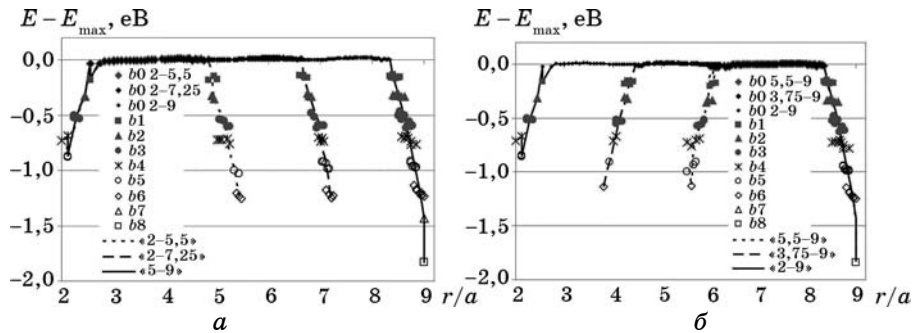
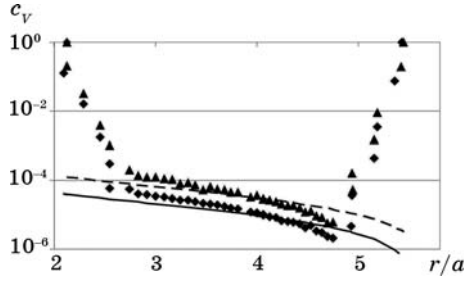


Рис. 11. Аппроксимация  $E_V(r)$  для системы « $r_i/a-r_e/a$ » с различными внутренними ( $r_i$ ) и внешними ( $r_e$ ) радиусами без релаксации: (а) для систем «2–5», «2–7,25», «2–9»; (б) для систем «3,75–9», «5,5–9», «2–9».



**Рис. 12.** Квазистационарная радиальная зависимость концентрации вакансий, рассчитанная по (111) для системы «2–5,5» без релаксации (ромбы и сплошная линия) и после релаксации (треугольники и пунктирная линия). Линии определяют концентрации для профиля без сегрегации  $E_V(r) = E_{\text{bulk}}$  в соответствии с (112).

рует с эффективным радиусом потенциала ( $a\sqrt{3}$ ).

Зная зависимость  $E_V(r)$ , из выражения (111) можно найти стационарный радиальный профиль концентрации вакансий (рис. 12).

Если пренебречь вышеуказанными особенностями вакансионной подсистемы вблизи искривлённой поверхности и считать энергию системы с вакансией одинаковой везде, независимо от позиции вакансий ( $E_{\text{bulk}}$ ), то выражение (111) можно упростить:

$$c_V^0(r) = \exp\left(-\frac{E_{\text{bulk}} - E_e}{k_B T}\right) \left(1 + \frac{1/r - 1/r_e}{1/r_i - 1/r_e} \left(\exp\left(\frac{E_i - E_e}{k_B T}\right) - 1\right)\right). \quad (112)$$

Профиль, рассчитанный по формуле (112), изображён сплошной линией на рис. 12. Очевидно, в этом случае зависимость концентрации монотонна и поверхностная сегрегация вакансий отсутствует.

Чтобы узнать, как влияет сегрегация вакансий на кинетику стягивания наноболочки, достаточно сравнить потоки вакансий, соответствующих профилей концентрации с и без сегрегации:

$$\frac{dr_i^{\text{with segr}}}{dt} = \frac{\left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_e}\right) \exp\left(\frac{E_{\text{bulk}} - E_e}{k_B T}\right)}{\int_{r_i}^{r_e} \exp(E_V(r') - E_e) \frac{dr'}{r'^2}} = \eta. \quad (113)$$

Отношения (113) для наноболочек различных размеров указаны в табл. 2. Скорость стягивания увеличивается в среднем в полтора раза, а для системы после релаксации в два раза. Следовательно, можно сделать вывод, что сегрегация вакансий вблизи поверхности ускоряет стягивание. Другими словами, «барьер», описанный авторами работы [41], всегда существует для наноболочек любой

ТАБЛИЦА 2. Вычисляемые параметры для систем « $r_i/a-r_e/a$ ».

$r_i/a-r_e/a$	2-5,5 (МК)	2-5,5	2-7,25	2-9	3,75-9	5,5-9
Толщина оболочки ( $r_e - r_i$ )/ $a$	3,5	3,5	5,25	7	5,25	3,5
Количество атомов в системе	2642	2642	6319	12035	11240	9396
Энергия образования вакансии на внутренней поверхности $E_i - E_{\text{bulk}}$ , эВ	-0,82	-0,82	-0,82	-0,82	-0,98	-1,04
Энергия образования вакансии на внешней поверхности $E_e - E_{\text{bulk}}$ , эВ	-1,04	-1,04	-1,07	-1,09	-1,09	-1,09
$E_V^{f,0}$ , эВ (согласно (114))	1,01	1,13	1,13	1,14	1,18	1,19
$\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup> (согласно (114))	1,18	1,32	1,44	1,47	0,45	0,73
$\eta$ (согласно (113))	2,03	1,75	1,33	1,35	1,33	1,51

толщины (повышение энергии системы после внедрения в неё вакансий). При переходе к нанотолщинам этот барьер становится более узким и более гладким, что приводит к увеличению вакансионного потока.

Для оценки правильности предлагаемых расчётов использовались феноменологические уравнения для энергии образования вакансий на неплоской поверхности:

$$E_{\text{bulk}} - E_e = E_V^{f,0} + 2\gamma\Omega/r_e, \quad E_{\text{bulk}} - E_i = E_V^{f,0} - 2\gamma\Omega/r_i,$$

где  $E_V^{f,0}$  — энергия образования вакансии вблизи плоской поверхности. Таким образом,

$$E_V^{f,0} = \frac{r_i (E_{\text{bulk}} - E_i) + r_e (E_{\text{bulk}} - E_e)}{r_i + r_e}, \quad \gamma = \frac{E_i - E_e}{2a^3/4(1/r_i + 1/r_e)}. \quad (114)$$

Подставляя полученные значения  $E_i$ ,  $E_e$ ,  $r_i$ ,  $r_e$  в (114), мы можем сравнить  $E_V^{f,0}$  и  $\gamma$ , характеризующие предлагаемые модели, с экспериментальными данными для меди [20, 24]:  $E_V^{f,0} \approx 1,17 \pm 0,11$  эВ,

$\gamma \approx 1,7$  Дж/м<sup>2</sup> (табл. 2). На наш взгляд, причиной плохого совпадения поверхностного натяжения с экспериментальными значениями может быть слишком грубый критерий выбора ступенек на поверхности (которые определяют  $E_i$ ,  $E_e$ ) и пренебрежение «невозобновляемыми» источниками/стоками вакансий ( $b9-b12$ ).

### ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 3

Образованные поры являются неустойчивыми в принципе, но время стягивания может быть очень большими из-за кубической зависимости от радиуса наночастицы. Стягивание происходит вследствие возникновения обратного вакансионного потока из-за эффекта кривизны.

Стягивание бинарной наноболочки сопровождается сегрегацией более подвижного компонента на внутренней поверхности вследствие обратного эффекта Киркендалла, в результате чего скорость стягивания контролируется медленным компонентом в отличие от обычной взаимной диффузии с квазиравновесными вакансиями.

Квазистационарное приближение для вакансий и атомов обеспечивает разумную и простую схему для прогнозирования кинетики стягивания. Для того чтобы правильно описать сегрегацию, нужно принимать во внимание нестационарное перераспределение атомов, тогда как для вакансий можно использовать приближение стационарности.

На поверхности (независимо от формы) всегда существует активационный барьер для вакансий, связанный с ростом энергии при внедрении вакансии. Это утверждение группы Мэрча [39–41] правильно, но оно никоим образом не является дополнительным фактором стабильности наноболочки, потому что такой же барьер существует и для макрооболочек. Более того, при переходе к нанотолщинам этот барьер становится более узким и более гладким, что приводит, наоборот, к облегчению проникновения вакансий, т.е. к увеличению, а не уменьшению вакансионного потока. Таким образом, сегрегация вакансий вблизи поверхности не замедляет, а, наоборот, ускоряет стягивание наноболочки.

### 4. ФОРМИРОВАНИЕ ПУСТОТЕЛЫХ НАНООБОЛОЧЕК

В этом разделе мы более подробно рассмотрим образование пор Френкеля в бинарной наносистеме со сферической симметрией ядро–оболочка при условии, что внутри находится более подвижный компонент. Как известно из экспериментов [5], в зависимости от температуры и размера наночастиц возможно образование единственной центрально симметричной поры или зарождение множе-

ства небольших пор на межфазной границе с последующим ростом и коагуляцией.

#### 4.1. Случай химического соединения (промежуточной фазы с узким интервалом гомогенности)

Для описания процесса формирования множества пор на межфазной границе ядра и образуемого соединения будем использовать так называемую «мостиковую модель» [7]: между растущими изолированными порами остаются мостики из чистого компонента, которые являются путями поверхностной диффузии более подвижного компонента от ядра к растущей фазе (рис. 13).

*Аналитическая оценка конкуренции эффектов Френкеля и Гиббса–Томсона.* Считаем (и это соответствует наблюдениям), что образование промежуточной фазы достаточно быстро проходит стадию нуклеации, так что практически сразу образуется сплошной концентрический фазовый слой (оболочка), который дальше растёт по толщине. Рассмотрим начальную стадию образования этой оболочки, когда толщина оболочки  $r_e - r_i$  значительно меньше, чем начальный радиус ядра  $r_{\text{core}}$ . Считая, что  $r_{\text{core}} \gg L_{\text{ГТ}}$ , используем линейную аппроксимацию (24). Тогда, учитывая, что градиент концентрации вакансий вызван эффектом Гиббса–Томсона, плотность «потока свободного объёма» (как произведение плотности потока вакансий на атомный объём) можно определить как

$$\begin{aligned} \Omega j_V &= (D_B - D_A) \frac{c_B(r_e) - c_A(r_i)}{\Delta r} - D_V \frac{c_V(r_e) - c_V(r_i)}{\Delta r} \approx \\ &\approx -(D_B - D_A) \frac{\Delta c_B}{\Delta r} + c_{V_0} D_V L_{\text{ГТ}} \left( \frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_e} \right) \frac{1}{\Delta r}, \end{aligned} \quad (115)$$

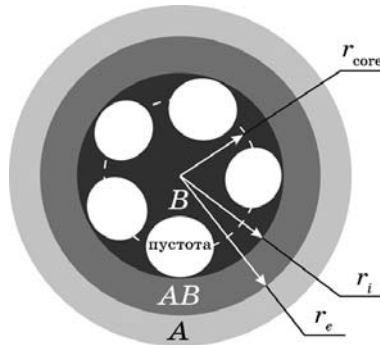


Рис. 13. Мостиковая модель образования нанооболочки.

где  $D_B = D_B^* \varphi$ ,  $D_A = D_A^* \varphi$ ,  $D_B^*$  и  $D_A^*$  — коэффициенты диффузии меченых атомом сорта  $B$  и  $A$  в новой фазе, а термодинамический множитель  $\varphi = \frac{c_B c_A}{k_B T} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}$ . Пренебрегая корреляционными эффектами, в

уравнении (115) мы приняли:  $c_B D_B^* + c_A D_A^* = c_V D_V$ . Степень гомогенности соединения (как правило, очень узкую) определяет величина  $\Delta c_B = c_B(r_i) - c_B(r_e)$ . Как и в предыдущих разделах,  $c_B$  и  $c_A$  обозначают мольные доли ( $c_B + c_A = 1$ ), а  $\Omega^{-1}$  определяет количество атомов в единице объёма.

Первое слагаемое в правой части уравнения (115) является внутренним потоком вакансий, который вызван различием коэффициентов диффузии и приводит к формированию поры. Второй член в этом уравнении — это поток вакансий наружу, вызванный различными знаками кривизны на внутренней и внешней границах, и он конкурирует с первым членом. Когда будет полностью исчерпан материал ядра, второй член окажется вне конкуренции и приведёт к коллапсу наноболочки. Даже если диффузия основных компонентов не исчерпала свой ресурс, но эффект кривизны стал «сильнее», то рост поры (и даже её образование) становится невозможным:

$$(D_B - D_A) \frac{\Delta c_B}{\Delta r} < c_{V_0} D_V L_{GT} \left( \frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_e} \right) \frac{1}{\Delta r}.$$

На начальной стадии, когда  $r_e \approx r_i \approx r_{\text{core}} \approx r_0$ , этот критерий можно записать в виде:

$$r_0 < L_{GT} \frac{2(c_B D_B^* + c_A D_A^*)}{(D_B - D_A) \Delta c_B}. \quad (116)$$

Критерий (116) трудно непосредственно использовать для прогнозирования, т.к. область гомогенности соединения является очень узкой и, как правило, неопределённой. Тем не менее, эту трудность можно легко обойти. Действительно, произведение парциального коэффициента диффузии на интервал гомогенности можно представить интегралом по области гомогенности, который мы преобразуем, расширяя термодинамический множитель:

$$\begin{aligned} D_B \Delta c_B &= \int_{c_B(r_e)}^{c_B(r_i)} D_B^* \varphi dc_B = \int_{c_B(r_e)}^{c_B(r_i)} D_B^* \frac{c_B c_A}{k_B T} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} dc_B \cong \\ &\cong \bar{D}_B^* \frac{\bar{c}_B \bar{c}_A}{k_B T} \int_{c_B(r_e)}^{c_B(r_i)} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} dc_B = \bar{D}_B^* \frac{\bar{c}_B \bar{c}_A}{k_B T} \left( \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{r_i} - \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{r_e} \right) = \bar{D}_B^* \frac{\Delta g}{k_B T}. \end{aligned} \quad (117)$$

Здесь  $\Delta g$  — свободная энергия Гиббса формирования соединения (термодинамический/химический стимул) на один атом; она известна для многих соединений. Тогда уравнение (116) можно свести к следующему виду:

$$r_0 < \frac{2\gamma\Omega}{\Delta g} 2c_B \frac{(D_B^*/D_A^*) + c_A/c_B}{(D_B^*/D_A^*) - 1}. \quad (118)$$

Мы будем использовать безразмерный параметр  $G = 2\gamma\Omega/\Delta g r_0 = E_{\text{ГТ}}(r_{\text{core}})/\Delta g$ , как отношение эффекта кривизны (см. п. 2.3) и химической движущей силы реакции. Таким образом, в нашем упрощённом подходе условие невозможности образования пор может быть представлено в виде:

$$G > \frac{1}{2c_B} \frac{(D_B^*/D_A^*) - 1}{(D_B^*/D_A^*) + c_A/c_B}. \quad (119)$$

В этом упрощённом анализе мы пренебрегли: влиянием кривизны на движущую химическую силу (т.е. на степень гомогенности для основных компонентов), нелинейностью эффекта Гиббса–Томсона для концентрации вакансий на наноуровне, неплоской геометрией. Кроме того, вакансионного потока (115) недостаточно для прогнозирования скорости реакции и размера поры. Тем не менее, упрощённая формула (119) достаточно хорошо согласуется с более строгим критерием, который будет описан ниже (и сравнён на рис. 16).

**Общий случай.** Рассмотрим баланс потоков для компонента  $B$  на внешней границе  $r_e$  и баланс потоков для компонента  $A$  на внутренней границе  $r_i$ . Баланс потоков означает, что произведение скачка концентрации через движущуюся границу и скорости границы равно разности потоков по обе стороны от неё. Для внешней границы баланс потоков металла удобнее, поскольку точно известно, что и концентрация металла, и поток металла наружу равны нулю. С другой стороны, для внутренней границы баланс потока медленного компонента  $A$  более удобен, т.к. испарением  $A$  в пору можно пренебречь. Поэтому соответствующие концентрация и поток  $A$  при  $r < r_i$  равны нулю. Таким образом, в каждом уравнении баланса потоков будет использован только один поток ( $B$  на внешней границе и  $A$  на внутренней).

В выражении для обоих потоков будем принимать во внимание вклад градиентов концентрации вакансий, которые возникают благодаря эффекту Гиббса–Томсона (последний член в уравнениях):

$$(0 - c_B) \frac{dr_e}{dt} = 0 - \left( -D_B \frac{\partial c_B}{\partial r} \Big|_{r_e} + \frac{c_A D_A^*}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial r} \Big|_{r_e} \right), \quad (120)$$



$$(c_A - 0) \frac{dr_i}{dt} = \left( -D_A \left. \frac{\partial c_A}{\partial r} \right|_{r_i} + \frac{c_A D_A^*}{c_V} \left. \frac{\partial c_V}{\partial r} \right|_{r_i} \right) - 0. \quad (121)$$

Концентрации  $B$  и  $A$  в образуемой фазе могут незначительно изменяться в узком диапазоне гомогенности для атомных долей чистых компонентов в фазе (при этом  $\Delta c_B = -\Delta c_A$ ,  $\partial c_A / \partial r \cong -\partial c_B / \partial r$ ). Заметим, что в соответствии с нашим основным приближением об отсутствии Киркендалловых сдвигов решётки используются потоки в системе отсчёта решётки и парциальные коэффициенты диффузии (вместо коэффициентов взаимной диффузии). Мы пренебрегаем корреляционными коэффициентами Маннинга вследствие вакансионного ветра [46], т.к. они могут изменить результаты только количественно.

Мы используем ещё одно приближение, рассматривая только одну эффективную концентрацию вакансий и не делая различий между подрешётками в новой фазе (точнее, не расписывая отдельно концентрации и потоки по подрешёткам). В этом случае коэффициенты диффузии пропорциональны концентрации вакансий:

$$D_B^* = c_V K_B, \quad D_A^* = c_V K_A, \quad (122)$$

где  $K_B$  и  $K_A$  могут рассматриваться как постоянные. Далее перепишем уравнения (120) и (121), соответственно, как

$$\frac{dr_e}{dt} = K_B \left( -\frac{c_V \varphi}{c_B} \left. \frac{\partial c_B}{\partial r} \right|_{r_e} + \left. \frac{\partial c_V}{\partial r} \right|_{r_e} \right), \quad (123)$$

$$\frac{dr_i}{dt} = K_A \left( \frac{c_V \varphi}{c_A} \left. \frac{\partial c_B}{\partial r} \right|_{r_e} + \left. \frac{\partial c_V}{\partial r} \right|_{r_e} \right). \quad (124)$$

Далее используем приближение квазистационарности для компонентов и вакансий внутри новой фазы с узкой областью гомогенности [47]. Учитывая предположение об отсутствии эффективных стоков/источников вакансий в растущем слое соединения, из уравнения непрерывности имеем:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} \approx 0 \Rightarrow \operatorname{div} \mathbf{J}_B \approx 0, \quad \frac{\partial c_V}{\partial t} = \operatorname{div} \mathbf{J}_V + \sigma_V \approx \operatorname{div} \mathbf{J}_V \approx 0 \Rightarrow \operatorname{div} \mathbf{J}_V \approx 0. \quad (125)$$

Записывая потоки и дивергенции в сферических координатах, получим:

$$\operatorname{div} \mathbf{j} \approx 0 \Rightarrow \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j_r) \approx 0 \Rightarrow r^2 j_r \approx \text{const};$$

$$r^2 \Omega j_B(r) = r^2 \left( -c_V(r) \varphi \frac{\partial c_B}{\partial r} + c_B(r) \frac{\partial c_V}{\partial r} \right) K_B = r_e^2 \Omega j_B(r_e) = r_e^2 \frac{dr_e}{dt} c_B, \quad (126)$$

$$r^2 \Omega j_A(r) = r^2 \left( -c_V(r) \varphi \frac{\partial c_A}{\partial r} + c_A(r) \frac{\partial c_V}{\partial r} \right) K_A = r_i^2 \Omega j_A(r_i) = r_i^2 \frac{dr_i}{dt} c_A. \quad (127)$$

Уравнения (126) и (127) можно рассматривать как набор из двух дифференциальных уравнений для двух неизвестных функций  $c_B(r)$ ,  $c_V(r)$  (считая  $r_e$ ,  $r_i$  и их производные по времени известными параметрами). Эти уравнения не являются линейными, поскольку концентрация вакансий  $c_V(r)$  и термодинамический фактор  $\varphi(r)$  в коэффициентах не могут рассматриваться постоянными. С другой стороны, уравнения (126) и (127) можно рассматривать как линейную систему алгебраических уравнений для определения  $dc_V/dr$  и  $c_V(r)\varphi(r)(dc_B/dr)$ . Уравнения (126) и (127) можно свести к следующему виду:

$$\frac{dc_V}{dr} = \frac{B_2}{r^2}, \quad c_V(r)\varphi(r) \frac{dc_B}{dr} = -\frac{B_1}{r^2}, \quad (128)$$

где  $B_1$  и  $B_2$  выражаются как скорости движения границ:

$$B_2 = -\frac{c_A}{K_A} r_i^2 \frac{dr_i}{dt} - \frac{c_B}{K_B} r_e^2 \frac{dr_e}{dt}, \quad B_1 = c_B c_A \left( \frac{r_e^2}{K_B} \frac{dr_e}{dt} - \frac{r_i^2}{K_A} \frac{dr_i}{dt} \right). \quad (129)$$

Решения уравнения (128) дают:

$$c_V(r) = -\frac{B_2}{r} + F, \quad \varphi \frac{dc_B}{dr} = \frac{B_1}{r^2 \left( -\frac{B_2}{r} + F \right)}, \quad (130)$$

где  $F$  — константа интегрирования. С учётом эффекта Гиббса–Томсона первое уравнение системы (130) даёт граничные условия для концентрации вакансий при  $r_e$  и  $r_i$ :

$$c_V(r_e) = -\frac{B_2}{r_e} + F = c_{V_0} e^{-\frac{L_{GT}}{r_e}}, \quad c_V(r_i) = -\frac{B_2}{r_i} + F = c_{V_0} e^{\frac{L_{GT}}{r_i}}. \quad (131)$$

Проинтегрируем второе уравнение (130) по радиусу от внутренней к внешней границе:

$$\int_{r_i}^{r_e} \varphi \frac{dc_B}{dr} dr = \int_{r_i}^{r_e} \frac{B_1}{r^2 \left( -\frac{B_2}{r} + F \right)} dr, \quad (132)$$

а правую часть (132) проинтегрируем, используя (131):

$$\frac{B_1}{B_2} \int_{r_i}^{r_e} \frac{d\left(-\frac{B_2}{r} + F\right)}{\left(-\frac{B_2}{r} + F\right)} = \frac{B_1}{B_2} \int_{c_V(r_i)}^{c_V(r_e)} \frac{dc_V}{c_V} = \frac{B_1}{B_2} \left( \ln \frac{c_V(r_e)}{c_V(r_i)} \right) = -\frac{B_1}{B_2} L_{\text{GT}} \left( \frac{1}{r_e} + \frac{1}{r_i} \right). \quad (133)$$

Чтобы проинтегрировать левую часть уравнения (132), примем во внимание термодинамический множитель  $\varphi = \frac{c_B c_A}{k_B T} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2}$  и учтём узость интервала гомогенности (концентрация практически постоянна в пределах слоя соединения, но производные — не константы):

$$\int_{r_i}^{r_e} \varphi \frac{dc_B}{dr} dr = \int_{r_i}^{r_e} \frac{c_B c_A}{k_B T} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} \frac{dc_B}{dr} dr = \frac{\bar{c}_B \bar{c}_A}{k_B T} \int_{c_B(r_i)}^{c_B(r_e)} \frac{\partial^2 g}{\partial c_B^2} dc_B = \frac{\bar{c}_B \bar{c}_A}{k_B T} \left( \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{r_e} - \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{r_i} \right) \quad (134)$$

Как было показано в п. 2.4, правая часть уравнения (134) может быть выражена движущей силой в плоском случае плюс некоторое слагаемое, определяемое эффектом кривизны:

$$\left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{r_e} - \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{r_i} = -\frac{\Delta g}{\bar{c}_B \bar{c}_A} + \frac{E_{\text{GT}}(r_e)}{\bar{c}_B} - \frac{E_{\text{GT}}(r_i)}{\bar{c}_A}. \quad (135)$$

Подставляя (135) в уравнение (134), получаем

$$\int_{r_i}^{r_e} \varphi \frac{dc_B}{dr} dr = \frac{\bar{c}_B \bar{c}_A}{k_B T} \left( \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{r_e} - \left. \frac{\partial g}{\partial c_B} \right|_{r_i} \right) = -\frac{\Delta g}{k_B T} + L_{\text{GT}} \left( \frac{\bar{c}_A}{r_e} - \frac{\bar{c}_B}{r_i} \right). \quad (136)$$

Подставляя (136) и (133) в уравнение (132), получаем

$$\frac{\Delta g}{k_B T L_{\text{GT}}} - \frac{\bar{c}_A}{r_e} + \frac{\bar{c}_B}{r_i} = \frac{B_1}{B_2} \left( \frac{1}{r_e} + \frac{1}{r_i} \right). \quad (137)$$

Подставив  $B_1$  и  $B_2$  из уравнения (129) в уравнение (137) и исключив время, получим (после простых, но громоздких алгебраических преобразований) основное уравнение этого раздела — уравнение роста сферической прослойки почти стехиометрической фазы с порой внутри:

$$\frac{dr_e}{dr_i} = -\frac{r_i^2}{r_e^2} \frac{K_B}{K_A} \frac{c_A}{c_B} \frac{\frac{\Delta g}{E_{\text{GT}}(r_0)} - \frac{r_0}{r_e}}{\frac{\Delta g}{E_{\text{GT}}(r_0)} + \frac{r_0}{r_i}}. \quad (138)$$

Далее используем параметр из сделанной выше аналитической оценки  $G = E_{\text{ГТ}}(r_0)/\Delta g$  и безразмерные параметры  $\xi_i = r_i/r_0$ ,  $\xi_e = r_e/r_0$ . Параметр  $G$  и отношение подвижностей  $K_B/K_A = D_B^*/D_A^* = D_B/D_A$  ( $D_{B(A)} = D_{B(A)}^*$ ) являются двумя основными параметрами модели. Тогда уравнение (138) может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{d\xi_e}{d\xi_i} = -\frac{\xi_i^3}{\xi_e^3} \frac{D_B^*}{D_A^*} \frac{1 - c_B}{c_B} \frac{\xi_e - G}{\xi_i + G}. \quad (139)$$

Это уравнение отличается от аналогичного уравнения [5] последним множителем, который содержит  $G \neq 0$  (учитывающий эффект Гиббса–Томсона как для вакансий, так и для основных компонентов). При больших радиусах  $r_e$  и  $r_i$  ( $r_e, r_i \gg 2\gamma\Omega/\Delta g$ ,  $G \ll 1$ ) уравнение (139) переходит в уравнение, представленное в [5].

Уравнение (139) можно легко проинтегрировать, но в результате получим трансцендентную взаимосвязь между  $\xi_e$  и  $\xi_i$ . Проще применить численный метод конечных разностей. Уравнение было решено с определяющими параметрами  $D \equiv D_B^*/D_A^*$ ,  $c_A$ ,  $G$  и начальными условиями  $\xi_i = 1$ ,  $\xi_e = 1 + \varepsilon$ . Мы останавливали вычисления в одном из двух случаев:

1) если весь чистый металл был использован при реакции, т.е. реакция заканчивалась:

$$c_A (\xi_e^3 - \xi_i^3) \geq 1 \quad (140)$$

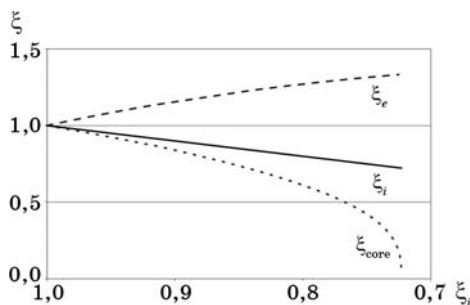
(дальнейший коллапс в этой модели не рассматривался — он рассмотрен выше в модели стягивания);

2) если внутренний радиус оболочки промежуточной фазы достигал радиуса оставшегося металлического ядра (т.е. пустота между металлом и фазой исчезла ещё до завершения реакции — растущая фаза «догнала» остаток металла внутри):

$$\xi_i^3 \leq \frac{r_{\text{core}}^3}{r_0^3} = 1 - c_A (\xi_e^3 - \xi_i^3). \quad (141)$$

Как видно из уравнения (139), в случае  $G > 1$  формирование наноболочки невозможно (принимая во внимание, что  $\xi_i$  и  $\xi_e$  начинаются почти с 1). Это означает, что в очень малых частицах ( $r_0 < 2\gamma\Omega/\Delta g$ ) образование поры невозможно. Интересно, что это критическое условие совпадает с критическим радиусом для зарождения новой фазы.

Ниже мы приводим некоторые результаты для различных параметров в уравнении (139). Характерное решение уравнения (139) представлено на рис. 14: при равномерном уменьшении приведённого внутреннего радиуса  $\xi_i$  приведённый внешний радиус  $\xi_e$  рассчитан численным интегрированием уравнения (139), приведённый радиус  $\xi_{\text{core}} = r_{\text{core}}/r_0$  ядра вычислен с учётом сохранения вещества

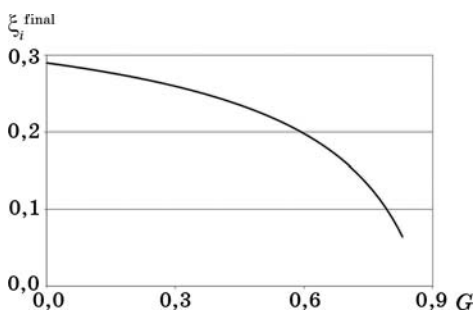


**Рис. 14.** Кинетика формирования поры: зависимости относительного внешнего радиуса  $\xi_e$  и внутреннего радиуса  $\xi_i$  оболочки растущего соединения и относительного радиуса металлического ядра  $\xi_{\text{core}}$  при равномерном изменении  $\xi_i$ . Параметры:  $D = 10$ ,  $c_B = c_A = 0,5$ ,  $G = 0,7$ .

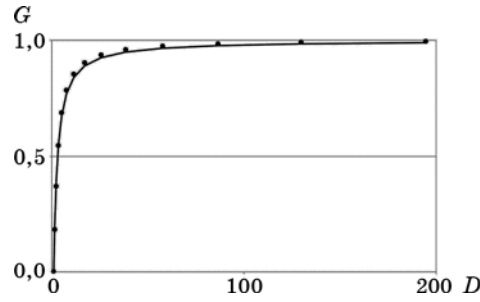
(без учёта разницы атомных объёмов в соединении и металле):  $\xi_{\text{core}} = (1 - c_A(\xi_e^3 - \xi_i^3))^{1/3}$ . Расчёты останавливали, когда ядро или пора исчезали ( $\xi_{\text{core}} = 0$  или  $\xi_i = \xi_{\text{core}}$ ).

Согласно анализу Аливисатоса и др. [5], радиус поры определяется только отношением коэффициентов диффузии и стехиометрией соединения (в идеальном случае, когда мигрируют только атомы металлического ядра, радиус поры должен быть точно равен начальному радиусу металлической частицы). Но, согласно нашей модели отношение радиуса поры к исходному радиусу частицы зависит от начального размера частиц через коэффициент. Действительно, по нашим данным, чем меньше начальный радиус ядра и больше коэффициент  $G$ , тем меньше будет отношение финального радиуса поры  $\xi_i^{\text{final}} = r_i^{\text{final}}/r_0$  (при исчерпании исходного ядра) к начальному радиусу ядра, как показано на рис. 15.

Если начальный радиус ядра меньше некоторого критического, то пора вообще не может зародиться: её зарождение кинетически подавлено. А именно, если она зародится между растущей фазой и



**Рис. 15.** Зависимость результирующего радиуса поры  $\xi_i^{\text{final}}$  от параметра  $G$  при  $D = 10$ ,  $c_B = c_A = 0,5$ .



**Рис. 16.** Зависимость возможности порообразования от параметров  $G$  и  $D$  — выше и левее кривой  $G(D)$  порообразование запрещено. Сплошная линия соответствует аналитической аппроксимации (119), точки получены в результате численного решения (139),  $c_B = 0,5$ .

металлическим ядром, то из-за большого градиента вакансий внутренний радиус будет уменьшаться быстрее, чем радиус оставшегося металлического ядра, и пора исчезнет. Следовательно, для каждого набора параметров  $c_B$ ,  $G$ ,  $D$  можно определить, возможно ли порообразование вообще. Полученные на основании численных расчётов точки на рис. 16 демонстрируют, что множество допустимых значений параметров  $G$  и  $D$  разделяется на две подобласти согласно критерию возможности порообразования: для левой/верхней области формирование пустотелых нанооболочек запрещено. Этот критерий довольно близок к приближенному аналитическому критерию в уравнении (119), как показано на рис. 16 сплошной линией.

Можно также вычислить абсолютные скорости формирования поры в реальном времени [16]:

$$\frac{dr_i}{dt} = -\frac{K_A c_{V0}}{c_A} \frac{\exp\left(\frac{L_{GT}}{r_i}\right) - \exp\left(-\frac{L_{GT}}{r_e}\right)}{r_i^2 \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_e}\right) \left(1 - \frac{r_i r_e / r_0 - G}{r_e r_i / r_0 + G}\right)}. \quad (142)$$

Таким образом, формирование пустотелых нанооболочек определяется конкуренцией трёх факторов:

- 1) ростом фазы соединения в результате реакции и тенденцией вакансий двигаться внутрь (из-за разности коэффициентов диффузии);
- 2) эффектом Гиббса–Томсона в результате градиента вакансий между внутренней и внешней границами;
- 3) изменением движущей силы вследствие лапласового растяжения на внутренней границе и лапласового сжатия на внешней границе.

Второй фактор должен победить для очень мелких частиц. Интересно, что критическое значение для начального радиуса металли-

ческой частицы совпадает с критическим радиусом сферического зародыша фазы, гомогенно возникающей при объёмном стимуле на атом  $\Delta g$  ( $r_0^{\text{cr}} = 2\gamma\Omega/\Delta g$ ).

#### 4.2. Случай бинарного раствора

Для описания формирования наноболочки, состоящей из твёрдого раствора с неограниченной растворимостью, мы используем модель, которая рассматривалась в п. 3.3, только изменив начальные условия. Единственным обязательным условием является наличие малой центрально симметричной поры. Отметим по этому поводу два предостережения и комментария к ним. Во-первых, в системе с большим ядром компонента  $B$  в действительности наблюдается одновременное зарождение многих пустот на внутреннем интерфейсе новообразованной прослойки твёрдого раствора («мостиковая модель»; п. 4.1). Поэтому нашу модель можно применять только для исследования небольших частиц, в которых достаточно быстро происходит слияние первичных пор и оптимизация поверхностной энергии, результатом чего является образование одной центрально симметричной поры. Границы применимости модели можно оценить, определив вакансионное пересыщение и критический объём поры при зарождении, а, соответственно, и размер сферической области, с которой собираются вакансии в данный момент. Если радиус области пересыщения, из которой идёт «сбор вакансий», близок к радиусу ядра (но не превышает его!), то будет формироваться единая пора в центре оболочки, если значительно меньше — несколько пор. Это является предметом отдельного исследования путём компьютерной симуляции на атомном уровне методом Монте-Карло. Во-вторых, для системы с малым радиусом первоначального ядра быстрого компонента или с малым термодинамическим стимулом критический радиус поры, обусловленный конкуренцией эффектов Френкеля и Гиббса–Томсона, может оказаться меньшим, чем радиус иницированной поры (неравенство (116)); в результате система сразу окажется на стадии стягивания, и модель будет работать корректно.

Для исследования стадии образования необходимо уменьшить начальный размер поры, но вместе с ним и шаг по времени в конечноразностной схеме, чтобы обеспечить её корректную работу.

Предположение о наличии начальной поры можно считать корректным при условии, что характерное время роста гораздо больше времени зарождения поры. Предлагаем ещё одну простую теоретическую оценку времени зарождения поры на основе эмпирических правил по термодинамике порообразования. А именно, в физике материалов общепринятым является эмпирическое правило, согласно которому зародышеобразование возможно за реальное время, если высота барьера порообразования  $\Delta G^*$  меньше  $60k_B T$  [48] (в

некоторых источниках  $70k_B T$  [49]). Время образования зародышей новой фазы составляет секунды, если барьер составляет  $30k_B T$ – $40k_B T$  [50]. Если же барьер снижается до  $k_B T$ , то зародышеобразование происходит мгновенно (в результате первой термической флуктуации). При оценках будем пренебрегать особенностями порообразования в наносистеме. Как критический радиус, так и высота барьера изменяются со временем:

$$r_{cr}(t) = \frac{2\gamma\Omega}{k_B T \ln(c_V(t)/c_V^{eq})}, \quad \Delta G^*(t) = \frac{1}{3} \gamma 4\pi r_{cr}^2. \quad (143)$$

Это происходит в результате возрастания концентрации вакансий, которые «нагнетаются» процессом взаимной диффузии за счёт разницы парциальных коэффициентов диффузии:

$$c_V(t) \approx c_V^{eq} + \frac{2}{r_{BA}} \int_0^t \Omega j_V(r_{BA}, t') dt'. \quad (144)$$

Если  $D_B \gg D_A$ , то

$$\Omega j_V \approx -\Omega j_B \approx \sqrt{\frac{D_B}{\pi t}}. \quad (145)$$

Подставляя (145) в (144), получим:

$$c_V(t) \approx c_V^{eq} + \frac{4}{r_{BA}} \sqrt{\frac{D_B}{\pi t}}. \quad (146)$$

Комбинируя формулы (143)–(146), получим, что барьер порообразования понижается до  $\eta k_B T$  за время

$$t(\eta k_B T) \approx \frac{(c_V^{eq} r_{BA})^2}{16D_B} \left( \exp\left(\frac{2\pi}{3\eta} \frac{1}{\Omega} \left(\frac{2\gamma\Omega}{k_B T}\right)^3\right) - 1 \right). \quad (147)$$

За время  $t(1)$  высота барьера снизится до величины  $k_B T$ , при которой зародышеобразование гарантировано. Следовательно, зарождение поры неизбежно произойдёт, когда высота барьера находится в пределах  $(60k_B T, k_B T)$ , во временном интервале  $(t(60k_B T), t(k_B T))$ . При использованных нами параметрах верхняя граница интервала намного меньше секунды, тогда как характерное время роста поры — несколько сотен секунд. Таким образом, пренебрежение стадией порообразования в данной задаче является обоснованным.

Итак, при феноменологическом моделировании процесса образования рассматривается цилиндрическая система ядро–оболочка (рис. 1, а) с радиусом ядра (чистый компонент В)  $r_{BA}$ , оболочки (чи-



стый компонент  $A$ )  $r_e$  и начальной порой  $r_i = r_{i0}$  (порядка параметра решётки). Начальный профиль компонента  $B$  задаётся как

$$t' = 0, \quad c_B(\xi) = \begin{cases} 1, & 0 < \xi < \xi_{BA}, \\ 0, & \xi_{BA} < \xi < 1, \end{cases} \quad \xi_{BA} \equiv \frac{1/r_{BA} - 1/r_{e0}}{1/r_{i0} - 1/r_{e0}}. \quad (148)$$

Очевидно, что эффектом кривизны, определяющим кинетику распада на этапе стягивания, нельзя пренебрегать и на стадии формирования. Формирование наноболочки является результатом конкуренции эффекта Френкеля, связанного с химическими силами (и различием коэффициентов диффузии), и эффекта Гиббса–Томсона. Чем меньше радиус, тем больше возрастает роль эффекта кривизны. Таким образом, можно предположить, что существует критический радиус начальной поры, меньше которого формирование поры будет невозможно. Этот критический радиус может быть найден из выражения (99) для потока вакансий. А именно, начальная пора в структуре ядро–оболочка будет сжиматься с самого начала, если знак потока вакансий положительный. Для этого необходимо, чтобы

$$\exp\left(\frac{L_{GT}}{r_i}\right) \exp\left(-\int_0^1 f(\xi) d\xi\right) > \exp\left(-\frac{L_{GT}}{r_e}\right), \quad (149)$$

что означает:

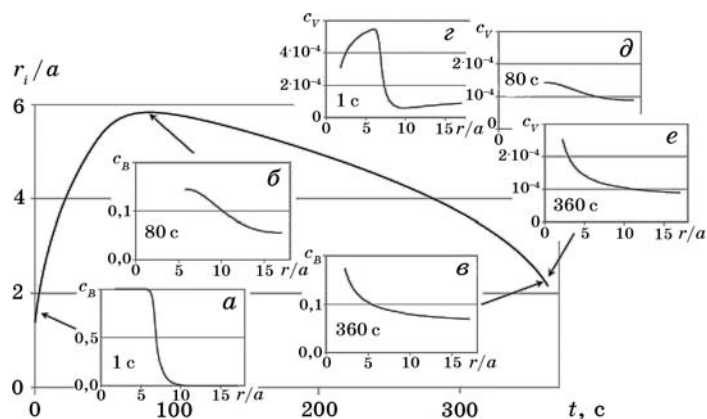
$$\int_{c_B(r_e)}^{c_B(r_i)} \frac{(K_B - K_A)(1 - c_A c_B \lambda)}{c_A K_A + c_B K_B} dc_B < L_{GT} \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_e}\right). \quad (150)$$

Поскольку вначале  $c_B(r_e) = 0$ ,  $c_B(r_i) = 1$ , то формирование пустотелой наноболочки из структуры ядро–оболочка запрещено, если

$$\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_e} > \frac{1}{L_{GT}} \int_0^1 \frac{(ke^{\alpha x} - 1)(1 - \lambda x(1 - x))}{1 + x(ke^{\alpha x} - 1)} dx, \quad (151)$$

где  $k = K_{B0}/K_{A0}$ ,  $\alpha = \alpha_B - \alpha_A$ ,  $x = c_B$ .

Этот критерий не является строгим, поскольку получен в рамках двух основных предположений: (а) стационарное приближение для вакансий и (б) предположение о единой центральной поре, которая является стоком всех дополнительных вакансий, приходящих в ядро. На самом деле, как будет показано при феноменологических расчётах (рис. 17, профиль вакансий на начальной стадии формирования), максимальное вакансионное пересыщение сначала появляется под исходной поверхностью контакта  $B$ – $A$ . Оно должно привести к формированию многих крошечных пор на интерфейсе  $B$ – $A$ , которое и наблюдалось в экспериментах при низких температурах



**Рис. 17.** Временная эволюция начальной малой поры — сначала быстрое образование пустотелой оболочки, а затем её стягивание (медленно, а потом все быстрее и быстрее). Концентрационные профили быстрого компонента (*а, б, в*) и вакансий (*г, д, е*) в моменты начала образования поры, кроссовера и коллапса демонстрируют неоднородность оболочки на всех этапах «жизненного цикла». Параметры:  $c_V^{eq} = 10^{-4}$ ,  $c_B^{init} = 0,075$ ,  $r_i^{init} = 1,4a$ ,  $r_{BA}^{init} = 7a$ ,  $r_e^{init} = 17a$ ,  $L_{GT} = 0,75 \cdot 10^{-9}$  м,  $\kappa = 10$ ,  $\lambda = 0$ ,  $\alpha_A = -4,5$ ,  $\alpha_B = -2$ ,  $dt = 10^{-4}$  с.

[5] или больших радиусах ядра [4], а также в результате компьютерной симуляции методом Монте-Карло (см. раздел 5).

На рисунке 17 мы показали (впервые, насколько нам известно) образование и стягивание в одном процессе. На стадии формирования химические силы в резко неоднородной системе сильнее, чем градиент вакансий, возникающий в результате эффекта кривизны. После образования раствора или соединения, химические силы ослабевают, а эффект кривизны Гиббса–Томсона побеждает, и вакансионный поток наружу приводит к коллапсу оболочки.

Профили быстрого компонента *B* на рис. 17 подтверждают то, что полная гомогенизация не достигается в процессе формирования наноболочки — даже при максимальном радиусе поры градиент концентрации не равен нулю, а затем он растёт назад вследствие обратного эффекта Киркендалла. Вакансионный профиль показывает наличие пересыщения по вакансиям только вблизи начального интерфейса *B–A* на начальной стадии. Позднее этот немонотонный профиль переходит в монотонный.

#### ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 4

Стадия формирования пустотелой наноболочки контролируется двумя основными конкурирующими эффектами: Френкеля и Гиббса–Томсона (последний проявляется, как только появляется пора).

Критический размер поры определяется не только вакансионным пересыщением и температурой, но и градиентами вакансий и основных компонент, так что термодинамически стабильные поры могут быть нестабильными кинетически. С учётом указанных факторов предложен критерий возможности порообразования и оценка критического радиуса зародыша поры.

В общем случае, при достижении порой максимального радиуса не происходит полной гомогенизации, поэтому стадия стягивания стартует с неоднородной оболочки.

## 5. АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ПУСТОТЕЛЬНЫХ НАНООБОЛОЧЕК

Кроме теоретического подхода для описания пустотелых наноболочек авторами использовалась компьютерная симуляция на атомном уровне [15, 17, 18]. Для этого была построена трёхмерная Монте-Карло-модель ГЦК-структуры для двухкомпонентного раствора с вакансиями. В этом разделе приводятся краткое описание самой модели и результаты моделирования стадий образования и стягивания бинарной наноболочки как в качестве отдельных процессов, так и в виде единого «жизненного цикла» с точкой перехода (сменной режима — кроссовером) при достижении максимального размера поры. Валидность симуляционной модели определялась путём сопоставления результатов моделирования с экспериментами. Отметим, что целью моделирования являлось исследование лишь общих качественных закономерностей для понимания природы процесса и проверки теоретических моделей. Тем не менее, некоторые из наших модельных результатов стали причиной и стимулом для постановки эксперимента группой Беке [51, 52] (см. п. 5.4). Отметим, что наши предсказания подтвердились.

Как и в феноменологическом подходе, с помощью одной и той же Монте-Карло-модели (п. 5.1) сначала мы исследуем стадию стягивания однокомпонентных и бинарных оболочек (п. 5.2), затем стадию формирования (п. 5.3) и, наконец, в едином запуске программы последовательно обе стадии, разделённые точкой кроссовера (п. 5.4). Выбор стадии формирования или стягивания определяется начальной геометрией частицы:

для формирования бинарной наноболочки задаётся система ядро-оболочка с помощью двух концентрических сфер, внутренняя из которых с радиусом  $r_{BA}$  заполнена более подвижным компонентом  $B$ , а оболочка между сферами с внешним радиусом  $r_e$  заполнена компонентом  $A$  (рис. 1, *a*);

для стягивания задаётся оболочка, состоящая из одного компонента или бинарного раствора, с помощью двух концентрических сфер с внутренним  $r_i$  и внешним  $r_e$  радиусами (рис. 1, *б*).

### 5.1. Описание модели Монте-Карло

Модельный образец содержал одну исследуемую наночастицу, которая описывалась на атомном уровне. Для этого использовалась трёхмерная система — идеальная ГЦК-решётка (с параметром  $a$ ).

Для моделирования бинарной системы рассматривались атомы двух сортов  $A$  и  $B$ , взаимодействие между которыми описывалось парными энергиями взаимодействия  $\phi_{AA}$ ,  $\phi_{BB}$ ,  $\phi_{AB}$  в пределах первой координационной сферы.

Температура определялась путём изменения безразмерного отношения средней энергии взаимодействия  $\Phi$  и  $k_B T$  (большему значению отношения  $\phi \equiv \Phi/(k_B T)$  соответствует более низкая температура): при низкой температуре  $\phi^L = 1,535$ , при высокой —  $\phi^H = 0,98$ .

При моделировании идеального раствора для любых концентраций  $\phi_{AA} = \phi_{AB} = \phi_{BB} = \phi$ . При моделировании фазы  $A_1B_3$  использовались соотношения  $c_A^2 \phi_{AA} + c_B^2 \phi_{BB} + 2c_A c_B \phi_{AB} = \phi$  и  $\phi_{AA} = \phi_{BB} = 0,7\phi_{AB}$ : при низкой температуре  $\phi_{AA}^L = \phi_{BB}^L = -1,32$ ,  $\phi_{AB}^L = -1,89$  со средней обезразмеренной энергией  $\phi^L$ ; при высокой температуре  $\phi_{AA}^H = \phi_{BB}^H = -0,86$ ,  $\phi_{AB}^H = -1,23$  со средней обезразмеренной энергией  $\phi^H$ .

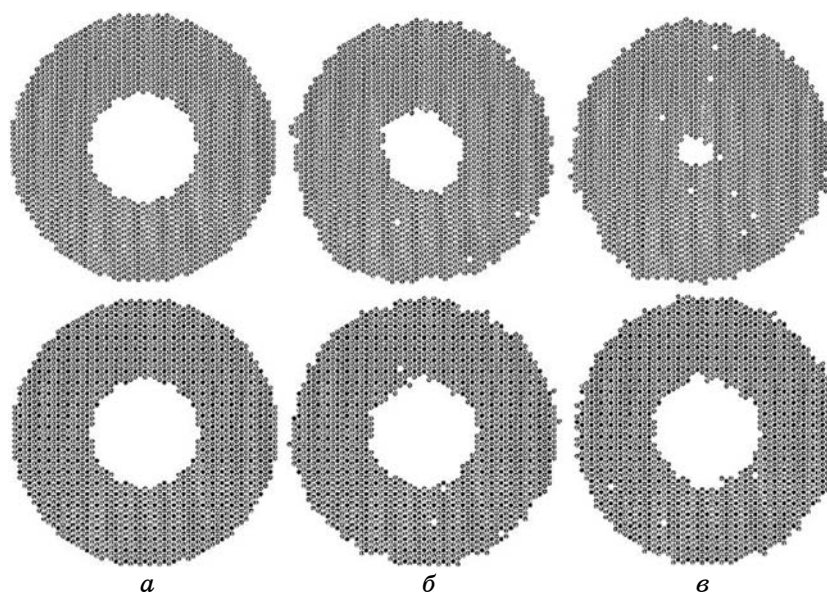
Для осуществления конфигурационных переходов использовался алгоритм Метрополиса по вакансионному механизму.

Различие подвижности компонентов  $A$  и  $B$  обеспечивалось частотными множителями, отношение которых  $F = v_B/v_A$  ( $v_B \geq v_A$ ) и определяло вероятность выбора атома определённого сорта в алгоритме Метрополиса. Заметим, что отличие подвижностей может обуславливаться не только различными частотами, но термодинамикой структуры подрешёток: в упорядоченной фазе  $A_1B_3$  компонент  $B$  будет иметь более высокую мобильность даже в случае равных частот («правило д'Орля»: более подвижен компонент большинства, т.к. он может мигрировать, не выходя из своей подрешётки и потому не нарушая дальнего порядка).

Для розыгрыша конфигурационного перехода по алгоритму Метрополиса случайным образом с учётом подвижностей выбирался атом, который мог осуществить обмен со случайно выбранным соседом из первой координационной сферы, если он оказывался вакантным. Количество таких попыток обменов, равное количеству атомов в системе, соответствует одному Монте-Карло-шагу (МК-шаг или МКШ).

### 5.2. Стягивание оболочки и сегрегационные эффекты

Впервые атомистическое моделирование стягивания нанооболочек авторы рассмотрели в [15], где было показано, что стягивание однокомпонентной оболочки происходит намного быстрее, чем бинарной (рис. 18). Система содержала 76676 атомов и 5745 пустых узлов

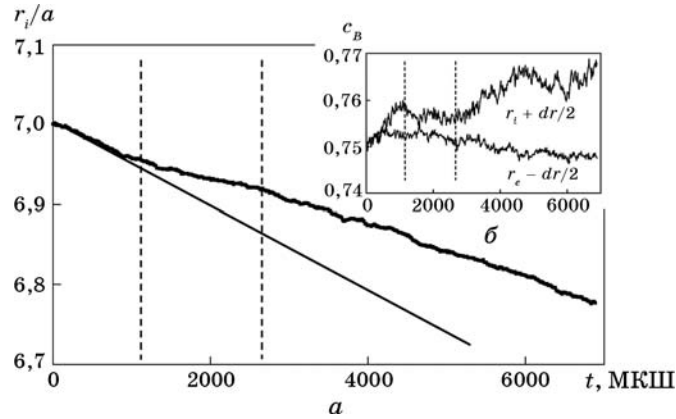


**Рис. 18.** Эволюция стягивания в вакууме однокомпонентной наноболочки (вверху) и интерметаллида (внизу) в одни и те же моменты времени: *a* — начальная конфигурация; *б* — 1800 МК-шагов; *в* — 3600 МК-шагов (показано только экваториальное сечение;  $r_i = 7a$ ,  $r_e = 17a$ ,  $F = 10$ ,  $\varphi = \varphi^H$ ).

в поре ( $r_i = 7a$ ,  $r_e = 17a$ ) одного сорта (рис. 18, вверху) или двух сортов в виде упорядоченной фазы  $A_1B_3$  (рис. 18, внизу). Атомы сорта *B* выбирались в десять раз чаще атомов сорта *A* ( $F = 10$ ).

При моделировании идеального раствора [18] при низкой температуре ( $\varphi = \varphi^H$ ,  $F = 10$ ) за 7000 МК-шагов объем поры уменьшился на 9,58% (рис. 19, *a*). Причём уже после первых 1000 МК-шагов заметно повышение концентрации быстрого компонента на внутреннем интерфейсе оболочки (рис. 19, *б* при  $r_i + dr/2$ ) — возникшая в результате большей подвижности компонента *B* динамическая сегрегация (обратный эффект Киркендалла) приводит к замедлению процесса стягивания (рис. 19, *a*). Заметим, что в случае соединения (рис. 18, *в*) визуально сегрегация не наблюдается, хотя стягивание ещё более замедлено. Это можно объяснить упорядоченностью интерметаллида: система, стараясь сохранить структуру, ожидает «подхода» к внутренней поверхности медленного компонента. Следовательно, можно сделать вывод, что процесс стягивания контролируется медленным компонентом. При этом абсолютная величина сегрегации в обратном эффекте Киркендалла сильнее проявляется в неупорядоченных структурах, но замедление скорости стягивания сильнее сказывается в случае упорядоченных соединений.

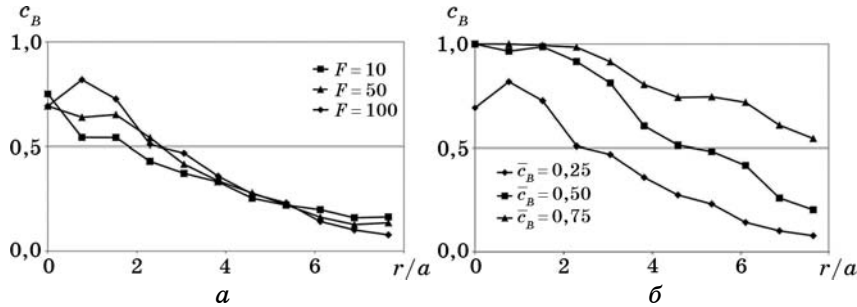
Для анализа влияний на сегрегационные эффекты соотношения



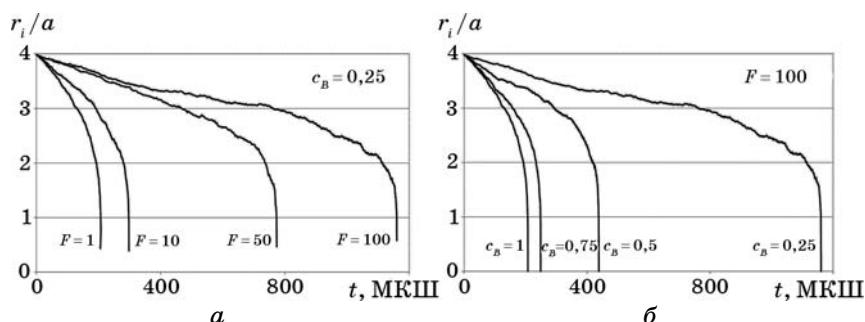
**Рис. 19.** Временные зависимости внутреннего радиуса  $r_i/a$  (а) и концентрации быстрого компонента  $c_B$  возле движущихся интерфейсов, — внутреннего  $r_i - dr/2$  и внешнего  $r_e + dr/2$ , — (б) на начальном этапе стягивания оболочки бинарного раствора ( $r_i = 7a$ ,  $r_e = 17a$ ,  $dr \approx 1,7a$ ,  $F = 10$ ,  $\varphi = \varphi^H$ ); сегрегация компонента  $B$  возле внутренней поверхности приводит к замедлению стягивания.

подвижностей  $F$  и концентрации  $c_B$  рассматривались оболочки идеального раствора меньшего радиуса ( $r_i = 4a$ ,  $r_e = 8a$ ) при низкой температуре ( $\varphi = \varphi^L$ ). Был сделан вывод [18], что чем больше  $F$  и (или) больше  $c_B$ , тем сильнее сегрегация подвижного компонента вблизи внутренней поверхности (рис. 20) и тем медленнее стягивание нанооболочки (рис. 21).

Отметим, временная зависимость внутреннего радиуса при стягивании, полученная в результате атомистического МК-моделирования (рис. 21), качественно совпадает с аналогичной зависимо-



**Рис. 20.** Радиальный концентрационный профиль подвижного компонента в момент коллапса оболочки идеального раствора ( $r_i = 4a$ ,  $r_e = 8a$ ,  $\varphi = \varphi^L$ ): (а) средняя концентрация  $\bar{c}_B = 0,25$  и различные  $F$ ; (б) соотношение частот  $F = 100$  и различные  $\bar{c}_B$ .



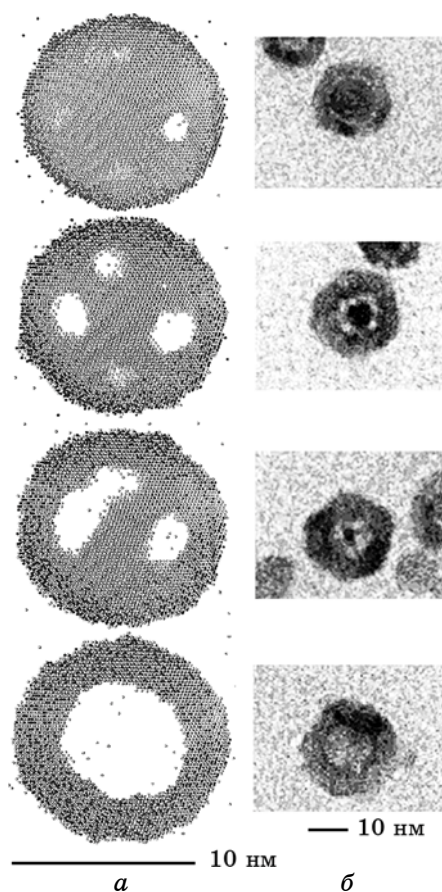
**Рис. 21.** Временные зависимости внутреннего радиуса  $r_i/a$  при стягивании оболочки идеального раствора ( $r_i = 4a$ ,  $r_e = 8a$ ,  $\varphi = \varphi^L$ ): (а) средняя концентрация  $\bar{c}_B = 0,25$  и различные  $F$ ; (б) соотношение частот  $F = 100$  и различные  $\bar{c}_B$ .

стью, полученной в рамках феноменологического подхода (рис. 6). При этом перегиб на начальной стадии стягивание не является артефактом численного решения, а возникает вследствие специального выбора начальных условий — концентрационной однородности оболочки (как при феноменологическом описании, так и при моделировании на атомном уровне). Как будет показано в п. 5.4, перегиб не наблюдается при моделировании стягивания как непосредственного продолжения стадии формирования поры после прохождения кроссовера (аналогично рис. 17), поскольку в этом случае при переходе к стадии стягивания обеспечивается естественная концентрационная неоднородность.

### 5.3. Формирование оболочки бинарного раствора

Для исследования кинетики образования нанооболочки со средней концентрацией  $\bar{c}_B = 0,75$  рассмотрена наночастица чистого компонента  $B$  ( $r_{BA} = 15,7a$ ) внутри чистого компонента  $A$  радиуса  $r_e = 17a$ . В результате моделирования при высокой температуре ( $\varphi = \varphi^H$ ) и  $F = 10$  наблюдается расширение диффузионной зоны  $A/B$  и зарождение небольших пор на интерфейсе чистого  $B$  и растущего соединения. Далее поры разрастаются, оставляя между собой «перешейки» чистого компонента  $B$ , а затем сливаются, образуя одну пору (рис. 22). Эти результаты симуляции [17] коррелируют с экспериментами по образованию при достаточно большом радиусе внутреннего ядра [4], при высокой температуре [5] и для определённых бинарных систем [11].

При низкой температуре ( $\varphi = \varphi^L$ ) наблюдалось подобное зарождение множества мелких пор на интерфейсе и их дальнейший рост и слияние. Однако максимального объёма пустоты в компьютерном эксперименте не было достигнуто из-за слишком медленного про-



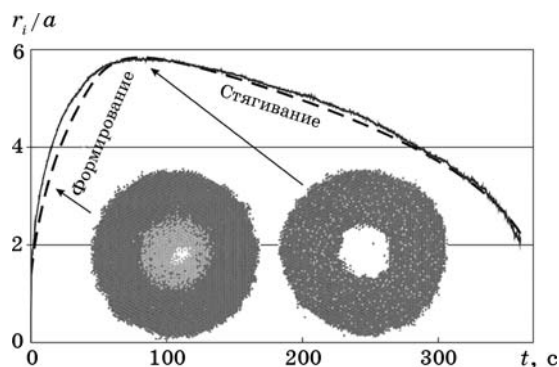
**Рис. 22.** Формирование пор в системе ядро–оболочка: (а) в результате МК-моделирования ( $c_B = 0,75$ ,  $F = 10$ ,  $\varphi = \varphi^H$ ) представлено экваториальное сечение образца (светлые точки соответствуют компоненту  $B$ , тёмные —  $A$ ) в моменты времени 167, 1000, 2000 и 10000 МК-шагов (максимальный размер поры достигнут при 8400 МК-шагах); (б) в реальном эксперименте получения наноболочки CoSe при температуре 455 К в моменты времени 10 с, 1 мин, 2 мин и 30 мин [3].

цесса порообразования.

#### 5.4. Формирование и стягивание: шаг за шагом

В предыдущем пункте моделирование было остановлено после достижения порой максимального объёма. Капиллярные силы, которыми контролируется процесс стягивания, значительно слабее химических сил, контролирующих формирование оболочки. Поэтому





**Рис. 23.** Формирование и коллапс наноболочки в одном запуске — симуляция на атомном уровне (сплошная линия и вставки,  $\bar{c}_B = 0,075$ ,  $\varphi = \varphi^H$ ) и феноменологическое решение (пунктир, параметры рис. 17) при масштабировании 1 МК-шаг = 62 мс.

очевидно, что в большинстве случаев стягивания пор происходит медленнее, чем порообразование. Для достижения обеих стадий в одном компьютерном эксперименте была выбрана малая средняя концентрация  $c_B = 0,075$  ( $r_{BA} = 7a$ ,  $r_e = 17a$  — 5745 атомов  $B$ , 76676 атомов  $A$ ) при  $\varphi = \varphi^H$ . Тем самым одновременно уменьшалось абсолютное значение безразмерной средней энергии  $\varphi$ , что эквивалентно повышению температуры ( $c_A^2 \varphi_{AA} + c_B^2 \varphi_{BB} + 2c_A c_B \varphi_{AB} = \Phi/kT$ ). При этом формирование поры произошло очень быстро (в течение 1238 мкс). Причём пора образовалась сразу в центре наночастицы и оказалась нестабильной — сразу после достижения максимального размера (3314 узлов — более 57% от начального объёма ядра компонента  $B$ ) последовало стягивание (рис. 23). Как видно из временной зависимости безразмерного радиуса поры  $r_i/a(t)$ , процесс коллапса более длительный.

Нам удалось подобрать параметры в феноменологической модели, которая описывает формирование наноболочки бинарного раствора (п. 4.2), таким образом, чтобы временные зависимости размера поры качественно совпали (рис. 23). При наложении был определён коэффициент масштабирования (одному МК-шагу соответствует 62 мс в феноменологической схеме).

Идея «единого жизненного цикла» наноболочки с переходом через точку кроссовера, возникшая в процессе теоретических исследований, была экспериментально реализована для бинарной металлической системы Ag/Au и Ag/Pd [51, 52].

## ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 5

Атомистическое моделирование подтвердило результаты, получен-

ные в рамках феноменологических моделей формирования и стягивания пустотелых наноболочек. Кроме того, оно позволило избежать главного аналитического приближения о центрально симметричной поре: в реальных экспериментах формирование пустоты начинается с вакансионного пересыщения только под интерфейсом растущего соединения (раствора), которое приводит к образованию множества крошечных пор в этом регионе и только после этого происходит их рост, слияние и образование одной большой поры в центре оболочки.

Результаты, полученные в результате симуляционных экспериментов:

- продемонстрировали сегрегационные эффекты и их влияние на скорость стягивания оболочки чистого компонента, бинарного раствора и интерметаллида;
- показали влияние температуры на режимы образования одной поры или их множества;
- позволили впервые предсказать возможность реализации полного «жизненного цикла» наноболочки (формирование, кроссовер, стягивание) в едином запуске, который затем был воплощён в феноменологическом подходе и реальном эксперименте.

## 6. ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Таким образом, мы рассмотрели причины, движущие силы и механизмы формирования и стягивания пустотелой наноболочки в рамках феноменологического и симуляционного (Монте-Карло-моделирования на атомном уровне) подходов. Оба подхода рассматривают случаи бинарного твёрдого раствора и интерметаллидного соединения в квазистационарном приближении.

В силу ограничения объёма мы не могли включить в этот обзор все результаты исследований порообразования в наноболочках. Кроме того, ряд новых результатов получен недавно и не прошёл достаточной апробации для включения в обзор. Ниже указываем на нерешённые проблемы в области формирования и коллапса наноболочек, которые могут представлять как фундаментальный, так и практический интерес.

1) *Обобщение результатов на случай цилиндрической геометрии.* Эта задача особенно важна для практических применений, поскольку технология «drug delivery» реализуется в настоящее время в первую очередь с помощью нанотрубок. Первая попытка феноменологического анализа этой проблемы представлена в [53].

2) *Зависимость кинетики эволюции оболочек от парциального давления внешнего реагента.* В использованных выше подходах существует допущение, что в системе ядро  $B$ –оболочка  $A$  оба компонента рассматриваются в твёрдой фазе. На самом деле, в большинстве ре-

альных экспериментов с образованием халькогенидов твёрдым является только ядро (внутренний реагент) и образующаяся фаза, а внешний реагент находится либо в газовой фазе [4, 6, 8–13], либо входит в какое-то химическое соединение [3, 5, 7]. И только в недавних исследованиях [51, 52] получена бинарная интерметаллидная оболочка в результате реакции двух чистых металлов. Кроме того, в работе [12] продемонстрировано влияние внешних условий (в частности вакуума) на особенности процесса стягивания бинарной оболочки. В частности, стягивание пустотелых оксидов в вакууме сопровождается восстановлением металла так, что в результате получается компактная металлическая частица. Стягивание таких же оксидов в воздухе не сопровождается восстановлением — результатом является компактная частица оксида. Естественно, можно предположить, что в зависимости от парциального давления кислорода возможны и другие, промежуточные варианты. В этом направлении нами уже получен ряд теоретических результатов по кинетике восстановления сферических наноболочек для случая бинарного раствора [54]. Сейчас мы пытаемся провести подобное исследование для интерметаллидной оболочки (с возможностью одновременного или последовательного роста нескольких фаз).

3) *Образование вторичных пор в процессе стягивания центральной поры.* Как показано в [13], стягивание пустотелой оболочки может сопровождаться образованием мелких пор в области между центральной порой и внешней поверхностью частицы. Скорее всего, вторичное порообразование происходит за счёт уменьшения центральной поры, т.е. избыточный объём, передаваемый из центральной области на внешнюю границу, по какой-то причине задерживается в промежуточном состоянии. Заметим, что при таком стягивании появляется новый оксид. Естественно предположить, что образование вторичных пор связано со скачком вакансионных потоков на движущемся интерфейсе между двумя оксидами.

4) *Проблема нуклеации пор вблизи интерфейса в открытой системе в условиях накачки вакансиями.* Как отмечено выше, в зависимости от радиуса исходного ядра, средней концентрации, а также температуры, на начальном этапе возможно как зарождение одной центральной поры, так и множественное зарождение мелких пор, которые могут сосуществовать некоторое время (вплоть до полного исчерпания ядра). Одновременное образование мелких пор при накачке вакансиями является интересной фундаментальной проблемой, поскольку зарождение каждой новой поры в нанобъёме существенно изменяет условия зарождения следующих [55]. Кроме того, для практических применений важно подбирать режимы формирования наноболочки с симметричной центральной порой.

5) *Критерий перколяции индивидуальных пор в цилиндрическом образце, связанный с перспективой использования пустотелых*

*нанотрубок для массо-, электро- и теплопереноса.* Как реальные, так и компьютерные эксперименты по образованию цилиндрических оболочек указывают на две принципиально различных морфологии, которых можно достичь перед процессом стягивания. Первый тип (выше порога перколяции) — это сплошная цилиндрическая пора, образованная в результате роста и слияния первичных пор. Этот случай является, по-видимому, идеальным для практических применений. Второй тип (ниже порога перколяции) — это цепочка пор, которые, возможно, коалесцируют, но не коагулируют в единую пору. Второй тип можно ожидать в случае, когда запас химической движущей силы (или запас концентрации) недостаточен для образования единой центральной поры. По-видимому, результат зависит от радиуса исходной сердцевинки.

6) *Зависимость конкуренции между эффектами Френкеля и Киркендалла от размера нано- (а может быть, и микро-) систем.* Как показано в обзоре, в слишком малых частицах образование поры невозможно, т.к. в них капиллярный эффект подавляет химический. С другой стороны, можно ожидать, что процесс порообразования существенно изменится для крупных частиц, размер которых существенно превышает длину свободного пробега вакансий. В частности, можно ожидать, что движение решётки (эффект Киркендалла) станет конкурентоспособным по сравнению с эффектом Френкеля. Поэтому представляется интересной постановка экспериментов с промежуточными размерами частиц (порядка микронных).

7) *Развитие атомистических моделей.* Следует учесть, что применение феноменологических подходов к зародышеобразованию и росту наночастиц и нанопор весьма условно, т.к. применение макроскопического описания к нанообъектам, строго говоря, некорректно. В этом смысле использование атомной симуляции является более честным и позволяет описать эволюцию системы, даже если разделение фаз практически невозможно.

Таким образом, рассмотренная тематика является интересной, ещё не до конца изученной, а также может быть полезной при изучении задач диффузии и фазовых превращений вообще.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны проф. К. Н. Ту за многолетнее сотрудничество и многочисленные плодотворные дискуссии, безвременно ушедшему проф. У. Гёзеле за плодотворное обсуждение и идею применения эффекта Киркендаллова порообразования к изучаемым процессам, проф. Д. Беке за критический анализ и экспериментальную проверку наших предсказаний, проф. В. М. Надутову и участникам семинара отдела строения и свойств твёрдых растворов ИМФ им. Г. В. Курдюмова НАН Украины за обсуждение результатов.

Работа поддержана Министерством образования и науки, молодёжи и спорта Украины, Государственным фондом фундаментальных исследований Украины.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall, *Trans. AIME*, **171**: 130 (1947).
2. H. Nakajima, *Journal of Metals*, **49**, No. 6: 15 (1997).
3. Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez et al., *Science*, **30430**: 711 (2004).
4. C. M. Wang, D. R. Baer, L. E. Thomas et al., *J. Appl. Phys.*, **98**: 094308 (2005).
5. Y. Yin, C. K. Erdonmez, A. Cabot et al., *Adv. Funct. Mater.*, **16**: 1389 (2006).
6. A. Cabot, V. F. Puentes, E. Shevchenko et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, No. 34: 10358 (2007).
7. H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz et al., *NanoLett*, **7**, No. 4: 993 (2007).
8. R. Nakamura, J.-G. Lee, D. Tokozakura et al., *Mater. Lett.*, **61**: 1060 (2007).
9. R. Nakamura, D. Tokozakura, H. Nakajima et al., *J. Appl. Phys.*, **101**: 07430 (2007).
10. D. Tokozakura, R. Nakamura, H. Nakajima et al., *Mater. Res.*, **22**, No. 10: 2930 (2007).
11. R. Nakamura, J.-G. Lee, H. Morix, and H. Nakajima, *Philos. Mag.*, **88**, No. 2: 257 (2008).
12. R. Nakamura, D. Tokozakura, J.-G. Lee et al., *Acta Mater.*, **56**: 5276 (2008).
13. R. Nakamura, G. Matsubayashi, H. Tsuchiya et al., *Acta Mater.*, **57**: 4261 (2009).
14. K. N. Tu and U. Gösele, *Applied Physics Letters*, **86**: 093111 (2005).
15. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, K. N. Tu, and U. Gösele, *Philos. Mag.*, **85**, No. 36: 4445 (2005).
16. A. M. Gusak and K. N. Tu, *Acta Mater.*, **57**: 336 (2009).
17. A. M. Gusak and T. V. Zaporozhets, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**: 415303 (2009).
18. Т. В. Запорожец, А. М. Гусак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **31**, № 1: 1 (2009).
19. F. Aldinger, *Acta Metall.*, **22**: 923 (1974).
20. Я. Е. Гегузин, *Диффузионная зона* (Москва: Наука: 1979).
21. Я. Е. Гегузин, Ю. И. Клиничук, Л. Н. Парицкая, *Физ. мет. металловед.*, **43**: 602 (1977).
22. R. A. Masumura, B. B. Rath, and C. S. Pande, *Acta Mater.*, **50**: 4535 (2002).
23. V. V. Slezov, *Sov. Sci. Rev.*, **17**, part 3: 211 (1995).
24. K. N. Tu, J. W. Mayer, and L. C. Feldman, *Electronic Thin Film Science* (Amsterdam: MacMillan: 1992).
25. R. Kirchheim, *Acta Metall. Mater.*, **40**: 309 (1992).
26. M. A. Korhonen, P. Borgesen, K. N. Tu, and C.-Y. Li, *J. Appl. Phys.*, **73**: 3790 (1993).
27. T. V. Zaporozhets, A. M. Gusak, K. N. Tu, and S. G. Mhaisalkar, *J. Appl. Phys.*, **98**: 103508 (2005).
28. A. T. Huang, A. M. Gusak, K. N. Tu, and Yi-Shao Lai, *Appl. Phys. Lett.*, **88**: 141911 (2006).
29. К. П. Гуров, А. М. Гусак, *Физ. мет. металловед.*, **59**: 1062 (1985).

30. A. M. Gusak and K. P. Gurov, *Proceedings of PTM-94 (USA: 1994)*, p. 1133.
31. A. M. Gusak, S. V. Kornienko, and G. V. Lutsenko, *Defects and Diffusion Forum*, **264**: 109 (2007).
32. G. B. Stephenson, *Acta Metall.*, **10**: 2663 (1988).
33. M. J. H. van Dal, A. M. Gusak, C. Cserhati et al., *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 3352 (2001).
34. F. H. Van Dal, A. M. Gusak, C. Cserhati et al., *Philos. Mag. A*, **82**, No. 5: 943 (2002).
35. A. Kodentsov, A. Paul, M. J. H. Van Dal et al., *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **33**: 210 (2008).
36. A. D. Marwick, *J. Phys. F*, **8**: 1849 (1978).
37. A. D. Marwick, *J. Nucl. Mater.*, **135**: 68 (1985).
38. А. В. Назаров, К. П. Гуров, *Физ. мет. металловед.*, **37**: 496 (1973).
39. A. V. Evteev, E. V. Levchenko, I. V. Belova, and G. E. Murch, *Philos. Mag.*, **88**: 1525 (2008).
40. A. V. Evteev, E. V. Levchenko, I. V. Belova, and G. E. Murch, *Philos. Mag.*, **87**: 3787 (2007).
41. A. V. Evteev, E. V. Levchenko, I. V. Belova, and G. E. Murch, *Defect and Diffusion Forum*, **277**: 21 (2008).
42. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Yu. O. Lyashenko et al., *Diffusion-Controlled Solid State Reactions in Alloys, Thin Films, and Nanosystems* (Berlin: Wiley-VCH: 2010).
43. W. R. A. Johnson and P. J. White, *Phys. Rev. B*, **18**: 2939 (1978).
44. T. Pabisiak and A. Kiejna, *Solid State Commun.*, **144**: 324 (2007).
45. Т. В. Запорожець, *Вісник Черкаського університету*, **141**: 103 (2008).
46. J. R. Manning, *Am. J. Phys.*, **36**, No. 10: 922 (1968).
47. A. M. Gusak and M. V. Yarmolenko, *J. Appl. Phys.*, **73**, No. 10: 4881 (1993).
48. F. Hodaj and A. M. Gusak, *Acta Mater.*, **52**: 4305 (2004).
49. Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах* (Москва: Мир: 1978).
50. M. O. Pasichnyy, G. Schmitz, A. M. Gusak, and V. Vovk, *Phys. Rev. B*, **72**: 014118 (2005).
51. G. Glodan, C. Cserhati, I. Beszeda, and D. L. Beke, *Appl. Phys. Lett.*, **97**: 113109 (2010).
52. G. Glodan, C. Cserhati, I. Beszeda, and D. L. Beke, *DIMAT 2011 (Dijon, France)*, abstract O1.4.
53. О. М. Подолян, Т. В. Запорожець, *Укр. фіз. ж.*, **56**, № 9: 929 (2011).
54. Т. В. Запорожець, О. М. Подолян, А. М. Гусак, , *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 1: 111 (2012).
55. A. M. Gusak, F. Hodaj, and T. V. Zaporozhets, *Philos. Mag. Lett.*, **91**, No. 12: 741 (2011).