

## Нуклеация и рост зародышей новой фазы в гетерогенных реакциях

© Н.М. Корценштейн

Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского,  
Москва, Россия

E-mail: naumkor@yandex.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Получены выражения для скорости нуклеации и скорости роста конденсированных частиц в гетерогенной реакции определенного вида, что позволит описать кинетику процесса образования конденсированной фазы в некоторых сложных системах. Используются методы классической теории нуклеации, а также предположение о механизме протекания реакции.

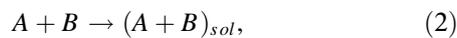
**Ключевые слова:** простые и сложные системы, гетерогенные реакции, нуклеация, рост зародышей.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48565.02ks

1. С позиций химической термодинамики процесс конденсации в простых системах (например, водяной пар-вода) можно рассматривать как гетерогенную реакцию вида



Уже в изначально двухкомпонентной системе возникает несколько возможных путей процесса конденсации



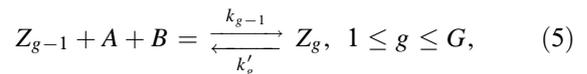
Случай (2) соответствует образованию в результате конденсации раствора двух нереагирующих компонентов. Изучение этого процесса с точки зрения теории нуклеации начато в работе [1] и продолжено многими авторами впоследствии. В [2] была впервые рассмотрена многокомпонентная нуклеация при образовании многокомпонентного раствора. Результаты серии работ, посвященных многокомпонентной нуклеации при распаде многокомпонентного твердого раствора, суммированы в монографии [3].

Случай (3) соответствует реагирующим компонентам газовой фазы. Соответственно процесс конденсации в сложных многокомпонентных реагирующих системах согласно (3) связан с цепочкой газофазных реакций, ведущих к образованию пара и конденсированной фазы. При этом молекулярные составы пара и конденсированной фазы одинаковы. Процессы типа (3) реализуются в природных явлениях, лабораторных исследованиях и технологических процессах (см., например, [4–6]).

Случай (4) соответствует гетерогенному реагированию молекул газовой фазы на поверхности зародышей с образованием молекул конденсированной фазы. При этом в газовой фазе отсутствуют как мономерные,

так и полимерные молекулы пара, соответствующего  $C^* - C, C_2, \dots, C_n$ . Такая ситуация реализуется, по-видимому, в системе Al–O, где конденсированная фаза представлена оксидом  $Al_2O_3$ , а газовая фаза представлена молекулами  $Al_2O, AlO, AlO_2$  и атомами Al. Процесс, аналогичный (4), реализуется при твердофазной гетероэпитаксии карбида кремния на кремниевой подложке [7]. Отметим, что конденсация в гетерогенной реакции может рассматриваться как обратный процесс по отношению к неконгруэнтному испарению [8]. Именно процесс конденсации в соответствии с (4) был предметом рассмотрения в данной работе.

2. По аналогии с классической теории нуклеации (см. [9]) в рассматриваемом случае (4) рост зародыша определяется реакциями вида



где  $Z_g$  — зародыш из  $g$  молекул  $C^*$ . Баланс числа зародышей, образующихся и распадающихся в двух последовательных реакциях (5), приводит к кинетическому уравнению, совпадающему по виду с аналогичным уравнением в случае простой системы

$$\frac{\partial N_g}{\partial t} = J_g - J_{g+1}. \quad (6)$$

Здесь  $J$  — скорости реакций (5). Будем рассматривать стационарную нуклеацию, т.е.  $\partial N_g / \partial t = 0$ . При этом условии согласно уравнению (7) имеет место стационарный поток зародышей в пространстве их размеров

$$J_{g-1} = J_g = \dots = J_G = I, \quad (7)$$

для которого, следуя подходу Я.Б. Зельдовича [9], получаем выражение для скорости стационарной нуклеации

$$I = \left( \int_1^G dg / k(g) N^g(g) N_A N_B \right)^{-1}. \quad (8)$$

Вычисление скорости стационарной нуклеации по (8) предполагает знание явного вида функций  $k(g)$  и  $N^0(g)$ .

3. На основании „квазихимического“ подхода Я.И. Френкеля [10] из условия термодинамического равновесия в суммарной реакции образования зародышей из  $g$  молекул  $C^*$



$$g[\mu_A(p_A, T) + \mu_B(p_B, T)] = \mu_{Z_g}^0 + kT \ln \frac{N_g^0}{N_\Sigma}, \quad (10)$$

равновесное распределение зародышей можно записать в виде (см. также [3,11])

$$N_g^0 = N_\Sigma \exp \left[ - \left( \mu_{Z_g}^0 - g(\mu_A(p_A, T) + \mu_B(p_B, T)) \right) / kT \right] \equiv N_\Sigma \exp[-\Delta\Phi(g)/kT]. \quad (11)$$

Здесь  $N_\Sigma$  — полное число частиц (молекул, зародышей и комплексов).

Использование жидкокапельной аппроксимации для химического потенциала зародыша  $\mu_{Z_g}^0$

$$\mu_{Z_g}^0 = g\mu_{C^*} + \chi\sigma g^{2/3}, \quad (12)$$

позволяет записать выражения, определяющие работу образования зародыша и его критический размер, в виде, формально совпадающем с соответствующими выражениями для простой системы [10]

$$\Delta\Phi(g) = -gkT \ln \tilde{s} + \chi\sigma g^{2/3}, \quad (13)$$

$$g_{cr}^{1/3} = \frac{2}{3} \chi\sigma / kT \ln \tilde{s}. \quad (14)$$

Здесь  $\chi = (6\sqrt{\pi}M_{C^*}/(\rho_l N_A))^{2/3}$ ,  $\rho_l$  — плотность конденсата,  $M_i$  — молярные массы компонентов,  $N_A$  — число Авогадро,  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения,  $\tilde{s}$  — обобщенная степень пересыщения [11]

$$\tilde{s} = (p_A p_B) / (p_A^s p_B^s), \quad (15)$$

где  $p_i^s$  соответствуют условию равновесия в реакции (4):

$$\mu_A(p_A^s, T) + \mu_B(p_B^s, T) = \mu_{C^*}(T). \quad (16)$$

В работах [3,7,12] для характеристики метастабильности системы также получены выражения, аналогичные  $\tilde{s}$ .

4. Для определения константы скорости реакции (5) предположим двухстадийный механизм ее протекания (см. рисунок).

Первой стадией является образование комплексов  $Z_{g-1,A}$  или  $Z_{g-1,B}$  в соударении молекул  $A(B)$  с зародышем  $Z_{g-1}$ . Второй стадией является собственно химическая реакция между адсорбированной на поверхности зародыша молекулой  $A(B)$  и налетающей молекулой  $B(A)$ . При этом образуются молекулы  $C^*$  (т.е. зародыш  $Z_g$ ). Предполагается, что комплексы  $Z_{g-1,2A}$  или  $Z_{g-1,2B}$ , которые также могли бы образоваться

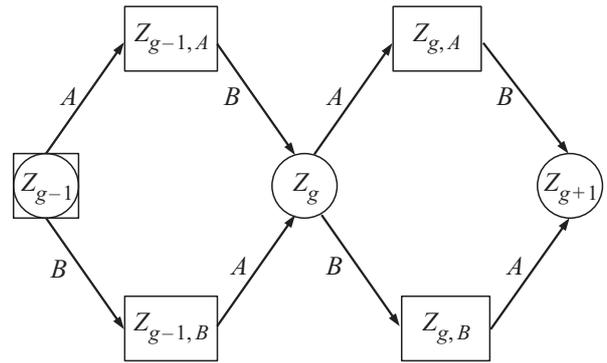


Схема протекания реакции (5).

на второй стадии, нестабильны, и соответствующие процессы их образования не рассматриваются. Использование двухстадийной схемы реакции (5) позволило получить выражение для константы скорости  $k(g)$  через константы скоростей двухчастичных процессов первой или второй стадии и по аналогии с подходом Я.Б. Зельдовича [9] получить выражение для скорости стационарной нуклеации в реакции вида (5)

$$I = \left( \frac{\alpha_A \beta_A}{1 + \alpha_A \beta_A (\alpha_B \beta_B)^{-1} \Gamma_{AB}} + \frac{\alpha_B \beta_B}{1 + \alpha_B \beta_B (\alpha_A \beta_A)^{-1} \Gamma_{BA}} \right) \times S(g_{cr}) \sqrt{\frac{\Delta\Phi(g_{cr})}{3\pi g_{cr}^2 kT}} N^0(g_{cr}), \quad (17)$$

где  $\beta_i = p_i / \sqrt{2\pi m_i kT}$  — число молекул пара, соударяющихся в единицу времени с единицей поверхности зародыша,  $S(g)$  — площадь поверхности зародыша,  $\alpha_i$  — вероятность прилипания молекулы сорта  $i$  при ее соударении с зародышем,  $\Gamma_{ij}$  — определяется отношением вероятности прилипания при соударении молекулы сорта  $i$  с зародышем на первой стадии к вероятности химической реакции при соударении молекулы сорта  $j$  с комплексом на второй стадии.

В случае, когда молекул сорта  $B$  в системе значительно больше, чем  $A$  ( $p_A \ll p_B$ ,  $\alpha_A \sim \alpha_B$ ), выражение для скорости нуклеации принимает вид

$$I = \tilde{\alpha}_A \beta_A S(g_{cr}) \sqrt{\Delta\Phi(g_{cr}) / 3\pi g_{cr}^2 kT} N^0(g_{cr}), \quad (18)$$

где  $\tilde{\alpha}$  — обобщенный коэффициент конденсации

$$\tilde{\alpha}_A = \alpha_A (1 + \Gamma_{AB} \alpha_A \beta_A / \alpha_B \beta_B)^{-1}. \quad (19)$$

В том же приближении для описания регулярного роста сверхкритических зародышей в газокинетическом режиме имеем аналог формулы Кнудсена [13]

$$\frac{dr}{dt} \equiv \dot{r} = \frac{\tilde{\alpha}_A}{\rho_l} \sqrt{\frac{M_{C^*}^2}{2\pi M_A R T}} \left( p_A - p_A^s(r) \sqrt{\frac{T}{T_d}} \right). \quad (20)$$

Здесь  $r$  — радиус зародыша,  $m_i$  — масса молекулы,  $M_i$  — молярная масса,  $T_d$  — температура зародыша.

5. Результатами данной работы являются выражения, дающие замкнутое описание кинетики объемной конденсации в некоторых сложных системах. Отличие между полученными выражениями (17), (18), (20) и их аналогами для простых систем заключается в следующем. Во-первых, в наличии обобщенного коэффициента конденсации (19) с константой, характеризующей гетерогенную химическую реакцию. Во-вторых, в использовании обобщенной степени пересыщения (15) для вычисления размера, работы образования и равновесной концентрации критических зародышей. В дальнейшем предполагается использование полученных выражений для описания объемной конденсации в конкретных реакциях вида (4).

### Финансирование

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-08 00468).

### Конфликт интересов

У автора отсутствует конфликт интересов.

### Список литературы

- [1] H. Reiss. *J. Chem. Phys.* **18**, 840 (1950).
- [2] J.O. Hirshfelder. *J. Chem. Phys.* **61**, 2690 (1974).
- [3] Vitaly V. Slezov. *Kinetics of First-order Phase Transitions*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (2009). 415 p.
- [4] John H. Seinfeld, Spyros N. Pandis. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Wiley, N.Y. (1998). 1326 p.
- [5] Х.Г. Вагнер, К.Ю. Дорге, Д. Танке, П.А. Власов, И.С. Заслонко, А.В. Еремин. *Кинетика и катализ* **42**, 642 (2001).
- [6] В.Ю. Киреев, А.А. Столяров. *Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы. Техносфера*, М. (2006). 190 с.
- [7] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **50**, 1188 (2008).
- [8] И.Л. Иосилевский, В.К. Грязнов, А.М. Семенов, Е.С. Якуб, Л.Н. Горохов, В.С. Юнгман, А.Ю. Башарин, М.В. Брыкин, М.А. Шейндлин, В.Е. Фортов. *Изв. РАН. Энергетика* **5**, 115 (2011).
- [9] Я.Б. Зельдович. *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
- [10] Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. Наука, Л. (1975). 592 с.
- [11] Е.В. Самуйлов, И.Б. Рождественский, Н.М. Корценштейн. *Физика и химия обработки материалов* **2**, 67 (1981).
- [12] V.I. Kalikmanov, M.E.H. van Dongen. *Phys. Rev. E* **55**, 1607 (1997).
- [13] N.A. Fuchs. *Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media*. Pergamon Press, N.Y. (1959). 78 p.

Редактор Т.Н. Василевская