

03;05;06;12

Нуклеация в каталитической нанокляпке и рост нановолокон

© С.П. Фисенко, Ф.Н. Боровик

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия
e-mail: fsp@hmti.ac.by

(Поступило в Редакцию 13 февраля 2008 г.)

Рассмотрена кинетика основных физических процессов, определяющих формирование нановолокон с помощью механизма „пар–жидкость–твердое тело“. Исследована роль геометрических, термодинамических и кинетических факторов на начальном этапе роста нановолокна. Получены приближенные выражения для скорости нуклеации, для скорости роста нановолокна; оценено влияние процессов переноса в газовой фазе. В приближении задачи Стефана рассчитано влияние выделения скрытой теплоты фазового перехода на рост нановолокна. Численные оценки сделаны для углеродных нановолокон.

PACS: 64.70.Dv, 68.70+w.

Введение

Разработка физических основ технологии производства нановолокон является одной из актуальных задач прикладной физики, что отражается в огромном потоке публикаций. Важно отметить, что во многих методах получения нановолокон нашел применение комплексный механизм „пар–жидкость–твердое тело“ [1–6]. Однако более глубокое понимание работы этого механизма до сих пор представляет большой научный и практический интерес.

Как известно, свойства объектов с радиусом в десятки нанометров могут существенно отличаться от свойств макрообъектов при такой же температуре. В частности, у нанообъектов из-за вклада их поверхностной свободной энергии существенно понижается температура плавления. Разумно ожидать, что при достаточно высоких температурах коэффициент диффузии примеси в твердом с термодинамической точки зрения нанообъекте близок к коэффициенту диффузии для жидкой фазы. Именно поэтому далее металлическую каталитическую наночастицу будем называть нанокляпкой.

На рис. 1 схематично показан комплексный механизм формирования нановолокон „пар–жидкость–твердое тело“. Физическая картина механизма процессов представляется следующей: в нанокляпке вещества B с радиусом R , расположенной на подложке, различными

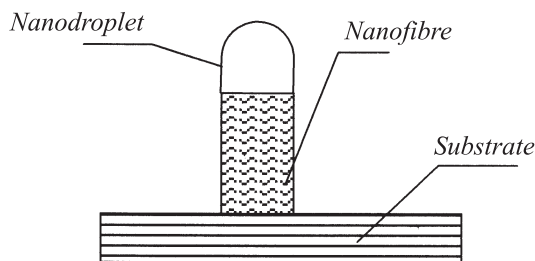


Рис. 1. Основные элементы формирования нановолокна по схеме „пар–жидкость–твердое тело“.

способами создается пересыщенный раствор вещества A , причем вещество A поступает в каплю в основном из газовой фазы. На границе с подложкой имеет место нуклеация вещества A с характерным размером трехмерных критических кластеров около 1 nm.

В ходе последующего роста кластеров внутри капли происходит их слияние и начинается рост нановолокна уже вне капли. Наличие кристаллической подложки из того же материала A существенно, как показано ниже, понижает термодинамический барьер активации механизма образования кластеров. Однако наличие подложки не является, по нашему мнению, обязательным элементом формирования кластеров в нанокляпке. Существование двух видов нановолокон с различным расположением каталитической наночастицы (сверху либо снизу) — хорошо установленный экспериментальный факт.

Термодинамическая причина роста нановолокон из капли состоит в том, что именно это направление роста ведет к уменьшению свободной энергии системы. С ростом волокна внутри капли свободная энергия системы увеличивалась бы за счет вклада деформаций капли при росте зародыша новой фазы.

Размер капли, внутри которой идет образование кластеров, не может быть большим. Действительно, в противном случае было бы трудно создать достаточно большое пересыщение в объеме капли и поддерживать интенсивные диффузионные потоки. Вопрос о минимальном размере нанокляпки при получении нановолокон обсуждается ниже.

Коалесценция растущих кластеров в нанокляпке ведет к образованию затравочного нановолокна. Скорость роста нановолокна определяется диффузионным потоком внутри нанокляпки, степенью пересыщения раствора внутри нанокляпки, плотностью и структурой нановолокна. Пересыщение S твердого раствора зависит от механизма поддержания неравновесного состояния. Для большинства экспериментов таковым является осаждение вещества из газовой фазы. При малых парциальных давлениях газа, переносящего примесь, важное значение

также имеет поверхностная диффузия молекул (атомов) вещества A . По мере увеличения длины нановолокна все более существенную роль начинают играть тепловые процессы [7]. Эти процессы связаны с выделением скрытой теплоты фазового перехода при росте нановолокна на границе нанокapля–нановолокно; с физико-химическими процессами, сопровождающими осаждение паров вещества на нанокapлю; и с переносом тепла по нановолокну к более холодной подложке.

Далее будет использоваться континуальное приближение для описания всех процессов с характерным пространственным масштабом около 1 nm . Напомним, что расстояния между ближайшими атомами углерода в твердой фазе лежат в интервале $0.142\text{--}0.335\text{ nm}$. Поэтому использование континуального приближения представляется вполне оправданным.

Цель настоящей работы состоит в дальнейшем развитии физического понимания и математического описания образования и роста нановолокон в рамках механизма „пар–жидкость–кристалл“ с использованием теоретических методов физической кинетики [8,9].

В первом разделе статьи исследуются свободная энергия формирования трехмерных кластеров и скорость нуклеации. Получено приближенное выражение для скорости нуклеации в конденсированной фазе. Во втором разделе в рамках задачи Стефана рассматривается рост однородных и тубулярных нановолокон. Обсуждаются процессы переноса в газовой фазе в свободно-молекулярном приближении. В последнем разделе описываются процессы теплопереноса между каплями и подложкой, обусловленные фазовым переходом первого рода — растворенный углерод–твердый углерод.

Основные результаты настоящего исследования опубликованы в [10]. Первые наши результаты по этой проблеме опубликованы в [11].

1. Термодинамика и кинетика формирования кластеров

Пересыщение S вещества A в нанокapле определяется как

$$S = n/n_l(T), \quad (1)$$

где n — числовая плотность молекул вида A в растворе, $n_l(T)$ — числовая плотность молекул, отвечающая равновесной растворимости вещества A при температуре T . В частности, если в качестве примеси A выступает углерод C и в качестве материала капли B — никель Ni , то $n_l(873\text{ K}) \sim 1.9 \cdot 10^{26}\text{ atom/m}^3$, при этом числовая плотность атомов никеля равна $9 \cdot 10^{28}\text{ atom/m}^3$ [11]. Естественно, максимальное пересыщение возникает на внешней границе нанокapли, обращенной к газовой фазе. Установление пересыщения на границе нанокapли с подложкой определяется диффузионными процессами. Характерное время установления пересыщения τ на границе с подложкой с хорошей точностью может быть

оценено с помощью выражения

$$\tau \approx \frac{H^2}{\pi^2 D},$$

где H — характерная высота нанокapли, D — коэффициент диффузии примеси в нанокapле. Очевидно, что время установления весьма сильно зависит от размера каталитической нанокapли и температуры подложки. В частности, при температуре подложки 700°C и высоте нанокapли около 10 nm время установления пересыщения углерода в никелевой нанокapле около 10^{-4} s .

Как известно, равновесная растворимость углерода в никеле повышается с ростом температуры раствора. Таким образом, при постоянной плотности примеси повышение температуры подложки уменьшает время установления пересыщения, однако ведет к снижению пересыщения раствора и тем самым — к уменьшению вероятности образования кластеров внутри нанокapли.

Предполагается, что первичные кластеры внутри нанокapли образуются при помощи гетерогенной нуклеации на подложке. Как показано ниже, существенную роль играют не только свойства самой капли, но и материал, и температура подложки. Для простоты принимаем, что кластеры имеют полусферическую форму. Тогда в капиллярном приближении свободная энергия $\Delta\Phi(g)$ однокомпонентного кластера из g молекул примеси на границе капли и подложки может быть записана следующим образом:

$$\Delta\Phi(g) = -gkT \ln(S) + 2\pi r^2 \sigma_{ab} + \pi r^2 (\sigma_{as} - \sigma_{bs}), \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, r — радиус кластера, σ_{ab} — поверхностное натяжение между кластером и фазой B в капле, σ_{bs} — поверхностное натяжение между материалом подложки и фазой B (рис. 2).

В правой части выражения (2) последнее слагаемое, учитывающее разность коэффициентов поверхностного натяжения, в ряде случаев может значительно уменьшить свободную энергию формирования кластера из материала примеси, если основной компонент капли плохо смачивает материал подложки. Для бинарных систем, имеющих практический интерес, это обстоятельство как раз и имеет место. Более того, если подложка выполнена из материала A , то в таком случае $\sigma_{as} = 0$, что существенно уменьшает свободную энергию образования кластера на

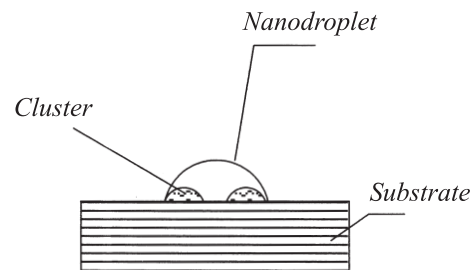


Рис. 2. Образование кластеров на подложке внутри нанокapли.

подложке. Другими словами, если имеется никелевая наноклапте на никелевой подложке, при очень больших пересыщениях возможно образование кластеров и в других частях капли, не имеющих непосредственного контакта с подложкой.

Для твердой фазы многих веществ значения поверхностного натяжения найдены с невысокой точностью и это затрудняет численный расчет кинетики нуклеации в наноклапте. Отметим только, что величина поверхностного натяжения прямо пропорциональна разности плотностей веществ на межфазной границе [12].

Следует подчеркнуть, что формирование кластера на поверхности самой наноклапте (без участия подложки) требует, согласно выражению (2), создания более высокого пересыщения в наноклапте. Действительно, в данном случае $\sigma_{bs} = 0$ и свободная энергия образования кластеров существенно выше, что сказывается на вероятности их формирования. Неудивительно, что примеры роста однородных нановолокон, при котором каталитическая наноклапте находится сверху нановолокна, встречаются значительно чаще.

Радиус полусферического кластера r , образовавшегося на подложке, из g атомов определяется соотношением

$$r = \left(\frac{3gv_A}{2\pi} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

где v_A — объем на одну молекулу в макроскопической фазе A .

Критический кластер из g^* атомов вычисляется из условия максимума свободной энергии образования $\Delta\Phi(g)$:

$$\frac{\partial\Delta\Phi(g)}{\partial g} = 0. \quad (4)$$

Тогда для числа атомов g^* в критическом кластере (r^* — радиус критического кластера) имеем следующие выражение:

$$g^* = \frac{2\pi v_A^2}{3(kT)^3 (\ln(S))^2} [2\sigma_{ab} + (\sigma_{as} - \sigma_{bs})]^3. \quad (5)$$

Очевидно, что формула (5) представляет собой обобщение известной формулы Гиббса [13]. Подставив выражение (5) в (2), находим формулу для свободной энергии критического кластера $\Delta\Phi^*$.

$$\Delta\Phi^* = \frac{\pi v_A^2 [2\sigma_{ab} + (\sigma_{as} - \sigma_{bs})]^3}{3(kT \ln(S))^2} \quad (6)$$

или, используя выражение для g^* , имеем

$$\Delta\Phi^* = \frac{g^* kT \ln(S)}{2}. \quad (7)$$

Применив основную идею классической теории нуклеации [14] о кинетике нуклеации как о флуктуационном переходе над термодинамическим барьером, запишем оценочную формулу для скорости нуклеации I критических кластеров

$$I = n^2 2\pi D r^* \exp \left\{ -\Delta\Phi^*/kT \right\}. \quad (8)$$

В выражении (8) пренебрегается эффектом от флуктуаций вблизи критического размера кластера (так называемым фактором Зельдовича). Предэкспоненциальный множитель представляет собой произведение нормировочной константы, приближенно равной n , на односторонний поток молекул вида A на критический зародыш ($2\pi n D r^*$), полученный в результате решения диффузионной задачи. Приведем численные оценки. Если $\Delta\Phi^*/kT \sim 20$, то для случая нуклеации углерода в капле никеля ($D \sim 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, $n \sim 10^{27} \text{ atom}/\text{m}^3$, радиус критического кластера $\sim 1 \text{ nm}$ [11]) и, согласно (6), скорость нуклеации $I \sim 2 \cdot 10^{23} \text{ cluster}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$.

Используя (5), запишем выражение (8) более детально:

$$I = n^2 2\pi D \frac{v_A [2\sigma_{ab} + (\sigma_{as} - \sigma_{bs})]}{kT \ln(S)} \exp \left\{ -\Delta\Phi^*/kT \right\}. \quad (9)$$

Для продолжения работы механизма „пар–жидкость–твердое тело“ необходимо, чтобы внутри капли образовалось достаточно много критических кластеров за относительно короткое время (рис. 2). Согласно результатам работ [15,16], характерное время ожидания τ_c появления кластера новой фазы в капле вблизи подложки может быть оценено как

$$\tau_c \sim (IR^2 d)^{-1}, \quad (10)$$

где $d \approx 1 \text{ nm}$ — характерная высота слоя вблизи подложки, внутри которого образуются зародыши новой фазы. Как следует из этого выражения, для малых капель время ожидания появления кластера может быть достаточно большим, несмотря на высокую скорость нуклеации S другой стороны, существует τ_n — характерное время преодоления термодинамического барьера при нуклеации, которое примерно равно τ_e [16]. Отсюда для оценок имеем условие

$$IR^2 d \tau_n \sim 1. \quad (11)$$

Проведем теперь численную оценку скорости нуклеации, если $\tau_n \sim 1 \text{ ms}$. Тогда для наноклапте радиусом 30 nm получим, что скорость нуклеации должна быть более $10^{27} \text{ cluster}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$.

Дополнительно рассмотрим простые геометрические соображения. Если радиус полусферической каталитической наноклапте $\sim 30 \text{ nm}$, то, чтобы покрыть ее основание критическими полусферическими кластерами с радиусом 1 nm , требуется формирование около 900 таких кластеров. С учетом роста и коалесценции кластеров можно считать, что достаточно образования около 200 критических кластеров.

После окончания стадии нуклеации время, необходимое для удвоения радиуса критического зародыша и соответственно формирования одномерной „затравки“ нановолокна, достаточно мало — порядка нескольких секунд. По порядку величины его можно оценить как $3 \cdot 10^{-18} n_s / Dn$ [17], где n_s — числовая плотность твердого вещества A . Отметим, что проявлением стадии

коалесценции, которая сохраняется и при последующем росте нановолокна, должна быть его достаточно пористой структура. Экспериментальная проверка этого утверждения представляется достаточно простой и в то же время важной для раскрытия кинетических механизмов роста нановолокна. Как обычно, пористая структура начала нановолокна существенно снижает общую теплопроводность нановолокна.

2. Рост нановолокна

Вначале рассмотрим процесс роста нановолокна из наноклапты на подложке в изотермическом приближении. Рассматривая рост нановолокна в одномерном приближении, запишем условие Стефана на межфазной границе нановолокна и наноклапты

$$-D\nabla n = vn_s, \quad (12)$$

где v — скорость движения межфазной границы относительно подложки. Значение n_s (числовая плотность вещества A в растущем нановолокне) зависит от совершенства его структуры. В частности, величина n_s различна для разных видов углеродных материалов. Далее считаем, что на межфазной границе плотность вещества A в наночастице может быть вычислена на основе данных о равновесной растворимости.

Для описания роста длины нановолокна L используем уравнение

$$\frac{dL}{dt} = v. \quad (13)$$

Заменим градиентный член в (12) приближенной оценкой [18]

$$-\nabla n \approx \frac{n - n_l(T)}{R}, \quad (14)$$

где R — радиус наноклапты. Ниже для простоты считаем наноклапту полусферической, в итоге получим уравнение

$$\frac{dL}{dt} = D(T) \frac{n - n_l(T)}{Rn_s}. \quad (15)$$

В приближении постоянного во времени пересыщения S примеси в капле уравнение (15), легко интегрируется. В итоге имеем важный качественный результат:

$$L \sim \frac{Dt}{Rn_s}, \quad (16)$$

т.е. длина нановолокна линейно зависит от времени и обратно пропорциональна радиусу наноклапты. Данный результат получен также в работах [1–4] и подтвержден экспериментально [11] при росте нановолокна углерода из никелевой капли. При этом материал капли B влияет на рост через значение коэффициента диффузии D .

Сделаем численные оценки скорости роста нановолокна углерода, используя выражения (13)–(15). Пусть $R = 10$ nm, типичное значение коэффициента диффузии порядка 10^{-13} m²/s при температуре около 1000 K, и если отношение $n/n_s \sim 10^{-1}$, то $v \sim 10^{-6}$ m/s.

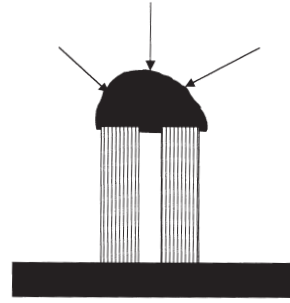


Рис. 3. Структуры тубулярного нановолокна.

Особый интерес представляет образование трубчатых структур нановолокна, показанных на рис. 3. Обозначим внутренний радиус трубчатой структуры как R_i , а внешний радиус пусть совпадает с радиусом капли R . Тогда, полагая, что полный поток примеси через наноклапту обеспечивает рост тубулярного нановолокна, запишем уравнение для скорости роста тубулярного нановолокна

$$\frac{dL}{dt} = \frac{DRn_l(T)}{(R^2 - R_i^2)} \frac{(S - 1)}{n_s}. \quad (17)$$

Таким образом, при одном и том же пересыщении рост тубулярного нановолокна тем выше, чем ближе внутренний и внешний радиусы. В целом тубулярные нановолокна растут быстрее, чем однородные по сечению нановолокна.

Развитая выше физическая картина формирования нановолокон позволяет получить важную дополнительную информацию. Действительно, минимальный радиус наноклапты должен быть не менее радиуса критического кластера

$$R \geq r^*.$$

Другими словами, радиус наноклапты R должен быть более 1 nm. При этом минимальная высота наноклапты также должна быть больше, чем r^* .

Для тубулярного нановолокна имеем аналогичную оценку для минимальной толщины стенки:

$$R - R_i \sim 2r^*,$$

т.е. минимальная толщина стенки порядка 2 nm. Поэтому для тубулярного нановолокна минимальный радиус наноклапты должен быть больше, чем $3r^*$ (~ 3 nm). Анализ экспериментальных данных [19] подтверждает эту оценку. Формирование тубулярного нановолокна возможно при условии, что максимальная высота наноклапты на подложке приходится на ее центр. При этом минимальная высота наноклапты должна быть более 2 nm для формирования неоднородных диффузионных потоков.

Отметим, что в росте нановолокна участвуют только те кластеры, которые находятся вблизи формирующегося нановолокна. Кластеры, появившиеся вне этой зоны,

медленно растут и создают пространственно неоднородные области размером более nm . Эти не участвующие в формировании нановолокна кластеры ведут к уменьшению механической прочности наноклапты и, следовательно, к увеличению ее способности к деформированию, что может привести к частичному разрушению наноклапты. Такое разрушение, при котором растущее нановолокно отрывает и уносит с собой куски наноклапты, экспериментально наблюдалось в [6].

Основываясь на развитой выше физической картине, можно предположить, что формирование трехмерного критического кластера невозможно, если характеристический размер каталитической капли порядка 1 nm . В то же время возможно формирование двумерных и одномерных критических кластеров. Экспериментальные данные, представленные в [19], подтверждают эту точку зрения. Одномерные кластеры (например, кольца) могут инициировать рост одностенных углеродных трубок. Двумерные кластеры (графеновые островки) могут являться зародышами как одностенных, так и многостенных углеродных нанотрубок.

Так как образование дополнительных кластеров в других частях капли связано с величиной потока материала нановолокна из газовой фазы, то рассмотрим более подробно процесс переноса в газовой фазе.

Обозначим поток молекул вида A из газовой фазы на единицу площади наноклапты как J . Тогда в стационарном режиме роста нановолокна имеем равенство:

$$vn_s = 2J. \quad (18)$$

Пользуясь (16) и приближенной оценкой градиента, для установившегося режима соотношение между n и J запишем в виде

$$n = 2RJ/D. \quad (19)$$

Из выражения (19) следует оценка снизу на величину потока J в стационарном режиме:

$$J > \frac{Dn_l}{2R}, \quad (20)$$

т. е. согласно (20), — чем больше радиус наноклапты, тем менее интенсивным должен быть перенос примеси в газовой фазе. Можно сказать, что наноклапты играют роль своеобразного концентратора потока примеси из газовой фазы.

Как правило, величина J прямо пропорциональна парциальному давлению газа, переносящему примесь A в газовой фазе [18]. Точнее, как следует из кинетической теории газов [8]

$$J \sim \frac{P}{\sqrt{mT}}, \quad (21)$$

где m — масса молекулы газа, содержащего углерод. Экспериментальные данные о газах, переносящих углерод, приведены в [19].

Подчеркнем, что во всех экспериментальных установках массообмен между наноклаптами на подложке и

газовой фазой идет в свободно-молекулярном режиме. Повышая парциальное давление газа, переносящего вещество A , экспериментаторы увеличивают скорость роста нановолокна. Если поток из газовой фазы недостаточен для поддержания стационарной скорости, то нановолокно растёт с переменной скоростью. Если поток из газовой фазы превышает стационарное значение, то возможно образование дополнительных кластеров в других частях капли. Такие ситуации наблюдались в эксперименте [20–22].

3. Неизотермические эффекты при росте нановолокна

Рассмотрим тепловые процессы, сопровождающие рост нановолокна. Некоторые оценки для начальной стадии роста были сделаны ранее в [23]. В стационарном режиме на границе фазового перехода имеем условие Стефана на межфазной границе [7]:

$$-\lambda \nabla T = vn_s U, \quad (22)$$

где U — скрытая теплота кристаллизации на один атом [24], λ — коэффициент теплопроводности нановолокна, градиент температуры определяется в объеме нановолокна.

Вычислим градиент температуры, приближенно заменяя его отношением характерных величин

$$-\nabla T \approx \frac{T_d - T_s}{L}, \quad (23)$$

где T_d и T_s — соответственно температура наноклапты и подложки. Подставив приближенное выражение для градиента температуры в уравнение (22) и проинтегрировав его, получим выражение для температуры каталитической наноклапты

$$T_d(t) \approx T_s + \frac{L(t)DU}{R\lambda} n. \quad (24)$$

Как следует из выражения (24), по мере роста длины нановолокна температура капли увеличивается, так как ухудшаются условия сброса тепла в подложку. Естественно, что чем выше скорость роста, тем больше перепад температуры.

Численные оценки для случая роста углеродного нановолокна на никеле ($\lambda \sim 0.1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, $v \sim 10^{-5} \text{ m/s}$, $U \sim 5000 \text{ cal}$) показывают, что для нановолокна длиной один микрон перепад температуры не превышает $\sim 10 \text{ grad}$. Согласно (24), существенный температурный перепад возникает уже при длине нановолокна примерно $5 \mu\text{m}$ [7]. Чтобы получить более точные результаты для нановолокон такой длины, нужно совместно решать тепловую и диффузионную задачи. Эта работа в настоящее время выполняется. Однако уже на данном этапе очевидно, что тепловые эффекты ведут к отклонению закона роста нановолокна от линейного по времени закона. Напомним, что предложенный механизм

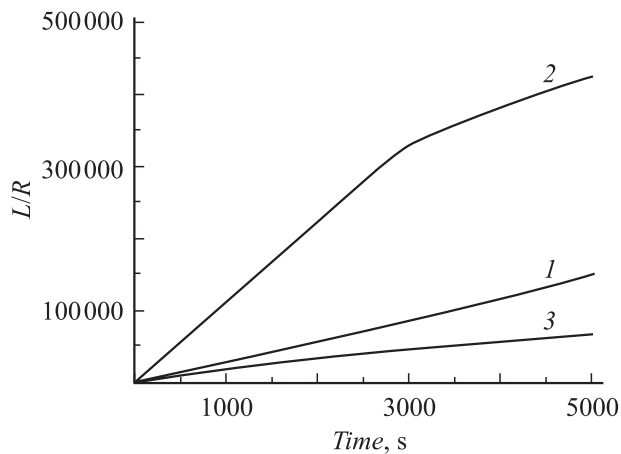


Рис. 4. Рост нановолокон для различных значений температуры подложки: $n = 10^{27} \text{ atom/m}^3$, $\lambda = 0.2 \text{ W/mK}$; кривая 1 — температура подложки $T = 1000 \text{ K}$, 2 — 1100, 3 — 1200.

формирования затравочного нановолокна существенно понижает теплопроводность углеродного материала по сравнению с табличными значениями.

На рис. 4 приведена зависимость длины углеродного нановолокна от времени роста. Видно, что при быстром росте и большой длине нановолокна наблюдается отклонение от линейного закона роста. Если температура подложки повышается, то благодаря экспоненциальной зависимости коэффициента диффузии от температуры можно было бы ожидать существенного увеличения скорости роста нановолокна. Однако начинает играть роль эффект зависимости равновесной растворимости от температуры. При постоянной числовой плотности углерода в наноклапте повышение температуры приводит к уменьшению пересыщения. Для $n = 10^{27} \text{ atom/m}^3$ в Ni значения пересыщения s для ряда температур приведены в таблице.

Как видно из таблицы, в диапазоне 1000 K влияние изменения температуры на изменение пересыщения в наноклапте весьма заметно. Изменение пересыщения, в свою очередь, замедляет скорость роста нановолокна. Таким образом, формируется механизм обратной связи, стабилизирующий рост коротких нановолокон.

Как следует из рис. 4 и таблицы, отклонение от линейного закона роста обусловлено уменьшением пересыщения в наноклапте при возрастании ее температуры, и даже возрастание коэффициента диффузии углерода в никеле при увеличении температуры не компенсирует этого эффекта.

На рис. 5 приведены результаты численного моделирования влияния температуры подложки на температу-

Пересыщение углеродного раствора как функция температуры никелевой наноклапты

$T_s, \text{ K}$	1000	1100	1200
s	2.78	1.6	1.018

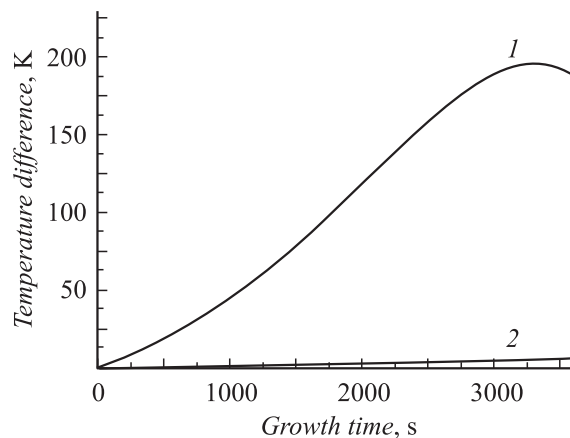


Рис. 5. Отклонение температуры наноклапты от температуры подложки при росте нановолокна: кривая 1 — температура подложки 1000 K, 2 — 900.

ру наноклапты. Подчеркнем, что расчеты проведены с учетом зависимости коэффициента диффузии и растворимости примеси (углерода в никеле) от температуры. Для обоих вариантов радиус наноклапты равен 10 nm, $J = 10^{22} \text{ atom/(s} \cdot \text{m}^2)$, коэффициент теплопроводности нановолокна был принят равным наименьшему значению коэффициента теплопроводности графита.

Расчет показывает, что на времени больше 10 s имеет место практически линейный профиль температуры вдоль нановолокон. Изменение температуры наноклапты объясняется выделением скрытой теплоты фазового перехода. При быстром росте нановолокна выделившаяся теплота не успевает отводиться вдоль нановолокна на подложку. Радиационным теплообменом для этого диапазона температур можно пренебречь.

Заключение

В работе рассмотрены кинетические процессы формирования нановолокон по механизму „пар-жидкость-твердое тело“, который имеет три основные стадии: нуклеацию внутри наноклапты на подложке, коалесценцию образовавшихся кластеров и рост нановолокна из капли. В качестве наноклапты может выступать и шероховатость металлической подложки.

Получены выражения для числа молекул в критическом полусферическом кластере на подложке; и даны оценки для скорости нуклеации кластеров на подложке. Показано, что если материалы наноклапты и подложки совпадают, то скорость нуклеации существенно увеличивается при одинаковом пересыщении.

Исследована кинетика роста нановолокна. Показано, что скорость роста прямо пропорциональна коэффициенту диффузии и обратно пропорциональна радиусу капли. При этом радиус нановолокна весьма близок к радиусу наноклапты. Высказано предположение о том, что структура головки нановолокна является более пористой по сравнению с остальной его частью. Получены

ограничения на минимальные размеры каталитических нанокнопель, которые могут быть использованы для формирования нановолокон. Найдено выражение для длины турбулентного нановолокна как функции времени роста.

В свободно-молекулярном приближении даны оценки плотности потоков из газовой фазы, необходимые для поддержания стационарного пересыщения раствора в капле, что ведет к стационарному росту нановолокна.

Показано, что вклад поверхностной диффузии вещества A важен при малых значениях потоков из газовой фазы. На стадии роста полупроводникового нитевидного нанокристалла ее влияние подробно исследовано в работах [1–3].

В заключение отметим, что многие углеродные наноматериалы можно приближенно рассматривать как нановолокна и тем самым применять полученные результаты для теоретического и инженерного анализа.

Список литературы

- [1] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* // Phys. Rev. E. 2004. Vol. 70. P. 031 604.
- [2] *Сибирёв Н.В., Сошников И.П., Дубровский В.Г., Аршанский Е.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 7. С. 28–35.
- [3] *Дубровский В.Г., Сибирёв Н.В., Цирлин Г.Э.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 16. С. 41–50.
- [4] *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 303 с.
- [5] *Roper S.M., Davis S.H., Norris S.A.* et al. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 034 304.
- [6] *Moshkalev S., Verissimo C.J.* // Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 044 303.
- [7] *Borovik F.N., Fisenko S.P., Kas'kova S.I.* // Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures. Proc. Nanomeeting = 2007 / Ed. by V.E. Borisenko et al. World Scientific, 2007. Singapore: P. 451–454.
- [8] *Питаевский Л.П., Лифшиц Е.М.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
- [9] *Крайнов В.П.* Качественные методы в физической кинетике и гидрогазодинамике. М.: Высш. шк. 1989. 224 с.
- [10] *Фисенко С.П., Боровик Ф.Н.* Формирование и рост нановолокон. Препринт № 1. Минск: ИТМО. 2007. 23 с.
- [11] *Боровик Ф.Н., Фисенко С.П.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 4. С. 27–32.
- [12] *Чесноков В.В., Буянов Р.А., Афанасьев А.Д.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1982. Вып. 2. С. 60–64.
- [13] *Rowlinson J.S. and Widom B.* Molecular Theory of Capillarity. Oxford: Clarendon, 1982 352 p.
- [14] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975. 592 с.
- [15] *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 326 с.
- [16] *Скрипов В.П., Коверда В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 230 с.
- [17] *Fisenko S.P. and Wilemski G.* // Phys. Rev. E. 2004. Vol. 70. P. 056 119 (8).
- [18] *Кухарев Б.С., Рогожников А.Н., Фисенко С.П., Шабуня С.И.* // ИФЖ. 1993. Т. 65. № 2. С. 229–234.
- [19] *Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н., Мазов И.Н.* // Рос. хим. журн. 2004. Т. 98. № 5. С. 37–45.
- [20] *Chhowalla M., Teo K.B.K., Ducati C.* et al. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. N 10. P. 5308–5317.
- [21] *Чесноков В.В., Буянов Р.А., Афанасьев А.Д.* // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 1251–1254.
- [22] *Чесноков В.В., Буянов Р.А.* // Успехи химии 2000. Т. 69. № 7. С. 675–692.
- [23] *Klinke C. Bonard J.M., Kern K.* // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 035 403.
- [24] *Siegel D.J., Hamilton J.C.* // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 094 105.