

УДК 699.017.23:536.423.1:621.315.592

НЕСТАЦИОНАРНОСТЬ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ВАКУУМНОМ ОСАЖДЕНИИ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ПАРА

А. А. Бочкарев, В. И. Полякова

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск
E-mail: anaboch@itp.nsc.ru

Для описания нестационарных явлений, обнаруженных в экспериментах по получению нанодисперсных композитов вакуумным осаждением двухкомпонентного пара, созданы модель, основанная на модели сорбции Ленгмюра, и программа для численного моделирования процессов нуклеации и конденсации на охлаждаемой подложке. Расчеты, выполненные для смеси паров серебра и воды, показали, что на стадии нуклеации имеет место взаимная стимуляция зарождения конденсированных фаз компонентов при определяющей роли нуклеации серебра. Обнаружен ряд необычных явлений: повышение относительной скорости конденсации пара воды при понижении его парциального давления; отсутствие стационарных режимов конденсации; существование пограничного режима, разделяющего режимы с увеличением и уменьшением концентрации серебра в конденсате; формирование пористых каркасов, состоящих из конденсата одного из компонентов с наполнителем из наночастиц другого компонента. Определены дисперсионные свойства конденсатов в зависимости от режимов конденсации и адгезия конденсата к подложке.

Ключевые слова: нанодисперсные композиты, численное моделирование процессов конденсации.

В 90-х гг. разработана экспериментальная технология получения различных нанодисперсных композитов металл — органика с уникальными свойствами путем одновременного вакуумного осаждения двух компонентов пара на криогенном конденсаторе [1, 2]. В ходе экспериментов по получению нанодисперсных композитов возникли две проблемы: 1) невозможность обеспечения длительного стабильного процесса без его регулирования вручную; 2) высокая концентрация металла в конечном продукте даже при подаче смеси паров с малой концентрацией пара металла по сравнению с концентрацией пара органики [3]. Для продолжения работ по получению нанодисперсных композитов в данной работе выполнено математическое моделирование конденсации двухкомпонентного пара на криогенной поверхности. Моделировалась конденсация паров воды и серебра на поверхности, температура которой равна 223 К. В результате расчетов выявлен ряд новых эффектов, которые позволяют объяснить необычные явления, наблюдавшиеся в экспериментах, и разработать более современную технологию производства композитов.

Модель молекулярных процессов на поверхности идеальной подложки. При моделировании в качестве основы принята простая феноменологическая модель молекулярных процессов на поверхности идеальной подложки, изложенная в работе [4]. Суть этой модели состоит в следующем. Конденсация пара на подложке, находящейся в вакуумной камере, происходит через адсорбированную фазу, состоящую из молекул пара. Поверхность подложки представляет собой однородную решетку из вакансий адсорбции с характерным расстоянием между ними, соответствующим параметрам кристаллической решетки конденсата пара. Молекула пара, падающая на поверхность кристалла-подложки,

закрепляется в одной из вакансий адсорбции с энергией адсорбции ε_s и мгновенно аккомодируется с поверхностью кристалла по температуре. В результате термических колебаний и флуктуаций колебаний решетки вакансий эта молекула может либо переместиться в соседнюю вакансию адсорбции, что свидетельствует о поверхностной диффузии, либо десорбировать обратно в паровую среду. Время жизни молекулы до десорбции определяется следующим образом:

$$\tau_s \approx \nu^{-1} \exp(\varepsilon_s / (kT_s)).$$

Здесь $\nu \approx 10^{13} \div 10^{14}$ — частота тепловых колебаний молекулы в адсорбированном состоянии; k — постоянная Больцмана; T_s — температура подложки. Для перемещения молекулы адсорбата в соседнюю вакансию требуются менее интенсивные флуктуации термических колебаний, чем для десорбции, поэтому выражение, определяющее время жизни молекулы до перемещения в соседнюю вакансию, можно представить в виде

$$\tau_{sd} \approx \nu^{-1} \exp(\beta \varepsilon_s / (kT_s)),$$

где индекс sd соответствует поверхностной диффузии; β — доля энергии активации поверхностной диффузии U_d в энергии адсорбции ε_s ($U_d = \beta \varepsilon_s$). Величина β определяется геометрией решетки вакансий. В работе [4] рекомендовано значение $\beta = 0,3 \div 0,4$. При расчете конденсации значение β уточняется путем расчетов в равновесных условиях. Энергия адсорбции ε_s вычисляется по поверхностной энергии подложки либо в соответствии с гипотезой Юнга [5].

Вероятности событий — поверхностной миграции или десорбции — вычисляются как величины, обратные времени жизни: $P_{sd} \approx 1/\tau_{sd}$, $P_s \approx 1/\tau_s$. В результате диффузии по поверхности кристалла адсорбированная молекула может встретиться с другой молекулой в соседней вакансии адсорбции и вступить с ней во взаимодействие с энергией связи ε_1 . Величину ε_1 можно вычислить из выражения для скрытой теплоты испарения с учетом координационного числа кристаллической решетки конденсата (числа ближайших к данному атому соседних атомов кристаллической решетки или молекул в кристаллах). Времена жизни каждой из двух взаимодействующих молекул в соседних вакансиях адсорбции до их диффузии или десорбции определяются выражениями

$$\tau_{sd,i} \approx \nu^{-1} \exp(\beta(\varepsilon_{1,i} + \varepsilon_{s,i}) / (kT_s)), \quad \tau_{s,i} \approx \nu^{-1} \exp((\varepsilon_{1,i} + \varepsilon_{s,i}) / (kT_s))$$

(индекс i означает номер компонента).

Применение модели для двухкомпонентного пара. В случае двухкомпонентного пара модель усложняется, поскольку адсорбированная молекула может иметь одновременно несколько разнородных соседей в соседних вакансиях адсорбции. Поэтому при вычислении времени жизни каждой молекулы следует учитывать ее взаимодействие с ближайшими соседями с соответствующими энергиями связи. В данной работе принято, что кристаллические решетки подложки и конденсата одинаковы.

В изложенной модели молекулярных процессов на поверхности не рассматривается динамика межмолекулярного взаимодействия. Эта модель позволяет рассматривать только статистическое поведение поверхностных молекул. Поэтому целью данной работы является не получение количественных результатов, а описание ряда явлений, наблюдавшихся в эксперименте, причины которых объяснены недостаточно четко. Модель является достаточно грубой, но простой, что позволяет описывать поверхностные молекулярные процессы на значительных интервалах времени с большим количеством рассматриваемых молекул.

Сорбционное равновесие. В результате десорбции ранее адсорбированных молекул с поверхности подложки или конденсата уходит удельный поток молекул

$$J_{s,i} = n_{M,i} \sum_{n_{M,i}} \frac{1}{\tau_{s,i}}. \quad (1)$$

Здесь суммирование вероятностей десорбции проводится для всех $n_{M,i}$ молекул i -го компонента с молекулярной массой M_i , расположенных на единице площади поверхности.

Согласно молекулярной теории газов через единичную площадь любого сечения газового или парового пространства проходит удельный поток молекул

$$J_{ch,i} = P_{ch,i}/(2\pi M_i k T_{mix})^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь $P_{ch,i}$ — парциальное давление пара i -го компонента в камере; M_i — молекулярная масса i -го компонента пара; T_{mix} — температура смеси паров двух компонентов.

Равновесное состояние, а именно равновесная концентрация адсорбата компонентов пара на поверхности подложки или кристалла, определяется равенством $J_{s,i} = J_{ch,i}$. Динамика установления равновесного состояния адсорбата на поверхности формально определяется динамическим уравнением

$$\frac{dn_{M,i}}{dt} = J_{ch,i} - J_{s,i}, \quad (3)$$

физический смысл которого — абсолютная скорость конденсации.

Из (1), (2) следует, что уравнения (3) являются уравнениями релаксационного типа. Решения этих уравнений при достаточно большом времени расчета должны давать установившиеся значения концентраций адсорбата компонентов пара на поверхности подложки или конденсата. Расчеты по модели в условиях равновесного состояния ($J_{s,i} = J_{ch,i}$) использовались для уточнения значений энергий адсорбции и связи, а также доли энергии активации поверхностной диффузии.

Развитие процесса конденсации пара. Согласно классической теории нуклеации вследствие поверхностной диффузии молекулы адсорбата сталкиваются, образуя поверхностные агрегаты молекул. При определенной степени пересыщения часть агрегатов становятся сверхкритическими, стабильными зародышами конденсированной фазы, вследствие чего на поверхности кристалла образуются “островки” конденсата. Молекулы пара падают на поверхность, мигрируют в соответствии с механизмом поверхностной диффузии, попадают в вакансии адсорбции, где образуют связи с другими молекулами и закрепляются, поскольку их суммарная энергия связи существенно уменьшает вероятность их миграции и десорбции. Тем не менее десорбция происходит. Часть молекул отрываются от соседних, становясь одиночными, вероятность их десорбции увеличивается. Однако этот процесс менее эффективен, чем адсорбция и конденсация. Постепенно вся поверхность подложки заполняется конденсатом. Вновь поступающие молекулы пара падают на монослой молекул, уже закрепленных на подложке. Полагается, что монослой этих молекул образует такую же решетку вакансий адсорбции.

Уравнения (1), (2) полностью описывают массообмен между паровой средой и подложкой, поэтому их можно использовать для расчета доли атомов или молекул, оставшихся на подложке, среди всех побывавших на ней. Определенная таким образом относительная скорость конденсации составляет

$$\alpha_{c,i} = 1 - J_{s,i}/J_{ch,i}.$$

Алгоритм численного расчета. Изложенная модель молекулярных процессов сорбции, нуклеации, конденсации не может быть использована для получения аналитического решения. Ее можно использовать только для численного моделирования процессов на поверхности кристалла. Авторами данной работы создана программа, последовательно моделирующая описанные процессы. Для расчетов используется сетка вакансий адсорбции (70×70) с характерным размером ячейки, равным постоянной кристаллической решетки. Характерный масштаб времени для моделирования событий на сетке выбирается равным минимальному для двух компонентов среднему интервалу времени прихода молекул из

паровой среды на сетку. Ячейка, в которую попадает прибывающая молекула, выбирается случайно. На одном временном шаге последовательно просматриваются все ячейки. При наличии молекулы в рассматриваемой ячейке проводятся следующие вычисления.

1. Анализируется, в каком молекулярном слое этой ячейки находится поверхностная молекула.

2. Анализируются ближайшие ячейки сетки. В зависимости от заполнения соседних ячеек молекулами вычисляется суммарная энергия связи поверхностной молекулы в рассматриваемой ячейке с учетом связей с молекулами в соседних ячейках.

3. Вычисляется энергия активации поверхностной диффузии.

4. Вычисляется вероятность событий поверхностной диффузии и десорбции поверхностной молекулы в рассматриваемой ячейке.

5. Если суммарная вероятность указанных событий значительно меньше единицы, то сумма вероятностей нормируется к единице.

6. С помощью генератора случайных чисел моделируется событие. Генератор случайных чисел сконструирован для того, чтобы уменьшить ошибки встроенного компьютерного генератора.

7. Если выпало событие десорбции, то из рассматриваемой ячейки устраняется поверхностная молекула.

8. Если выпало событие миграции молекулы, то моделируется случайное направление миграции, молекула устраняется из рассматриваемой ячейки и добавляется в соседнюю ячейку.

9. Вычисляется время жизни молекулы до указанного выше события. Затем это время вычитается из временного шага. Оставшееся время используется для повторного моделирования в этой ячейке начиная с п. 1 с учетом ее изменившегося заполнения и заполнения соседних ячеек.

10. Когда время анализа рассматриваемой ячейки становится равным временному шагу, проводится анализ следующей ячейки.

По окончании анализа всех ячеек моделируется падение следующей молекулы в случайную ячейку. Все текущие результаты сохраняются в памяти компьютера, а затем — в выходных файлах. Текущая ситуация на поверхности кристалла выводится на монитор. Когда поверхности достигает такое количество молекул данного сорта, что суммарное время их прихода становится равным интервалам времени прихода молекул другого сорта, моделируется приход инородной молекулы в случайную ячейку.

При запуске программы на первоначально чистую поверхность кристалла-подложки подаются потоки разнородных молекул. Первый компонент пара подается из термического источника. Поток молекул пара на подложку вычисляется с учетом геометрии источника и подложки в предположении сферического разлета молекул из сопла источника. Вторым компонентом подается из полупространства, заполненного паром при заданных значениях давления и температуры. Вычисляется динамика числа молекул компонентов в каждом слое на поверхности конденсации и определяется суммарное число молекул компонентов на подложке.

Результаты расчетов. Расчеты проводились для смеси паров серебра и воды при значениях параметров, указанных в табл. 1. Энергии адсорбции и коадсорбции вычислялись из выражения для скрытой теплоты испарения конденсата компонентов и затем уточнялись путем тестирования программы в равновесных условиях.

Расчеты показали, что за время порядка 10^{-6} с на подложке устанавливается динамическое равновесие адсорбированных молекул. В дальнейшем число молекул воды, адсорбированных на поверхности кристалла, непрерывно меняется во времени, оставаясь приблизительно равным среднему значению. Имеют место локальные флуктуации числа

Таблица 1

Параметры для расчетов			
Ag		H ₂ O	
Задаваемые параметры			
Температура испарителя, К	2000	Температура камеры, К	300
Диаметр испарителя, м	0,12	Давление паров воды, Па	20 ÷ 100
Температура подложки, К	223	Постоянная решетки, м	3,11 · 10 ⁻¹⁰
Поверхностная энергия, Н/м	0,8	Поверхностная энергия, Н/м	0,074
Энергия адсорбции, Дж	1,88 · 10 ⁻¹⁹	Энергия адсорбции, Дж	2,76 · 10 ⁻²⁰
Энергия коадсорбции, Дж	1,88 · 10 ⁻¹⁹	Энергия коадсорбции, Дж	3,158 · 10 ⁻²⁰
Доля активации диффузии	0,46	Энергия связи с серебром, Дж	2,0 · 10 ⁻²⁰
Вычисляемые параметры			
Поток на подложку, м ⁻² · с ⁻¹	1,795 · 10 ²³	Поток на подложку, м ⁻² · с ⁻¹	(0,7 ÷ 3,6) · 10 ²⁴
Поток от подложки, м ⁻² · с ⁻¹	-3,058 · 10 ⁻¹³	Поток от подложки, м ⁻² · с ⁻¹	-1,623 · 10 ²³
Молекулярный объем, м ³	1,716 · 10 ⁻²⁹	Молекулярный объем, м ³	3,006 · 10 ⁻²⁹
Степень пересыщения	5,869 · 10 ³⁵	Степень пересыщения	4,4 ÷ 22,0
Скорость роста кристаллов, Å/с	3,079 · 10 ⁴	Временной шаг, с	(0,6 ÷ 3,0) · 10 ⁻⁹
Интервал времени прихода атомов на подложку, с	1,176 · 10 ⁻⁸	Время, мкс	0 ÷ 353

молекул, приводящие к образованию неустойчивых агрегатов молекул в адсорбированной фазе. Эти зародыши распадаются. Некоторые сформировавшиеся зародыши конденсированной фазы не исчезают, а растут, принимая вид “островков”, постепенно смыкающихся и заполняющих подложку. Затем происходит нуклеация конденсированной фазы на поверхности “островков”, которая сопровождается увеличением их высоты. Описанный процесс развивается по классическому сценарию.

На рис. 1 представлены фотографии конденсата на подложке, полученные для пяти составов пара, поступающего на подложку (n — количество молекул воды). Указанные составы вычислены по потокам поступающих на подложку молекул компонентов. Верхний ряд фотографий получен после того, как подложки достигли 5000 молекул воды, — стадия нуклеации “островков” конденсата. Порядок расположения фотографий слева направо соответствует понижению давления паров воды в камере, где происходит конденсация. Наблюдается необычное явление: наряду с уменьшением давления паров воды и степени их пересыщения происходит увеличение числа “островков” конденсата воды. В табл. 2 приведены значения параметров, соответствующие фотографиям на рис. 1. Из табл. 2 следует, что число прилипших к подложке молекул воды растет с уменьшением степени пересыщения, что свидетельствует о повышении относительной скорости конденсации воды. Отмеченный факт требует проведения более детального анализа результатов. В табл. 3 приведены значения относительной скорости конденсации серебра и воды, соответствующие фотографиям на рис. 1. Из табл. 3 следует, что при уменьшении давления паров воды в пять раз относительная скорость конденсации увеличивается в десять раз. Кроме того, с уменьшением давления паров воды относительная скорость конденсации серебра также снижается. Наблюдаемое явление можно интерпретировать как взаимную стимуляцию нуклеации компонентов. Существование подобного явления предсказано в работах [6, 7].

Второй ряд фотографий на рис. 1 получен после того, как подложки достигли 20 000 молекул воды, — стадия заполнения подложки. Видно, что при уменьшении давления паров и степени пересыщения воды количество конденсата воды и относительная скорость ее конденсации увеличиваются (см. также графу 6 в табл. 3). Однако относительная скорость

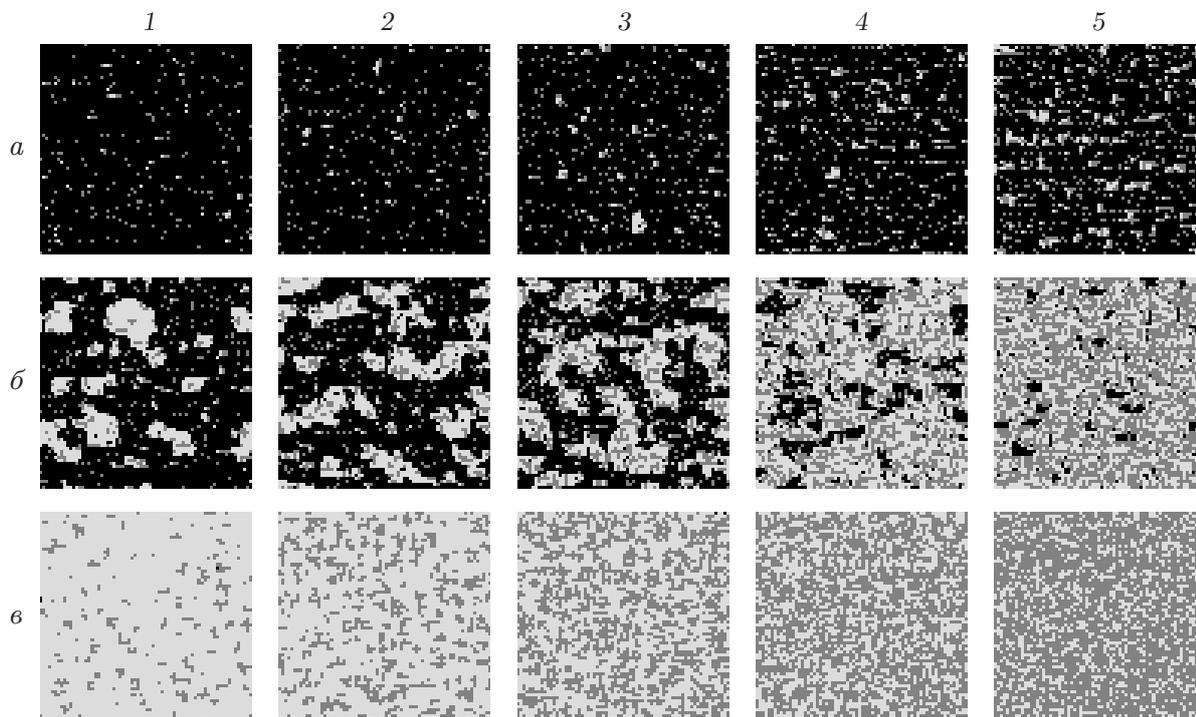


Рис. 1. Фотографии нанодисперсного композита вода — серебро при различном составе пара:

a — $n = 5000$; *б* — $n = 20\,000$; *в* — $n = 50\,000$; 1 — 5 % Ag + 95 % H₂O; 2 — 8 % Ag + 92 % H₂O; 3 — 10 % Ag + 90 % H₂O; 4 — 15 % Ag + 85 % H₂O; 5 — 20 % Ag + 80 % H₂O; черный цвет — пустая подложка; светло-серый — конденсат воды; темно-серый — конденсат серебра

Таблица 2

Расчетные параметры и результаты расчетов для композитов, фотографии которых приведены на рис. 1

Состав пара	Степень пересыщения пара H ₂ O	Количество молекул H ₂ O	Время, мкс	Количество атомов Ag, попавших на подложку	Количество атомов адсорбата Ag	Количество молекул адсорбата H ₂ O
5 % Ag + 95 % H ₂ O	22,03	5000	2,955	251	217	46
		20 000	11,801	1003	527	1220
		50 000	29,530	2509	1216	13 654
8 % Ag + 92 % H ₂ O	15,42	5000	4,221	358	295	61
		20 000	16,869	1434	803	1595
		50 000	42,200	3589	2015	10 118
10 % Ag + 90 % H ₂ O	9,91	5000	6,563	558	428	129
		20 000	26,220	2230	1302	2030
		50 000	65,560	5576	3471	8793
15 % Ag + 85 % H ₂ O	6,61	5000	9,847	837	651	239
		20 000	39,360	3347	2344	4060
		50 000	98,350	8364	5896	9623
20 % Ag + 80 % H ₂ O	4,41	5000	14,815	1259	956	461
		20 000	59,010	5018	3718	4808
		50 000	147,530	12 548	9289	8968

Таблица 3

Относительная скорость конденсации α_{Ag} и $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$
для композитов, фотографии которых представлены на рис. 1

Давление паров H_2O , Па	α_{Ag}			$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$		
	$n = 5000$	$n = 20\,000$	$n = 50\,000$	$n = 5000$	$n = 20\,000$	$n = 50\,000$
100	0,865	0,525	0,485	0,009	0,061	0,273
70	0,824	0,560	0,561	0,012	0,080	0,202
45	0,767	0,584	0,622	0,026	0,102	0,176
30	0,746	0,700	0,705	0,048	0,203	0,192
20	0,759	0,741	0,740	0,092	0,240	0,179
Коэффициент корреляции						
1	0,969	-0,913	-0,987	-0,913	-0,893	0,882

конденсации серебра также увеличивается. По-видимому, на этой стадии при уменьшении давления паров и степени пересыщения воды освобождается часть вакансий адсорбции для серебра, что повышает относительную скорость его конденсации. В свою очередь, присутствие серебра стимулирует конденсацию воды путем создания большего числа ступеней роста.

Третий ряд фотографий на рис. 1 получен после того, как подложки достигли 50 000 молекул воды, — стадия развитой конденсации. Из табл. 3 следует, что на этой стадии при уменьшении давления паров и степени пересыщения воды относительная скорость конденсации серебра растет, а относительная скорость конденсации воды уменьшается. Это ожидаемый результат, обусловленный, по-видимому, конкуренцией разнородных молекул на одних и тех же вакансиях адсорбции [8].

В табл. 3 приведены также значения коэффициента корреляции относительной скорости конденсации серебра и воды с парциальным давлением паров воды. Абсолютные значения коэффициентов близки к единице, что свидетельствует об их сильной зависимости от парциального давления паров воды. Знак коэффициента корреляции соответствует прямой либо обратной корреляции. Из табл. 3 следует, что на стадиях нуклеации и заполнения подложки наблюдаются необычные явления: повышение парциального давления пара воды приводит к уменьшению относительной скорости конденсации воды, а на стадии нуклеации — к увеличению относительной скорости нуклеации серебра.

Проведены также расчеты при одинаковых временах после подачи потоков паров на подложку. Установлено, что на стадии нуклеации относительная скорость конденсации серебра является высокой, а относительная скорость конденсации воды — низкой. На всех трех стадиях повышение давления паров воды приводит к уменьшению относительной скорости конденсации серебра. По-видимому, это обусловлено тем, что часть занятых молекулами воды вакансий адсорбции освобождаются для сорбции атомов серебра [8]. В то же время на стадиях нуклеации и заполнения подложки повышение давления паров воды приводит к снижению относительной скорости конденсации воды, что свидетельствует о существенной зависимости относительной скорости конденсации воды от относительной скорости конденсации серебра. Лишь на стадии развитой конденсации имеет место приемлемая корреляция конденсации серебра и воды с давлением паров воды.

Обнаруженные труднообъяснимые явления, по-видимому, оказывают существенное влияние на процесс конденсации. На рис. 2, *a* показано изменение состава конденсата во времени. Состав конденсата вычислялся по суммам молекул всех компонентов в конденсате. Пик на начальном участке кривых означает, что конденсация начинается преимущественно с нуклеации серебра. Затем концентрация серебра в конденсате резко понижается

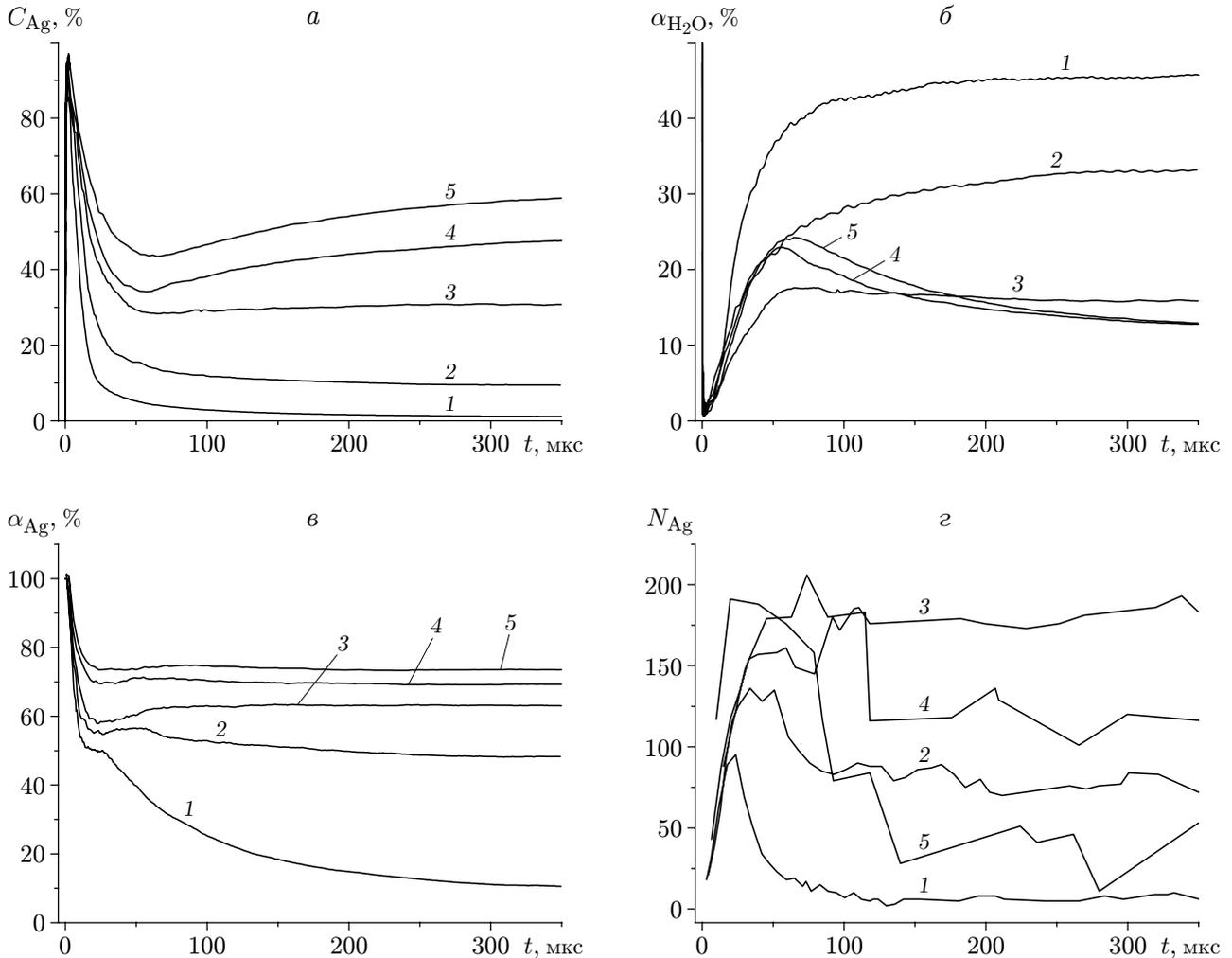


Рис. 2. Динамика концентрации серебра в композите (а), относительной скорости конденсации компонентов воды (б) и серебра (в), числа наночастиц серебра на подложке (г) при различном составе пара:

1 — 5 % Ag + 95 % H₂O; 2 — 8 % Ag + 92 % H₂O; 3 — 10 % Ag + 90 % H₂O; 4 — 15 % Ag + 85 % H₂O; 5 — 20 % Ag + 80 % H₂O

вследствие увеличения относительной скорости конденсации воды. В дальнейшем динамика концентрации серебра в композите существенно меняется в зависимости от состава смеси паров, поступающих на подложку. Анализ кривых 1, 2, полученных при $C_{Ag} = 5, 8 \%$ соответственно, показывает, что концентрация серебра в конденсате монотонно уменьшается. Анализ кривых 3–5 показывает, что концентрация серебра в конденсате, наоборот, монотонно растет. При времени конденсации $t = 350 \mu\text{с}$ и $C_{Ag} = 5, 8, 10, 15, 20 \%$ значения концентрации серебра в конденсате равны 1,14; 9,44; 30,73; 47,58; 58,94 % соответственно. Таким образом, значения концентрации серебра в поступающих потоках паров и в конденсате существенно различаются.

На рис. 2, б, в показана динамика относительной скорости конденсации воды и серебра. Большие значения относительной скорости конденсации в начале процесса соответствуют адсорбции на пока еще свободных вакансиях. Резкое уменьшение относительной скорости конденсации серебра вызвано увеличением степени занятости вакансий, наличием десорбции и нуклеации, а также блокировкой ступеней роста адсорбатом воды. Заполнение подложки конденсатом происходит в моменты времени, соответствующие локальным

минимумам на кривых, представленных на рис. 2,в. Характерный излом кривых соответствует началу стадии развитой конденсации серебра. В дальнейшем относительная скорость конденсации серебра на конденсате понижается при $C_{Ag} = 5, 8 \%$ (кривые 1, 2) и повышается при $C_{Ag} = 10, 15, 20 \%$ (кривые 3–5).

Динамика относительной скорости конденсации паров воды (см. рис. 2,б) существенно различается. Резкое уменьшение относительной скорости конденсации при $t \approx 0$ вызвано только увеличением интенсивности процесса десорбции. Последующее увеличение относительной скорости конденсации обусловлено ростом числа зародышей серебра. После заполнения подложки конденсатом кривые 1, 2 ($C_{Ag} = 5, 8 \%$) монотонно возрастают, а кривые 3–5 ($C_{Ag} = 10, 15, 20 \%$) монотонно убывают. Такое различие динамических кривых относительной скорости конденсации можно объяснить конкуренцией двух компонентов пара в процессе сорбции на одних и тех же вакансиях адсорбции. В работах [8, 9] это явление анализировалось качественно, в данной работе оно подтверждено численными расчетами.

Распределения частиц конденсата по размерам. Фотографии подложки с конденсатом анализировались с помощью программы “Texture 2” с целью вычисления дисперсионного состава конденсата. Программа позволяет регистрировать только частицы, видимые на подложке как сплошные, без включений инородных атомов. При этом конденсат в виде матрицы, на фоне которой видны инородные атомы или частицы, не регистрируется как частица. Таким образом, программа позволяет получить полную информацию о дисперсионном составе конденсата серебра при $C_{Ag} = 5, 8, 10 \%$ и воды при $C_{Ag} = 15, 20 \%$. В остальных случаях программа позволяет регистрировать только отдельные частицы. С учетом этого замечания динамику числа частиц серебра, поперечное сечение которых больше поперечного сечения одного атома, и числа частиц воды можно анализировать с помощью рис. 2,г. Видно, что на стадии нуклеации число частиц серебра быстро растет при всех рассмотренных значениях C_{Ag} . При $C_{Ag} = 5, 8 \%$ рост числа частиц сменяется уменьшением, вследствие того что часть частиц покрываются конденсатом воды. При $C_{Ag} = 10 \%$ такого явления не наблюдается, поэтому число частиц продолжает расти. При $C_{Ag} = 15, 20 \%$ частицы серебра объединяются в матрицу и не регистрируются с помощью программы. На рис. 2,г это проявляется в уменьшении числа частиц, которое вычисляется с большим разбросом.

Подобный анализ дисперсионного состава воды в конденсате показал, что на стадии нуклеации число частиц воды быстро растет. Затем при $C_{Ag} = 5, 8 \%$ число зарегистрированных частиц воды быстро уменьшается вследствие формирования матрицы конденсата воды. При $C_{Ag} = 10 \%$ также происходит частичное формирование матрицы из льда воды. При $C_{Ag} = 15, 20 \%$ с помощью программы регистрируется стабильное число частиц воды в серебряной матрице.

Обсуждение результатов. Анализ приведенных выше результатов позволяет объяснить необычный характер процесса конденсации в экспериментах по получению нанодисперсных композитов. Из рис. 2,а следует, что число режимов, в которых конденсация приблизительно стабильна, ограничено. Предсказать эти режимы в экспериментах невозможно. Если режим выбран неточно, то происходит монотонное увеличение или уменьшение концентрации металла в композите. Именно это обстоятельство обуславливает необходимость непрерывно отслеживать и регулировать режим в экспериментах. Результаты исследований, представленные на рис. 2,а, позволяют также объяснить, почему при создании потоков паров с относительно малой концентрацией паров металлов в экспериментах получены большие концентрации металла в композите. Данные, полученные в настоящей работе, могут быть использованы для разработки более надежной технологии производства нанодисперсных композитов.

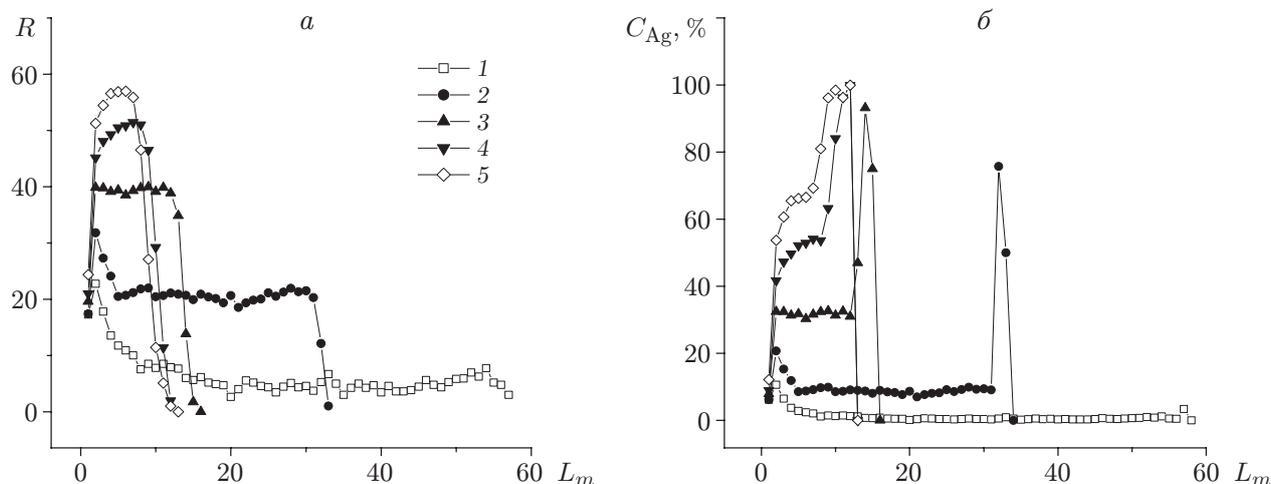


Рис. 3. Радиус поликристалла серебра в композите (а) и распределение концентрации серебра по высоте слоя конденсата (б) при различном составе пара, поступающего на подложку ($t = 352$ мкс):

1 — 5 % Ag + 95 % H₂O; 2 — 8 % Ag + 92 % H₂O; 3 — 10 % Ag + 90 % H₂O; 4 — 15 % Ag + 85 % H₂O; 5 — 20 % Ag + 80 % H₂O

Анализ результатов, приведенных на рис. 2,2, позволяет объяснить, почему в экспериментах трудно получить композит с однородными по размерам металлическими частицами. При незначительном увеличении концентрации паров металла в подаваемой на подложку паровой смеси происходит формирование металлического каркаса. После удаления конденсата с конденсатора этот каркас разрушается с образованием частиц металла. Такая фракция металлических частиц может значительно отличаться от частиц, сформировавшихся вследствие нуклеации.

Дополнительная обработка результатов расчетов позволяет получить новые важные данные. В ходе расчетов определяется общее число атомов серебра в каждом молекулярном слое конденсата. Эти атомы принадлежат наночастицам серебра, имеющим разнообразную форму: от отдельных кристаллов, ориентированных перпендикулярно подложке, до металлического сильнопористого каркаса. Кроме того, можно вычислить профиль поликристалла, позволяющий определить общий характер роста металлических кристаллов в композите. С физической точки зрения корень квадратный из числа атомов серебра в каждом молекулярном слое представляет собой аналог радиуса поликристалла R . Результат такого вычисления показан на рис. 3,а (L_m — количество молекулярных слоев). Видно, что при всех исследованных концентрациях серебра в подаваемой на подложку смеси паров радиус поликристалла меньше размера подложки. В ходе конденсации при $C_{Ag} = 5, 8$ % радиус кристалла сначала увеличивается, а затем уменьшается во времени, одновременно уменьшается концентрация серебра. При $C_{Ag} = 10, 15, 20$ % происходит стабилизация радиуса поликристалла. При увеличении концентрации серебра в смеси паров радиус увеличивается, оставаясь всегда меньше размера подложки.

Из рис. 3,а также следует, что квазистационарные режимы конденсации существуют, нестационарность режимов (см. рис. 2,а) вызвана сильной нестационарностью на стадиях нуклеации и заполнения подложки.

На рис. 3,б представлены результаты вычисления концентрации атомов серебра в каждом молекулярном слое. Фактически это распределения концентрации серебра поперек слоя конденсата. При этом на внешней поверхности конденсата во всех рассмотренных случаях

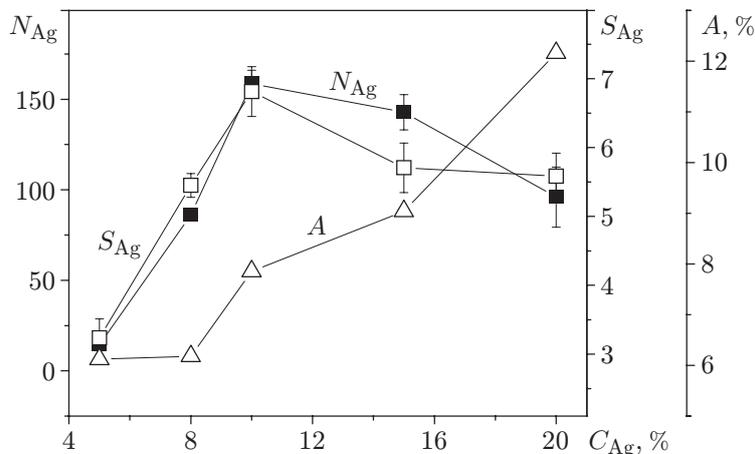


Рис. 4. Зависимости степени адгезии A , среднего числа наночастиц N_{Ag} и их средней площади в поперечном сечении S_{Ag} от концентрации пара серебра C_{Ag} в исходной смеси

имеется слой с повышенной концентрацией серебра. Это означает, что любой новый молекулярный слой образуется преимущественно путем нуклеации серебра. На рис. 3,б также видно, что при $C_{Ag} = 5, 8 \%$ в молекулярных слоях, прилегающих к подложке, имеют место повышенные концентрации серебра. Происхождение этих слоев, обогащенных серебром, трудно объяснить. По-видимому, это следствие того, что в первом молекулярном слое процесс нуклеации серебра интенсивнее, чем в остальных слоях.

С использованием результатов расчетов адгезию кристаллов серебра к подложке можно вычислить как долю вакансий адсорбции подложки, занятых атомами серебра. Поскольку в расчетах принято, что энергия адсорбции серебра к подложке равна энергии взаимосвязи атомов серебра, вычисленная адгезия выражается в процентах когезии серебра. Результаты вычислений приведены на рис. 4. Видно, что если концентрация серебра в подаваемой смеси паров невелика, то адгезия серебра к подложке незначительна. Это облегчает удаление конденсата с подложки при производстве нанодисперсного композита.

На рис. 4 представлены также результаты расчетов среднего числа наночастиц серебра и их средней площади в поперечном сечении. Видно, что эти величины коррелируют, т. е. с увеличением числа частиц в конденсате на подложке их размер также увеличивается. Эта информация полезна при выборе режима конденсации для производства композита с требуемыми свойствами.

Заключение. На основе модифицированной модели сорбции Ленгмюра созданы модель и программа численного моделирования процессов нуклеации и конденсации при подаче паров серебра и воды на охлаждаемую подложку. Расчеты показали, что на стадии нуклеации имеет место взаимная стимуляция нуклеации “островков” конденсированных фаз компонентов. На стадии развитой конденсации с образованием нанодисперсного композита при формировании нового молекулярного слоя ведущая роль принадлежит нуклеации серебра.

Стационарные режимы конденсации двухкомпонентного пара отсутствуют. По мере увеличения толщины слоя конденсата на подложке интегральный состав нанодисперсного конденсата непрерывно меняется. Это вызвано тем, что на стадиях нуклеации и заполнения подложки, а также в начале стадии развитой конденсации относительные скорости конденсации компонентов существенно различны и нестабильны. Имеется критическое значение соотношения потоков паров компонентов, поступающих на подложку, разделяю-

щие режимы с монотонным повышением и понижением концентрации серебра в композите при конденсации.

Из анализа результатов расчетов следует, что процесс конденсации с высокой концентрацией паров серебра приводит к образованию металлического каркаса, заполненного частицами льда воды, а процесс конденсации с низкой концентрацией серебра — к формированию каркаса из пористого льда воды, содержащего частицы серебра. Полученные результаты могут быть использованы для выбора режимов конденсации при разработке технологии производства нанодисперсных композитов с заданным составом.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bochkarev A. A., Pukhovoy M. V.** Condensation of zinc and butanol vapors on a cryogenic surface // *J. Vacuum*. 1997. V. 48, N 6. P. 579–584.
2. **Bochkarev A. A., Pukhovoy M. V., Kasyanova L. N.** Kinetics of colloidal particle deposition on solid surfaces // *J. Colloid Interface Sci.* 1995. V. 175. P. 6–11.
3. **Бочкарев А. А., Касьянова Л. Н., Пуховой М. В.** “Водородный” метод измерения концентрации дисперсной фазы в золях металлов // *Завод. лаб.* 1994. № 4. С. 34–35.
4. **Чернов А. А.** Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, Л. Н. Демьянец, В. А. Кузнецов, А. Н. Лобачев. М.: Наука, 1980.
5. **Миссол В.** Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Металлургия, 1978.
6. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Цепной механизм гетерогенного зародышеобразования в присутствии примесей // Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. “Моделирование роста кристаллов”, Рига, 2–5 нояб. 1987 г. Рига: Латв. гос. ун-т им. П. Стучки, 1987. С. 84–86.
7. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Особенности начальной стадии конденсации на твердой поверхности, связанные с миграцией примесей // *Теплофизические процессы при кристаллизации веществ: Сб. науч. ст.* Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1987. С. 128–135.
8. **Бочкарев А. А., Полякова В. И., Шухов Ю. Г.** Влияние сорбционных процессов остаточной атмосферы на гетерогенную конденсацию паров металлов // *Теплофизика кристаллизации и высокотемпературной обработки материалов: Сб. науч. ст.* Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1990. С. 98–117.
9. **Held G., Mayan M., Sklarek W., Steinruck H.-P.** The influence of water on the formation of thin Cu films on Ni(111) // *Book of abstr. 14th Intern. vacuum congress, Birmingham (UK), 31 Aug. — 4 Sept. 1998.* Birmingham: S. n., 1998. P. 253–254.

*Поступила в редакцию 11/VII 2008 г.,
в окончательном варианте — 5/XI 2008 г.*