

Т. В. Запорожець

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

**ВПЛИВ КРИВИЗНИ НА ВАКАНСІЙНУ ПІДСИСТЕМУ НАНОБОЛОНКИ**

*Проаналізовано утворення вакансії біля сильно викривленої поверхні у нанорозмірній системі. Показано, що для наноб'єктів з вільною поверхнею енергія утворення вакансії визначається структурою поверхні, а приповерхнева сегрегація вакансій веде до збільшення вакансійного потоку.*

*Vacancy formation near the strongly curved surface in the nanosize system is analyzed. It is shown, that vacancy formation energy in the nanoobject with free surface is determined by surface structure and that vacancy segregation at the surface leads to increase of steady state vacancy flux.*

*Проаналізовано образование вакансии вблизи сильно искривленной поверхности в наноразмерной системе. Показано, что для нанобъектов со свободной поверхностью энергия образования вакансии определяется структурой поверхности, а приповерхностная сегрегация вакансий приводит к возрастанию вакансионного потока.*

**Ключові слова:** наноболонки, кривизна поверхні, сегрегація вакансій, релаксація.

Деякі роки тому експериментально запропоновано нові методи створення порожнистих наноболонки [1-3]. Вони можуть мати широкий спектр застосування (від виготовлення композитів з заданими властивостями до медичного використання для інкапсуляції ліків), але при цьому важливим є питання стійкості наноболонки, тобто нерозчинення її порожнини у часі. Теоретичні оцінки свідчать про нестійкість порожнистих наноб'єктів через намагання системою зменшити поверхневу енергію, що й мусить привести до стягування [4]. Найсвіжіші експерименти підтвердили теоретичні передбачення – з підвищенням температури спостерігається колапс порожнистих наноболонки у твердотільні кульки [5]. У даній роботі досліджуються особливості вакансійної підсистеми біля сильно викривленої поверхні, яка є характерною для нанорозмірної болонки.

**1. Вступ.** Механізм стягування забезпечується потоком вакансій від внутрішньої поверхні до зовнішньої. Вакансійний потік зумовлений ефектом Гіббса-Томсона і визначається різницею концентрації вакансій на внутрішній і зовнішній поверхнях, що мають не тільки різний радіус, а й різний знак кривизни:

$$c_v(r_i) - c_v(r_e) = \exp(-E_v^{f,0}/kT) \cdot (\exp(+2\gamma\Omega/kTr_i) - \exp(-2\gamma\Omega/kTr_e)), \quad (1)$$

де  $c_v$  – локальна концентрація вакансій,  $r_i$ ,  $r_e$  – внутрішній і зовнішній радіуси наноболонки,  $E_v^{f,0}$  – енергія утворення вакансії для зразка з плоскою поверхнею (з нульовою кривизною),  $\gamma$  – поверхневий натяг,  $\Omega$  – атомний об'єм,  $k_B T$  – температура в джоулях.

У [6] враховано вплив на сегрегацію компонентів і вакансійний потік зворотного ефекту Кіркендала у двокомпонентній порожній наноболонці.

Потік вакансій компенсується зустрічним потоком компонентів, що мають різну рухливість (саме некомпенсованість рухливостей є причиною утворення порожнини на етапі формування). Рухливіший компонент швидше досягає внутрішньої поверхні нанооболонки і там накопичується. Таким чином створений градієнт хімічного потенціалу зменшує потік, а відповідно, і швидкість стягування. Теоретичні оцінки підтверджують результати комп'ютерної симуляції методом Монте-Карло [6,7].

Підхід [4,6] зазнав певного математичного розвитку у роботі [8] та деякої критики у роботах [9,10]. Автори мають сумнів щодо можливості застосовувати припущення квазістаціонарності для опису стягування нанооболонки і, відповідно, суттєвості впливу ефекту Кіркендала на швидкість стягування. Натомість за результатами молекулярно-динамічного моделювання автори роботи [9] припускають, що порожнисті нанооболонки можуть бути метастабільними завдяки специфічному радіальному розподілу вакансій. Вони стверджують, що енергія наночастинки немонотонно залежить від розташування у ній вакансії – енергетично найвигідніше вакансії знаходиться в об'ємі між внутрішньою та зовнішньою поверхнями. На думку авторів [9] це створює енергетичний бар'єр для міграції вакансії від внутрішньої поверхні до зовнішньої та забезпечує метастабільний стан системи (стійкість порожнини нанооболонки).

У даній роботі здійснено спробу дослідити особливості енергії системи з вакансіями біля сильно викривленої поверхні та визначити радіальну концентраційну залежність вакансій через енергію зв'язків.

## 2. Постановка задачі

Відомо, що енергія будь-якої просторово обмеженої системи з вакансією залежить від відстані від цієї вакансії до поверхні. Наприклад, в [11] встановлено експоненційну просторову залежність як для енергії утворення вакансії, так і для енергій міграції вакансії біля плоскої вільної поверхні. У [12] отримано немонотонну залежність з максимумом в околі другої атомної площини. Очевидно, що такі глибини немонотонності можуть бути важливими лише для нанооб'єктів – зміна радіусу частинки на одну міжатомну площину призводить до зміни кривизни у декілька відсотків; сегрегація у декілька атомних площин створює значні градієнти хімпотенціалу.

З іншого боку, саме нанометричні розміри дозволяють нехтувати роботою джерел і стоків вакансій всередині, а, відповідно, й рухом решітки (Кіркендаловим зсувом). По-перше, лінійний розмір наночастинки менший, ніж характерна відстань між стоками вакансій у реальному металі (~ 1 мкм). По-друге, якщо все ж припустити, що у нанооболонці є дислокації або границі зерен, які працюють як джерела/стоки вакансій, то зникнення/утворення вакансій на подібних неоднорідностях в об'ємі мусить створювати великі тиски, які, в свою чергу, перешкоджатимуть подальшому утворенню/зникненню вакансій.

Крім того, стягування оболонки веде до зміни радіусів і, відповідно, кривизн поверхні, які, в свою чергу, визначають концентрації вакансій на внутрішній ( $c_v(r_i)$ ) та зовнішній ( $c_v(r_o)$ ) поверхнях. Тому процес може бути квазістаціонарним, але він не є рівноважним. Отже, навіть знаючи залежність енергії системи від положення вакансії  $E_v^f(r)$ , не можна застосовувати стандартну рівність  $c_v(r) = \exp(-E_v^f(r)/kT)$ .

Для спрощення моделі розглянемо однокомпонентну порожнисту наноболонку, у якій джерелами/стоками вакансій є лише зовнішня та внутрішня поверхні оболонки. За такого припущення усередині наноболонки виконується закон збереження вакансій:

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \Omega \cdot j_v)}{\partial r} + 0, \quad r_i < r < r_e, \quad (2)$$

$j_v$  – густина вакансійного потоку.

Крім ентропійного доданку (вакансійний градієнт) густина вакансійного потоку містить дрейфовий доданок, пов'язаний із просторовою залежністю енергії:

$$\Omega \cdot j_v = -D_v \frac{\partial c_v}{\partial r} + \frac{c_v D_v}{kT} \left( -\frac{\partial E_v}{\partial r} \right), \quad (3)$$

де  $E_v(r)$  – повна енергія системи з вакансією, розташованою на відстані  $r$  від центру (відмінна від енергії утворення  $E_v^f$ ).

Оскільки вакансії набагато рухливіші, ніж атоми, то використаємо квазістаціонарне наближення  $\partial c_v / \partial t = 0$ , означивши  $r^2 \Omega \cdot j_v = \text{const} = \varpi$ .

Надалі будемо вважати коефіцієнт дифузії вакансій скрізь постійним. Тоді зміною енергії міграції можна знехтувати і розглядати залежність концентраційного профілю вакансій лише від профілю енергії  $E_v(r)$ :

$$\frac{\partial c_v}{\partial r} + c_v \cdot \frac{\partial (E_v / kT)}{\partial r} = -\frac{\varpi}{r^2}, \quad \varpi = \frac{\varpi}{D_v} \quad (4)$$

з граничними умовами

$$c_v(r_i) = \exp(-(E_v(r_i) - E_i)/kT), \quad c_v(r_e) = \exp(-(E_v(r_e) - E_e)/kT). \quad (5)$$

У (5) введено дві різні енергії системи для кожної з поверхонь:  $E_v(r_i)$ ,  $E_v(r_e)$ , коли вакансія ще знаходиться в оболонці на останньому атомному прошарку; такий вузол у площині 111 має три вакансії в сусідстві, у площині 100 – чотири (Рис. 1 а);  $E_i$ ,  $E_e$ , коли вакансія зникає на поверхневій сходинці; такі вузли утворюються на стиках поверхневих граней (Рис. 1 б).

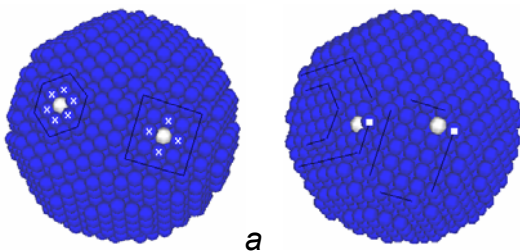


Рис. 1. Вакансії (світлого кольору) на зовнішній поверхні наноболонки: а) на останній атомній площині пустий вузол вважається вакансією (має менше половини порожніх сусідніх вузлів); б) зникнення вакансії на поверхневій сходинці (обмін з атомом, позначеним квадратиком), у результаті чого у неї залишається половина б) більше порожніх сусідніх вузлів.

Враховуючи квазістаціонарність потоку вакансій для системи (4), (5)

$$4\pi r^2 \Omega \cdot j_v = 4\pi \varpi = 4\pi D_v \left( \exp\left(\frac{E_i - E_e}{kT}\right) - 1 \right) / \left( \int_{r_i}^{r_e} \exp\left(\frac{E_v(r') - E_e}{kT}\right) \frac{dr'}{r'^2} \right), \quad (6)$$

отримаємо радіальний профіль концентрації вакансій при  $E_i - E_e = 2\gamma\Omega(1/r_i + 1/r_e)$ :

$$c_V(r) = \exp\left(-\frac{E_V(r) - E_e}{kT}\right) + \frac{\exp\left(\frac{E_i - E_e}{kT}\right) - 1}{\int_{r_i}^{r_e} \exp\left(\frac{E_V(r') - E_e}{kT}\right) \frac{dr'}{r'^2}} \cdot \int_r^{r_e} \exp\left(\frac{E_V(r') - E_V(r)}{kT}\right) \frac{dr'}{r'^2}. \quad (7)$$

З рівності (6) видно, що вакансійний потік існує завжди, при будь-якій залежності  $E_V(r)$ . Тому вакансійна сегрегація не може бути причиною стабільності порожнистої нанооболонки. Затримка може бути пов'язана лише з часом досягнення квазістаціонарного режиму. Ця оцінка буде приведена в іншій публікації. Але і так зрозуміло, що нічого особливого у зв'язку з вакансійною сегрегацією в нанооболонці очікувати не варто, оскільки такого ж порядку сегрегація мусить бути і в макроскопічних зразках (наприклад, при спіканні порошкової суміші) і, наскільки відомо, аж ніяк не перешкоджає, наприклад, коалесценції пор.

Для кількісної оцінки радіального концентраційного профілю вакансій потрібно мати відповідну залежність енергії системи. Щоб визначити  $E_V(r)$  використовується модель у атомному масштабі, яка дозволяє розміщувати вакансію у конкретному вузлі та визначати енергію системи безпосередньо через атомні взаємодії. Оскільки система має вільні поверхні, то коректно визначати енергію після релаксації системи. Для порівняння ми розглянемо нанооболонку і без релаксації (всі атоми у вузлах ідеальної ґратки), і з релаксацією (після досягнення системою рівноважного стану методом молекулярної статистики).

### 3. Енергія нанооболонки без релаксації

Спочатку отримаємо залежність енергії системи від положення вакансії для нанооболонки, у якій всі атоми розміщені у рівноважних вузлах ідеальної ґратки. Цей етап дослідження можна вважати нульовим наближенням для методу молекулярної статистики. Для цього було створено модель однокомпонентної порожнистої наночастинки у вакуумі. Кубічний зразок заповнено вакантними вузлами ГЦК структури, а оболонка утворена атомами у вузлах, які попадають

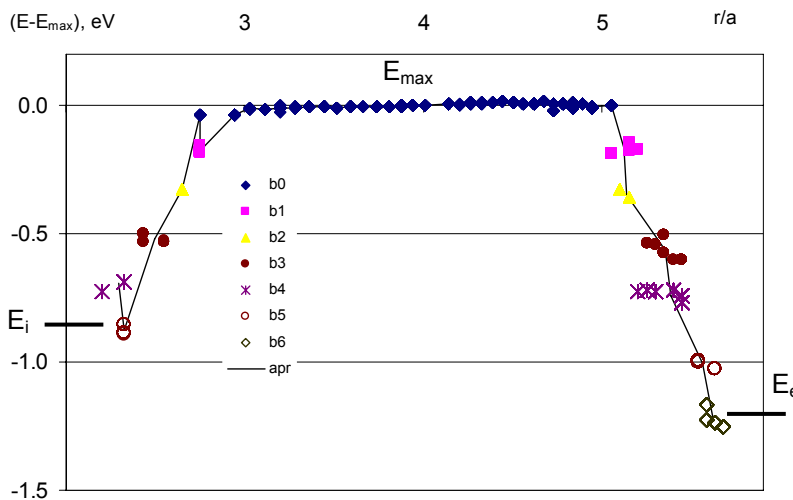


Рис. 2. Залежність  $E_V(r)$  для оболонки з  $r_i = 2a$ ,  $r_e = 5.5a$ .

між двома концентричними сферами з внутрішнім радіусом  $r_i$  та зовнішнім радіусом  $r_e$  з центром, що співпадає з центром модельного зразка. Енергія взаємодії визначалася за багаточастинковим потенціалом Sutton-Chen для міді [13]. Щоб отримати залежність енергії системи від положення вакансії  $r$ , яке визначається радіус-

вектором від центра наноболонки, по чергово один з атомів замінюється на вакансію та обраховувалася енергія системи. Внаслідок відсутності сферичної симетрії кристала, дискретності вузлів та фасетованості поверхонь оболонки, системи однаковою відстанню  $r$  вакансії до центру можуть мати різні енергії (Рис. 2). І навпаки, системи при різних  $r$  можуть мати однакоvu енергію. В останньому випадку з'являється ще одна причина – вакансія „відчуває” поверхню до певної глибини (крім фізичних причин у моделі можуть виникати артефакти, пов'язані з обрізанням потенціалу).

Як видно з Рис. 2, залежність енергії поблизу поверхонь має локалізовані області значень. Ми виявили, що спільною для таких областей є кількість порожніх вузлів у найближчому оточенні вакансії. Для вузла у ГЦК гратці найближчим оточенням є 12 сусідів (перша координаційна сфера). Надалі позначатимемо вузол з одним порожнім сусідом у першій координаційній сфері як  $b1$ , з двома –  $b2$  і т.д.; всі сусіди непорожні –  $b0$  (Рис. 3) можна визначити максимально можливу кількість порожніх вузлів у першій координаційній сфері вакансії на внутрішній (лівий схил) та зовнішній (правий схил) поверхнях. Зокрема, *вакансія на внутрішній поверхні має не більше шести сусідніх порожніх вузлів, на зовнішній – до дев'яти (бурулька на поверхні)*. Оскільки енергія найменша для вузла з найбільшою кількістю розірваних зв'язків (для виокремлення залишилося розірвати найменше існуючих зв'язків), то вакансії з найбільшою кількістю порожніх вузлів визначають мінімальні значення енергії на поверхнях  $E_i$ ,  $E_e$ . Можна зробити висновок, що на енергію системи при наявності приповерхневої вакансії суттєво впливає шорсткість (дефектність) поверхні, яка, в свою чергу, визначається локальною кривизною.

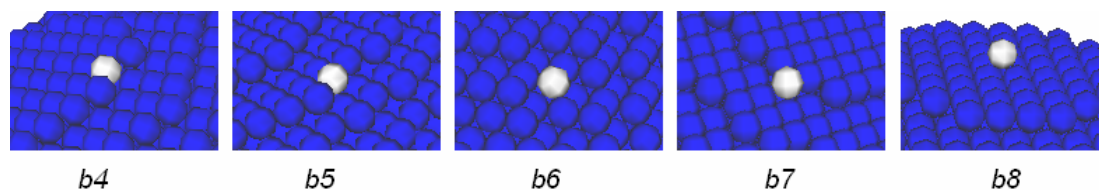
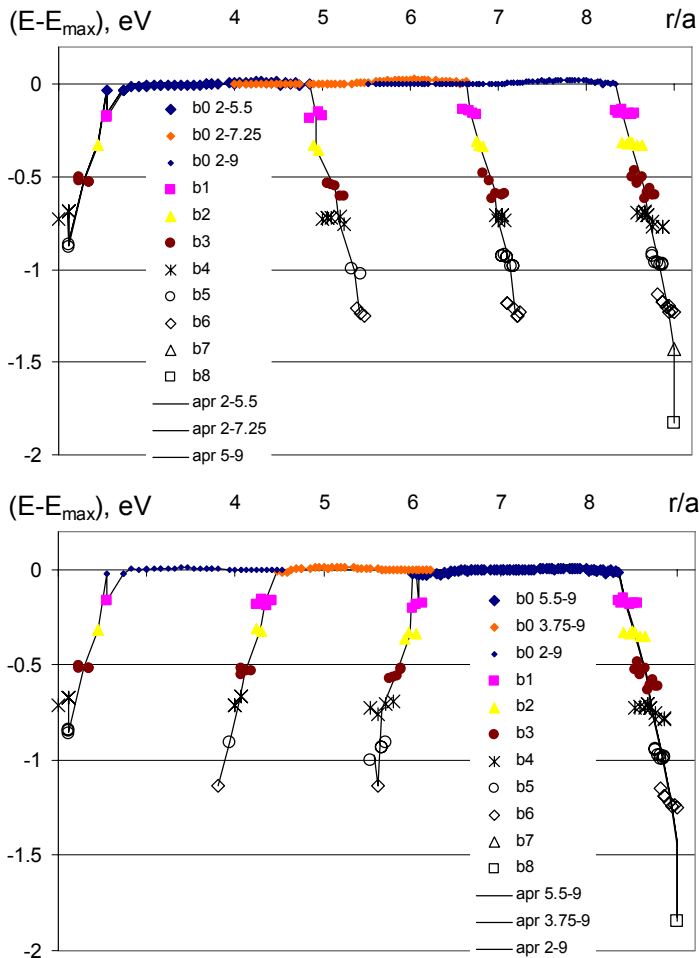


Рис. 3. Типи вузлів ГЦК гратки  $b_i$  за кількістю порожніх вузлів  $i$ .

Аналізуючи вузли, маємо: 1)  $b1$ - $b4$  є поверхневими вакансіями (Рис. 1), а їх усереднена енергія відповідає  $E_v(r_i)$ ,  $E_v(r_e)$ ; 2)  $b4$ - $b6$  утворюють поверхневі сходинокки (кінки), на яких народжуються/зникають вакансії; 3)  $b7$ - $b12$  є невідновлюваними сходинокками – спрацювавши як джерело/сток лише один раз, вони зникають. Тому для подальших розрахунків будемо відкидати значення енергії системи, коли *вакансія мала більше шести розірваних зв'язків*.

Рис. 4. Апроксимація  $E_V(r)$  через усереднення значень

$r$  та  $E$  для кожної групи  $b_i$  ( $i > 0$ ):

а) для „системи 2-5”, „системи 2-7.25”, „системи 2-9”;

б) для „системи 3.75-9”, „системи 5.5-9”, „системи 2-9”.

кривизни відчутний поблизу поверхні. В об'ємі вже на глибині знаходження

вакансії у  $6-7 \text{ \AA}$  енергія системи виходить на плато з постійним значенням  $E_{\max}$ , яке можна вважати енергією системи з вакансією в об'ємі (Рис. 2). Тоді різниці  $E_{\max} - E_i$  та  $E_{\max} - E_e$  можна трактувати як енергії утворення вакансії відповідно на внутрішній та зовнішній поверхнях. Плато не отримано для „системи 2-5.5”, оскільки вона має товщину оболонки  $12.6 \text{ \AA}$  – прошарки якраз дотикаються). Саме такі глибини можна пов'язати з радіусом обрізання потенціалу  $a\sqrt{3} = 6.26 \text{ \AA}$ , хоч врахування більш дальнього оточення при визначенні потенціальної енергії не дає суттєвого внеску.

#### 4. Енергія наноболонки після релаксації

Вільні викривлені поверхні можуть призвести до деякої зміни рівноважних положень атомів, а відповідно, і енергії системи у цілому порівняно з правильною ґраткою. Для релаксації системи використовувався такий алгоритм методу молекулярної статистики. Рух вздовж фазової траєкторії забезпечувався зміщеннями атомів  $\Delta \vec{r}_i$ , які визначалися через квадратичний доданок рівняння

Для формул (7), (8) необхідно мати аналітичну або згладжену табульовану залежність  $E_V(r)$ . Логічним було б усереднення отриманих дискретних значень (Рис. 2) по вузьких прошарках  $\Delta r$ . Але таке усереднення призводить до розмазування екстремумів, які чітко визначають як  $E_i$ ,  $E_e$ , так і енергію в об'ємі (на плато). Скориставшись локалізованістю (і по відстані, і по значеннях енергії) точок на схилах, ми усереднили по  $r$  і по  $E$  значення для кожної групи  $b_i$  ( $1 \leq i \leq 6$ ) окремо для внутрішньої і зовнішньої поверхні. Значення групи  $b_0$  додатково не обробляли. У результаті отримали невеликі зміни у залежності  $E_V(r)$  (Рис. 2, лінія).

Було проаналізовано п'ять „систем  $r_i - r_e$ ” з різними внутрішніми  $r_i$  та зовнішніми  $r_e$  радіусами (Рис. 2, Рис. 4). Як і слід було очікувати, вплив

рівноприскореного руху. Збіжність та швидкодія алгоритму залежать від коректного та вдало вибраного кроку за часом  $dt$ . За один такий крок зміна

потенціальної енергії становить  $\Delta E = -\sum_{i=1}^N \vec{F}_i \Delta \vec{r}_i = -\sum_{i=1}^N F_i \frac{F_i dt^2}{2m_i}$ . Бажано, щоб  $\Delta E$

було якнайбільшим, тоді система швидко досягне рівноваги. З іншого боку, при підході до рівноважного положення варто зменшити  $\Delta E$ , щоб знову „не розгойдати” систему. Очевидно, що при постійному  $dt$  середній квадрат сили буде зменшуватися, що і дозволить плавно наблизитися до точки мінімуму. У такому випадку точність (умову зупинки) ітераційної процедури можна контролювати через зміну енергії  $\Delta E$ . Спроби змінювати крок за часом, забезпечуючи постійний градієнт спуску по енергії  $\Delta E/dt$ , себе не виправдали (через нестійкість для різних положень вакансії та складність підбору уніфікованих параметрів для систем різного розміру).

Оскільки крок за часом обрано постійним, то його бажано вибрати максимальним. Зменшення  $dt$  в алгоритмі передбачено лише за форс-мажорних обставин, коли енергія системи критично зростає. Цьому передуює різке зростання сили. Подібні ситуації можуть бути спричинені зміною ближнього порядку (приповерхневі вакансії в процесі релаксації прагнуть вийти на поверхню). Тому, для стабільності алгоритму, при зміні усередненого по системі квадрата сили більше, ніж на 50 %, крок за часом зменшується вдвічі. Критичне значення  $dt$  визначено шляхом перебору для системи з вакансією та без неї. Критичним виявилось  $dt = 4.5 \cdot 10^{-14}$  с. Для запасу міцності ми обрали  $dt = 3 \cdot 10^{-14}$  с.

Критерій зупинки ітераційної процедури релаксації МС визначено через порогову зміну потенціальної енергії системи за один крок  $\Delta E_{\text{кр}}$ , яке, звісно, є підгоночним параметром, але його можна оцінити з необхідної точності вимірювання макропараметрів. Різниця енергії у найнижчій немонотонній приповерхневій ділянці залежності  $E_V(r)$  (краї плато, Рис. 4) для ідеальної ґратки становила 0.02 еВ. Тому зміну енергії за одну ітерацію, а відповідно точність обчислень, було обрано у межах відсотка від 0.01 еВ:  $\Delta E_{\text{кр}} = 2 \cdot 10^{-4}$  еВ.

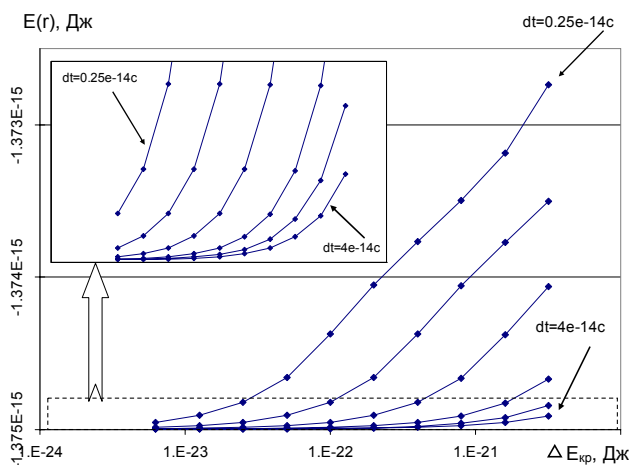


Рис. 5. Залежність потенціальної енергії порожнистої наноболонки без дефектів від умови зупинки  $\Delta E_{\text{кр}}$  для різних  $dt$  (метод МС, „система 2–5.5”).

З іншого боку, аналіз залежностей енергії системи  $E(r)$  від критерію зупинки  $\Delta E_{\text{кр}}$  для різних  $dt$  підтверджує, що більший крок дає кращу збіжність, а зміна енергії за одну ітерацію виходить на асимптоту при значенні  $2.5 \cdot 10^{-23}$  Дж ( $1.5 \cdot 10^{-4}$  еВ), яке й було використано для „системи 2–5.5” (Рис. 5).

Алгоритмічно нескладна процедура визначення енергії системи з багато частинковим потенціалом методом

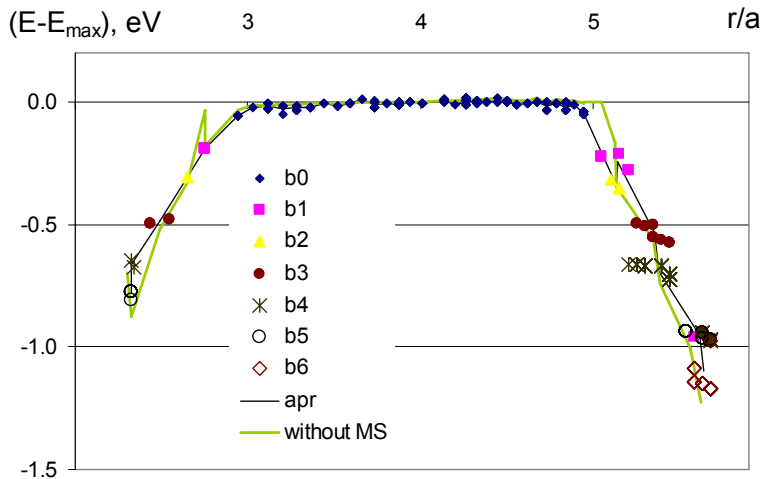


Рис. 6. Залежність  $E_V(r)$  після релаксації „системи 2–5.5” (світла лінія відповідає залежності без релаксації).

яких для визначення залежності використано октант з 518 атомів. На Рис. 6 зображено залежності енергії наноболонки від положення вакансії для системи після релаксації. При накладанні на неї  $E_V(r)$ , обчисленої у невідрелаксованій системі (Рис. 2) із суміщенням  $E_{max}$  помітно, що релаксація якісно не змінює радіальної залежності енергії системи з вакансією. Висота схилів зменшується на 11%, а самі схили стають більш згладженими. Локалізація атомів за кількістю розірваних зв'язків зберігається. Нижче ми порівняємо кількісно отримані залежності.

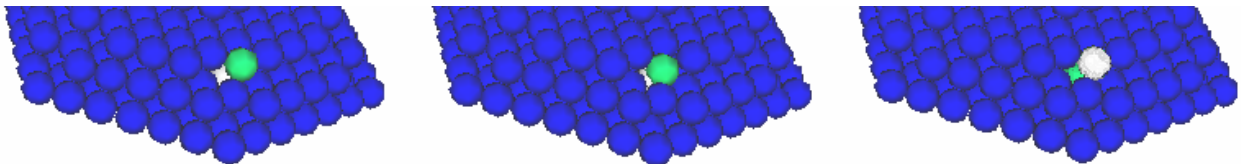


Рис. 7. Процес релаксації системи з приповерхневою вакансією  $b1$  (біла), яка після обміну з поверхневим атомом (сірий) переходить до групи  $b6$ .

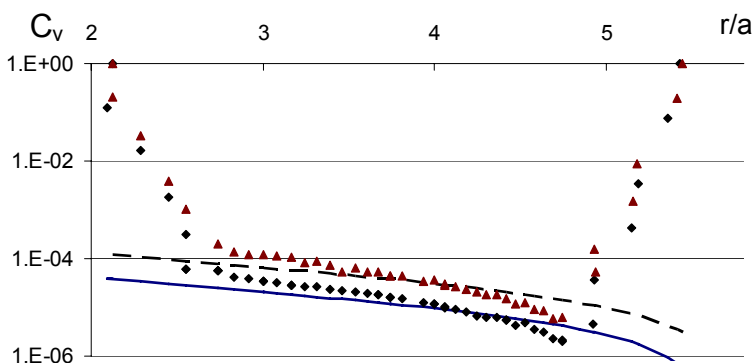


Рис. 8. Радіальна залежність концентрації вакансій  $C_V(r)$  для „системи 2–5.5” без релаксації (ромби і суцільна лінія) та після релаксації (трикутники і пунктирна лінія). Лінії визначають концентрацію для профілю без сегрегації  $E_V(r) = E_{max}$ .

молекулярної статистики з повторною релаксацією для кожного нового положення вимагає досить багато комп'ютерного часу. З метою економії та завдяки кубічній симетрії кристалу, „сканування” зразка при використанні релаксації проводилося не по всіх вузлах, а лише в межах октанта.

Проаналізуємо результати для малої „системи 2–5.5” що містить 2639 атомів, з

яких для визначення залежності використано октант з 518 атомів. На Рис. 6 зображено залежності енергії наноболонки від положення вакансії для системи після релаксації. При накладанні на неї  $E_V(r)$ , обчисленої у невідрелаксованій системі (Рис. 2) із суміщенням  $E_{max}$  помітно, що релаксація якісно не змінює радіальної залежності енергії системи з вакансією. Висота схилів зменшується на 11%, а самі схили стають більш згладженими. Локалізація атомів за кількістю розірваних зв'язків зберігається. Нижче ми порівняємо кількісно отримані залежності.

Цікавішими є конфігураційні зміни в система – у результаті релаксації частина приповерхневих вакансій попали у іншу групу  $b_i$ . Наприклад, для досліджуваного октанта: 9 вакансій групи  $b1$  та 20 вакансій групи  $b0$  перейшли до групи  $b6$ . Пояснення очевидне. При введенні приповерхневої вакансії, тобто



вилученні атома з вузла, над яким є ще атом, останній опиняється у досить не вигідному положенні з додатковим розірваним зв'язком з боку введеної вакансії – і провалюється в утворений „підкоп” (Рис. 7). Тому найне вигіднішим для атомів є зовнішній прошарок, а для вакансій – наступний приповерхневий.

**5. Результати.** Знаючи залежність  $E_V(r)$ , можна з виразу (7) визначити радіальний профіль концентрації вакансій (Рис. 8).

Якщо знехтувати отриманими вище особливостями вакансійної підсистеми поблизу викривленої поверхні і вважати енергію системи з вакансією всюди однаковою незалежно від положення вакансії ( $E_{\max}$ ), то вираз (7) можна спростити:

$$c_V^0(r) = \exp\left(-\frac{(E_{\max} - E_e)}{kT}\right) \cdot \left(1 + \left(\exp\left(\frac{(E_i - E_e)}{kT}\right) - 1\right) \cdot \frac{1/r - 1/r_e}{1/r_i - 1/r_e}\right). \quad (8)$$

Розрахований згідно з (8) профіль зображено на Рис. 8 суцільною лінією. Очевидно, що у такому випадку концентраційна залежність монотонна і приповерхнева сегрегація вакансій відсутня.

Щоб визначити суттєвість впливу сегрегації вакансій на кінетику стягування нанооболонки, достатньо порівняти потоки вакансій за концентраційними профілями з сегрегацією та без сегрегації:

$$\frac{dr_i^{with\ segr}}{dt} = \frac{\left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_e}\right) \exp\left(\frac{E_{\max} - E_e}{kT}\right)}{\int_{r_i}^{r_e} \exp(E_V(r') - E_e) \frac{dr'}{r'^2}} = \eta. \quad (9)$$

Значення відношення (9) для оболонок різних розмірів приведено у Таблиці 1. Швидкість стягування збільшується в середньому у півтора рази, а для відрелаксованої системи – у два рази. Можна зробити висновок, що наявність сегрегації поблизу поверхні прискорює стягування нанооболонки.

Щоб оцінити коректність запропонованих розрахунків, ми використали феноменологічні рівняння для енергії формування вакансії біля неплоскої поверхні:  $E_{\max} - E_e = E_V^{f,0} + 2\gamma\Omega/r_e$ ,  $E_{\max} - E_i = E_V^{f,0} - 2\gamma\Omega/r_i$ , де  $E_V^{f,0}$  – енергія утворення вакансії біля плоскої поверхні,  $\gamma$  – поверхневий натяг. Отже,

$$E_V^{f,0} = \frac{r_i(E_{\max} - E_i) + r_e(E_{\max} - E_e)}{r_i + r_e}, \quad \gamma = \frac{E_i - E_e}{2a^3/4(1/r_i + 1/r_e)}. \quad (10)$$

Підставивши отримані значення  $E_i$ ,  $E_e$ ,  $r_i$ ,  $r_e$  у (10), можна порівняти  $E_V^{f,0}$  та  $\gamma$ , що характеризують запропоновану модель, з експериментальними даними для міді [14,15]:  $E_V^{f,0} \approx 1.17\text{eV} \pm 0.11\text{eV}$ ,  $\gamma \approx 1.7\text{ Дж/м}^2$  (Таблиця 1). На нашу думку, причиною поганого співпадіння поверхневого натягу з експериментом може бути надто грубий критерій відбору поверхневих сходинок (які визначають  $E_i$ ,  $E_e$ ) та нехтування невідновлюваними джерелами/стоками вакансій  $b7$ - $b12$ . З іншого боку, це свідчення на користь того, що певний інтегральний критерій за всіма типами вузлів може дозволити досить тонко враховувати особливості структури поверхні.

**6. Висновки.** Шляхом вимірювання енергії у порожнистій нанооболонці до та

після релаксації підтверджено, що енергія утворення вакансії суттєво змінюється в межах двох поверхневих атомних площин. Це призводить до суттєвої поверхневої сегрегації вакансій, яка, в свою чергу, веде до збільшення вакансійного потоку. У випадку порожнистої нанооболонки поверхнева сегрегація пришвидшує стягування оболонки у твердотільну кульку.

Для визначення енергії утворення вакансії суттєвим є поверхнєве джерело її утворення – кількість розірваних зв'язків атомів на поверхні. Це є важливим для оцінки рівноважної концентрації у наноб'єктах з викривленою вільною поверхнею, яка на атомному рівні має локальну шорсткість, фасетованість тощо.

Таблиця 1.

Система	2–5.5 (МС)	2–5.5	2–7.25	2–9	3.75–9	5.5–9
$r_i/a$	2	2	2	2	3.75	5.5
$r_e/a$	5.5	5.5	7.25	9	9	9
$(r_e - r_i)/a$	3.5	3.5	5.25	7	5.25	3.5
кількість атомів	2642	2642	6319	12035	11240	9396
$max\ bi$ на внутр. пов	5	5	5	5	6	6
$max\ bi$ на зовн. пов	6	6	6	8	8	8
$E_i - E_{max}$ , eВ	-0.82	-0.82	-0.82	-0.82	-0.98	-1.04
$E_e - E_{max}$ , eВ	-1.04	-1.04	-1.07	-1.09	-1.09	-1.09
${}^fE_V^0$ , eВ	1.01	1.13	1.13	1.14	1.18	1.19
$\gamma$	1.18	1.32	1.44	1.47	0.45	0.73
$\eta$	2.03	1.75	1.33	1.35	1.33	1.51

**Подяки.** Робота підтримана Міністерством освіти та науки України, № державної реєстрації 0106U004021, проект „Вплив нерівноважних дефектів на кінетику наноструктурних перетворень”.

1. Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, P. Alivisatos, *Science* 2004; 304: 711.
2. C. M. Wang, D. R. Baer, L. E. Thomas, J. E. Amonette, J. Anthony, Y. Qiang, G. Duscher, *J. Appl. Phys.* 2005; 98: 094 308.
3. Y. Yin, C. K. Erdonmez, A. Cabot, S. Hughes, A. P. Alivisatos, *Adv. Funct. Mater.* 2006; 16: 1389.
4. K. N. Tu and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 093111.
5. R. Nakamura et al. *Acta Materialia* 56 (2008) 5276–5284.
6. Gusak, A.M., T.V. Zaporozhets, K.N. Tu, and U. Goesele. *Philosophical Magazine* 2005; 85: 4445.
7. Т.В. Запорожець, А.М. Гусак, *Металлофізика и новейшие технологии (прийнято до друку)*.
8. A.V. Evteev, E.V. Levchenko, I.V. Belova, G.E. Murch: *Phil. Mag.* 2007; 87 : 3787.
9. A.V. Evteev, E.V. Levchenko, I.V. Belova, G.E. Murch: *Def. Diff. Forum* 2008; 277: 21.
10. A.V. Evteev, E.V. Levchenko, I.V. Belova, G.E. Murch: *Phil. Mag.* 2008.
11. R.A. Johnson and P.J. White. *Physical Review B* 1978; 18, N66 2939.
12. T. Pabisiak, A. Kiejna, *Solid State Communications*, Vol. 144, Is. 7-8, Nov. 2007, 324-328.
13. Y. Qi., T. Gagin, Y. Kimura, W.A. Goddard III, *Phys. Rev. B* 59, 3527 (1999)
14. Y.E Geguzin. *Diffusion zone*, Moscow, Nauka Publ. 1979 (in Russian)
15. K.N. Tu, J.W. Mayer, L.C. Feldman, *Thin film science for electrical engineers and materials scientists*. Wiley Publ., NY, 1992.

Одержано редакцією 8.12.2008

Прийнято до публікації 11.12.2008