

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 544.344.015.2+544.277.6

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-3-242-247>

Поступило в редакцию 25.11.2024

Received 25.11.2024

Е. С. Демух, академик О. Г. Пенязьков, С. П. Фисенко

*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь***НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ НУКЛЕАЦИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ SiO_2**

Аннотация. В работе представлены результаты моделирования процесса гомогенной нуклеации паров диоксида кремния с целью улучшения понимания особенности работы высокотемпературного стенда. Процесс нуклеации описан как результат тройного столкновения: двух молекул диоксида кремния и любой третьей молекулы в газовой смеси. Показано, что при больших пересыщениях пара нуклеация имеет существенно неизотермический характер. При этом формируется более 10^{21} кластеров/ м^3 . Выделение скрытой теплоты фазового перехода существенно, на сотни градусов Кельвина, повышает температуру газовой смеси. Обнаружено, что чем выше пересыщение пара, тем меньше квазистационарный радиус нанометровых кластеров. Этот эффект влияет на броуновское осаждение кластеров на подложку.

Ключевые слова: свободномолекулярный режим, температура кластеров, радиус кластеров, пересыщение пара, броуновская диффузия

Для цитирования. Демух, Е. С. Неизотермическая нуклеация и формирование кластеров SiO_2 / Е. С. Демух, О. Г. Пенязьков, С. П. Фисенко // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2025. – Т. 69, № 3. – С. 242–247. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-3-242-247>

Elena S. Demukh, Academician Oleg G. Penyazkov, Sergey P. Fisenko

*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***NONISOTHERMAL NUCLEATION AND FORMATION OF SiO_2 CLUSTERS**

Abstract. The paper presents the results of modeling the process of homogeneous nucleation of silicon dioxide vapors. The purpose of the modeling is to improve the understanding of the operating features of a high-temperature stand. The nucleation process is described as a result of a triple collision between two molecules of silicon dioxide and any third molecule in the gas mixture. It has been demonstrated that at high vapor supersaturations, nucleation exhibits a significantly non-isothermal character. The formation of more than 10^{21} clusters per cubic meter is observed. The release of latent heat of the phase transition significantly increases the temperature of the gas mixture (by hundreds of degrees Kelvin). It is found that the higher the vapor supersaturation, the smaller the quasi-steady radius of nanometer clusters. This effect influences the Brownian deposition of clusters on the substrate.

Keywords: free-molecular regime, cluster temperature, cluster radius, supersaturation vapor, Brownian diffusion

For citation. Demukh E. S., Penyazkov O. G., Fisenko S. P. Nonisothermal nucleation and formation of SiO_2 clusters. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2025, vol. 69, no. 3, pp. 242–247 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-3-242-247>

Введение. Экспериментальные результаты по осаждению на расплав наночастиц диоксида кремния, образовавшихся после нуклеации паров диоксида кремния, приведены в [1]. Показано, что эффективность осаждения достаточно низкая и зависит от материала прекурсора, доставляющего атомы кремния в реактор. Самое удивительное, что при увеличении производительности горелки для получения диоксида кремния эффективность осаждения наночастиц возрастает, независимо от вида используемого сырья (прекурсоров). В литературе нет объяснения этого эффекта, прямых измерений термодинамических параметров в зоне нуклеации нет. Отметим, что при одинаковых массовых расходах у обеих смесей газов, количество кремния, доставляемого в реактор газом прекурсора ОМСТС (химическая формула $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_4$), в 2,2 раза выше, чем SiCl_4 .

Представляется, что необычный эффект увеличения эффективности осаждения при увеличении подачи прекурсоров в горелку установки заслуживает отдельного изучения. Цель рабо-

ты – установить физический механизм, объясняющий увеличение осаждения наночастиц при увеличении производительности горелки.

Математическая модель формирования кластеров диоксида кремния. Для больших пересыщений пара диоксида кремния, высота термодинамического барьера для образования критического зародыша, связанная с вкладом поверхностной свободной энергии, весьма мала, около kT . При этом радиус критического зародыша, вычисленного по формуле Гиббса, существенно меньше 1 нм [2].

Для такого маленького термодинамического барьера процесс нуклеации с достаточной точностью можно описать как тройное столкновение: двух молекул диоксида кремния и любой третьей молекулы в газовой смеси. Число таких тройных столкновений в единицу времени в единичном объеме и определяет скорость нуклеации I [3]. В рамках этой модели скорость нуклеации I прямо пропорциональна полному давлению в системе. Кроме того, скорость нуклеации прямо пропорциональна квадрату плотности пара диоксида кремния. Выражение скорости нуклеации в единице объема имеет вид

$$I = \frac{4\pi^2 n^2 P}{3kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} r_c^5, \quad (1)$$

где P – полное давление в системе; n – числовая плотность молекул SiO_2 ; m – масса молекулы SiO_2 ; r_c – радиус сферы для расчета тройного столкновения; k – постоянная Больцмана. Величину r_c можно приближенно определить, используя среднее расстояние между молекулами в макроскопическом образце SiO_2 . Имеем

$$r_c = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{\text{amu}(28+32)}{\rho_{\text{SiO}_2}} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где amu – атомная единица массы; ρ_{SiO_2} – массовая плотность макроскопического диоксида кремния. После простого расчета имеем из (2), что $r_c = 0,209$ нм.

Для приближенного расчета скорости нуклеации в сопле I_n можно использовать выражение

$$I_n = I\Omega,$$

где Ω – объем сопла для прокачки прекурсора и других газов.

Применение классической теории нуклеации Френкеля–Зельдовича [2] невозможно в случае больших пересыщений пара, так как размер критического зародыша настолько мал, что использование понятий поверхностного натяжения и химического потенциала для такого зародыша из 2 молекул мало обоснованно. В частности, расчет по формуле Гиббса радиуса критического зародыша дает величину менее 0,1 нм. При этом пересыщение пара S равно отношению

$$S = n / n_s(T),$$

$n_s(T)$ – числовая плотность насыщенного пара при температуре T [4].

Для нашей задачи математическая модель неизотермической нуклеации включает в себя уравнение для изменения радиуса зародыша, уравнение для изменения температуры зародыша, уравнение для изменения числа растущих кластеров в единице объема. В модель также входят уравнение для описания изменения плотности пара за счет гомогенной и гетерогенной конденсации и уравнения для изменения температуры пара за счет теплообмена с растущими кластерами. Взаимодействие молекул пара и молекул газа с кластерами идет при атмосферном давлении в свободномолекулярном режиме.

Уравнение для изменения числа кластеров N в единице объема имеет вид

$$\frac{dN}{dt} = I(T, n).$$

Начальное условие – $N(0) = 0$.

Уравнение для неизотермического роста кластера R в свободномолекулярном режиме имеет вид

$$\frac{dR}{dt} = \frac{mk^{0,5}}{\rho\sqrt{2\pi m}} \left[nT^{0,5} - n_s(T_d)T_d^{0,5} \right], \quad (3)$$

где m – масса молекулы диоксида кремния.

Начальное условие для $R(0) = 0,27$ нм.

Уравнение для расчета изменения температуры кластера за счет выделения скрытой теплоты фазового перехода и теплообмена с окружающим неконденсирующимся газом основано на законе сохранения энергии и имеет вид

$$\frac{dT_d}{dt} = \frac{3}{R} \left(-T_d \frac{dR}{dt} + \frac{A_{\text{air}} + A_v}{\rho c_l} \right), \quad (4)$$

где поток энергии между кластером и неконденсирующимся газом A_{air} равен

$$A_{\text{air}} = \left(\frac{P}{kT} - n \right) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_a}} (2,5k + 0,5k)(T - T_d).$$

И поток энергии между кластером и паром A_v записывается как

$$A_v = \sqrt{\frac{k}{2\pi m}} \left[nT^{0,5} (c_v T + 0,5kT + U) - n_s(T_d)T_d^{0,5} (c_v T_d + 0,5kT_d + U) \right].$$

В этом уравнении m – масса молекулы диоксида кремния; m_a – масса молекулы неконденсируемого газа; U и c_v – скрытая теплота фазового перехода и теплоемкость в расчете на одну молекулу соответственно.

Начальное условие для выражения (4) – $T_d(0) = T_0$.

Уравнение для расчета изменения плотности пара выражает закон сохранения молекул диоксида кремния и имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi R^2 N \frac{\rho}{m} \frac{dR}{dt}. \quad (5)$$

Начальное условие – $n(0) = n_0$.

Уравнение для изменения температуры пара выражает собой закон сохранения энергии и имеет вид

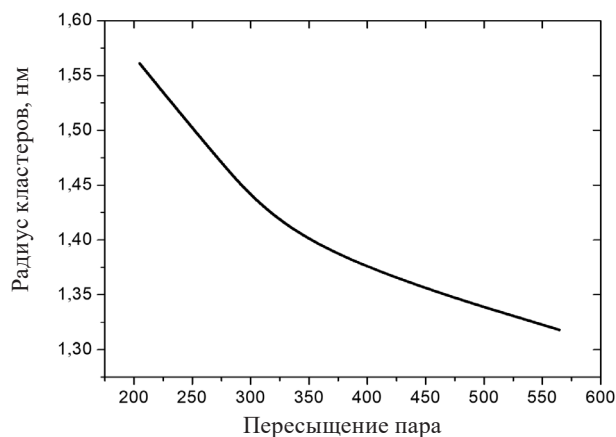
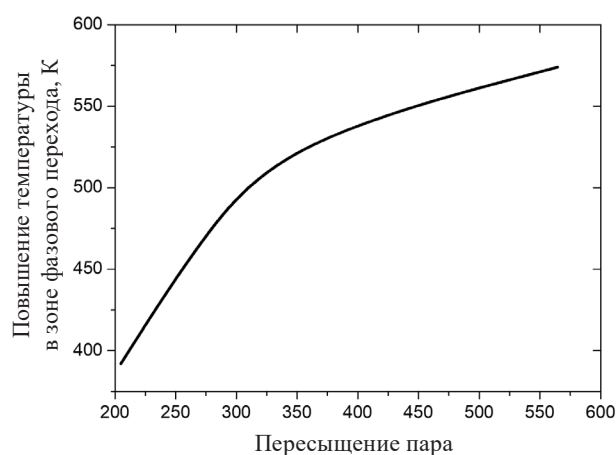
$$\frac{dT}{dt} = -\frac{4\pi R^2 N k T}{c_a P} (A_v + A_{\text{air}}) - T \frac{dn}{dt}. \quad (6)$$

Начальное условие для $T(0) = T_0 = 2400$ К.

Результаты численного моделирования. Система нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений (1)–(6) решалась с помощью программы Mathcad 15. Начальная температура газовой смеси для расчетов была принята 2400 К, начальная плотность n_0 изменялась в широких пределах в соответствии с изменением начального пересыщения. В качестве неконденсирующегося газа рассматривался азот. Результаты расчетов приведены на рис. 1–4.

На рис. 1 показаны значения финального (квазистационарного) радиуса кластера в зависимости от начального значения пересыщения пара при начальной температуре газовой смеси 2400 К. Эти значения радиусов достигаются примерно через 1 мкс после начала конденсации паров. Очевидно, что осаждение таких нанометровых кластеров из ламинарного потока идет с помощью броуновской диффузии.

На рис. 2 показаны результаты расчета отклонения квазистационарной температуры кластеров от начальной температуры. Отметим, что температура парогазовой смеси в зоне фазового перехода монотонно повышается и через примерно 1 мкс она практически совпадает с температурой кластеров.

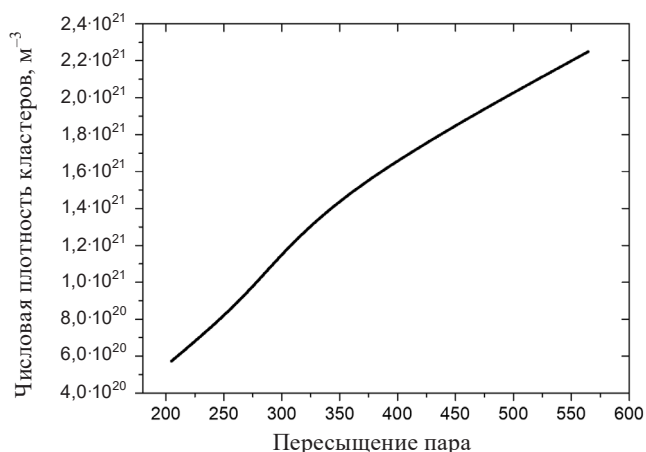
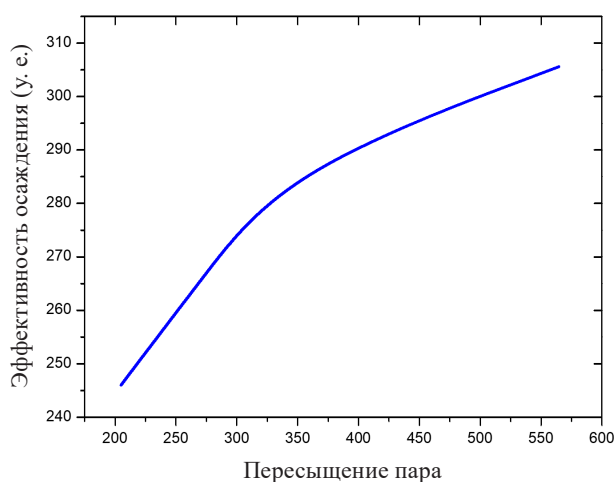
Рис. 1. Зависимость величины квазистационарного радиуса кластера от начального пересыщения S Fig. 1. Cluster radius vs initial supersaturation S Рис. 2. Зависимость нагрева парогазовой смеси в зоне конденсации от степени пересыщения пара S Fig. 2. Dependence heating of the gas-vapor mixture in the condensation zone vs of supersaturation S

Повышение температуры кластеров связано с выделением скрытой теплоты фазового перехода. Большая скорость теплообмена между кластерами и газом связана с большой числовой плотностью кластеров и свободномолекулярным режимом взаимодействия.

На рис. 3 показана зависимость числовой плотности кластеров от степени неравновесности (начального пересыщения) пара. Отметим, что пересыщение пара зависит от массового расхода питающего агента и его природы (рис. 1) и по мере образования большого числа кластеров пересыщение, как правило, падает. В нашем случае нагрев кластеров вызывает дополнительное испарение молекул диоксида кремния из кластеров в газовую фазу. Появление новых молекул пара ведет к увеличению скорости нуклеации. При таком быстром формировании и температуре кластеры диоксида кремния будут, как правило, жидкими аморфными образцами. Характерное время кристаллизации после охлаждения кластеров можно оценить как R^2 / D . Здесь D – коэффициент самодиффузии молекул диоксида кремния. Для кластера с радиусом 2 нм время кристаллизации составляет порядка 1 с, что намного больше длительности экспериментов в нашем Институте.

В [5] показано, что эффективность осаждения w наночастиц из параллельного подложке потока прямо пропорциональна корню квадратному из коэффициента броуновской диффузии D_b . Эффективность осаждения w поэтому ведет себя как

$$w \sim \frac{T^{3/4}}{R}.$$

Рис. 3. Зависимость числовой плотности кластеров от степени пересыщения пара S Fig. 3. The number density of clusters vs of supersaturation S Рис. 4. Эффективность осаждения кластеров w от степени пересыщения S Fig. 4. Clusters deposition efficiency w vs of supersaturation S

На рис. 4 показана эффективность осаждения (в условных единицах) кластеров на подложку при различных пересыщениях. Обратим внимание, что при относительно небольших пересыщениях пара эффективность осаждения линейно возрастает при увеличении пересыщения.

Заключение. Проведено численное моделирование гомогенной нуклеации паров диоксида кремния и роста кластеров. Показано, что при больших пересыщениях пара нуклеация имеет существенно неизотермический характер. Кинетика нуклеации определяется кинетикой тройных столкновений двух молекул диоксида кремния и любой газовой молекулы. В результате выделения скрытой теплоты фазового перехода температура кластеров существенно (сотни градусов) и быстро (~ 1 мкс) возрастает по сравнению с начальной температурой смеси. Этот эффект замедляет скорость увеличения радиуса кластеров из-за их частичного испарения.

В работе показано, что в силу быстрого формирования и высокой температуры кластеры диоксида кремния будут жидкими и аморфными.

Ранее было показано [5], что эффективность броуновского осаждения кластеров на подложку из газового потока прямо пропорциональна $\sqrt{D_b}$. Таким образом, полученные данные впервые позволяют объяснить экспериментально найденные ранее зависимости [1].

Экспериментальную верификацию наших результатов выполнить довольно трудно из-за пространственно-временных масштабов процессов. Тем не менее, целесообразно измерить тем-

пературу кластеров во время экспериментов с помощью фотоэмиссионного пирометра ПИФ 18 (разработка Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси). Так же было бы интересно оценить верхние размеры осаждаемых частиц с помощью рассеяния лазерного излучения.

Список использованных источников

1. Patent US5043002A, C03B37/01413. Method of making fused silica by decomposing siloxanes: No. 568230: filing date 16.08.1990: publ. date 27.08.1991 / Dobbins M. S., McLay R. E. – URL: <https://patents.google.com/patent/US5043002A/en>
2. Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкости / Я. И. Френкель. – М., 1975. – 592 с.
3. Model of aerosol evolution in high supersaturated glycerol-air vapor mixtures / S. P. Fisenko, A. A. Rostami, D. B. Kane [et al.] // *Aerosol Science and Technology*. – 2021. – Vol. 55, N 8. – P. 871–885. <https://doi.org/10.1080/02786826.2021.1904130>
4. Samsonov, G. V. *The Oxide Handbook* / G. V. Samsonov. – New York, 1973. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-9597-7>
5. Голомако, Е. С. Осаждение наночастиц и их агломератов из ламинарного газового потока на подложку / Е. С. Голомако, В. И. Саверченко, С. П. Фисенко // *Инженерно-физический журнал*. – 2024. – Т. 97, № 7. – С. 1818–1822.

References

1. Dobbins M. S., McLay R. E. Method of making fused silica by decomposing siloxanes: patent US5043002A. Publ date 27 August 1991. Available at: <https://patents.google.com/patent/US5043002A/en>
2. Frenkel Ya. I. *Kinetic theory of liquids*. Moscow, 1975. 592 p. (in Russian).
3. Fisenko S. P., Rostami A. A., Kane D. B., Pithawalla Y. B., Maximoff S. N., Li W., El- Shall M. S. Model of aerosol evolution in high supersaturated air-glycerol vapor mixtures. *Aerosol Science and Technology*, 2021, vol. 55, no. 8, pp. 871–885. <https://doi.org/10.1080/02786826.2021.1904130>
4. Samsonov G. V. *The Oxide Handbook*. New York, 1973. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-9597-7>
5. Golomako E. S., Saverchenko V. I., Fisenko S. P. Deposition of nanoparticles and their agglomerates from a laminar gas flow onto a substrate. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2024, vol. 97, pp. 1820–1824. <https://doi.org/10.1007/s10891-024-03063-1>

Информация об авторах

Демух Елена Сергеевна – мл. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: elena_demukh@hmti.ac.by.

Пенязков Олег Глебович – академик, д-р физ.-мат. наук, директор. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: penyaz@dnpiitmo.by.

Фисенко Сергей Павлович – д-р физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: fsp@hmti.ac.by.

Information about the authors

Demukh Elena S. – Junior Researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elena_demukh@hmti.ac.by.

Penyazkov Oleg G. – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Director. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: penyaz@dnpiitmo.by.

Fisenko Sergey P. – D. Sc. (Physics and Mathematics), Chief Researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fsp@hmti.ac.by.