

УДК 537.291:533.723

С. П. ФИСЕНКО, Д. А. ТАКОПУЛО

## СВЯЗЬ БРОУНОВСКОЙ ДИФфуЗИИ С КРУПНОМАСШТАБНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ НА СТЕНКЕ ПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА

(Представлено академиком О. Г. Пенязьковым)

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
fsp@hmti.ac.by; takopulo@mail.ru

Разработана самосогласованная математическая модель осаждения наночастиц из газового потока и формирования наноструктурированной пленки. Представлены качественные оценки и результаты расчетов, которые согласуются с экспериментальными данными. Было обнаружено, что в цилиндрическом реакторе образуется крупномасштабная морфология пленки, которая не зависит от толщины пленки. Показано, что морфология пленки может быть оптимизирована за счет управления шириной пучка наночастиц и начальной температуры газового потока.

*Ключевые слова:* профиль Пуазейля, свободномолекулярный режим, термофорез, радиус наночастицы, пористость.

S. P. FISENKO, D. A. TAKOPULO

## BROWNIAN DIFFUSION AND LARGE-SCALE MORPHOLOGY OF A NANOSTRUCTURED FILM ON THE WALL OF A FLOW REACTOR

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
fsp@hmti.ac.by; takopulo@mail.ru

A self-consistent mathematical model of nanoparticle deposition from a gas flow and a nanostructured film growth was developed. Qualitative estimates and simulation results are presented, which are in accordance with experimental data. During simulation it is found that at the inlet of the cylindrical reactor a large-scale morphology of a film thickness is formed which does not depend on its width. It is shown that the morphology of a deposited film can be optimized by controlling the width of an inlet nanoparticle beam and by an inlet gas temperature.

*Keywords:* Poiseuille profile, free molecular regime, thermophoresis, nanoparticle radius, porosity.

**Введение.** Получение наноструктурированных пленок за счет осаждения наночастиц из газового потока является важным приложением нанотехнологии [1; 2]. Морфология пленок показывает при этом довольно большое разнообразие структур и вариации пористости. Важно отметить, что осаждение наночастиц может быть легко интенсифицировано за счет простых технических решений. В частности, за счет термофореза наночастиц, если температура газа-носителя превышает температуру стенок канала примерно на 100 К и выше [3–6]. Для тепловых скоростей движения наночастиц критически важным процессом является их броуновская диффузия [5; 6].

Цель работы – определить физические причины возникновения крупномасштабной морфологии наноструктурированной пленки и ее параметры в зависимости от условий работы реактора.

**Математическая модель.** Для описания осаждения наночастиц из газового потока необходимо знать поля температуры и скорости газа. Поле температуры в газовом потоке  $T(r, z)$  рассчитывается с помощью уравнения конвективной теплопроводности

$$\rho c_p u_z(T) \frac{\partial T(r, z)}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda(T) \frac{\partial T(r, z)}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где  $\rho$ ,  $c_p$ ,  $\lambda$  – плотность газа носителя, теплоемкость при постоянном давлении, теплопроводность газа соответственно;  $u_z(r, z, T)$  – профиль скорости газа в реакторе. В (1) мы пренебрегли вкладом наночастиц в процессы теплообмена, что справедливо для относительно малых концентраций наночастиц.

Стационарная скорость газа в цилиндрическом реакторе определяется профилем Пуазейля:

$$u(r, z) = 2u_0(T) \left( 1 - \frac{r^2}{(R - h(z))^2} \right), \quad (2)$$

где  $R$  – радиус реактора;  $u_0$  – средняя по сечению скорость газа в реакторе, зависящая от его средней температуры;  $h(z)$  – толщина осажденного слоя. Отметим, что в работе [7] было показано, профиль Пуазейля с достаточной точностью описывает распределение скорости в неизотермическом потоке газа в цилиндрическом реакторе, если учитывать изменение средней скорости потока при теплообмене. Например, охлаждение газового потока возникает, если температура стенки реактора ниже начальной температуры газа. В процессе охлаждения уменьшается средняя скорость газового потока, но профиль скорости практически параболический.

Уравнение, описывающее изменение числовой плотности числа наночастиц  $n$ , имеет вид

$$\frac{\partial nu}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial r n v_{th}}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D_B \frac{\partial n}{\partial r} \right), \quad (3)$$

где  $v_{th}$  – скорость термофореза наночастиц;  $D_B$  – коэффициент броуновской диффузии наночастиц.

Важно отметить, что взаимодействие наночастиц с молекулами газа в работе описывается в свободномолекулярном приближении, так как размер наночастиц много меньше длины свободного пробега молекул газа. В свободномолекулярном приближении выражение для подвижности сферической наночастицы  $b$  имеет вид [8]

$$b = \frac{3}{16\pi R_B^2 P} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}},$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $R_B$  – радиус броуновской наночастицы;  $m$  – масса молекулы газа;  $P$  – полное давление газа в реакторе. Тогда коэффициент броуновской диффузии  $D_B$  равен [8]

$$D_B = kTb.$$

Следуя [9], в свободномолекулярном режиме скорость термофореза сферической наночастицы равна

$$v_{th} = -\frac{3}{4} \frac{\eta}{\rho T} \nabla T = -\frac{3}{4} \frac{\eta k}{m P} \nabla T,$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость газа.

Отметим, что при выводе уравнения (3) мы пренебрегли диффузионным переносом и термофорезом в осевом направлении по сравнению с соответствующими величинами в радиальном направлении, так как длина реактора много больше его радиуса.

Уравнение для изменения толщины покрытия  $h$  на расстоянии  $z$  от входа находится из закона сохранения массы наночастиц

$$\frac{dh(z)}{dt} = -\frac{4}{3} \frac{\pi R_B^3}{(1 - \varepsilon)} \left( D_B \frac{\partial n}{\partial r} \right), \quad (4)$$

где  $h$  – толщина пористого слоя;  $\varepsilon$  – пористость. В рамках нашего исследования величина  $\varepsilon$  является свободным параметром. Отметим, что  $\varepsilon$  уменьшается при увеличении кинетической энергии наночастиц [12].

Граничные условия для уравнений (1) и (2) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \text{при } r = R - h(z): \lambda \frac{\partial T}{\partial r} &= \lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial r}, \quad n = 0; \\ \text{при } r = R: T_p &= T_w; \\ \text{при } r = 0: \frac{\partial T}{\partial r} &= 0, \quad \frac{\partial n}{\partial r} = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\lambda_p$  – эффективная теплопроводность пористого слоя;  $T_p$  – температура пористого слоя. При этом температура стенки канала  $T_w$  считается заданной и постоянной по длине реактора.

Очевидно, что параметры газового потока на входе в реактор оказывают существенное влияние на процесс осаждения. Разработанная математическая модель позволяет исследовать достаточно широкий класс начальных условий. В данной работе ограничимся следующими начальными условиями для неизотермического потока (при  $z = 0$ ): распределение температуры газа по сечению  $T_{in}(r)$  описывается выражением

$$T_0(r) = \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) (T_{in} - T_w) + T_w, \quad (6)$$

где  $T_{in}$  – температура газа на оси канала. Выражение (6) хорошо аппроксимирует решение задачи Гретца–Нуссельта о неизотермическом ламинарном течении газа с постоянными теплофизическими характеристиками в цилиндрическом реакторе [10].

Для числовой плотности наночастиц в этой работе мы исследуем несколько начальных условий:

$$n_0(r) = \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) n_{in}, \quad 0 \leq r \leq R; \quad (7)$$

$$n_1(r) = \begin{cases} n_{in}, & 0 \leq r \leq 0,7R, \\ 0, & 0,7R < r \leq R; \end{cases} \quad (8)$$

и

$$n_2(r) = \begin{cases} n_{in}, & 0 \leq r \leq 0,85R, \\ 0, & 0,85R < r \leq R, \end{cases} \quad (9)$$

где  $n_{in}$  – числовая плотность наночастиц на оси канала. Условия (8) и (9) отвечают случаю, когда на вход реактора подаются осесимметричные однородные пучки наночастиц разной ширины, которая меньше ширины реактора.

В качестве начального условия для уравнения роста толщины  $h$  осажденного слоя (4) имеем, что в любой точке стенки реактора при  $t = 0$

$$h(z) = 0, \quad (10)$$

Система уравнений (1)–(3), (4) с граничными и начальными условиями (5)–(9) и (10) представляет математическую модель исследуемого процесса.

Перед изложением результатов численного моделирования приведем некоторые результаты качественного анализа нашей задачи.

**Качественные оценки.** Для описания процесса охлаждения ламинарного потока газа в цилиндрическом реакторе газа установлено существование характерной длины  $l_t$  [11]:

$$l_t \approx 0,26 \frac{u_0 R^2 \rho c}{\lambda(T)},$$

где  $\rho$ ,  $c$ ,  $\lambda$  – плотность, удельная теплоемкость и теплопроводность газа. Температура газа на оси реактора изменяется по закону

$$T(0, z) \approx T_w + (T_{in} - T_w) \exp[-z / l_t].$$

Для процесса изотермического броуновского осаждения наночастиц в реакторе установлено существование характерной длины  $l_B$  [11]:

$$l_B \approx 0,26 \frac{R^2 u_0}{D_B}.$$

Численные оценки для этих параметров приведены в следующем разделе. Параметры подобию движения наночастиц под действием термофореза и броуновской диффузии подробно рассмотрены в [6].

На основе нашей математической модели сделаем качественные оценки для толщины наноструктурированной пленки  $h$ . На небольших расстояниях по сравнению с  $l_B$  представим градиент числовой плотности наночастиц в потоке как

$$\nabla n \sim n_{in} / (R - h(z)).$$

Тогда из приближенного решения уравнения (4) следует оценка для толщины наноструктурированной пленки  $h(t, z)$ :

$$h(t, z) \sim \frac{DR_B^3 n_{in} t}{R(1-\varepsilon)} \sim \frac{R_B}{R(1-\varepsilon)} \frac{(kT)^{1,5}}{P\sqrt{m}} n_{in} t. \quad (11)$$

Видно, что скорость роста толщины слоя существенно зависит от величины пористости  $\varepsilon$ . Нижняя граница  $\varepsilon$  устанавливается из простых геометрических соображений о плотной упаковке сфер и для сферических наночастиц составляет  $\sim 0,26$  [13]. Верхняя граница пористости слоя определяется адгезионными свойствами материала наночастиц, а также от кинетической энергии наночастицы [12]. В частности, экспериментальное значение пористости наноструктурированного слоя, образующегося на стенке плазмохимического реактора в результате осаждения наночастиц углерода, составляет около 0,7 [14]. Из выражения (11) также следует, что на относительно небольших расстояниях от входа в реактор наноструктурированная пленка должна иметь одинаковую толщину. Из выражения (11) дополнительно следует, что за заданное время  $t$  толщина наноструктурированной пленки  $\sim R_B$ , что подтверждается экспериментальными данными [12]. При этом толщина пленки обратно пропорциональна давлению в реакторе, а также зависит от массы молекулы газа-носителя. Верхняя граница  $R_B$ , при которой при атмосферном давлении справедливо свободномолекулярное приближение составляет порядка  $\sim 100$  нм.

Введем безразмерную величину  $f(r)$  – плотность потока наночастиц на входе в реактор – следующим образом:

$$f(r) = \frac{1}{n_{in} u_0 R} n(r) u(r) r, \quad (15)$$

где  $u_0$  – средняя скорость газа на входе в реактор.

На рис. 1 показаны графики  $f(r)$  для трех рассматриваемых нами начальных условий (7)–(9).

Видно, что для всех трех распределений начальной плотности плотность потока  $f$  имеет достаточно широкий максимум. Как показали наши расчеты, именно этот максимум порождает крупномасштабную морфологию наноструктурированной пленки на входе в реактор. Интересно, что морфология пленки не зависит от толщины пленки, если  $h$  меньше нескольких процентов от радиуса реактора. Даже с учетом выравнивающего воздействия броуновской диффузии, очевидно, что для достижения относительно равномерной толщины наноструктурированной

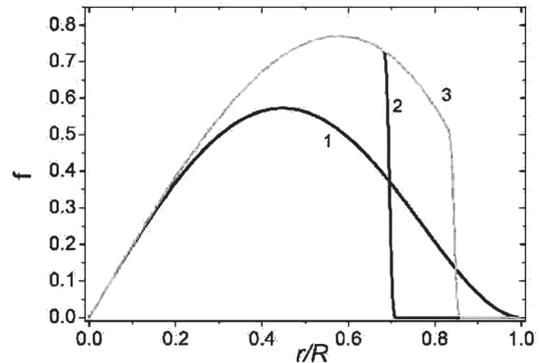


Рис. 1. Распределение  $f(r)$  для начальных профилей: 1 – (7); 2 – (8); 3 – (9)

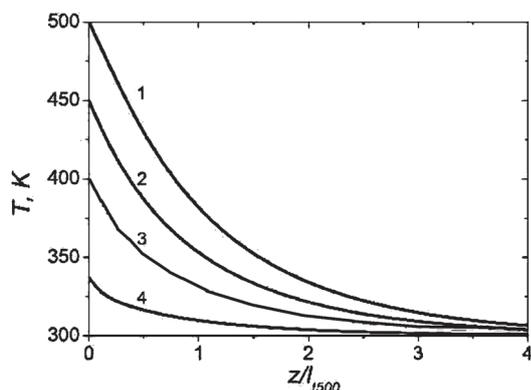


Рис. 2. Распределения температуры в продольном направлении: 1 –  $r = 0$ ; 2 –  $r = 0,5R$ ; 3 –  $0,7R$ ; 4 –  $0,9R$ ;  $T_{in} = 500$  К

водился итерационным способом. Для этого при заданной толщине пленки система дифференциальных уравнений в частных производных (1)–(3) численно решалась методом прямых [14; 15]. Затем с помощью численного решения находился поток наночастиц на стенку, и на основе (4) рассчитывалось изменение толщины пленки для любой точки на стенке реактора. После чего при новой толщине наноструктурированной пленки опять находился профиль скорости газа. С учетом нового профиля скорости совместно решались стационарные тепловые и диффузионные задачи.

На графиках результаты расчетов приведены для следующих условий: радиус реактора  $R = 5$  мм, входная скорость газового потока  $u_0 = 0,1$  м/с, радиус броуновских наночастиц  $R_B = 2$  и  $3$  нм, начальная числовая плотность наночастиц  $n_{in} = 10^{18}$  наночастиц/м<sup>3</sup>, температура газового потока  $T_{in} = 400$  К,  $500$  К, температура стенки  $T_w = 300$  К. Давление равно атмосферному давлению, в качестве газа носителя использовался аргон.

Для начальной температуры газа, входящего в реактор  $T_{in} = 500$  К характерная длина тепловых процессов  $l_{1500} \approx 0,018$  м  $\approx 4R$ . Для наночастиц с радиусами  $R_B = 2$  и  $3$  нм характерная длина изотермического броуновского осаждения  $l_B = 1,2$  м и  $l_B = 2,7$  м.

На рис. 2 показаны результаты расчета температуры газа по длине реактора в отсутствие наноструктурированной пленки. Использовались 4 итерации при расчете толщины пленки. Отметим, что для нашего диапазона температур толщина пленки практически не оказывает влияния на тепловые процессы в газовой фазе.

Видно, что в области  $z > 3l_t$  процесс осаждения становится изотермическим, температура газа совпадает с температурой стенки. Таким образом, вклад термофореза существенен в перераспределении наночастиц в потоке в основном в области  $0 < z < l_t$ .

На рис. 3 показана крупномасштабная морфология наноструктурированной пленки на стенке реактора для трех различных начальных условий, но при одинаковой входной температуре газового потока с наночастицами. Видно, что чем более ярко выражен максимум функции  $f(r)$ , тем сильнее изменение толщины пленки. На примере кривой 2 также очевидно сглаживающее влияние броуновской диффузии за счет большей величины  $r^*$ .

Если температура газа и стенки реактора совпадают, то положение максимума толщины пленки можно оценить по формуле

$$z^* \sim u_0 \frac{(R - r^* - h)^2}{D}.$$

ной пленки нужно добиваться, чтобы  $f(r) \approx \text{const}$  на большей части входного сечения реактора. Введем среднее радиальное положение  $r^*$  для каждого начального распределения наночастиц по формуле

$$r^* = \frac{\int_0^R r^2 u(r) n(r) dr}{\int_0^R r u(r) n(r) dr}. \quad (12)$$

После интегрирования в (12) имеем, что для распределения (7)  $r^* \approx 0,46R$ , для распределения (8)  $r^* \approx 0,44R$  и для распределения (9)  $r^* \approx 0,5R$ .

#### Численные результаты моделирования.

Расчет толщины наноструктурированной пленки про-

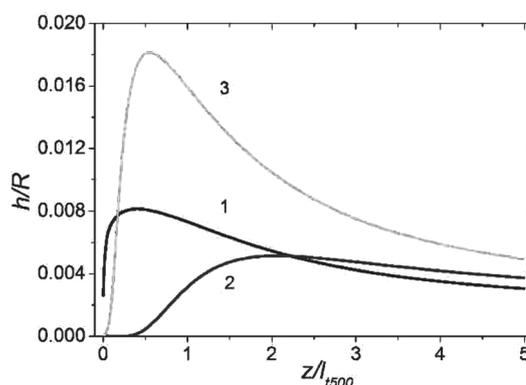


Рис. 3. Распределение толщины наноструктурированной пленки в реакторе. Время осаждения  $t = 10^6$  с для  $R_B = 2$  нм,  $T_{in} = 500$  К. Распределение наночастиц на входе реактора: 1 – (7); 2 – (8); 3 – (9)

Если температуры газа и стенки различаются на сотни градусов (для условий нашего реактора), то в переносе наночастиц в радиальном направлении доминирует термофорез, и можно использовать другую оценку для  $z^*$

$$z^* \sim u_0 \frac{R - r^* - h}{v_{th}} \sim u_0 \frac{R(R - r^* - h)P}{|T_w - T_{in}|}$$

Видно, что чем меньше  $r^*$ , тем дальше от входа в реактор расположен максимум толщины пленки. При этом по мере роста толщины пленки, положение максимума сдвигается в направлении входа в реактор.

На рис. 4 показано влияние термофореза наночастиц на крупномасштабную морфологию наноструктурированной пленки при одном и том же начальном распределении наночастиц по радиусу. Чем выше входная температура, тем больше скорость термофореза при неизменной температуре стенки реактора. Видно, что термофорез ускоряет движение облака наночастиц в радиальном направлении, тем самым уменьшается роль диссипативного процесса – броуновской диффузии, и возникает крупномасштабная морфология наноструктурированной пленки за счет неоднородных условий входа наночастиц в реактор. В случае изотермического осаждения выравнивающая роль броуновской диффузии очевидна. В расчетах эффективная теплопроводность материала в наноструктурированной пленке принималась равной  $0,1 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$  [13], что соответствует покрытию из наночастиц углерода. Отметим, что на рис. 4 все расстояния много меньше  $l_B$ .

**Заключение.** Разработана математическая модель на основе гидродинамики и физической кинетики процессов переноса, проведено теоретическое и численное исследование формирования наноструктурированной пленки на стенке цилиндрического реактора. Предложен итерационный метод расчета, учитывающий обратную связь между ростом пленки и гидродинамикой течения ламинарного газового потока. В расчетах толщина пленки достигала нескольких процентов радиуса реактора. В свободномолекулярном приближении учитывалось влияние броуновской диффузии и термофореза наночастиц. Показано, что влияние термофореза существенно при атмосферном давлении, если разница температур газа и стенки реактора превышает  $100 \text{ К}$ .

Показано, что из-за особенностей гидродинамического течения в начале цилиндрического реактора возникает крупномасштабная морфология наноструктурированной пленки, не зависящая от ее толщины. За счет изменения ширины входящего в реактор пучка и его температуры можно оптимизировать эффект переменной толщины пленки.

Для рассмотрения морфологии наноструктурированной пленки большей толщины необходимо решать гидродинамическую задачу в полной постановке, что связано появлением вихревых течений в канале.

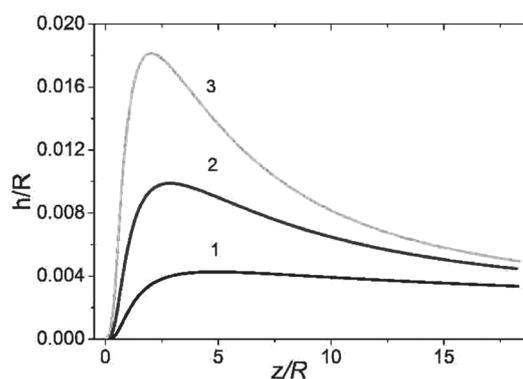


Рис. 4. Распределение толщины наноструктурированной пленки в реакторе. Время осаждения  $t = 10^6 \text{ с}$ ;  $R_B = 2 \text{ нм}$ ; начальное распределение (9).  $l - T_{in} = 300 \text{ К}$  (изотермическое осаждение); 2 –  $400 \text{ К}$ ; 3 –  $500 \text{ К}$

### Список использованной литературы

1. Cluster beam deposition: tool for nanoscale science and technology / K. Wegner [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – N 39. – P. R439–R459.
2. Jensen, P. Growth of nanostructures by cluster deposition: Experiments and simple models / P. Jensen // Reviews of Modern Phys. – 1999. – Vol. 71, N 5. – P. 1695–1735.
3. Chein, R. Thermophoretic effects on nano-particles deposition in channel flow / R. Chein, W. Liao // Heat Mass Transfer. – 2005. – N 42. – P. 71–79.
4. Shimada, M. Size change of very fine silver agglomerates by sintering in a heated flow / M. Shimada, T. Seto, K. Okuyama // Japanese J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 33. – P. 1174–1181.
5. Fisenko, S. P. Brownian deposition of nanodroplets and nanofibre growth via “vapor-liquid-solid” route / S. P. Fisenko, D. A. Takopulo // “Nanodroplets”. Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology. – New York: Springer, 2013. – Vol. 18. – P. 289–299.

6. Фисенко, С. П. Термофорез и броуновская диффузия наночастиц в проточном реакторе / С. П. Фисенко, Ю. А. Ходыко // Журн. техн. физики. – 2012. – Т. 82, № 3. – С. 23–29.
7. Станкевич, Ю. А. Перестройка профиля Пуазейля в неизотермических течениях в реакторе / Ю. А. Станкевич, С. П. Фисенко // Инженерно-физ. журн. – 2011. – Т. 84. – С. 1225–1228.
8. Kubo, R. Statistical Mechanics / R. Kubo. – Amsterdam: North-Holland Publishing Co., 1965.
9. Thermophoresis of particles in a heated boundary layer / L. Talbot [et al.] // J. Fluid. Mech. – 1980. – Vol. 101, N 4. – P. 737–758.
10. Петухов, Б. С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах / Б. С. Петухов. – М.: Энергия, 1967.
11. Бринь, А. А. Броуновское осаждение наночастиц из ламинарного газового потока в трубе / А. А. Бринь, С. П. Фисенко, А. И. Шнип // Журн. техн. физики. – 2008. – Т. 78, вып. 9. – С. 41–45.
12. Evaluation of the factors that influence the fabrication of the porous thin films by deposition of aerosol nanoparticles / M. Kubo [et al.] // Chem. Eng. J. – 2013. – Vol. 232. – P. 221–227.
13. Тот, Л. Ф. Расположения на плоскости, на сфере и в пространстве / Л. Ф. Тот. – М.: Физматгиз, 1958.
14. Такопуло, Д. А. Тепло-массоперенос в системе углеводородный газ – пористый слой углерода – металл и формирование пересыщенных твердых растворов углерода / Д. А. Такопуло, С. П. Фисенко // Инженерно-физ. журн. – 2012. – Т. 85, № 3. – С. 503–511.
15. Вержбицкий, В. М. Основы численных методов / В. М. Вержбицкий. – М.: Высш. шк., 2002.
16. Schiesser, W. E. The Numerical Method of Lines: Integration of Partial Differential Equations / W. E. Schiesser. – San Diego: Academic Press, 1991.
17. Такопуло, Д. А. Броуновская диффузия и перенос пучка наночастиц газовым потоком / Д. А. Такопуло, С. П. Фисенко // Инженерно-физ. журн. – 2013. – Т. 86, № 5. – С. 980–983.

*Поступило в редакцию 02.09.2015*