

# Влияние скорости охлаждения и конечной температуры на структуру и форму нанокластеров меди синтезированных из газовой фазы

Чепкасов И.В.<sup>†</sup>, Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л.

<sup>†</sup>ilya\_chepkasov@mail.ru

Хакасский государственный университет, 655017, Россия, Абакан, пр. Ленина, 90

## Influence of cooling rate and final temperature on structure and the form of copper nanoclusters synthesised from a gas phase

I.V. Chepkasov, Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner

Khakassian State University, 655017, Russia Abakan, Lenin av., 90

Процесс конденсации из газовой среды 85000 атомов Cu исследован методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи. Рассмотрены различные методики синтеза. Подробно изучена эволюция моделируемой системы при охлаждении с различными фиксированными скоростями. Показана четкая зависимость между скоростью охлаждения системы, размером и формой синтезированных кластеров.

**Ключевые слова:** конденсация, молекулярная динамика, нанокластеры меди, распределение по размеру

Gas-phase condensation of 85000 copper atoms is examined by molecular dynamics simulation with a tight-binding potential. Various techniques of synthesis are considered. A detailed study of the evolution of the system cooled at various rates is presented. A definite dependence of the size and the form of synthesized clusters on the cooling rate of system is shown.

**Keywords:** condensation, molecular dynamics, copper nanoclusters, size distribution

### 1. Введение

Конденсация из газовой фазы играет важную роль при промышленном производстве различных наноматериалов. С использованием такого рода синтеза теоретически возможно создание наночастиц с контролируемым химическим составом [1], степенью дефектности, внутренней структурой и фиксированным распределением по размеру. Кроме этого, при синтезе из газовой среды легче осуществляется контроль основных параметров экспериментальных установок [2].

Отметим, что металлические наночастицы уже широко используются в самых различных областях нанотехнологий: от катализа до нанoeлектронных устройств [3] и накопителей энергии. Однако техническое применение кластеров предъявляет очень серьезные требования к размеру частиц, их внешнему виду, внутреннему строению и степени дефектности. Хорошо известно, что именно размер частиц, их вид и кристаллическая структура определяют физические и химические свойства составленных из них объемных материалов.

Для производства наночастиц используется довольно много методик, но, к сожалению, приходится констатировать, что проблема подготовки кластеров с определенным

размером, структурой и физическими свойствами технически все же не решена. Некоторые из методов промышленного производства наночастиц поддаются непосредственному компьютерному моделированию, в частности, синтез нанокластеров из газовой фазы способом конденсации. Несмотря на принципиальную возможность, работ по компьютерному анализу такого синтеза известно очень мало, что связано со сложностью происходящих процессов. Нами используется методика компьютерной имитации формирования нанокластеров из высокотемпературной газовой среды, позволяющая с большой степенью достоверности прогнозировать возможные результаты синтеза [4].

### 2. Параметры моделирования

При используемом нами молекулярно-динамическом подходе численно решаются уравнения движения Ньютона для каждого из имитируемых атомов. Для вычисления действующих между ними сил необходимо использовать потенциал взаимодействия какого-либо из видов. Выбор потенциала определяется характером поставленной задачи, временной шкалой, доступной для моделирования и уровнем достоверности полученных результатов. Поэтому моделирование процессов фор-

мирования нанокластеров Cu из высокотемпературной газовой среды было проведено с использованием хорошо зарекомендовавших себя модифицированных потенциалов сильной связи (*tight-binding*), изложенных в [5] и разработанных для ГЦК структур. На наш взгляд, данный потенциал способен достаточно точно рассмотреть процессы формирования частиц на временных шкалах, характерных для процессов зарождения, коагуляции и дальнейшего роста частиц и учитывает основные особенности межатомного взаимодействия в меди [4].

Для анализа процессов конденсации была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Расчеты проводились на сервере SunFire 1450 на базе двух четырехъядерных 64 – разрядных процессоров Intel Xeon с тактовой частотой 3,2 ГГц и объемом оперативной памяти 8 Гб в операционной среде Linux SuSE версии 11.2.

Начальной точкой процесса конденсации была конфигурация, содержащая 85000 атомов Cu равномерно распределенных в пространстве объемом  $V = 42600 \text{ нм}^3$  с использованием периодических граничных условий. Во избежание преждевременного объединения атомов на самых ранних стадиях эволюции средние расстояния между ними задавались больше радиуса обрезания, который для используемого потенциала взаимодействия составил  $r_c = 11,1$  боровских радиусов. Кроме этого, значительное падение корреляции между атомами происходит также из-за того, что уже на самой начальной фазе моделирования температура рассматриваемой системы резко повышается из-за процессов формирования димеров, тримеров и малых кластеров, в результате чего высвобождающаяся энергия связи трансформируется в кинетическую энергию.

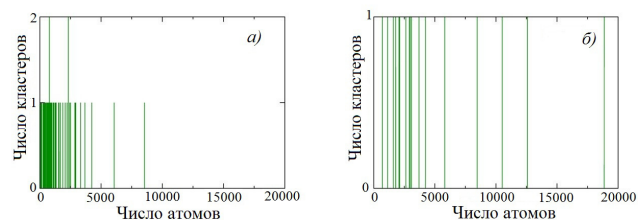
Для удаления этой избыточной энергии из системы использовался термостат Андерсена [6]. В данном стохастическом методе атомы испытывают случайные столкновения с некими виртуальными частицами. Эффект этих столкновений проявляется в том, что скорость реальных частиц понижается случайным образом по сравнению с распределением Максвелла-Больцмана при предыдущей температуре. В нашем случае такие столкновения имитируют взаимодействие с атомами охлаждающего инертного газа, применяемого в реальных экспериментах по синтезу нанокластеров из газовой фазы. Используя данный метод при частоте столкновений частиц  $U = 0,025 \text{ пс}^{-1}$  и  $U = 0,05 \text{ пс}^{-1}$ , мы охлаждали исследуемые системы до двух конечных температур 77 и 373 К.

### 3. Результаты и обсуждения

Основной задачей работы являлась исследования методом компьютерного моделирования процессов возникновения наночастиц Cu из газовой фазы относительно размера синтезированных частиц, и формирующийся при этом структуры. Проведенное моделирование показало четкую зависимость между числом образующихся кластеров, их размером, структурой и временем синтеза. Для изучения влияния скорости охлаждения и конечной температуры на распределение по

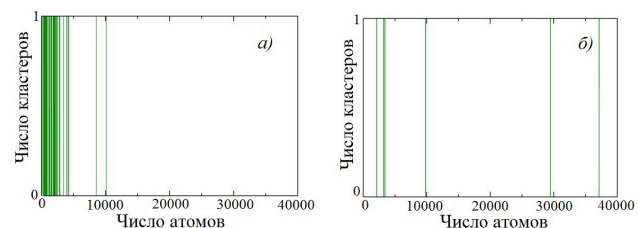
размеру синтезированных частиц было смоделировано охлаждения системы с двумя различными скоростями  $U = 0,025 \text{ пс}^{-1}$  и  $U = 0,005 \text{ пс}^{-1}$  и двумя конечными температурами. Выбор конечных температур был определен тем, что в большинстве промышленно-экспериментальных установок по получению нанопорошков металлов используют в качестве охлаждающих веществ либо жидкий азот (77 К), либо обычную воду с температурой кипения 373 К. С точки зрения эффективности промышленного производства необходимо четко понимать, как различные экспериментальные методики влияют на размер и структуры получаемых наночастиц.

На рис. 1. представлено распределение по размеру кластеров меди на 1 и 20 нс моделирования. Охлаждение проводилось с постоянной скоростью  $U = 0,005 \text{ пс}^{-1}$  до конечной температуры  $T = 77 \text{ К}$ . Из рис. 1а. видно, что на начальных этапах моделирования основная масса частиц расположена в области малых размеров. Но за 20 нс развития системы частицы находящиеся в хаотичном движении сталкивались и объединяли между собой, формируя все более крупные частицы. И на 20 нс моделирования, отчетливо заметно, что максимум распределения смещается из области мелких кластеров в область достаточно крупных частиц. Так максимальный кластер, полученный при выбранных параметрах моделирования, состоит из 18860 атомов (рис. 1б.).



**Рис. 1.** Распределение кластеров по размеру в зависимости от времени процесса синтеза для системы из 85000 атомов Cu сконденсированных из газовой фазы со скоростью охлаждения  $U = 0,005 \text{ пс}^{-1}$  и конечной температурой  $T = 77 \text{ К}$ : а)  $t = 1 \text{ нс}$ , б)  $t = 20 \text{ нс}$ .

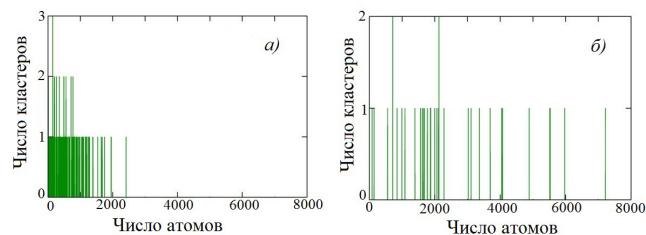
Далее было проведено моделирование конденсации системы с такой же скоростью охлаждения  $U = 0,005 \text{ пс}^{-1}$ , но измененной конечной температурой ( $T = 373 \text{ К}$ ). Из сравнения рис. 1а и 2а видно, что начальные этапы моделирования существенно не отличаются друг от друга, т.к. системы еще не достигли конечных температур. Но распределение кластеров по размеру при времени эволюции 20 нс имеют явные отличия. Из рис. 2б видно, при той же скорости охлаждения, но более высокой конеч-



**Рис. 2.** Распределение кластеров по размеру в зависимости от времени процесса синтеза, для системы из 85000 атомов Cu сконденсированных из газовой фазы со скоростью охлаждения  $U = 0,005 \text{ пс}^{-1}$  и конечной температурой  $T = 373 \text{ К}$ : а)  $t = 1 \text{ нс}$ , б)  $t = 20 \text{ нс}$ .

ной температуре, формируются кластеры с существенно большим количеством атомов. Максимальный размер частицы полученный при температуре охлаждения  $T = 373$  К составил уже 37140 атомов. Такая разница в размерах кластеров синтезированных из газовой фазы, связана с тем, что при более высокой конечной температуре кинетическая энергия у частиц больше, и процессы столкновения и объединения кластеров становятся более вероятными.

Так же было смоделировано охлаждение системы с более высокой скоростью охлаждения  $U = 0,025$  пс<sup>-1</sup> до 77 и 373 К. Из рис. 3 и 4 хорошо видно что, как и при первой скорости охлаждения, конечная температура



**Рис. 3.** Распределение кластеров по размеру в зависимости от времени процесса синтеза, для системы из 85000 атомов Cu сконденсированных из газовой фазы со скоростью охлаждения  $U = 0,025$  пс<sup>-1</sup> и конечной температурой  $T = 77$  К: а)  $t = 1$  нс, б)  $t = 20$  нс.

существенно влияет на размеры кластеров и их количество. Сравнивая рис. 3б и рис. 4б, видно, что если в реальных установках по получению нанопорошков металлов брать в качестве охлаждающего вещества не жидкий азот, а обычную воду, то количество частиц полученных при конденсации будет на много меньше, чем в условиях, когда охлаждение проводится жидким азотом. Так же анализируя все 4 графика, можно отметить, что наблюдается явная корреляция не только между размером частиц и конечной температуры, но скоростью охлаждения. Хорошо заметно, что при более медленной скорости охлаждения, формируются кластеры, содержащие большее количество частиц с хорошо выраженным кристаллическим строением. Это связано в первую очередь с тем, что при таких условиях конденсации у кластеров оказывается достаточно времени, для того чтобы в условиях свободного движения в заданных размерах моделируемого пространства оптимизировать свою форму и структуру. И если энергия столкновения будет довольно большой, для того что бы началась массированная диффузия атомов, то такие частицы при

термическом воздействии могут сформировать кластер с единой формой и структурой. Если же частицы начали объединяться при низких температурах и кинетическая энергия их столкновения мала, то при термической обработке таких кластеров, объединение кластеров в единую наночастицу может и не происходить [7].

Так же хотелось бы отметить, что скорость охлаждения влияет не только на размер частиц, но и внешнюю форму кластеров. При меньшей скорости охлаждения формируются преимущественно сферичные частицы, которые можно применять в электронике. Но если систему охлаждать довольно быстро, то у частиц не будет достаточно времени, что бы после столкновения сформировать единую форму и структуру. В этом случае кластер будет представлять собою некий конгломерат, состоящий из большого количества мелких слипшихся частиц. Такие частицы с большой поверхностной площадью являются оптимальными для использования в каталитических реакциях, где определяющим фактором эффективности, является площадь соприкосновения с другими химическими элементами.

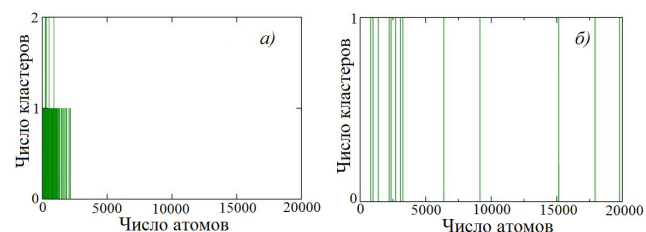
#### 4. Вывод

В данной работе была исследована зависимость размера получаемых частиц от скорости охлаждения и конечной температуры при синтезе наночастиц меди из высокотемпературной газовой фазы. В результате проведенного моделирования была показана четкая зависимость между скоростью охлаждения системы и размером получаемых кластеров. Так, если необходимо получать частицы большего размера со значительной площадью поверхности, то в экспериментально-промышленных установках необходимо использовать водяное охлаждение. Это позволит достаточно эффективно отводить энергию из системы, не внося значительный вклад в механизмы столкновения и объединения кластеров, что позволит им формировать большие конгломераты. В случае технической необходимости производства более мелкодисперсных частиц в качестве охлаждающего вещества более обоснованным будет использование жидкого азота.

*Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 11-02-98006-р\_сибирь\_а.*

#### Литература

1. T. Ohno. Journal of Nanoparticle Research **4**, 255 (2002).
2. E. Kauffeldt, Th. Kauffeldt. Journal of Nanoparticle Research **8**, 477 (2006).
3. H. Fissan, M. K. Kennedy, T. J. Krinke, and F. E. Kruis. Journal of Nanoparticle Research **5**, 299 (2003).
4. R. Meyer, J. J. Gafner, S. L. Gafner et al. Phase Transitions **78**, 35 (2005).
5. F. Cleri, V. Rosato. Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
6. H.C. Andersen. J. Phys. Chem. **72**, 2384 (1980).
7. Yu. Ya. Gafner, S. L. Gafner, I. V. Chepkasov. J. Exp. Theor. Phys. **111**, No 4, 608 (2010).



**Рис. 4.** Распределение кластеров по размеру в зависимости от времени процесса синтеза, для системы из 85000 атомов Cu сконденсированных из газовой фазы со скоростью охлаждения  $U = 0,025$  пс<sup>-1</sup> и конечной температурой  $T = 373$  К: а)  $t = 1$  нс, б)  $t = 20$  нс.