

Analysis of the size distribution of binary Cu-Au nanoparticles during synthesis from a gaseous medium

Yu. Ya. Gafner[†], S. L. Gafner, Zh. V. Golovenko

[†]ygafner@khsu.ru

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

The paper presents the results of molecular dynamics computer simulation studies on the synthesis of binary Cu-Au nanoclusters by condensation from the gaseous phase. To calculate the interatomic interaction forces, the modified TB-SMA potential with a fixed cutoff radius was used. As the initial structure, a configuration containing a total of 91 124 Cu and Au atoms distributed in a cubic lattice with a parameter of $30 \cdot a_B$, where a_B is the Bohr radius, was chosen and periodic boundary conditions were used. For the analysis, we selected the initial configurations of different chemical composition Cu_3Au , Cu-Au , $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$, $\text{Cu}_{60}\text{Au}_{40}$, which were cooled in the condensation process to 77 K. As a result of numerical experiments, condensation of liquid droplets from hot high-density gas was observed, which then crystallized into primary particles of nanometer size and then merged into larger formations. According to the simulation results, a relationship was found between the number of clusters formed at the first stage of synthesis and the percentage of gold atoms in the primary gaseous medium. It was concluded that this fact was a consequence of different binding energies between copper and gold atoms, which led to different melting points of these clusters. Despite the random nature of further agglomeration processes, this trend still persists at lower temperatures. Therefore, using different concentrations of copper and gold atoms, it is possible, in principle, to control the formation of Cu-Au binary clusters from the gas phase with some predetermined chemical composition and size.

Keywords: nanotechnology, nanopowders, computer simulation, tight-binding, nanoparticles, copper, gold.

УДК: 669.231

Анализ распределения по размеру бинарных наночастиц Cu-Au при синтезе из газовой среды

Гафнер Ю. Я.[†], Гафнер С. Л., Головенько Ж. В.

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

В работе представлены результаты компьютерного моделирования методом молекулярной динамики синтеза бинарных нанокластеров Cu-Au при конденсации из высокотемпературной газовой среды. Для вычисления сил межатомного взаимодействия использовался модифицированный потенциал TB-SMA с фиксированным радиусом обрезания. В качестве исходной структуры была взята конфигурация, содержащая 91 124 атомов Cu и Au, распределенных в кубической решетке с параметром $30 \cdot a_B$, где a_B — радиус Бора, с использованием периодических граничных условий. Для анализа процессов синтеза были выбраны химические композиции Cu_3Au , Cu-Au , $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ и $\text{Cu}_{60}\text{Au}_{40}$, которые в процессе конденсации охлаждались до температуры 77 К. При проведении численных экспериментов наблюдалось образование жидких капель из горячего газа высокой плотности, которые затем кристаллизировались в первичные частицы нанометрового размера и далее объединялись между собой в более крупные образования. По результатам моделирования была найдена зависимость между числом образующихся на первом этапе синтеза кластеров и процентным содержанием атомов золота в исходной газовой среде. Сделан вывод, что данный факт является следствием разной энергии связи между атомами меди и золота, приводящей к различной температуре плавления данных кластеров. Несмотря на случайный характер дальнейших процессов агломерации, замеченная тенденция сохранилась и при более низких температурах. Следовательно, использованием различной концентрации атомов меди и золота можно, в принципе, контролировать процессы образования бинарных кластеров Cu-Au из газовой фазы с некоторым, заданным заранее химическим составом и размером.

Ключевые слова: нанотехнологии, нанопорошки, компьютерное моделирование, сильная связь, наночастицы, медь, золото.

1. Введение

Исследование металлических наносплавов различного химического состава привлекает значительный интерес в связи с широкими возможностями их практического применения в нанoeлектронике, катализе, оптике, сенсорных устройствах, биомедицине и т.д. Однако оказалось, что физико-химические свойства бинарных наночастиц имеют более сложный характер поведения, по отношению к составляющим их металлам. И именно различный химический состав наночастиц часто является ключом к пониманию этих особенностей.

Бинарный сплав Cu-Au известен уже давно, но и такая хорошо знакомая система сейчас исследуется достаточно активно, особенно в области наноразмеров [1–7]. При этом в экспериментальных работах было четко показано, что частичное замещение золотом меди во многих случаях приводит к значительному изменению каталитических свойств наносплава по сравнению с монометаллическими нанокластерами Au или Cu. Помимо катализа огромный интерес вызывают наночастицы Cu-Au в оптике, где было определено, что легирование меди в наночастицы золота приводит к появлению сильных поверхностных плазмонных резонансов, с энергией и шириной линии резонанса зависящих от процентного содержания меди.

Однако при экспериментальном анализе наночастиц сложного химического состава имеется немало трудностей. Во-первых, процесс синтеза частиц должен обладать четкой повторяемостью, а определение реальной электронной структуры соединения возможно лишь косвенными экспериментальными методами. Во-вторых, электронная структура поверхности, определяющая все основные каталитические свойства частиц наносплава, сильно зависит от геометрического характера расположения атомов [8–12], что свидетельствует о важности применения правильной структурной модели наночастиц.

2. Описание компьютерной модели

На основе процессов, происходящих при реальном синтезе наночастиц из газовой среды, была построена компьютерная модель конденсации атомов меди и золота при высокотемпературном испарении исходных объемных материалов. Система, имитирующая камеру синтеза, имела форму куба с длиной грани в 1350 радиусов Бора a_B и содержала суммарно 91124 атомов меди и золота, равномерно распределенных в пространстве с начальной температурой $T_i=1000$ К. Среднее расстояние между атомами на этом этапе составило $30 \cdot a_B$. Выбор такой начальной межатомной дистанции был обоснован результатами проведенного нами ранее анализа влияния этой величины на реалистичность конечного распределения по размеру наночастиц никеля [13] и меди [14] также при компьютерной имитации синтеза из газовой фазы.

В связи с большим количеством атомов в исследуемой системе, было принято решение моделировать

конденсацию кластеров не в среде реального инертного газа, а в среде газа виртуальных частиц, имеющих постоянную температуру и создаваемых термостатом Андерсена [15]. Данный термостат позволяет проводить охлаждение с некоторой фиксированной скоростью, посредством постепенного удаления избыточной энергии из имитируемой области. Расчет движения частиц в системе осуществлялся с использованием скоростной схемы Верле [16] с постоянным шагом по времени ($\hbar=1$ фс). Моделирование конденсации атомов меди и золота из газовой фазы проводилось методом молекулярной динамики с использованием скорости охлаждения $U=1 \cdot 10^{10}$ К/с до конечной температуры $T_f=77$ К, что соответствует охлаждению системы жидким азотом.

Для корректного применения используемого имитационного метода необходимо точно определить энергию межатомного взаимодействия. В представляемой работе использовался многочастичный потенциал сильной связи Клери (Cleri) и Розато (Rosato) [17], основанный на приближении вторых моментов гамильтонианов сильной связи (TB-SMA). Данный потенциал был успешно применен в целом ряде исследований нанокристаллических образцов. Отметим, что потенциал сильной связи (*tight-binding*) очень хорошо зарекомендовал себя и при моделировании систем конденсации. Так в [13,18,19] авторами также была смоделирована конденсация атомов меди в среде виртуальных частиц. Полученные в [13,18,19] результаты хорошо сходятся с экспериментальными данными по таким основным параметрам системы как вид распределения получаемых частиц по размерам, структурам и формам.

3. Результаты и обсуждение

Для анализа происходящих процессов были выбраны четыре химические композиции Cu_3Au , $CuAu$, $Cu_{90}Au_{10}$, $Cu_{60}Au_{40}$, две из которых имели стехиометрический состав. Основная задача заключалась в нахождении возможной зависимости между начальным химическим составом и размером синтезированных из высокотемпературной газовой фазы бинарных наночастиц.

Для этого были проанализированы распределения наночастиц Cu-Au по размеру после достижения ими конечной температуры $T=77$ К и на промежуточных стадиях. Отметим, что условия компьютерного эксперимента для всех четырех модельных систем были абсолютно идентичными, различие состояло только в разном процентном содержании в газовой среде атомов золота, которые выступали в нашем случае в качестве примеси. Атомы меди и атомы золота в моделируемом пространстве были распределены хаотично и на большом расстоянии, кроме этого высокая начальная температура полностью исключала возможность формирования кластеров только одного из химических элементов. Таким образом, единственным фактором, влияющим на процессы синтеза бинарных наночастиц CuAu при условии свободной

конденсации из газовой среды, был разный химический состав начального газа из атомов металлов.

Известно, что в зависимости от плотности пара и температуры системы различают несколько механизмов роста кластеров. При малой степени перенасыщения в метастабильной газовой фазе образование кластера начинается с гомогенной нуклеации. Под этим термином понимается случайный процесс образования малого кластера критического размера (зародыша). В области перенасыщенного пара возможны колебания плотности в достаточно широких пределах, что и приводит к формированию зародышей, которые могут либо продолжить свой рост до уже стабильной частицы в жидком состоянии, либо вновь испариться в газовую среду.

После завершения процессов нуклеации возможны другие способы дальнейшего увеличения размера кластеров. При поверхностном росте единичные атомы газовой фазы присоединяются к поверхности кластера, вызывая его постепенный рост. Также возможны столкновения отдельных кластеров между собой по сценарию агломерации или коалесценции. При агломерации кластеры слипаются друг с другом практически без изменения своей формы. При коалесценции кластеры сплавляются друг с другом и образуют единую частицу с формой отличной от той, что была у первичных кластеров до столкновения.

Конечная структура частиц зависит от вклада всех этих различных механизмов. Таким образом, представляется важным исследование процессов образования кластеров и их вклад в состояние всей системы в целом. Понимание особенностей роста наночастиц может помочь при производстве кластеров с заданными заранее размером, формой и структурой и, следовательно, фиксированными физическими и химическими свойствами.

Рассмотрим эти процессы на примере бинарных наночастиц Cu-Au. На первом этапе синтеза (время моделирования до $t=4$ нс) температура газовой среды, из-за выделения энергии связи при объединении димеров, тримеров и более крупных молекулярных образований, резко увеличивается, превышая температуру кипения и золота, и меди в объемном состоянии, что дает возможность хорошо смешиваться атомам разных сортов. Из-за высокой температуры образование кластеров, какого-либо значительного размера здесь невозможно, так как они практически сразу же испаряются. Но так как система постоянно охлаждается транспортным газом, то избыточная энергия непрерывно удаляется из области синтеза, и далее становится возможной вторая стадия процесса конденсации (стадия нуклеации). При времени моделирования $t=5$ нс температура моделируемого пространства еще высока ($T=1580$ К), но уже наблюдается активное формирование кластеров, хотя все они находятся в жидком состоянии. На этом этапе прослеживается четкая тенденция к росту максимального размера кластера с увеличением процентного содержания атомов меди в исходном паре (Рис. 1). Ожидалось, что наночастицы со стехиометрическим составом (Cu_3Au и CuAu) будут

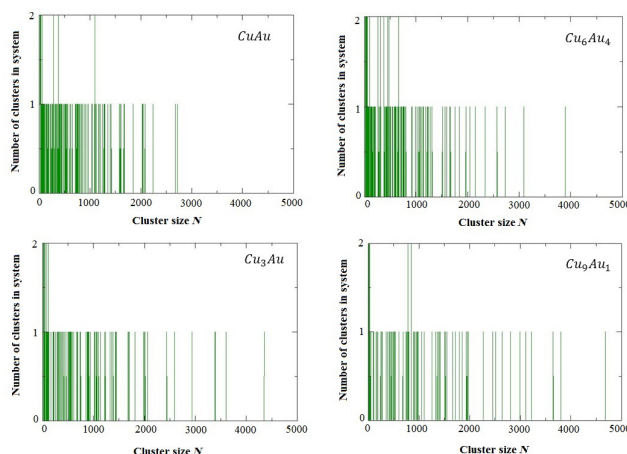


Рис. 1. Распределение синтезированных кластеров по размеру для разных химических композиций ($t=5.0$ нс).

Fig. 1. The size distribution of the synthesized clusters for different chemical compositions ($t=5.0$ ns).

расти наиболее быстро, но в действительности этого не произошло. Следовательно, при условии конденсации из газовой среды объединение расплавленных первичных кластеров происходит по несколько иным законам.

Данный факт можно объяснить тем, что при таких температурах кристаллическая решетка кластера не сформирована и поэтому кристаллографические законы не действуют. Причину, видимо, нужно искать в разной температуре плавления медных и золотых нанокластеров. Несмотря на то, что в объемном состоянии данные температуры практически равны ($T_m=1358$ К и $T_m=1337$ К соответственно), проведенное нами компьютерное моделирование процессов плавления-кристаллизации нанокластеров Cu и Au показало, что при равном числе атомов температура плавления медных нанокластеров на 30–40% выше чем у кластеров золота [20,21], что характерно для относительно небольших частиц размером менее 10 нм. Так при размере $N=2243$ атома кластер меди плавится при 1100 К, а такой же по числу атомов кластер золота — при 815 К.

Указанная нами температура $T=1580$ К является средней температурой по моделируемому объему, определяемая посредством средней кинетической энергии атомов. Поэтому, исходя из распределения Максвелла, в зоне синтеза всегда будут иметься кластеры как с большим, так и с меньшим значением тепловой энергии. Кроме этого, отмеченный нами в [20,21] эффект уменьшения температуры плавления кластеров золота, по сравнению с кластерами меди, означает меньшее значение энергии связи между атомами золота в таких малых кластерах.

Этот обстоятельство, по всей видимости, и является определяющим для формирования бинарных наночастиц Cu-Au при данной температуре. В таком состоянии кластеры Cu-Au подобны каплям сильно нагретой жидкости, из-за чего составляющие ее атомы обладают очень большой свободой движения. Поэтому для уменьшения поверхностной энергии кластер пытается принять сферическую форму, но из-за гравитационной силы принять такой внеш-

ний вид, не имея достаточно большой энергии связи между атомами, которая могла бы эту силу компенсировать, практически невозможно. Поэтому таким жидким каплям при объединении проще вновь разъединиться на несколько частей для уменьшения поверхностной энергии, которая обратно пропорциональна квадрату радиуса наночастицы.

Также большое значение имеет следующий факт, установленный нами в [22] по результатам компьютерного моделирования. В [22] было выяснено, что в ходе нагрева нанокластеров Cu_3Au происходят типичные изменения в его структуре, в результате которых атомы золота начинают постепенно вырываться из узлов кристаллической решетки L_{1_2} и занимать более выгодные с энергетической точки зрения (при данной температуре) позиции, что носит название перехода «порядок-беспорядок». То есть, если макроскопический образец Cu_3Au равновесно нагревать, то при температуре ниже 663 К сплав имеет L_{1_2} построение атомов. При температуре 663 К сплав Cu_3Au скачком меняет свое строение на ГЦК с разрушенным атомным распределением, при котором наблюдается только четкий ближний порядок, а в дальних координационных сферах порядок ГЦК построения сильно нарушен, причем атомы меди и золота распределены по узлам гранцентрированной кубической решетки произвольно. При дальнейшем нагреве неупорядоченная ГЦК фаза остается в равновесии до тех пор, пока не достигнет температуры плавления. Однако в [22] было показано, что с дальнейшим ростом температуры первоначально однородный химический состав наночастиц Cu-Au начинает изменяться вследствие процесса вытеснения атомов Au в поверхностный слой, причем скорость процесса сегрегации увеличивается с температурой, что подтверждается экспериментально [23]. Поэтому можно заключить, что процессы атомного перемешивания и разделения определяются многими факторами. Это и минимизация поверхностной энергии, уменьшение внутренних напряжений, эффективность атомной упаковки и наличие определенной структуры, что может сделать более энергетически выгодным Au-Au или Au-Cu взаимодействия.

Как уже говорилось выше, энергия связи медных атомов при малых размерах наночастиц оказывается больше чем у атомов золота. Данная тенденция наблюдалась нами для частиц наносплава Cu-Au , содержащих более $N > 400$ атомов, из-за чего увеличение концентрации внедренных атомов Au в нанокластере Cu приводило к линейному уменьшению температуры плавления наносплава [22]. Поэтому при имеющейся в модельной системе температуре кластер Cu-Au фактически будет представлять собой частицу с медным центром и поверхностью обогащенной атомами золота (Рис. 2). Следовательно, чем больше медных атомов будет в бинарной наночастице Cu-Au , тем меньше атомов золота будет на ее поверхности, что приводит к увеличению вероятности сохранения соединившихся при хаотическом движении первичных кластеров в единую наночастицу.

В дальнейшем процессы коалесценции (сплавления) кластеров между собой практически завершаются из-за отсутствия необходимой для этого высокого значения тепловой энергии и начинают превалировать процессы агломерации или простого слипания частиц между собой и такие процессы происходят наиболее успешно, когда на близкое расстояние подходят атомы одного сорта, в данном случае меди. Несмотря на случайный характер дальнейших процессов агломерации, при более низких температурах ($T=650$ К) данная тенденция все же сохраняется (Рис. 3), что можно еще связать и с перестройкой кластерной структуры в направлении более равномерного распределения в частице атомов золота и меди, повышающего энергию связи поверхности.

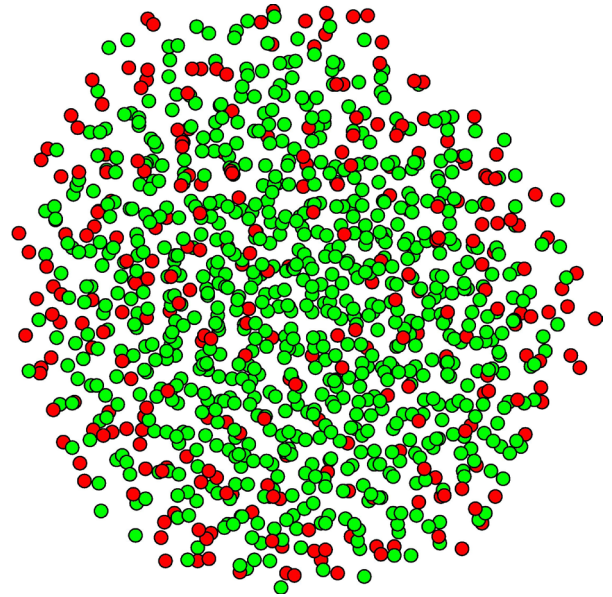


Рис. 2. (Color online) Кластер Cu_3Au размером $N=1061$ атом ($t=5.0$ ns). Атомы золота показаны красным цветом.

Fig. 2. (Color online) Cluster Cu_3Au with $N=1061$ atoms ($t=5.0$ ns). Gold atoms are red.

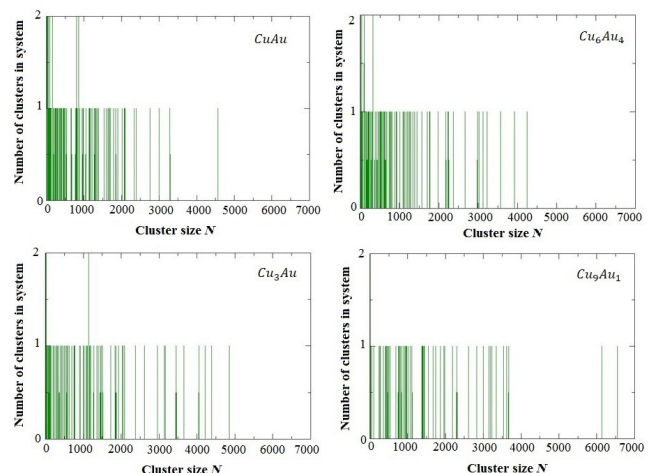


Рис. 3. Распределение синтезированных кластеров по размеру для разных химических композиций ($t=7.5$ ns).

Fig. 3. The size distribution of the synthesized clusters for different chemical compositions ($t=7.5$ ns).

4. Заключение

В представленной работе методом компьютерного моделирования исследовался процесс синтеза бинарных наночастиц Cu-Au из газовой фазы. При проведении численных экспериментов наблюдалась конденсация жидких капель из горячего газа высокой плотности, которые затем кристаллизировались в первичные частицы нанометрового размера и далее объединялись между собой в более крупные образования.

При моделировании была найдена зависимость между числом образующихся кластеров и применяемыми начальными условиями, а именно процентным содержанием атомов золота в первичной газовой среде. Данный факт означает, что использование различной концентрации начального распределения атомов меди и золота в моделируемом пространстве может, в принципе, контролировать процессы образования кластеров Cu-Au из газовой фазы с некоторым, заданным заранее химическим составом и размером.

Благодарность/Acknowledgements. Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номера грантов 18-42-190001 и 19-48-190002. / *This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-42-190001 and 19-48-190002).*

Литература/References

1. R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston. Chem. Rev. 108, 845 (2008). [Crossref](#)
2. D. Cheng, S. Huang, W. Wang. Phys. Rev. B. 74, 064117 (2006). [Crossref](#)
3. M. Okada, Y. Tsuda, K. Oka, K. Kojima, W.A. Diño, A. Yoshigoe, H. Kasai. Scientific Reports. 6, 31101 (2016). [Crossref](#)
4. D. T. Tran, I. P. Jones, J. A. Preece, R. L. Johnston, C. R. van den Brom. J Nanopart Research. 13, 4229 (2011). [Crossref](#)
5. G.-Sh. Wang, E. K. Delczeg-Czirjak, Q.-M. Hu, K. Kokko, B. Johansson, L. Vitos. J Physics: Condensed Matter. 25, 085401 (2013). [Crossref](#)
6. F. U. Renner, A. Stierle, H. Dosch, D. M. Kolb, T. L. Lee, J. Zegenhagen. Phys. Rev. B. 77, 235433 (2008). [Crossref](#)
7. L. R. Owen, H. Y. Playford, H. J. Stone, M. G. Tucker. Acta Materialia. 125, 15 (2017). [Crossref](#)
8. N. Artrith, A. M. Kolpak. Nano Lett. 14, 2670 (2014). [Crossref](#)
9. R. He, Y.-C. Wang, X. Wang, Z. Wang, G. Liu, W. Zhou, L. Wen, Q. Li, X. Wang, X. Chen, J. Zeng, J. G. Hou. Nature Communications. 5, 4327 (2014). [Crossref](#)
10. H. Prunier, J. Nelayah, Ch. Ricolleau, G. Wang, S. Nowak, A.-F. Lamic-Humblot, D. Alloyeau. Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 28339 (2015). [Crossref](#)
11. A. Wilson, R. Bernard, A. Vlad, Y. Borensztein, A. Coati, B. Croset, Y. Garreau, G. Prévot. Phys. Rev. B. 90, 075416 (2014). [Crossref](#)
12. B. Pauwels, G. Van Tendeloo, E. Zhurkin, M. Hou, G. Verschoren, L. Theil Kuhn, W. Bouwen, P. Lievens. Phys. Rev. B. 63, 165406 (2001). [Crossref](#)
13. S. L. Gafner, Yu. Ya. Gafner. Journal of Experimental and Theoretical Physics. 134, 831 (2008). (in Russian) [С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер. ЖЭТФ. 134, 831 (2008).]
14. I. V. Chepkasov, Yu. Ya. Gafner. Fundamental'nye Problemy Sovremennogo Materialovedenia. 9, 353 (2012). (in Russian) [И. В. Чепкасов, Ю. Я. Гафнер. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 9, 353 (2012).]
15. H. C. Andersen. J. Phys. Chem. 72, 2384 (1980). [Crossref](#)
16. T. Pang. An introduction to computational physics. University Press, Cambridge (2006) 385 p. [Crossref](#)
17. F. Cleri, V. Rosato. Phys. Rev. B. 48, 22 (1993). [Crossref](#)
18. I. V. Chepkasov, Yu. Ya. Gafner, S. L. Gafner. Journal of Aerosol Science. 91, 33 (2016). [Crossref](#)
19. I. V. Chepkasov, Yu. Ya. Gafner, S. L. Gafner. Phase Transitions. 90, 590 (2017). [Crossref](#)
20. S. L. Gafner, L. V. Redel, Yu. Ya. Gafner. Journal of Experimental and Theoretical Physics. 135, 899 (2009). (in Russian) [С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер. ЖЭТФ. 135, 899 (2009).]
21. Yu. Ya. Gafner, Zh. V. Golovenko, S. L. Gafner. Journal of Experimental and Theoretical Physics. 143, 288 (2013). (in Russian) [Ю. Я. Гафнер, Ж. В. Головенько, С. Л. Гафнер. ЖЭТФ. 143, 288 (2013).] [Crossref](#)
22. Y. Gafner, S. Gafner, L. Redel, I. Zamulin. Journal of Nanoparticle Research. 20, 51 (2018). [Crossref](#)
23. O. Bauer, C. H. Schmitz, J. Ikononov, M. Willenbockel, S. Soubatch, F. S. Tautz, M. Sokolowski. Phys. Rev. B. 93, 235429 (2016). [Crossref](#)