

# Моделирование процессов поэтапного термического воздействия на синтезированные из газовой фазы наночастицы меди

Чепкасов И. В.<sup>1†</sup>, Гафнер Ю. Я.<sup>1</sup>, Халиков А. Р.<sup>2</sup>

<sup>†</sup>ilya\_chepkasov@mail.ru

<sup>1</sup>Хакасский государственный университет, пр. Ленина 90, 655017, Абакан

<sup>2</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, ул. К. Маркса 12, 450000, Уфа

Методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи имитировались процессы термической обработки наночастиц меди синтезированных из газовой фазы. Для анализа влияния процессов термического воздействия на форму и структуру синтезированных частиц, был произведен их плавный нагрев в интервале температур от 100 до 1200 К. Проведенные исследования показали некоторые тенденции, характерные для процесса теплового воздействия на произведенные из газовой фазы наночастицы. Был сделан вывод, что в результате кратковременного нагрева происходит значительное упорядочивание внутренней структуры 70% агломерировавшихся наночастиц с преимущественным формированием сферической формы, у оставшихся 30% исследуемых кластеров формирование единой формы не наблюдалось.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, наночастицы, диффузия, структура, газовая фаза.

## Modeling of the thermal effects on synthesized from the gas phase copper nanoparticles

I. V. Chepkasov<sup>1</sup>, Yu. Ya. Gafner<sup>1</sup>, A. R. Khalikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khakas State University, Lenina St. 90, 655017, Abakan

<sup>2</sup>Ufa State Aviation Technical University, K. Marks St. 12, 450000, Ufa

With the molecular dynamics method on the basis of the tight-binding potential there were simulated the processes of heat treatment of copper nanoparticles synthesized from the gas phase. To analyze of thermal effects on the shape and structure of the synthesized particles at their smooth heating in a temperature range from 100 to 1200 K was produced. The studied researches showed some tendencies that are characterized for the process of heat impact on generated from the gas phase nanoparticles. It was concluded that as a result of significant short-term heating there is a of ordering the internal structure of 70% of agglomerated nanoparticles with the preferential formation of the spherical shape, the remaining 30% of the studied clusters didn't observe a unified form.

**Keywords:** molecular dynamics, nanoparticles, diffusion, structure, gas phase.

### 1. Введение

Изучение отдельных наночастиц и наноструктурного состояния в целом является в настоящее время одной из наиболее интенсивно развивающихся областей исследований в физике, химии и технике. Однако целенаправленное применение кластеров и наночастиц в различных областях нанотехнологий возможно только на основе точного определения их физических, химических и термодинамических особенностей поведения. Из всего спектра используемых сейчас металлических наночастиц особое место занимают кластеры меди. Данные частицы обладают многими уникальными свойствами и относительно недороги в производстве. По своим электропроводящим свойствам медные частицы нанометрового размера могут конкурировать даже с серебром. Также огромный спектр применения

наночастиц меди имеется в металлургических производствах, к примеру, уменьшение размеров частиц с 10 мкм до 10 нм в порошковой металлургии дает повышение прочности изделий в 30 раз, а добавление нанодисперстных частиц легирующего порошка меди позволяет существенно улучшить пластические характеристики порошковой стали.

Получение наночастиц меди и других металлов в довольно больших количествах с реализацией необходимых, в зависимости от сферы применения, свойств наноразмерных кластеров, предъявляет очень серьезные требования к методам их получения. Одним из перспективных способов синтеза ультра — и нанодисперсных частиц является метод испарения и конденсации металлов в атмосфере инертного газа. Простая масштабируемость к большим промышленным нормам и высокая чистота материала с необходимыми свойствами (электропро-

водность, прочность, пластичность) выгодно отличают частицы, синтезированные газозафазным способом, от частиц, полученных другими способами, например механическим размолом.

Однако метод газозафазного синтеза имеет и существенные недостатки, такие как неоднородность внутренней структуры и внешней формы получаемых наночастиц. Поэтому, в зависимости от параметров процесса испарения-конденсации, в системе может сформироваться до 90% частиц с явно выраженной несферической формой и различным внутренним строением. Но полидисперсность получаемых частиц не всегда негативно сказывается на дальнейшем технологическом применении данного материала. В последнее время подобные свободные частицы эффективно применяются в различных химических реакциях ввиду их высокой каталитической активности. К примеру, в работе [1] было показано, что по сравнению с частицами, расположенными на различных подложках, свободные, червеобразные агломераты никеля обладают более значительной величиной поверхности, что увеличивает их каталитическую активность почти в 50 раз.

На наш взгляд основной проблемой масштабного применения металлических частиц, синтезированных из газовой фазы в высокоточных технологиях, является, как уже упоминалось выше, большой процент кластеров с неидеальной структурой и формой. Для решения данной проблемы в экспериментально-промышленных установках по синтезу ультрадисперсных порошков металлов может широко использоваться метод термической обработки получаемых частиц, как заключительный этап синтеза из газовой фазы, следующий за коалесценцией и агломерацией.

## 2. Параметры моделирования

В данной части представляемой работы приведено краткое описание базовых положений проведенного нами МД моделирования. Любая из имитационных методик в первую очередь не может обойтись без использования какого-либо потенциала межатомного взаимодействия. Выбор потенциала определяется характером поставленной задачи, временной шкалой, требуемой для моделирования и уровнем достоверности полученных результатов. Поэтому после анализа различных видов представлений потенциальной энергии межатомного взаимодействия имитация процессов термической обработки нанокластеров меди синтезированных из газовой среды была проведена с использованием хорошо зарекомендовавших себя [2,3] модифицированных потенциалов сильной связи (tight-binding), изложенных в [4].

Для анализа процессов термического воздействия была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Расчеты проводились на сервере SunFire 4150 на базе двух 4-х ядерных 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.

Частицы меди, взятые для определения наиболее эф-

фективных постконденсационных методик термической обработки, на начальном этапе моделирования были синтезированы из газовой фазы. Начальной точкой процесса конденсации была конфигурация, содержащие 85000 атомов Cu равномерно распределенных в пространстве объемом  $V = 42600 \text{ нм}^3$  с использованием периодических граничных условий. Процесс конденсации атомов меди из газовой фазы был осуществлен с тремя различными скоростями охлаждения  $U = 0,005 \text{ пс}^{-1}$ ,  $U = 0,025 \text{ пс}^{-1}$  и  $U = 0,05 \text{ пс}^{-1}$  и двумя конечными температурами  $T_f = 373 \text{ К}$  и  $T_f = 77 \text{ К}$ .

Другим важным моментом моделирования является взаимодействие системы с тепловым резервуаром. Для метода молекулярной динамики естественным является микроканонический ансамбль, для которого постоянной величиной является энергия. Однако в большинстве случаев термодинамические свойства, рассчитанные при условии микроканонического ансамбля, не отражают реальность. При моделировании больший интерес представляет система не с фиксированным значением полной энергии  $E$ , а с постоянным значением температуры  $T$ , то есть уже канонический ансамбль. В такой ситуации система незамкнута, и ее можно представить находящейся в контакте с тепловым резервуаром. Для подобных целей было предложен и развит целый ряд специальных методик моделирования, и, в частности, термостат Нозе [5] или его модификация термостат Нозе-Гувера (Nosé-Hoover) [6].

## 3. Результаты и обсуждения

С целью изучения изменения формы и структурных свойств частиц в зависимости от температуры, был смоделирован постепенный нагрев от 100 до 1200 К получаемых при конденсации нанокластеров меди с шагом по температуре в 100 К. На каждой температуре нагревания частицы выдерживались от 3 до 4 нс, в зависимости от размера кластера (для  $\text{Cu}_{1061}$ ,  $\text{Cu}_{1098}$ ,  $\text{Cu}_{1460}$   $t = 3 \text{ нс}$ , для  $\text{Cu}_{1996}$ ,  $\text{Cu}_{2686}$ ,  $\text{Cu}_{2807}$   $t = 4 \text{ нс}$ ). Исследуемые кластеры выбирались таким образом, чтобы максимально полно отразить различия в размерах, исходной форме и структуре получаемых при конденсации ча-

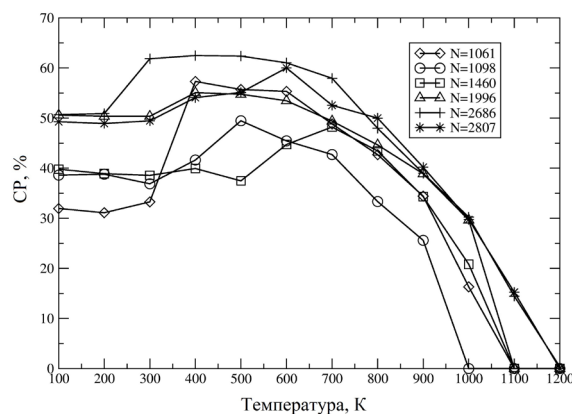
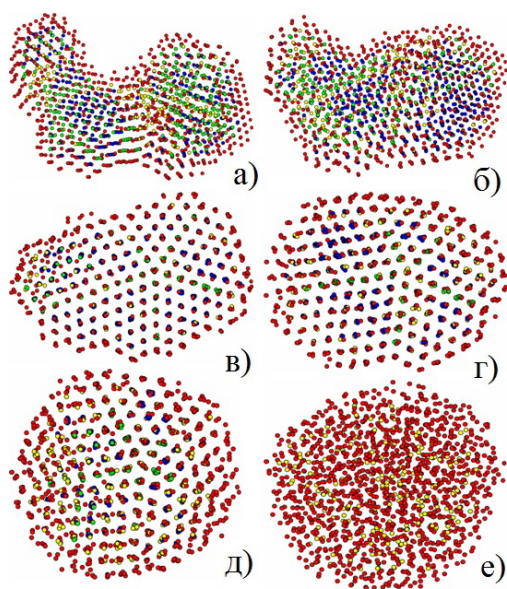


Рис. 1. Зависимость доли числа атомов с локальной плотной упаковкой CP (в %) от общего числа атомов в кластере N как функция температуры для кластеров размера от 1061 до 2807 атомов.



**Рис. 2.** Эволюция кластера  $\text{Cu}_{1460}$  в зависимости от температуры нагрева: (а)  $T = 100$  К, (б)  $T = 500$  К, (в)  $T = 700$  К, (г)  $T = 900$  К, (д)  $T = 1000$  К, (е)  $T = 1100$  К.

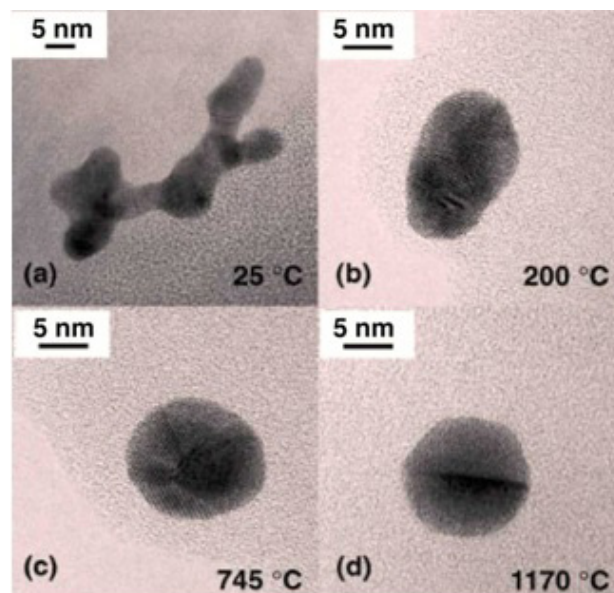
стиц. При подобном моделировании было отмечено две типичные тенденции:

1. если частица уже обладала достаточно правильным внутренним строением, то при нагреве кластера до температур порядка 300—500 К происходит дальнейшее упорядочение структуры и число атомов соотнесенных с какой либо плотноупакованной координацией (СР) возрастает до 55—60%. Разрушение дальнего порядка начинается примерно при  $T = 600$  К, а при  $T = 1100$  К наблюдается полное расплавление частицы (рис.1);

2. при отсутствии ярко выраженного плотноупакованного ядра кластера вследствие интенсивно протекающих при нагреве кинетических процессов происходит образование подобного ядра в области температур от  $T = 300$  К до  $T = 700$  К. С дальнейшим ростом температуры также наблюдается разрушение дальнего порядка с завершением процесса к 1100 К (рис.1).

Относительно небольшие максимальные значения доли числа атомов с локальной плотной упаковкой в исследуемых частицах (не более 65%), связаны с тем, что поверхностные атомы, имеющие координационное число менее 12, не учитывались при подсчете и относились к атомам с разупорядоченной локальной структурой. Доля числа поверхностных атомов в кластере идеальной сферической формы определяется по формуле  $N_s/N = 4N^{-1/3}$  ( $N$  — число атомов в частице,  $N_s$  — число поверхностных атомов) и может достигать около 40% для кластера, состоящего из 1061 атомов и около 29% для кластера, состоящего из 2807 атомов [7].

Оставшуюся долю атомов с разупорядоченной локальной структурой составляют атомы, имеющие 12 ближайших соседей, но не относящиеся к какой либо определенной локальной кристаллической структуре. С учетом этого можно сделать вывод, что при условии имитируемого термического воздействия происходит практически полное упорядочение внутренней структуры синтезированных частиц.

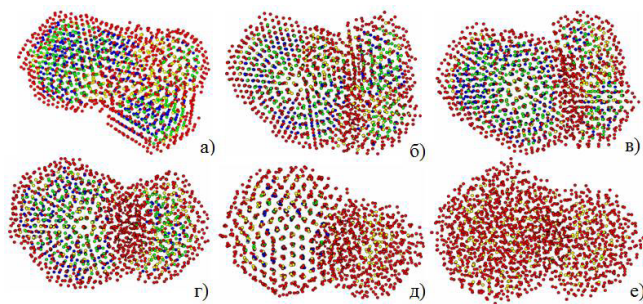


**Рис. 3.** Электронно-микроскопическое изображение термической эволюции наночастицы золота сконденсированной из газовой фазы [6].

Для объяснения подобного поведения (рис.1), более подробно рассмотрим процессы атомной перестройки кластеров при условии термического воздействия. На рис.2 представлены «мгновенные снимки» эволюции кластера  $\text{Cu}_{1460}$  при кратковременном термическом воздействии. В качестве примера частицы, с отсутствием ярко выраженного плотноупакованного ядра, был выбран кластер меди с размером в 1460 атомов. После завершения процесса синтеза из газовой фазы данный кластер имел четко выраженную цепочечную (червеобразную) форму, часто наблюдаемую при реальных экспериментах по газофазному синтезу металлических наночастиц. Такая внешняя форма является прямым следствием процессов агломерации, происходящих при низких температурах окружающей среды в камерах конденсации наночастиц. В нашем случае агломерировало четыре первичных кластера с различным типом кристаллической организации атомов.

Начиная с температуры  $T = 100$  К и до  $T = 400$  К практически никаких изменений в кластере  $\text{Cu}_{1460}$  не происходит, но при повышении температуры до  $T = 500$  К форма кластера начинает переходить из цепочечной в сферичную. О перестройке структуры кластера говорит и снижение доли числа атомов с локальной плотной упаковкой в частице, отчетливо наблюдаемое на рис.1. Интенсивные процессы объединения, вызванные термической обработкой в частице, приводят к незначительному разрушению внутренней структуры прослойки соединяющей две части кластера, и, как следствие, уменьшению доли числа плотноупакованных атомов (рис.2б). При  $T = 700$  К кластер принимает уже сферичную форму с явно выраженной общей декаэдрической структурой (рис.2в), сохраняемой вплоть до температуры плавления. Для всех шести исследуемых частиц, представленных на рис.1, при увеличении температуры доля числа атомов с локальной плотной упаковкой растет и достигает своего пика, при температурах от 400 до 700 К, в зави-





**Рис. 4.** Эволюция кластера  $\text{Cu}_{1771}$  в зависимости от температуры нагрева: (а)  $T = 77$  К, (б)  $T = 100$  К, (в)  $T = 500$  К, (г)  $T = 800$  К, (д)  $T = 1000$  К, (е)  $T = 1200$  К.

симости от размера частицы и упорядоченности внутренней структуры. Таким образом, для того, что бы улучшить внутреннюю морфологию частицы методом термического воздействия, нет необходимости повышать температуру термообработки выше  $T = 700$  К, хотя внешняя конфигурация кластера в этом случае не всегда успевает принять идеальную сферическую форму, а может находиться на промежуточном этапе перестройки, и представлять собой эллипсоид.

Подобные результаты изменения внутренней структуры и внешней формы червеобразных кластеров наблюдаются и в экспериментальных исследованиях поэтапной термической обработки наночастиц переходных металлов. На рис.3 представлены электронно-микроскопические изображения наночастицы золота синтезированной из высокотемпературной газовой фазы и подвергнутой дальнейшему термическому воздействию. Отчетливо видно, что начальная цепочечная форма частицы с повышением температуры всего на несколько сотен градусов трансформируется в эллипсоидную и, далее, в идеальную сферическую [8].

Однако не во всех исследуемых частицах процесс термического воздействия привел к формированию в кластере единой формы и структуры. На рис.4 представлен кластер  $\text{Cu}_{1771}$ , который в процессе термической обработки не смог сформировать единой формы, и на протяжении всего процесса нагревания представлял собой две частицы, с различным внутренним строением, разделенным аморфной прослойкой. При нагревании данного кластера от  $T = 100$  К до  $T = 800$  К составляющие его части приобрели практически сферическую форму с одновременным сокращением площади соприкосновения между собой (рис.4г). При дальнейшем повышении температуры происходит полное расплавление частицы без объединения взаимодействующих сегментов (рис.4д и е).

Было выдвинуто предположение, что подобное поведение частиц при термической обработке, может быть следствием процессов агломерации идеальных сферических кластеров с икосаэдрическими структурами при довольно низких температурах в камерах конденсации. Вследствие чего кинетических энергий столкновения частиц было не достаточно для активации взаимодиффузии поверхностных атомов, и за счет сил межатомного взаимодействия, кластеры просто «прилипали» друг к другу. Так как икосаэдрическая структура соответствует минимальному значению энергии, то при дальнейшем

нагреве первичные, слабо связанные между собой икосаэдрические кластеры сохраняли такое построение своих атомов с одновременным превращением своей формы в максимально возможную сферу.

Данное предположение подтверждается при детальном анализе структур первичных частиц. На рис.4а представлено изображение первичного кластера  $\text{Cu}_{1771}$  при температуре  $T = 77$  К. Отчетливо видно, что изначальный кластер  $\text{Cu}_{1771}$  представлял собой частицу, образованную при соединении первичных небольших частиц, с явно выраженным икосаэдрическими структурами. Конкуренция данных локальных координаций в кластере и приводит в дальнейшем к формированию аморфоподобной прослойки между частями частицы.

#### 4. Заключение

Таким образом, в результате проведенного моделирования ступенчатого термического воздействия на синтезированные из газовой фазы частицы меди, можно сделать вывод о том, что всего у 70% массива исследуемых кластеров в процессе термообработки наблюдалось полное упорядочение внутренней структуры и внешней формы. Оставшиеся 30% кластеров в процессе термоактивируемой релаксации не смогли сформировать единой формы и структуры, а представляли собой конкурирующие части одной частицы с сопоставимыми энергиями поверхностей и химических потенциалов. В процессе структурирования каждая часть кластера стремилась уменьшить свою поверхностную энергию, приводя внешнюю форму в сферическую, с одновременным уменьшением зоны соприкосновения частиц [9].

*Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 13-02-98000-р\_сибирь\_a.*

#### Литература

1. A.P. Weber, P. Davoodi, M. Seipenbusch and G. Kasper. Journal of Nanoparticle Research. 5, 293 (2003).
2. S.L. Gafner, L.V. Redel', Yu.Ya. Gafner. The Physics of Metals and Metallography. 104(2), 180 (2007).
3. S.L. Gafner, S.V. Kosterin, Yu.Ya. Gafner. The Physics of the Solid State. 49(8), 1558 (2007).
4. F. Cleri, V. Rosato. Phys. Rev.B. 48, 22 (1993).
5. S. Nosé. J. Phys. Chem. 81, 511 (1984).
6. W.G. Hoover. Phys. Rev. 31, 1965 (1985).
7. W. Demtröder. Molekülphysik: Theoretische grundlage und experimentelle methoden. München:Olderbourg. (2000) 460 p.
8. H.M. Magnusson, K. Deppert, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, L. Samuelson. Journal of Nanoparticle Research. 1, 243 (1999).
9. Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner, I.V. Chepkasov. Journal of Experimental and Theoretical Physics. 111(4), 607 (2010).