

УДК 669.24:548.5:544.187.2

## ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМЫ И СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

И.В. Чепкасов

ФГБОУ ВПО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»  
655017, Россия, Абакан, пр. Ленина, 90  
ilya\_chepkasov@mail.ru

**Аннотация:** С целью анализа влияния термического воздействия на форму и структуру синтезированных из газовой фазы частиц меди был произведен их плавный нагрев в интервале температур 100–1200 К. Было выявлено, что при кратковременном нагреве происходит значительное упорядочивание внутренней структуры 70% массива исследуемых кластеров.

*Ключевые слова:* компьютерное моделирование, наночастицы меди, структура, газовая фаза.

Изучение отдельных наночастиц является в настоящее время одной из наиболее интенсивно развивающихся областей исследований в физике. Из всего спектра используемых сейчас металлических наночастиц особое место занимают кластеры меди. Данные частицы обладают многими уникальными свойствами и относительно недороги в производстве. Получение наночастиц меди в довольно больших количествах с реализацией необходимых, в зависимости от сферы применения свойств, предъявляет очень серьезные требования к методам их получения. Одним из перспективных способов синтеза нанодисперсных частиц является метод испарения и конденсации металлов в атмосфере инертного газа. Однако основной проблемой масштабного применения металлических частиц синтезированных из газовой фазы в высокоточных технологиях является большой процент кластеров с неидеальной структурой и формой [1]. Для решения данной проблемы в экспериментально-промышленных установках по синтезу нанопорошков металлов может широко использоваться метод термической обработки получаемых частиц, как заключительный этап синтеза из газовой фазы, следующий за коалесценцией и агломерацией. В данной работе методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи (tight-binding) [2] проводилось компьютерное моделирование термической обработки наночастиц меди синтезированных из газовой среды. 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. Моделирование нагрева проводилось в рамках термостата Ноуэ – Гувера [3]. При каждой температуре частицы выдерживались от 3 до 4 нс в зависимости от размера кластера. Исследуемые кластеры выбирались

таким образом, чтобы максимально полно отразить различия в размерах, исходной форме и структуре получаемых при конденсации частиц.

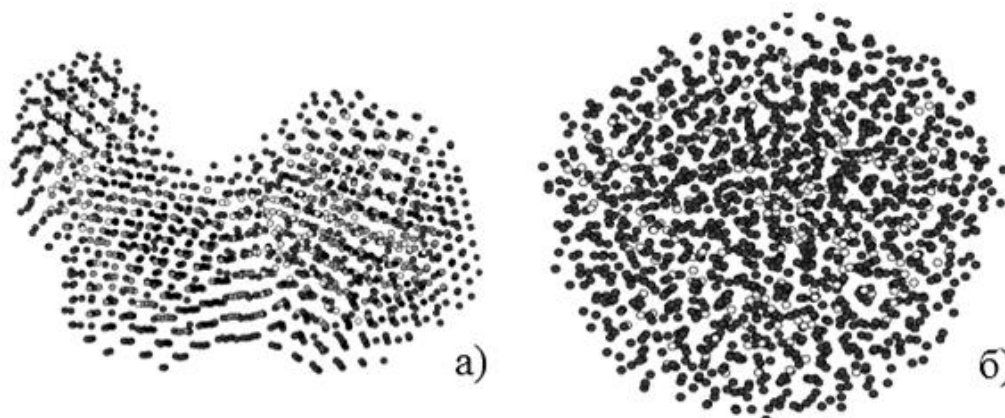


Рис. 1. Эволюция кластера  $Si_{1460}$  в зависимости от температуры нагрева: а)  $T = 100$  К, б)  $T = 1100$  К.

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 возрастает до 55–60%. Разрушение дальнего порядка начинается примерно при  $T = 600$  К, а при  $T = 1100$  К наблюдается полное расплавление частицы;
- 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.

Для объяснения подобного поведения более подробно рассмотрим процессы атомной перестройки кластеров при условии термического воздействия. На рис. 1 представлены «мгновенные снимки» кластера  $Si_{1460}$  при кратковременном термическом воздействии. 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.

Начиная с температуры  $T = 100$  К и до  $T = 400$  К практически никаких изменений в кластере  $Si_{1460}$  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. 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. При  $T = 700$  К кластер принимает уже сферичную форму с явно выраженной общей декаэдрической структурой, сохраняемой вплоть до температуры плавления.

Для всех исследуемых частиц при увеличении температуры доля числа атомов с локальной плотной упаковкой растет и достигает своего пика при температурах от 400 до 700 К в зависимости от размера частицы и упорядоченности внутренней структуры. Таким образом, для того, чтобы улучшить внутреннюю морфологию частиц 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 и может находиться на промежуточном этапе перестройки представляя собой эллипсоид. Подобные результаты изменения внутренней структуры и внешней формы червеобразных кластеров наблюдаются и в экспериментальных исследованиях поэтапной термической обработки наночастиц переходных металлов [5].



Рис. 2. Эволюция кластера  $Cu_{1771}$  в зависимости от температуры нагрева: а)  $T = 100$  К, б)  $T = 1200$  К.

Однако не во всех исследуемых частицах процесс термического воздействия привел к формированию в кластере единой формы и структуры. На рис. 2 представлен кластер  $Cu_{1771}$ , который в процессе термической обработки не смог сформировать единой формы и на протяжении всего процесса нагревания представлял собой две частицы с различным внутренним строением. При нагревании данного кластера от  $T = 100$  К до  $T = 800$  К составляющие его части приобрели практически сферичную форму с одновременным сокращением площади соприкосновения между собой. При дальнейшем повышении температуры

происходит полное расплавление частицы без объединения взаимодействующих сегментов (см. рис. 2 б).

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. Вследствие этого 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.

Таким образом, в результате проведенного моделирования 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 единую форму и структуру, а представляли собой конкурирующие части одной частицы с сопоставимыми энергиями поверхностей и химическими потенциалами. В процессе структурирования каждая часть кластера стремилась уменьшить свою поверхностную энергию приводя внешнюю форму в сферичную, с одновременным уменьшением зоны соприкосновения частиц [6].

### **Библиографический список:**

1. **Tsyganov, S.** Analysis of *Ni* nanoparticle gas phase sintering / S. Tsyganov, J. Kästner, B. Rellinghaus et al. // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75. – I. 4. – P. 045421-1-045421-9.
2. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
3. **Hoover, W.G.** Canonic dynamics: Equilibrium phase-space distribution / W.G. Hoover // *Physical Review A*. – 1985. – V. 31. – I. 3. – P. 1695-1697.
4. **Demtröder, W.** Molekülphysik: Theoretische grundlager und experimentelle methoder / W. Demtröder. – München: Oldenbourg, 2000. – 460 p.
5. **Magnusson, M.** Gold nanoparticles: production, reshaping, and thermal charging / M. Magnusson, K. Deppert, J.O. Malm, J.O. Bovin, L. Samuelson // *Journal of Nanoparticle Research*. – 1999. – V. 1. – I. 2. – P. 243-251.
6. **Гафнер, Ю.Я.** Роль термического воздействия на организацию из газовой фазы нанокластеров меди и никеля / Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, И.В. Чепкасов // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2010. – Т. 138. – № 4. – С. 687-698.