

УДК 669.24:548.5:544.187.2

## АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ НАНОКЛАСТЕРОВ Cu ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, И.В. Чепкасов

*Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова,  
655000, г. Абакан, пр. Ленина, 90, ygafner@khsu.ru*

Процесс эволюции нанокластеров Cu, полученных при синтезе из газовой фазы, исследован методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи. Частицы плавно нагревали в интервале температур от 100 до 1200 К. Нами был сделан вывод, что в результате кратковременного термического воздействия происходит значительное упорядочивание внутренней структуры наночастиц.

### 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].

Произведенные, по какой-либо из методик нанокластеры являются неотъемлемой частью нанотехнологий, к примеру, уже сейчас металлические наночастицы широко используются в самых различных областях: от катализа [3,4] до нанoeлектронных устройств [5] 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.

Несомненным является также то, что производство наночастиц с заранее определенным размером, видом и структурой может стать еще одним важным шагом в направлении более полного их технического применения. Но подготовка кластеров определенной величины и формы является трудной технической задачей решенной только для нескольких сортов наночастиц. Примером могут служить кластеры C<sub>60</sub> или другие фуллерены, а также некоторые кластеры золота, например Au<sub>55</sub> получаемые химическим путем. В отличие от благородных металлов синтез наночастиц Cu химическими методами представляется довольно затруднительным [6]. Поэтому развитие индустриально востребованных технологий производства нанокластеров требует подробного изучения систем нанометрового диапазона и, в особенности, поведения и эволюции свободных кластеров.

## 2. Потенциал взаимодействия

При используемом нами молекулярно-динамическом рассмотрении эволюции кластерной структуры численно решаются уравнения движения Ньютона для каждого из атомов находящегося в силовом поле остальных атомов. Для вычисления действующих между ними сил необходимо использовать потенциал взаимодействия какого-либо из видов. Существуют множество различных приближений, отличающихся как уровнем сложности математического аппарата, так и степенью учета особенностей взаимодействия. Используемые при компьютерных вычислениях межатомные потенциалы лежат в пределах потенциалов для первопринципных методов (*ab-initio*), до простых эмпирических потенциалов Леннарда-Джонсовского типа.

Выбор потенциала конкретного вида определяется характером поставленной задачи и теми свойствами, которые необходимо изучить. От выбора потенциала зависит также временная шкала, доступная для моделирования и уровень достоверности полученных результатов. В случае *ab-initio* вычислений расчет сил взаимодействия занимает очень много времени. Использование данного метода позволяет проводить вычисления только в пикосекундном диапазоне, что дает хорошее описание свойств основанных на электронной структуре атомов или молекул. Парные потенциалы Леннарда-Джонса рассчитываются много быстрее и позволяют проводить вычисления до десятков и сотен наносекунд.

В случае инертных газов, таких как аргон, потенциал данного типа является очень действенным приближением, дающим грамотное описание макроскопических свойств и структуры. Однако в случае металлов, даже, несмотря на то, что при моделировании используют потенциалы с фиксированным радиусом обрезания, что позволяет использовать потенциалы с малым радиусом взаимодействия, потенциал Леннарда-Джонса не может использоваться, так как не учитывает многочастичный характер взаимодействия, характерный для металлов.

На основе всего вышесказанного моделирование процессов формирования нанокластеров меди из газовой среды и их дальнейшей эволюции было проведено с использованием потенциалов сильной связи (*tight-binding*), изложенных в [7] и применяемых для вычисления сил межатомного взаимодействия. На наш взгляд, данный потенциал способен достаточно аккуратно рассмотреть процессы формирования частиц на временных шкалах, характерных для процессов нуклеации и дальнейшего роста частиц и учитывает основные особенности межатомного взаимодействия в меди. Для определения скорости движения атомов использовался скоростной алгоритм Верлета [8] с шагом по времени 2 фс.

Для анализа процессов конденсации и дальнейшего термического воздействия была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Расчеты проводились на рабочей станции DELL PE SC 1420 на базе двух двухядерных 64 – разрядных процессоров Intel Xeon с тактовой частотой 3,2 ГГц и объемом оперативной памяти 2 Гб в операционной среде Linux SuSE версии 10.0.

### 3. Результаты и обсуждение

В данной работе изучалась эволюция структуры и внешней формы нанокластеров Cu. Кластеры, полученные методом свободной конденсации из газовой среды (см. к примеру [9]), подвергали кратковременному термическому воздействию. Исследуемые кластеры выбирались таким образом, что бы максимально полно отразить различия в размерах, исходной форме и структуре.

Для рассматриваемой задачи наибольший интерес представляло исследование изменения структурных свойств, полученных при конденсации из газовой фазы нанокластеров меди в зависимости от температуры. Во время исследования на первом этапе моделировались методами МД прямые эксперименты по конденсации [10] и затем был смоделирован постепенный нагрев от температуры  $T = 77$  К образующихся при конденсации наночастиц с целью получения более правильной структуры. При подобном моделировании было отмечено 2 типичные тенденции:

а) при наличии плотноупакованного ядра кластера разрушение дальнего порядка начинает происходить примерно при  $T = 600$  К. При  $T = 1100$  К наблюдается полное разрушение дальнего порядка;

б) 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  $T = 600$  К. С дальнейшим ростом температуры так же наблюдается разрушение дальнего порядка с завершением процесса к  $T = 1100$  К.

На рис. 1 представлены «мгновенные снимки» эволюции кластера  $\text{Cu}_{1324}$  при кратковременном термическом воздействии. Видно, что на начальной стадии (рис. 1а) частица состояла из 3 мелких, объединившихся между собой кластеров разной, преимущественно аморфной структуры. Но уже при  $T = 300$  К (рис. 1в) отчетливо наблюдаются процессы изменения внешней формы и внутренней структуры моделируемого кластера  $\text{Cu}_{1324}$ .

В результате нагрева до  $T = 400$  К кластер  $\text{Cu}_{1324}$  полностью принял сферическую форму и внутренняя структура перешла из слабо

выраженной икосаэдрической в декаэдрическую (рис. 1г). При дальнейшем нагревании изменения в структуре кластера не наблюдаются примерно до  $T = 900$  К, далее начинаются процессы плавления, следствием чего происходит разрушение дальнего порядка с завершением процесса к  $T = 1100$  К, и структура кластера становится аморфноподобной (рис. 1е).

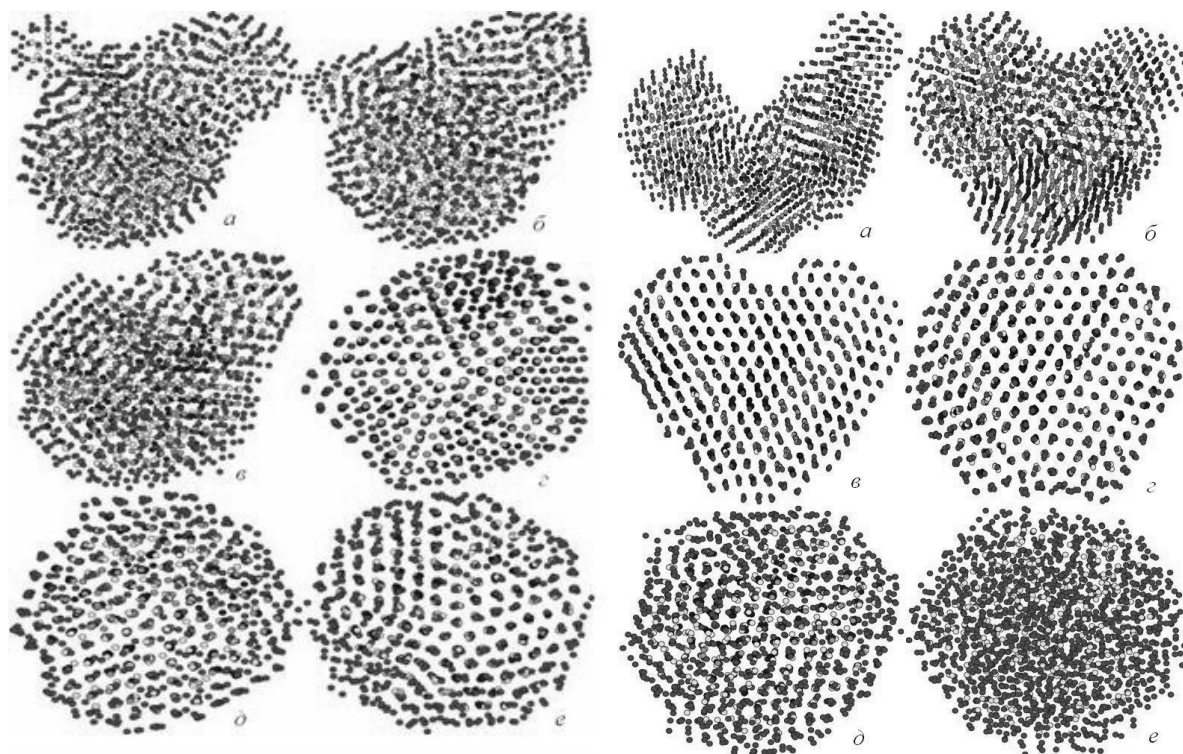


Рис. 1. Эволюция кластера  $\text{Cu}_{1324}$  в зависимости от температуры нагрева:  
 а)  $T = 100$  К, б)  $T = 200$  К, в)  $T = 300$  К,  
 г)  $T = 400$ , д)  $T = 900$  К, е)  $T = 1000$  К

Рис. 2. Эволюция кластера  $\text{Cu}_{1697}$  в зависимости от температуры нагрева:  
 а)  $T = 100$  К, б)  $T = 300$  К, в)  $T = 600$  К,  
 г)  $T = 900$ , д)  $T = 1050$  К, е)  $T = 1200$  К

В качестве второго типичного примера был выбран кластер меди с размером в 1697 атомов. После завершения процесса синтеза данный кластер имел четко выраженную цепочечную (червеподобную) структуру (рис. 2а) часто наблюдаемую при реальных экспериментах по синтезу металлических кластеров из высокотемпературной газовой фазы [ФТ]. Такая внешняя форма является прямым следствием процессов агломерации происходящих при низкой температуре окружающей среды. В нашем случае агломерировало четыре первичных кластеров с разным типом кристаллической организации атомов.

Из рис. 2б отчетливо видно, что даже при слабом нагреве до комнатной температуры вид кластера сильно меняется, и он стремится принять форму, отвечающую минимуму поверхностной энергии. Кроме этого серьезные изменения коснулись и внутренней структуры. Так, на

рис. 2в уже имеется единый кластер с общей декаэдрической структурой сохраняемой вплоть до температуры плавления.

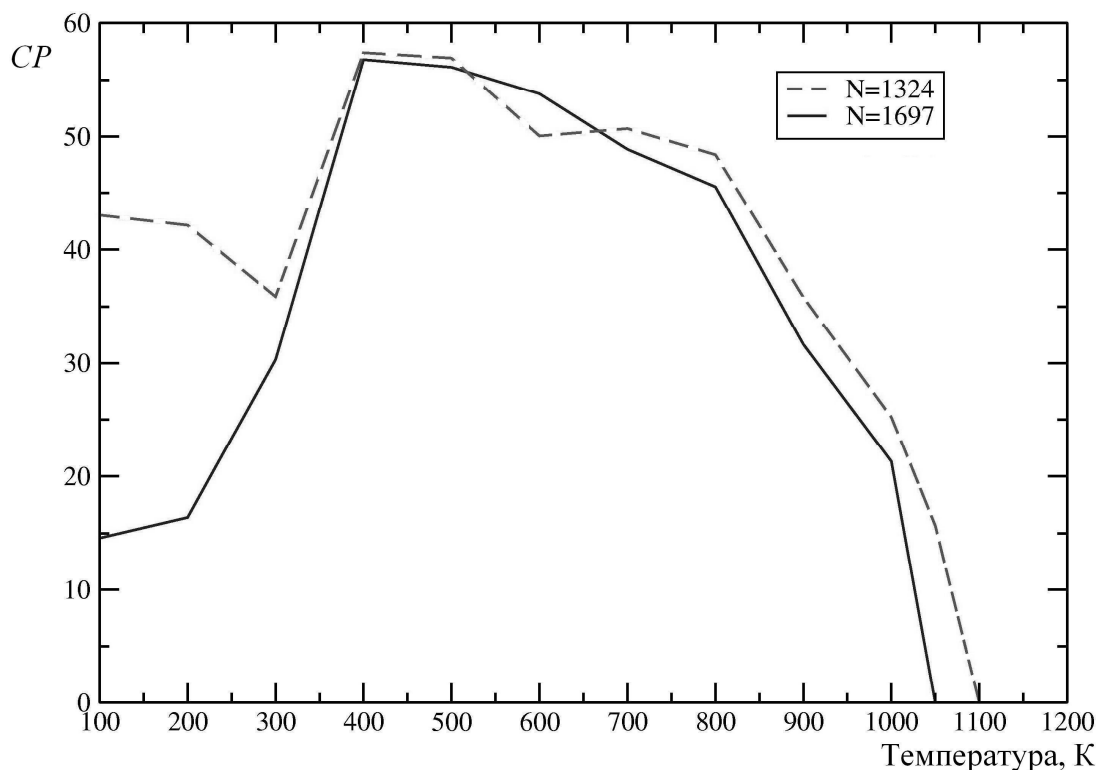


Рис. 3. Зависимость доли числа атомов с локальной плотной упаковкой CP (в %) от общего числа атомов в кластере N как функция температуры для кластеров разного размера (N = 1324 и 1697)

Для подтверждения наших слов на рис. 3 приведен график зависимости доли числа атомов с локальной плотной упаковкой (CP) от температуры для указанных выше кластеров. Как видно из графика, на начальной стадии кратковременного термического воздействия доля плотной упаковки CP у кластеров  $\text{Cu}_{1324}$  и  $\text{Cu}_{1697}$  различная, так же это отчетливо видно на «мгновенных снимках» наночастиц при  $T = 100$  К. С ростом температуры доля числа атомов с локальной плотной упаковкой растет и достигает своего пика для обеих частиц примерно на одном уровне, это связано со схожим размером кластеров.

#### 4. Заключение

Было проведено моделирование методом молекулярной динамики процесса конденсации атомов меди из газовой фазы. Результаты такого моделирования нужно рассматривать как предварительные, так как число образованных кластеров достаточно мало, для того чтобы делать какие то определенные заключения. Но, несмотря на это, проведенные

исследования показали некоторые тенденции, характерные для процесса синтеза наночастиц Cu из газовой фазы.

В частности было выяснено, что последующий нагрев полученных таким способом кластеров всего в течении нескольких наносекунд до температур порядка 400-500 К позволяет существенно улучшить их внутреннюю структуру с преимущественным формированием сферичной формы. Таким образом, открывается принципиальная возможность контроля формирования кластеров Cu с ожидаемой структурой и, следовательно, с определенными физическими свойствами. Это может быть необходимо для производства современных технических устройств и, в частности, производства новых накопителей информации для компьютерной техники.

*Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 09-02-98000-р\_сибирь\_a и гранта Президента РФ, номер гранта МК-2207.2009.2.*

### **Библиографический список**

1. *Ohno, T.* Morphology of Composite Nanoparticles of Immiscible Binary Systems Prepared by Gas-evaporation Technique and Subsequent Vapor Condensation / T. Ohno // Journal of Nanoparticle Research. – 2002. – V. 4. – N 3. – P. 255-260.
2. *Kauffeldt, E.* Thermodynamic-Controlled Gas Phase Process for the Synthesis of Nickel Nanoparticles of Adjustable Size and Morphology / E. Kauffeldt, Th. Kauffeldt // Journal of Nanoparticle Research. – 2006. – V. 8. – N. 3-4. – P. 477-488.
3. *Weber, A.P.* Catalytic behavior of nickel nanoparticles: gasborne vs. supported state / A.P. Weber, P. Davoodi, M. Seipenbusch, G. Kasper // Journal of Nanoparticle Research. – 2006. – V. 8. – N. 3-4. – P. 445-453.
4. *Weber, A.P.* Aerosol Catalysis on Nickel Nanoparticles / A.P. Weber, M. Seipenbusch, C. Thanner, G. Kasper // Journal of Nanoparticle Research. – 1999. – V. 1. – N 2. – P. 253-265.
5. *Fissan, H.* Nanoparticles from the Gas Phase as Building Blocks for Electrical Devices / H. Fissan, M.K. Kennedy, T.J. Krinke, F.E. Kruis // Journal of Nanoparticle Research. – 2006. – V. 5. – N. 3-4. – P. 299-310.
6. *Chou, K.-S.* Studies on the Chemical Synthesis of Nanosized Nickel Powder and its Stability / Kan-Sen Chou, Kuo-Cheng Huang // Journal of Nanoparticle Research. – 2001. – V. 3. – N. 2-3. – P. 127-132.
7. *Cleri, F.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – N 1. – P. 22-33.
8. Allen, M.P. Computer simulation of liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. – Oxford: Clarendon Press, 1987. – 385 p.
9. *Гафнер, С.Л.* Анализ процессов конденсации наночастиц Ni из газовой фазы / С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер // ЖЭТФ. – 2008. – Т. 134. – Вып. 4 (10). – С. 831-844.
10. *Stappert, S.* Multiply twinned structures in gas-phase sintered stoichiometric Fe-Pt nanoparticles / S. Stappert, B. Rellinghaus, M. Acet, E.F. Wassermann // Proc. Mat. Res. Soc. – 2002. – V. 704. – P. 73-77.