

УДК 669.3:536.422.4

Краткое сообщение

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ Си-Аи ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССА ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА

Ю.Я. Гафнер, Д.А. Рыжкова

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова»

655017, Россия, Республика Хакасия, Абакан, пр. Ленина, 90

ygafner@khsu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.391

Аннотация: Методом молекулярной динамики проведена имитация процесса синтеза из высокотемпературной газовой фазы нанокластеров *Си-Аи*. В качестве начальной конфигурации были использованы 91124 атомов *Си* и *Аи*, расположенных хаотично в пространстве с разным процентным соотношением. За основу используемой компьютерной модели синтеза из газовой фазы была взята экспериментальная установка, находящаяся в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН. На базе полученных данных сделаны выводы о реальном химическом составе кластеров на конечной стадии формирования. Показано, что кластеры с размером более 400–500 атомов придерживаются заданного целевого соотношения, максимальные отклонения от него фиксировались только у атомного пары стехиометрического состава. В остальных случаях с сокращением процентного содержания атомов золота в исходном паре происходило уменьшение отклонений кластеров от заданного целевого состава. Определено, что причиной этого стало разное кристаллическое строение полученных при моделировании наночастиц.

Ключевые слова: *нанотехнологии, нанопорошки, компьютерное моделирование, потенциал сильной связи, наночастицы, медь, золото.*

1. Введение

Компьютерные исследования во многих случаях могут стать очень эффективным способом изучения целого ряда методик синтеза наночастиц, дающим возможность оценки влияния тех или иных технологических параметров на размер, форму и химическую композицию получаемого наноматериала. Несомненно, что создаваемая модель и соответствующая качественная и количественная оценка процессов формирования должны тесно коррелировать с данными спектроскопии, электронной микроскопии и законами фундаментальной физико-химической кинетики [1-5].

В противоположность к обычным химическим способам синтеза, при производстве наночастиц из газовой среды большое значение имеет конкуренция между термодинамическими и кинетическими факторами, наблюдаемая при имеющемся в данной методике сверхбыстрым охлаждении в реакционной зоне исходного пара. Следствием такой конкуренции является частое образование метастабильных, по отношению к целевому химическому составу или кристаллической структуре, состояний. Кроме этого при данном способе производства мы получаем наночастицы в их «чистом» виде, то есть без оболочки из лигандов или

иных продуктов химических реакций, что дает возможность более наглядно исследовать основные процессы нуклеации и роста.

Еще одной интересной особенностью газофазного синтеза можно считать то, что этот процесс является условно непрерывным. Если при химическом способе производства наночастиц их формирование заканчивается стадией создания термодинамически устойчивых частиц, обычно строго определенного среднего размера, то в случае синтеза из газовой среды, варьируя газодинамические потоки, удается получать наночастицы в очень широком диапазоне размеров.

В представленной работе мы сконцентрируемся на анализе методами компьютерного моделирования только одной из проблем производства бинарных наночастиц *Cu-Au* при синтезе из высокотемпературной газовой фазы, а именно их целевого состава. Впервые на основе достаточно сложного для моделирования больших систем многочастичного потенциала сильной связи будет проведено подробное исследование зависимости процессов атомного упорядочения частиц *Cu-Au* от концентрации атомов золота в модельной среде. На основе полученных данных планируется сделать выводы об особенностях формирования таких частиц, их реальном химическом составе, а также объяснить основные механизмы образования бинарных наночастиц *Cu-Au* при осаждении из газовой среды.

2. Компьютерная модель

За основу используемой компьютерной модели синтеза из газовой фазы была взята экспериментальная установка, находящаяся в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск). Данная методика основывается на использовании для реализации высокотемпературных химических реакций мощного пучка электронов с энергией на «релятивистском» уровне, источником которого является промышленный ускоритель электронов непрерывного действия с энергией 1,4 МэВ. При этом электроны движутся с релятивистскими скоростями, и длина их свободного пробега в воздухе доходит до 6 метров. Концентрация мощности может достигать 5 МВт/см², что позволяет переводить в газовую фазу любые тугоплавкие вещества.

Однако из-за того, что реакции формирования частиц происходят, как правило, в наносекундном интервале времени, а размеры объединяющихся начальных фрагментов лежат в нанометровом диапазоне, экспериментальный анализ происходящих при этом процессов является довольно затруднительным. С другой стороны, теоретическое описание процесса конденсации также представляет собой сложную задачу, так как

частицы формируются в явно неравновесных условиях с зависимостью физико-химических свойств от размера наночастицы.

Решение данной проблемы может быть найдено с использованием компьютерного моделирования. Несмотря на принципиальную возможность, работ по компьютерному анализу процессов формирования наночастиц, протекающих при таком синтезе, известно очень мало, что связано со сложностью происходящих реакций. Нами применяется собственная методика компьютерной имитации формирования нанокластеров из высокотемпературной газовой среды, позволяющая с большой степенью достоверности прогнозировать возможные результаты синтеза.

В данной работе мы проведем анализ некоторых процессов, происходящих при совместной конденсации атомов золота и меди методом молекулярной динамики (МД) на основе модифицированного потенциала сильной связи [6]. Моделируемая нами область имела кубическую форму с длиной грани в 1350 боровских радиуса и содержала в общей сложности 91124 атомов меди и золота, равномерно распределенных в пространстве. Начальная температура была задана $T_i = 1000$ К, что соответствует стадии транспортировки атомов испаренных веществ буферным газом в камеру синтеза. Уравнения движения атомов решались на основе скоростной схемы Верле с шагом интегрирования $h = 1$ фс. Для охлаждения газовой смеси до температуры жидкого азота ($T = 77$ К) применялся термостат Андерсена с фиксированным темпом отвода тепловой энергии. Более подробно о методике проведенного моделирования изложено в [7, 8].

3. Результаты и обсуждение

Основной решаемой нами задачей было определение влияния исходного содержания атомов золота в газовой среде на реальный химический состав синтезируемых наночастиц *Cu-Au*. Данный вопрос имеет очень большое значение для проблематики получения наночастиц с требуемым процентным содержанием того или иного химического элемента. В основном такие бинарные наночастицы создают смешиванием прекурсоров в определенной пропорции, но даже в этом случае наблюдается высокая неоднородность по составу конечных наночастиц. В качестве примера приведем данные [9] по химическому получению наночастиц с целевым составом Au_3Cu и $AuCu_3$. Так для наночастиц с целевым составом Au_3Cu было зафиксировано достаточно хаотичное процентное содержания атомов меди, без наличия явной зависимости от размера. А именно содержание *Cu* изменялось от 6 до 23 ат.% для бинарных частиц размером до 8 нм со средним процентным составом равным 11 ± 3 ат.% *Cu*.

Изучение синтезированных химическим способом наночастиц с иным целевым соотношением $AuCu_3$, также не смогло определить четких зависимостей между размером и составом, но здесь наночастицы оказались значительно обогащены золотом, по сравнению с номинальным составом прекурсоров. Найденная химическая композиция была между 8 и 19 ат.% Cu со средним содержанием 12 ± 2 ат.% Cu для наночастиц с размером до 26 нм. По результатам проведенных экспериментов в [9] был сделан достаточно неожиданный вывод о том, что содержание меди в наночастицах $Cu-Au$, по всей видимости, ограничено величиной 11–12 ат.% Cu . Следовательно, независимо от реального первичного состава прекурсоров, конечный состав полученных химическим способом наночастиц всегда близок к Au_8Cu [9].

Такой результат может быть объяснен на основе кинетики реакций в наночастицах $Cu-Au$. Синтез соединения $Cu-Au$ по методу [9] заключается в протекании типичных реакций следующего вида: $Au(aq)^{3+} + 3e^- \rightarrow Au(s)^0$ и $Cu(aq)^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)^0$. Окислительно-восстановительный потенциал (Au^{3+} / Au) первой реакцией, равен +1,50 В. Для реакции восстановления ионов Cu соответствующий потенциал (Cu^{2+} / Cu) равен +0,34 В. Окислительно-восстановительный потенциал восстановления ионов $Au(III)$ выше, чем у ионов $Cu(II)$, поэтому ионы золота легче восстанавливаются в металлическом $Au(0)$, чем ионы меди в металлическом $Cu(0)$. Следовательно, сверхмелкие нанокластеры золота могут быть образованы еще до момента, полного восстановления ионов меди, что и может служить объяснением трудностей в формировании бинарного сплава золота и меди определенного целевого состава в условиях химического синтеза с этими прекурсорами. Оставшиеся неиспользованными в реакциях атомы меди затем оказываются способными к формированию малых Cu наночастиц, фиксируемых экспериментально [9].

Однако использованием физических методик создания наночастиц $Cu-Au$ можно преодолеть неспособность химических способов к производству бинарных наночастиц с требуемым целевым составом. В качестве примера рассмотрим несколько работ, как теоретических, так и экспериментальных. В [10] МД моделированием на основе bond-order потенциала также были проанализированы особенности синтеза из газовой среды, но на примере наночастиц SiC_2 . Формирование SiC_2 кластеров изучалось при различной начальной плотности атомного пара и синтезированные на финальной стадии частицы в основном имели стехиометрический состав. В экспериментальной работе [9] наночастицы $Cu-Au$, были получены лазерной депозицией на графитовую подложку.

Анализ спектров показал среднее содержание атомов меди 20 ± 1 ат.% в образце с целевым составом Au_3Cu и 73 ± 3 ат.% в образце с целевым составом $AuCu_3$. Кроме этого была достигнута очень малая дисперсия значений средних параметров кристаллической решетки $Cu-Au$. Это означает, что в процессе такого синтеза была достигнута высокая однородность состава бинарных наночастиц.

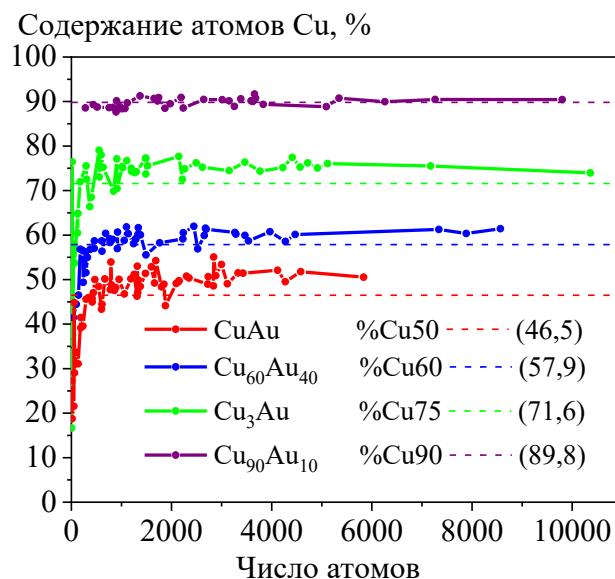


Рис. 1. Процентное содержание атомов меди в бинарных наночастицах $Cu-Au$ при различной химической композиции исходной газовой смеси. Анализ проведен на конечной стадии моделирования. Пунктирными линиями показано среднее содержание атомов меди в наночастицах $Cu-Au$ при различных целевых составах.

На рис. 1 показаны данные уже нашего компьютерного МД моделирования процесса синтеза наночастиц $Cu-Au$ из газовой среды относительно процентного содержания атомов меди в сформированных по данной методике кластерах с целевыми составами $Cu_{50}Au_{50}$, $Cu_{60}Au_{40}$, $Cu_{75}Au_{25}$ и $Cu_{90}Au_{10}$. Анализ рисунка 1 показывает достаточно близкое содержание атомов меди к требуемым по условиям эксперимента значениям: 46,50 ат.% для целевого состава 50% (отклонение 3,50%), 57,87 ат.% для целевого состава 60% (отклонение 2,13%), 71,59 ат.% для целевого состава 75% (отклонение 3,41%) и 89,81 ат.% для целевого состава 90% (отклонение 0,19%). Так же можно отметить, что приведенные данные компьютерного эксперимента по синтезу бинарных наночастиц $Cu-Au$ из газовой среды согласуются с результатами экспериментальной работы [9] для случая Cu_3Au (73 ± 3 ат.%).

Однако явную корреляцию процентного содержания атомов меди в исходной паровой среде и в конечных кластерах все же обнаружить не удалось. Но в ходе анализа подобной взаимосвязи было найдено, что максимальные отклонения от требуемого по условию эксперимента

целевого состава были зафиксированы для *Cu-Au* кластеров именно со стехиометрическими составами *CuAu* и *Cu₃Au*. Мы считаем, что причиной такого неожиданного результата стало кристаллическое строение полученных при моделировании наночастиц. Хорошо известно, что при относительно малых температурах макроскопические сплавы *Cu-Au* образуют тетрагональную сверхструктуру *L1₀* для стехиометрии *CuAu* и кубическую сверхструктуру *L1₂* для стехиометрии *Cu₃Au*. Однако сплавы с химическими составами *Cu₆₀Au₄₀* и *Cu₉₀Au₁₀* таким строением не обладают. По всей видимости, именно этот факт и играет ключевую роль в объяснении результатов проведенного компьютерного анализа.

4. Заключение

Задача получения нанопорошков металлов и сплавов решается в мировой науке и практике различными способами. Условно отнесем к первой группе и перечислим наиболее распространенные из методов, в которых принципиальным является значительный нагрев реагирующих сред: пирогенный синтез, плазмохимический синтез, синтез с использованием мощного лазерного излучения, термическое разложение или (и) восстановление предварительно подготовленных реагентов. Общим признаком, объединяющим эти способы, является протекание окислительных или (и) восстановительных реакций при относительно высоких температурах. Отдельные группы представляют такие методы как осаждение из коллоидных растворов, метод электрического взрыва проводников, механохимический синтез, детонационный синтез, и другие менее распространенные.

Синтез из газовой фазы является одним из основных физических методов получения нанопорошков, имеющим много преимуществ. Так на «доставку» энергии в испаряемое вещество не влияют его «оптические» свойства – например, лазерное излучение должно иметь определенную длину волны, чтобы реализовывалось его поглощение конкретным веществом. Также в случае лазера образующиеся пары зачастую препятствуют прохождению лазерного луча к поверхности исходного вещества и вследствие этого – его эффективному испарению. Помимо этого, преимуществами исследуемого метода являются высокий КПД процесса, вследствие прямого преобразования электрической энергии в тепловую, а также «химическая чистота» пучка электронов. В данной работе методом компьютерного МД моделирования был проанализирован ряд аспектов такого газофазного синтеза относительно бинарной системы *Cu-Au* различного целевого состава. По результатам проведенного численного моделирования можно сделать вывод о том, что кластеры с

размером более 400–500 атомов, независимо от химического состава исходной газовой смеси, в основном придерживаются заданного химического соотношения, однако максимальные отклонения от него ($\approx 3,5\%$) фиксировались у атомного пара стехиометрического состава. В остальных случаях сокращение процентного содержания атомов золота в исходном паре происходило уменьшение отклонений кластеров от заданного целевого состава.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-20018, <https://rscf.ru/project/22-29-20018/> при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.

Библиографический список:

1. **Schulz, C.** Gas-phase synthesis of functional nanomaterials: Challenges to kinetics, diagnostics, and process development / C. Schulz, T. Dreier, M. Fikri, H. Wiggers // Proceedings of the Combustion Institute. – 2019. – V. 37. – I. 1. – P. 83-108. DOI: 10.1016/j.proci.2018.06.231.
2. **Mustonen, K.** Gas phase synthesis of non-bundled, small diameter single-walled carbon nanotubes with near-armchair chiralities / K. Mustonen, P. Laiho, A. Kaskela et.al. // Applied Physics Letters. – 2015. – V. 107. – I. 1. – P. 013106-1-013106-5. DOI: 10.1063/1.4926415.
3. **Feng, J.** Toward industrial scale synthesis of ultrapure singlet nanoparticles with controllable sizes in a continuous gas-phase process / J. Feng, G. Biskos, A. Schmidt-Ott // Scientific Reports. – 2015. – V. 5. – Art. № 15788. – 9 p. DOI: 10.1038/srep15788
4. **Zhang, X.** Detection methods of nanoparticles synthesized by gas-phase method: a review / X. Zhang, X. Zhao, H. Li et.al. // Frontiers in Chemistry. – 2022. – V. 10. – Art. № 845363. – 11 p. DOI: 10.3389/fchem.2022.845363.
5. **Dvornichenko, A.V.** Electromigration-induced formation of percolating adsorbate islands during condensation from the gaseous phase: a computational study / A.V. Dvornichenko, V.O. Kharchenko, D.O. Kharchenko // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2021. – V. 12. – P. 694-703. DOI: 10.3762/bjnano.12.55.
6. **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. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
7. **Гафнер, Ю.Я.** Некоторые новые результаты моделирования процессов газофазного синтеза наночастиц Cu-Au / Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, Ю.А. Куликова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 384-393. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.384.
8. **Gafner, Yu.Ya** The role of gold atom concentration in the processes of formation of Cu-Au nanoparticles from the gas phase / Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner, D.A. Ryzkova, A.V. Nomoev // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2021. – V. 12. – P. 72-81. DOI: 10.3762/bjnano.12.6.
9. **Prunier, H.** New insights into the mixing of gold and copper in a nanoparticle from a structural study of Au-Cu nanoalloys synthesized via a wet chemistry method and pulsed laser deposition / H. Prunier, J. Nelayah, Ch. Ricolleau et.al // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V.17. – I. 42. – P. 28339-28346. DOI: 10.1039/c5cp01491c
10. **Erhart, P.** Molecular dynamics simulations of gas phase condensation of silicon carbide nanoparticles / P. Erhart, K. Albe // Advanced Engineering Materials. – 2005. – V. 7. – I. 10. – P. 937-945. DOI: 10.1002/adem.200500119.

References:

1. Schulz C., Dreier T., Fikri M., Wiggers H. Gas-phase synthesis of functional nanomaterials: Challenges to kinetics, diagnostics, and process development, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, vol. 37, issue 1, pp. 83-108. DOI: 10.1016/j.proci.2018.06.231.
2. Mustonen K., Laiho P., Kaskela A., Zhu Z., Reynaud O., et.al. Gas phase synthesis of non-bundled, small diameter single-walled carbon nanotubes with near-armchair chiralities, *Applied Physics Letters*, 2015, vol. 107,

- issue 1, pp. 013106-1-013106-5. DOI: 10.1063/1.4926415.
3. Feng J., Biskos G., Schmidt-Ott A. Toward industrial scale synthesis of ultrapure singlet nanoparticles with controllable sizes in a continuous gas-phase process, *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, art. no. 15788, 9 p. DOI: 10.1038/srep15788.
4. Zhang X., Zhao X., Li H. et.al. Detection methods of nanoparticles synthesized by gas-phase method: a review, *Frontiers in Chemistry*, 2022, vol. 10, art. no 845363, 11 p. DOI: 10.3389/fchem.2022.845363.
5. Dvornichenko A.V., Kharchenko V.O., Kharchenko D.O. Electromigration-induced formation of percolating adsorbate islands during condensation from the gaseous phase: a computational study, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2021, vol. 12, pp. 694-703. DOI: 10.3762/bjnano.12.55.
6. Cleri F., Rosato V. Tight binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
7. Gafner Yu.Ya. Nekotorye novye rezul'taty modelirovaniya protsessov gazofaznogo sinteza nanochastits Cu-Au [Some new results of modeling the processes of the gas-phase synthesis of Cu-Au nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klastерov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 384-393. DOI: 10.26456/pcascn/2020.12.384.
8. Gafner Yu.Ya., Gafner S.L., Ryzkova D.A., Nomoev A.V. The role of gold atom concentration in the processes of formation of Cu-Au nanoparticles from the gas phase, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2021, vol. 12, pp. 72-81. DOI: 10.3762/bjnano.12.6.
9. Prunier H., Nelayah J., Ricolleau Ch. et.al. New insights into the mixing of gold and copper in a nanoparticle from a structural study of Au-Cu nanoalloys synthesized via a wet chemistry method and pulsed laser deposition, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, vol. 17, issue 42, pp. 28339-28346. DOI: 10.1039/c5cp01491c.
10. Erhart P., Albe K. Molecular dynamics simulations of gas phase condensation of silicon carbide nanoparticles, *Advanced Engineering Materials*, 2005, vol. 7, issue 10, pp. 937-945. DOI: 10.1002/adem.200500119.

Short communication

ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF Cu-Au NANOPARTICLES DURING SIMULATION OF THE PROCESS OF GAS-PHASE SYNTHESIS

Yu.Ya. Gafner, D.A. Ryzhkova

Katanov Khakas State University, Abakan, Russia

DOI: 10.26456/pcascn/2022.14.391

Abstract: The process of synthesis of CuAu nanoclusters from a high-temperature gas phase was simulated. The molecular dynamics method was employed, 1124 Cu and Au atoms were used as the initial configuration. The computer model of synthesis from the gas phase was based on an experimental setup located at the Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS. On the basis of the data obtained, conclusions were made concerning the real chemical composition of clusters at the final stage of formation. It is shown that clusters larger than 400–500 atoms adhere to the given target ratio. The maximum deviations from the target ratio were recorded only for atomic vapor of stoichiometric composition. In other cases, with a reduction in the percentage of gold atoms in the initial pair, the deviations of clusters from the required composition decreased. It was determined that the reason for this was a different crystal structure of the nanoparticles obtained by modeling.

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

Гафнер Юрий Яковлевич – д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Рыжкова Дарья Антоновна – аспирант, ассистент кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Yury Ya. Gafner – Dr. Sc., Professor, Chief of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Katanov Khakas State University

Daria A. Ryzhkova – postgraduate student, Assistant of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Katanov Khakas State University

Поступила в редакцию/received: 17.06.2022; после рецензирования/revised: 09.07.2022; принятa/accepted 14.07.2022.