

Роль температуры при газозавном синтезе нанокластеров Cu-Au

Рыжкова Д. А., Гафнер Ю. Я.

Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова, г. Абакан

Аннотация: В представленной работе методом молекулярной динамики была проведена имитация процесса синтеза из высокотемпературной газовой фазы нанокластеров Cu-Au различных целевых составов. На основе полученных данных сделаны выводы об основных этапах эволюции модельной системы. Показано, что начальная стадия синтеза состоит из пяти различных этапов, постепенно приводящих к формированию первичных сферических наночастиц бинарного сплава CuAu с явным вытеснением атомов золота на поверхность.

Введение

Синтез из газовой фазы является одним из основных физических методов получения нанопорошков. Однако из-за того, что реакции формирования частиц происходят в наносекундном интервале времени, а размеры объединяющихся начальных фрагментов лежат в нанометровом диапазоне, экспериментальный анализ происходящих при этом процессов является затруднительным.

Решение данной проблемы может быть найдено с использованием компьютерного моделирования. Так в данной работе была проведена имитация процесса синтеза из высокотемпературной газовой фазы нанокластеров Cu-Au различных целевых составов.

Основой для построения компьютерной модели послужила экспериментальная установка, используемая в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск). В данной установке для реализации высокотемпературных химических реакций применяют мощный пучок электронов (рис. 3). Источником электронов является промышленный ускоритель непрерывного действия с энергией 1,4 МэВ. Электроны в нем 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 газозавную фазу любые тугоплавкие вещества.

Компьютерная модель

Анализ процессов, происходящих при совместной конденсации атомов золота и меди, был проведен при помощи метода молекулярной динамики (МД) на основе модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA. Моделируемая область имела кубическую форму с длиной грани в 1350 Боровских радиуса и содержала суммарно 91124 атома меди и золота, равномерно распределенных по объему. Начальная температура системы составляла 1000 К, что соответствует стадии транспортировки атомов испаренных веществ буферным газом в камеру синтеза. Для охлаждения газозавной смеси до температуры жидкого азота ($T = 77$ К) применялся термостат Андерсена с фиксированным темпом отвода тепловой энергии. Заданный нами в модели темп понижения температуры соответствует наносекундному диапазону получения нанопорошков CuAu, при котором размер синтезируемых частиц находится в диапазоне до 30–40 нм. При выбранном нами размере имитируемой системы такая скорость отвода тепла позволяет достаточно адекватно отразить ситуацию прямого эксперимента по отношению к среднему размеру производимых частиц.

Результаты и обсуждения

Так как нас интересуют процессы, происходящие на самых ранних стадиях формирования наночастиц, то было рассмотрено поведение системы на временном интервале до 10.0 нс. Найдено, что начальная стадия синтеза состоит из пяти различных этапов, постепенно приводящих к формированию наночастиц бинарного сплава CuAu с явным вытеснением атомов золота на поверхность.

На начальном этапе моделирования система некоторое время остается в состоянии перенасыщенного пара (1-ая стадия эволюции), что объясняется высоким значением температуры в ней за счет выделения энергии связи при попытке образования димеров или тримеров. Далее температура системы падает.

Второй этап эволюции бинарной системы Cu-Au происходит в интервале времени $t = 1.0$ – 2.0 нс. Как видно из рис. 1, на этом интервале времени происходит сокращение различия в температурах всех моделируемых целевых составов. Этот этап сопряжен со спонтанным образованием мельчайших кластерных фрагментов, состоящих как из атомов одного сорта, так и атомов Au и Cu (рис. 4).

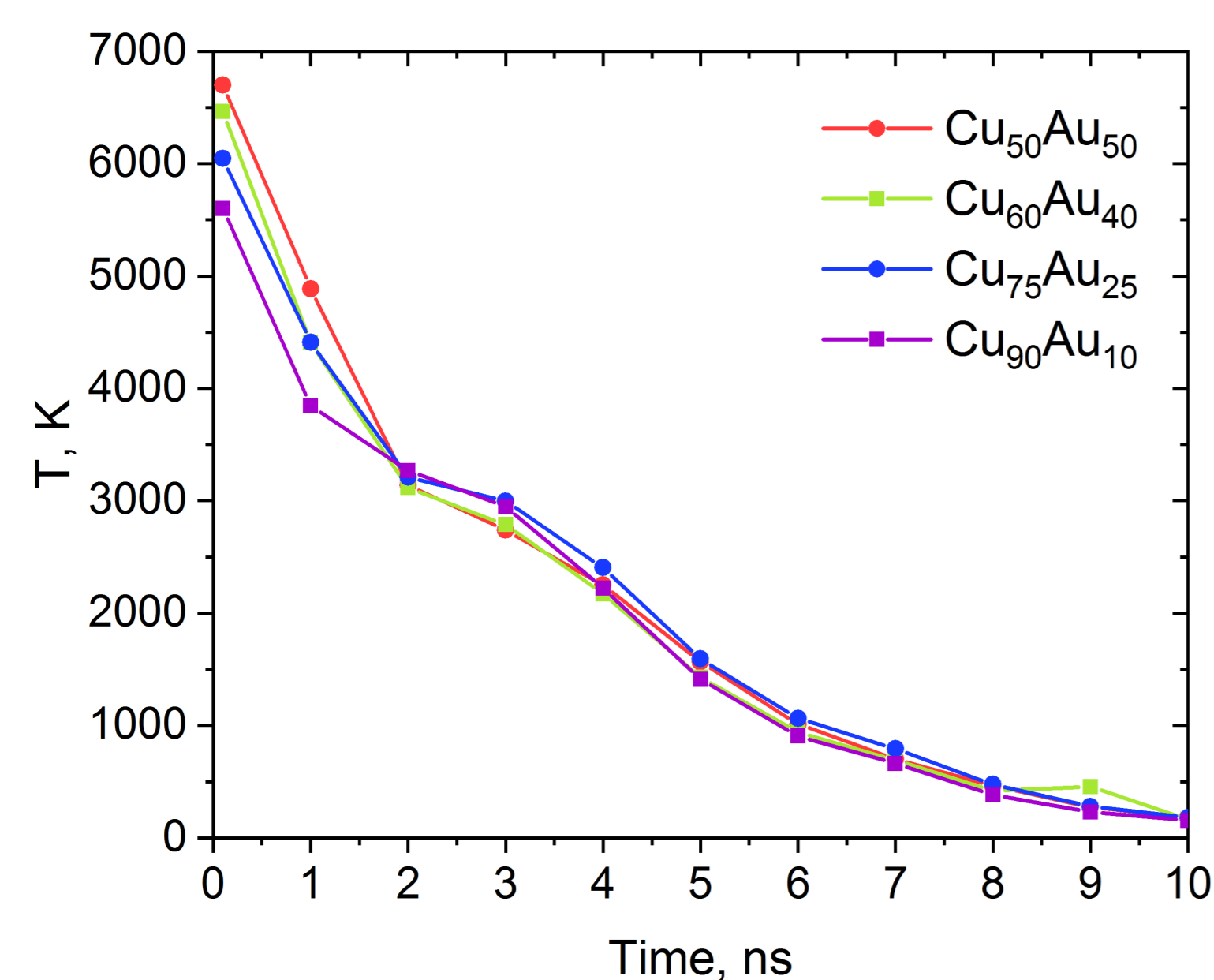


Рис. 1. Зависимость температуры области синтеза от времени моделирования при разных целевых составах.

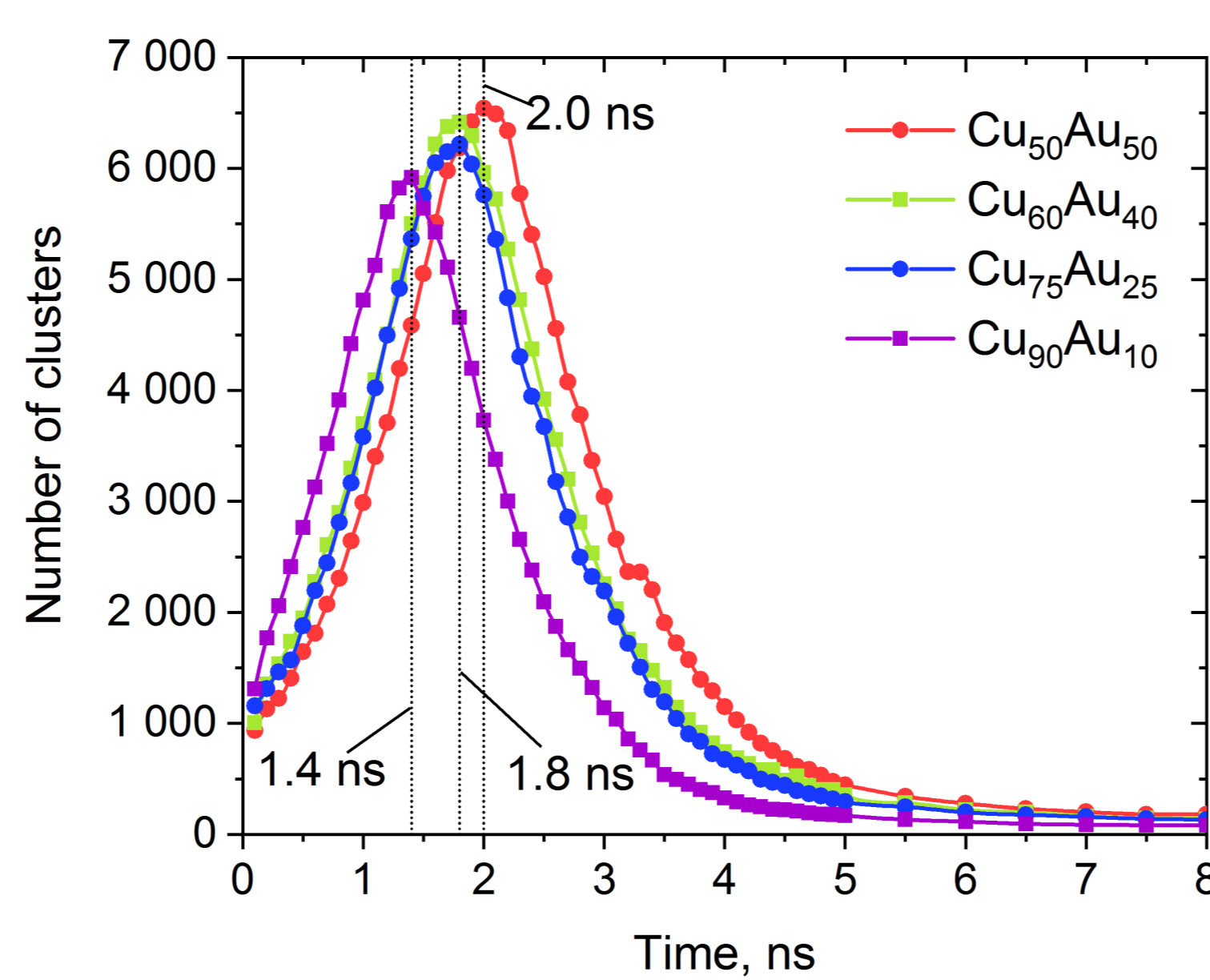


Рис. 2. Зависимость числа образованных кластеров от времени синтеза при разных целевых составах.

Далее был проведен расчет числа формирующихся кластеров и кластерных фрагментов в зависимости от времени эволюции (рис. 2). До времени $t = 2.0$ нс абсолютно все моделируемые целевые составы достигают максимального значения числа первичных кластеров. Далее это число начинает быстро снижаться по экспоненциальному закону благодаря процессам коалесценции, а затем и агломерации.

Видно (рис. 2), что быстрее всего эволюция проходит для целевого состава Cu₉₀Au₁₀ с минимальным значением числа атомов золота в системе. Более наглядно это можно заметить на «мгновенных» снимках, показанных на рис. 5.

Далее можно выделить третью основную стадию развития синтезируемых из газозавной среды бинарных наночастиц. Данная стадия наступает примерно ко времени $t = 3.0$ нс когда температура в модельных системах уменьшается до значения, при котором термической энергии оказывается уже недостаточно для разделения кластерных фрагментов на отдельные атомы и они начинают объединяться между собой, формируя уже полноценные бинарные частицы. Характерной особенностью таких кластеров является их рыхлое строение с наличием разнообразной внешней формы. То есть на этой стадии кластеры оказываются еще не подверженными процессам термической релаксации, приводящим к оптимизации внутреннего и внешнего строения.

Такую оптимизацию мы начинаем фиксировать только при времени 4.0 нс и температуре систем примерно 2200–2400 К (четвертая стадия первичной эволюции). Здесь хорошо заметно, что бесформенные кластерные «комки» начинают превращаться в достаточно сферические образования, находящиеся в облаке отдельных атомов и первичных кластерных фрагментов. Далее происходит абсорбция этих фрагментов кластерной поверхностью, приводящая к еще большей сферичности получаемых частиц.

На пятой, конечной стадии начальной эволюции модельной системы (6.0 нс) происходит завершающая трансформация формирующихся первичных наночастиц, заключающаяся в практически полном исчезновении исходной атомной атмосферы с образованием сферических бинарных наночастиц, характерной особенностью которых является вытеснение атомов золота на поверхность (рис.6).

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.



Рис. 3. Схемы установки для получения наночастиц и паров металлов в сублиматоре: 1 – ускоритель электронов; 2 – сублиматор; 3 – отсек отделения крупной фракции; 4 – бокс с фильтром; 5 – вентилятор; 6 – регулятор расхода газа; 7 – баллон с аргоном; 8 – трубы газового тракта; 9 – слиток (расплав) материала.

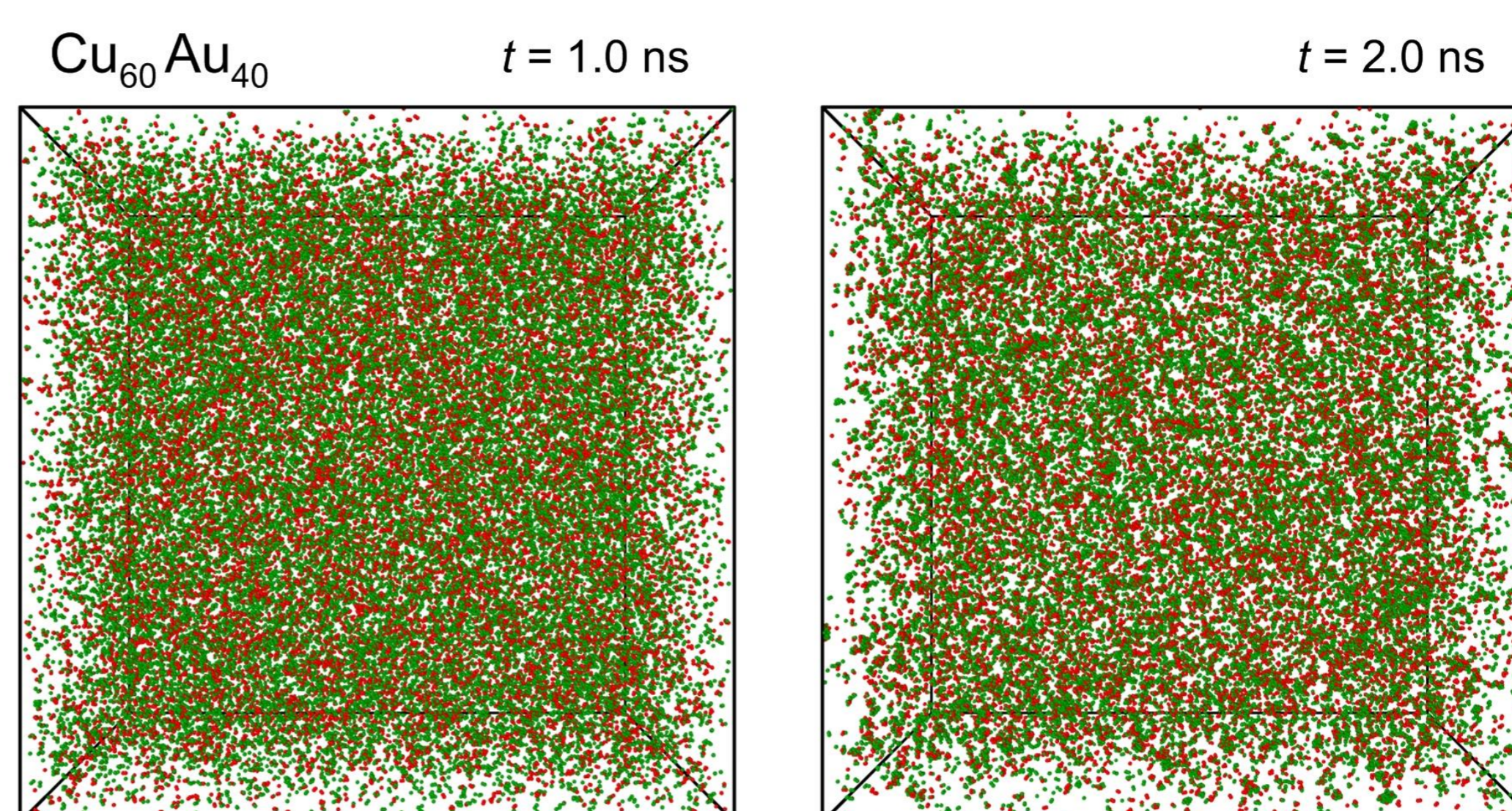


Рис. 4. «Мгновенные» снимки модельной системы целевого состава Cu₆₀Au₄₀ при разных временах эволюции. Зеленым показаны атомы Cu, красным – атомы Au.

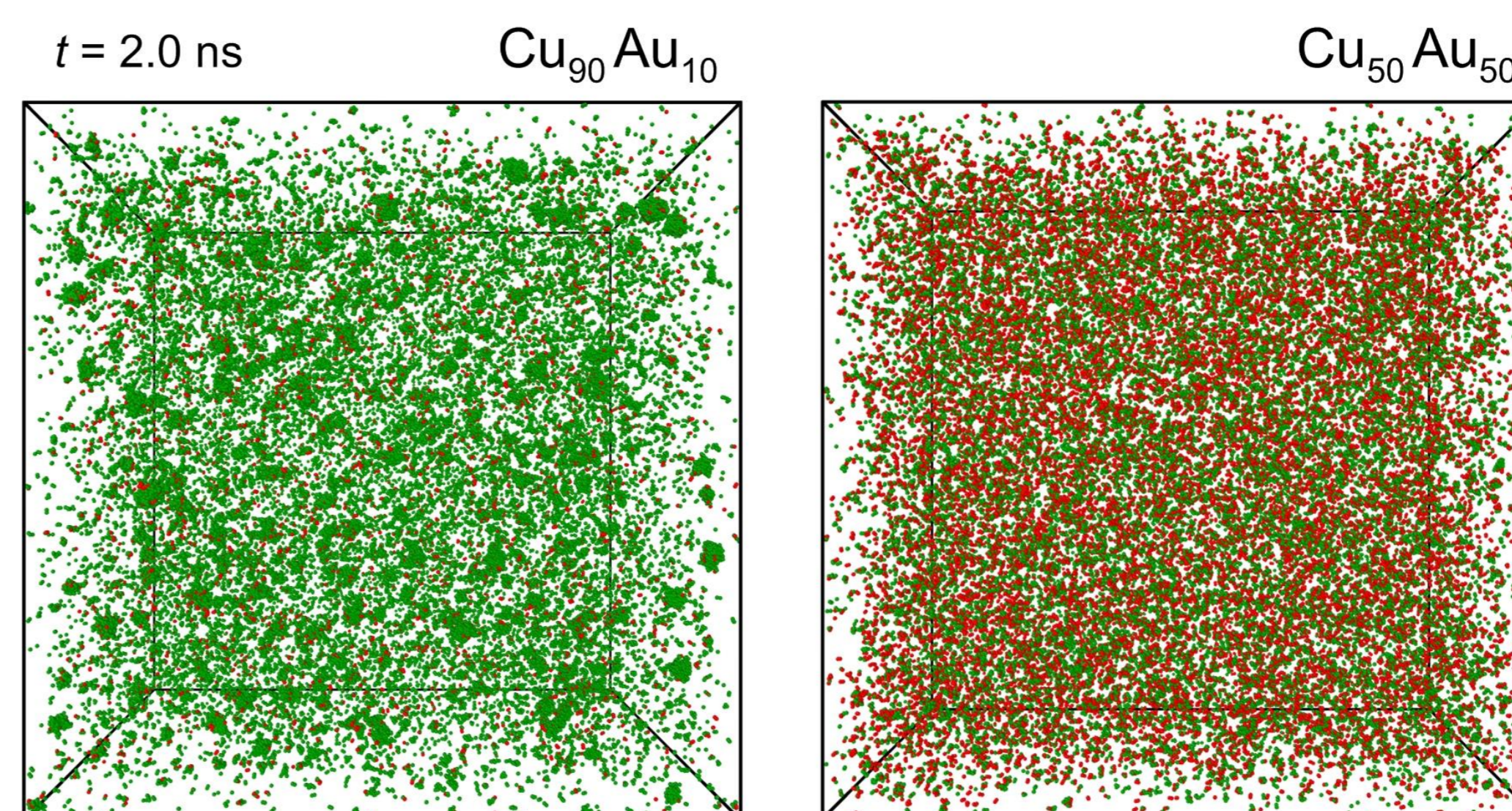


Рис. 5. «Мгновенные» снимки модельной системы разного целевого состава при времени эволюции $t = 2.0$ нс.

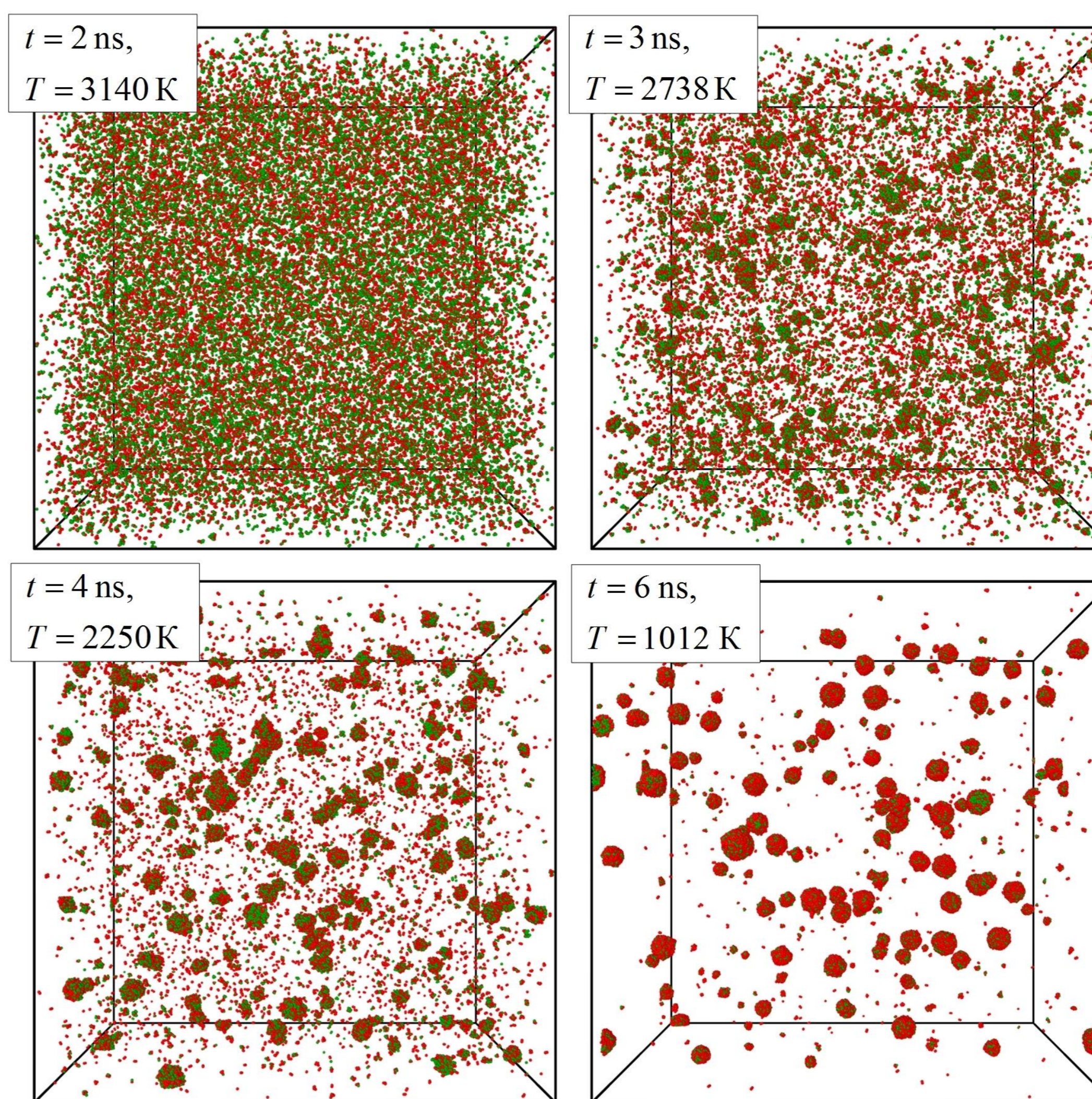


Рис. 6. Временная эволюция моделируемой бинарной системы Cu₅₀Au₅₀.

Заключение

В представленной работе методом компьютерного МД моделирования был проанализирован ряд аспектов газозавного синтеза относительно бинарной системы Cu-Au различного целевого состава на самой ранней стадии образования нанокластеров. Было выделено пять возможных общих этапов развития модельных систем, проанализированы типичные особенности и сделаны выводы о причинах их появления в связи с величиной термической энергии имеющейся в камере синтеза.