

01,11

Анализ термического профиля при моделировании начального этапа синтеза из газовой фазы наночастиц Cu-Au

© Ю.Я. Гафнер, Д.А. Рыжкова

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

E-mail: ygafner@khsu.ru

Поступила в Редакцию 26 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 2 октября 2022 г.

Принята к публикации 3 октября 2022 г.

Производство частиц из газовой фазы является одним из основных физических методов синтеза наноструктурированных материалов, к явным преимуществам которого можно отнести хороший контроль целевой композиции получаемого наноматериала. Но определение четких зависимостей между начальными параметрами экспериментальных установок и размером наночастиц является не простой задачей, требующей подробного изучения процессов формирования, роста и агломерации нанокластеров. Еще одной проблемой является то, что металлические наночастицы идентичного химического состава и размера могут находиться в разном структурном состоянии или иметь различный уровень содержания дефектов. Лежащие в основе формирования строения таких наночастиц процессы также до конца не ясны, особенно на самой начальной стадии синтеза от момента декомпозиции прекурсоров до образования первичных стабильных зародышей. Поэтому 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.

Ключевые слова: нанотехнологии, синтез, нанопорошки, компьютерное моделирование, сильная связь, наночастицы, медь, золото.

DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53918.483

1. Введение

Синтез из газовой среды считается наиболее экономически привлекательным методом создания наноструктурированных материалов в промышленных масштабах, подходящим для подавляющего большинства химических элементов и соединений. Несомненным его преимуществом является достаточно хороший контроль параметров экспериментальных установок и относительная простота производства в сравнении с традиционными химическими способами. В последние десятилетия значительный прогресс был достигнут в развитии различных вариантов такого синтеза, изучении лежащих в его основе физических и химических процессов и определении свойств получаемых наночастиц и ультрадисперсных нанопорошков [1–6].

Параллельно реальным экспериментам были проведены и имитационные опыты по анализу особенностей, имеющих как на атомном уровне, так и на уровне уже сформированного первичного наноматериала. В этом случае для оценки динамических процессов образования и роста наночастиц применялись методики *ab initio* вычислений или молекулярной динамики. Полученные при моделировании знания далее

могли использоваться для внесения изменений в технологию проведения синтеза или даже в конструкцию установок.

Особенностью конденсации из газовой среды является то, что объемные прекурсоры, находящиеся в высокотемпературном состоянии, переводятся в фазу метастабильного перенасыщенного газа, что и ведет к образованию и росту наночастиц. При этом исходный атомный пар, даже в случае бинарной смеси, наблюдается в однородном гомогенном состоянии, а не является нанокондитом с каким-либо заданным составом [7]. Именно поэтому при газофазном синтезе, в противоположность к химическим методиками, наблюдается практически полный контроль целевой композиции получаемого наноматериала [8,9].

Другой важной характеристикой получаемых наночастиц считается размер, который является одной из причин их уникальных физико-химических свойств. Однако определение и контроль данной величины в процессе синтеза представляет уже не простую задачу, требующую подробного изучения формирования, роста и агломерации нанокластеров. Только на основе таких данных можно целенаправленно влиять на многие очень важные характеристики синтезируемых в конечном итоге наночастиц.

Еще одной проблемой может стать то обстоятельство, что металлические наночастицы даже идентичного химического состава и размера могут находиться в разном структурном состоянии (полиморфизм), иметь различный уровень содержания дефектов или даже наблюдаться в термодинамически устойчивом аморфном состоянии [10]. Если требуемый целевой химический состав можно достаточно легко контролировать выбором: исходной химической композиции испаряемых прекурсоров, транспортного (буферного) газа, его температуры и скорости подачи в камеру синтеза, то создание изоморфной кристаллической структуры является нерешенной задачей. Лежащие в основе формирования строения наночастиц процессы также до конца не ясны, в частности, не понятны особенности образования наночастиц на самой начальной стадии синтеза от момента декомпозиции прекурсоров до образования первичных стабильных зародышей.

Однако сейчас уже стало очевидно, что именно морфология металлических наночастиц, помимо их размера, оказывает существенное влияние на используемые в катализе, оптике, магнетизме и т.д. свойства. Поэтому развитие методов газофазного синтеза в настоящее время направлено и на поиск способов получения наночастиц с определенной внешней формой (сферической, кубической, планарной и др.) и требуемым кристаллическим строением. Именно комбинация этих двух факторов может стать ключевой технологией во многих областях современной индустрии, использующих наночастицы.

Отметим, что проблема подготовки свободных нанокластеров, особенно в виде ультрадисперсного порошка, является намного более сложной, чем обычное нанесение наночастиц на подложку. Затраты на производство и хранение таких частиц являются более высокими, вследствие возможного их поверхностного загрязнения сопутствующими веществами. Подготовка более простых методик создания металлических наночастиц с определенной внешней формой, строением и незагрязненной примесями поверхностью, является очень важной в плане развития высокоточного селективного катализа химических реакций, используемых в промышленности [1], но для этого требуется теоретическое и практическое изучение всех процессов, происходящих при газофазном синтезе.

Исследуемые нами в работе соединения Cu-Au нанометрового размера изучаются сейчас достаточно активно [11–21] из-за их потенциального применения в области катализа и оптики. Наносплав Cu-Au обычно получают стандартными химическими методами, однако в этом случае наночастицы могут сильно различаться по размеру, процентному содержанию химических элементов или формирующейся структуре, из-за чего не всегда удается найти явную зависимость между начальными условиями эксперимента и конечным результатом. В сравнении с химическими способами, физические методики предлагают более лучший контроль состава

синтезируемых биметаллических наночастиц, но при отсутствии размерной и морфологической однородности.

Таким образом, во всех проведенных экспериментах наблюдалось самое различное внешнее и внутреннее строение Cu-Au наночастиц без четкого понимания того, какая именно структура, форма и химический состав может сформироваться в результате того или иного метода синтеза. В представленной работе мы сконцентрируемся на анализе методами компьютерного моделирования только одной из физических методик производства бинарных наночастиц Cu-Au, а именно синтезе из высокотемпературной газовой фазы. 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 достаточно объемной по размеру модельной среде. На основе полученных данных мы планируем сделать выводы о возможных механизмах синтеза бинарных наночастиц Cu-Au и провести общий анализ моделируемой системы на разных этапах ее эволюции.

Все дело в том, что для разных технических приложений требуются самые разнообразные частицы. Если рассматривать катализ, то здесь необходимы частицы с развитой поверхностью, то есть червеобразные кластеры, получаемые обычно на конечных стадиях синтеза при процессах агломерации. Если применять синтезированные частицы в микроэлектронике, например при создании ячеек РСМ памяти (Phase Change Memory), то требуются кластеры сферической формы. Если рассматривать оптику (плазмонные приложения) — необходимы кластеры с максимальным количеством углов для возникновения плазмонного резонанса и т.д.

Поэтому в представленной работе не было акцентировано внимание на производство частиц какой-то одной формы. Основной целью было определение технологических условия для преимущественного получения частиц той или иной морфологии, для чего и проводится анализ всех стадий газофазного синтеза. Планируется целая серия работ по этой тематике и данная статья является лишь начальной. Объем информации, полученной при моделировании, является очень большим, и в одной статье изложить все результаты просто не представляется возможным.

2. Компьютерная модель

Одним из простейших методов газофазного синтеза является испарение прекурсоров в атмосфере холодного инертного газа, обычно He или Ar с малой плотностью (давление порядка 1 mbar). Конвекционный поток инертного газа проходит через зону испарения прекурсоров и переносит испаренное вещество в направлении собирающих фильтров или подложек. Стенки реакторной зоны охлаждаются жидким азотом, водой или другим

веществом в зависимости от того, какую скорость отвода тепловой энергии требуется создать. Повышение давления или молекулярной массы инертного газа ведет к росту среднего размера частиц. Такой метод (Inert Gas Condensation) повсеместно используется для коммерческого производства широкого спектра наноматериалов.

В применяемом нами при имитации подобного газофазного синтеза методе молекулярной динамики, базовым считается микроканонический или NVE ансамбль. В этом случае на протяжении всего имитационного процесса неизменными являются число имитируемых частиц N , объем системы V и ее полная энергия E . Однако такой стандартный подход хорошо применим только для однородной системы, желателен макроскопического размера, имея ряд ограничений при наличии фазовых изменений. Так, если рассматривать образование конденсационного зародыша из атомного пара, то вследствие объединения атомов между собой в димеры, тримеры и т.д. выделяемая при этом потенциальная энергия переходит в кинетическую, что ведет к резкому увеличению температуры в камере синтеза [1,22].

Если не принять никаких мер по выводу термической энергии из системы, то произойдет неконтролируемый рост скорости атомов зародыша, вновь приводящий к его испарению. Следовательно, выделяющееся при соединении в кластерные фрагменты тепло, должно быть каким-либо образом удалено из ячейки моделирования, для чего используют различного рода термостаты.

В нашем случае для охлаждения бинарного атомного пара был применен термостат Андерсена с неизменной скоростью отвода тепловой энергии (NVT ансамбль). Выбранный метод позволяет модельным атомам испытывать случайные столкновения с виртуальными частицами данного термостата. Результат столкновений состоит в том, что скорость имитируемых атомов стохастически понижается по отношению к распределению атомов по скоростям (закон Максвелла–Больцмана) на предыдущем шаге моделирования. Для конденсации из высокотемпературной газовой среды такие взаимодействия имитируют охлаждающий инертный газ, применяемый в реальных экспериментах по синтезу нанокластеров газофазным методом.

Созданная для проведения численного эксперимента область имела правильную кубическую форму с длиной грани в 1350 боровских радиуса a_B с наличием периодических граничных условий и содержала суммарно 91124 атомов меди и золота, равномерно распределенных в пространстве со средним расстоянием между ними в 30 боровских радиусов. Выбор начального распределения атомов (кубическая решетка) не имеет большого влияния на результаты, так как расстояние между атомами оказывается больше радиуса обрезания потенциала взаимодействия ($r_c = 11.1 a_B$). Кроме того, было задано достаточно высокое значение начальной температуры $T_i = 1000$ К, характерной для области первичных кластерных реакций. Все это дает основания

полагать, что имитируемая система очень быстро теряет память о своем первоначальном распределении, что позволяет добиться ситуации случайного характера размещения атомов в зоне синтеза.

Инертный газ, создаваемый термостатом Андерсена и отводящий термическую энергию от основной газовой бинарной смеси, имел температуру 77 К, что моделировало достаточно стандартную ситуацию охлаждения системы жидким азотом. Уравнения движения атомов решались на основе скоростной схемы Верле с шагом интегрирования $h = 1$ fs. Выбор расстояния между атомами (начальная плотность) определялся поставленными в эксперименте задачами. Если необходимо получить на выходе установки лишь частицы малого размера, то в камере синтеза начальная плотность металлического пара должна быть много меньше плотности инертного газа. Подобное моделирование имитирует ситуацию в ударной трубе (*shock tube*), в которой молекулы металла на начальном этапе в значительной мере разбавляются атмосферой инертного газа.

В случае необходимости производства достаточно больших кластеров, диаметром несколько нанометров, требуется совершенно иная начальная плотность. Наш набор параметров был выбран таким образом, чтобы так можно более точно имитировать условия конденсации в инертном газе (*Inert gas condensation*). В таких установках наблюдается сверхнасыщенный металлический пар, который далее перемещается в окружающую инертную атмосферу.

Для вычисления сил межатомного взаимодействия был применен модифицированный потенциал сильной связи [23] с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере включительно. Метод основан на том, что большая группа свойств переходных металлов может быть полностью определена из плотности состояний внешних d -электронов. Именно такой метод, в котором ионное взаимодействие описано с учетом зонного характера связи и короткодействующего парного потенциала отталкивания, на наш взгляд, способен достаточно адекватно описать некоторые характерные особенности металлических бинарных систем. Кроме этого отметим, что данный вид представления потенциальной энергии атомных кластеров широко применяется при компьютерном моделировании, как макроскопических тел, так и наночастиц.

3. Результаты и обсуждение

Кинетика взаимодействия атомов прекурсоров и процессы начального формирования наночастиц сильно зависят от температуры. Изменение температуры в камере синтеза является одной из важнейших величин, характеризующей эволюцию всей системы в целом. Температура незаменима и в качестве входного и контрольного

параметров для проведения реалистичного моделирования, включающего сильно зависящую от температуры химическую кинетику.

Однако, когда механизмы газофазных взаимодействий, полученные в результате экспериментов в разреженных атмосферах, начинают применяться к синтезирующим реакторам, то часто обнаруживаются сильные отличия, указывающие на важность гетерогенных реакций, в которых прекурсоры или ранние промежуточные продукты взаимодействуют с большой и высокореактивной площадью поверхности свежегенерированной наночастицы. Но из-за экспериментальной сложности изучения таких процессов в теоретическом базисе газофазного производства наночастиц имеется серьезный недостаток информации.

Для поставленной в статье задачи оценки эволюции бинарной системы Cu-Au при конденсации из газовой среды, именно скорость охлаждения имеет наибольшее значение с точки зрения дисперсности и размера получаемого нанопорошка. Отвод термической энергии здесь производится потоком транспортного газа, охлаждаемого поверхностями камеры синтеза. Данный прием позволяет получать температурный градиент более 10^5 K/s, который достаточен для синтеза порошков тугоплавких металлов с размерами частиц 50–100 nm. При скоростях охлаждения 10^5 – 10^8 K/s можно получать порошки Al, Ni, Cu, Au с размерами частиц 0.5–50 nm и удельной поверхностью $(70$ – $30) \cdot 10^3$ m²/kg.

Заданный нами в модели темп понижения температуры соответствует наносекундному диапазону создания нанопорошков Cu-Au, при котором размер синтезируемых частиц не может превышать 30–40 nm. При выбранном размере имитируемой системы такая скорость отвода тепла позволяет достаточно адекватно отразить ситуацию прямого эксперимента по отношению к средней величине производимых частиц [9].

Так как нас интересуют процессы, происходящие на самых ранних стадиях формирования наночастиц, то было рассмотрено поведение системы на временном интервале до 10.0 ns. Прежде всего, проанализируем термическое развитие моделируемой области. Первоначальная температура составляла 1000 K для всех имитируемых нами целевых химических составов, но уже при 0.1 ns наблюдалось существенное различие по этому очень важному показателю. Так для Cu₉₀Au₁₀ она была минимальной и составляла 5600 K, с ростом процентного содержания атомов золота в исходной газовой среде температура плавно росла, достигая максимального значения $T = 6700$ K для целевого состава с наибольшим моделируемым содержанием золота (Cu₅₀Au₅₀). То есть увеличение в бинарной системе атомов золота на 1% при выбранном нами модельном числе атомов соответствовало повышению температуры системы примерно на 27.5 K (рис. 1).

Данный результат является прямым следствием того факта, что при образовании одного димера золота

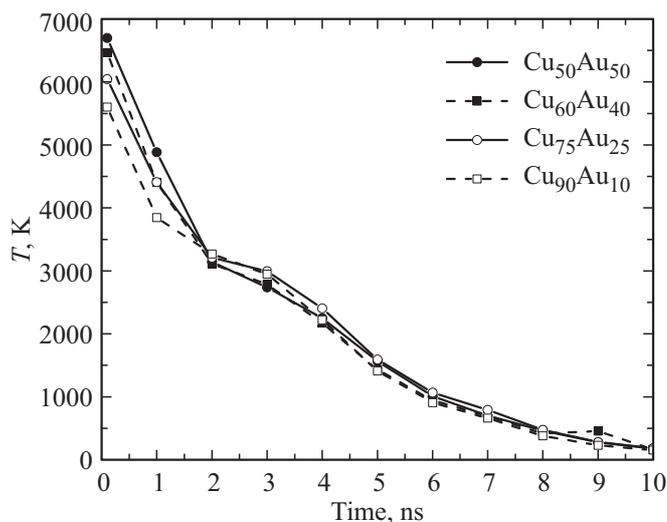


Рис. 1. Зависимость температуры области синтеза от времени моделирования при разных целевых составах.

дополнительно выделяется 0.32 eV энергии [24], по отношению к формированию Cu димера, что, частично, и приводит к наблюдаемому нами росту температуры модельной системы. Кроме этого, большое значение имеет еще и разная атомная масса имитируемых нами металлов. Процесс охлаждения в таких системах осуществляется через упругие взаимодействия атомов металла и транспортного газа, имеющего постоянную конечную температуру. И при охлаждении паров металлов, имеющих большие атомные массы, по сравнению с атомной массой газа, система охлаждается намного медленнее, так как количества упругих взаимодействий атомов газ-металл для охлаждения системы на один кельвин возрастает, что является прямым следствием закона сохранения импульса системы. Золото имеет большую атомную массу по отношению к меди, что и приводит к более медленному охлаждению системы с повышенным ее содержанием.

Будем считать найденную нами пропорцию изменения температуры базовой, так как она описывает два предельных имитируемых случая: наименьшей и наибольшей концентрации атомов золота. Для проверки этого предположения приведем данные, полученные для случая конденсации чистой меди при схожих условиях компьютерного эксперимента. Здесь при времени моделирования $t = 0.1$ ns температура системы аналогичного размера составила примерно 5320 K [25], что укладывается в найденную нами зависимость. Несомненно, что из-за случайного характера процесса образования димеров, тримеров и более крупных кластерных фрагментов, формирование связей Au-Au, Au-Cu или Cu-Cu происходит стохастически, из-за чего при других моделируемых целевых составах (Cu₇₅Au₂₅, Cu₆₀Au₄₀) наблюдались некоторые отклонения, но в целом найденная пропорция соблюдалась в пределах 10% погрешности. Данная тен-

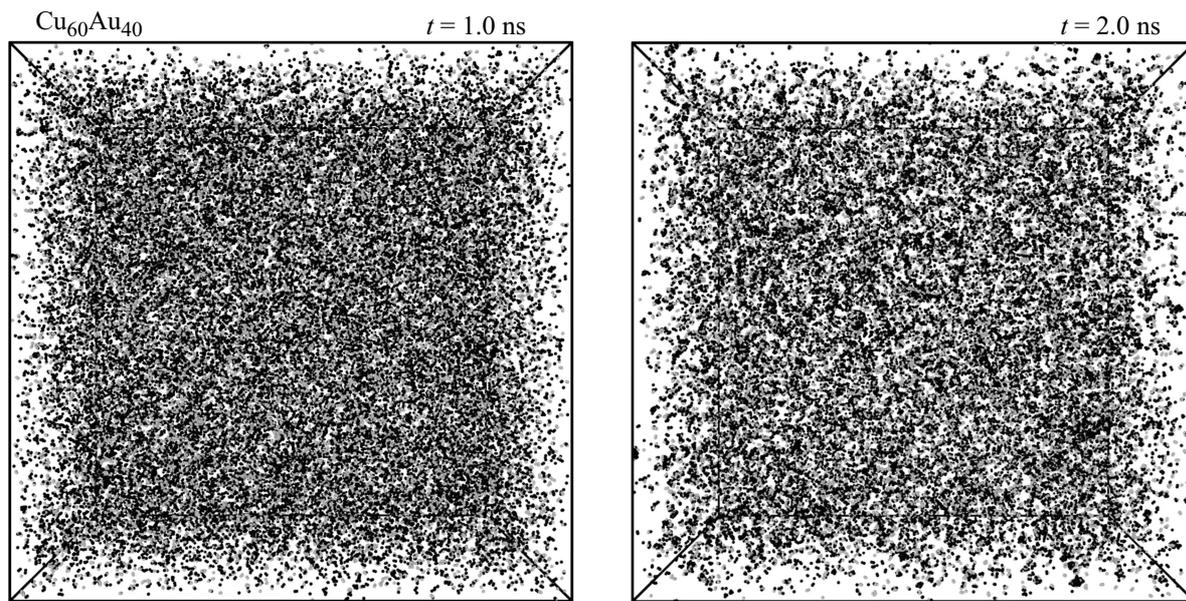


Рис. 2. „Мгновенные“ снимки модельной системы целевого состава $\text{Cu}_{60}\text{Au}_{40}$ при разных временах эволюции. Черным цветом показаны атомы меди, серым цветом атомы золота.

денция сохраняется до времени $t = 1.0$ ns из-за чего этот временной интервал можно рассматривать как первый этап общей эволюции бинарной системы Cu-Au. Если анализировать „мгновенные“ снимки модельной области при разных имитируемых нами целевых составах, то различия между случаем $t = 0.1$ ns и $t = 1.0$ ns практически нет. Везде наблюдалась картина хаотического распределения единичных атомов Cu и Au, а также их очень мелких образований. Но при $t = 1.0$ ns температура во всех модельных системах, благодаря взаимодействию с холодным транспортным газом (термостат Андерсена), падает примерно на 1800–2000 K, что вносит решающий вклад в процессы дальнейшего развития бинарной газовой среды.

Второй этап эволюции системы Cu-Au, на наш взгляд происходит в интервале времени $t = 1.0$ – 2.0 ns. Как видно из рис. 1, на этом интервале времени происходит сокращение различия в температурах всех моделируемых целевых составов, с завершением процесса именно к $t = 2.0$ ns. Попробуем понять причины такого изменения поведения имитируемой системы. Простой визуальный анализ „мгновенных“ снимков модельной области на данном временном интервале не позволяет прийти к какому-либо однозначным выводам. Отчетливо видны только процессы первичного образования кластерных фрагментов, наблюдаемые по увеличению „прозрачности“ модельной области (рис. 2). То есть первичное, практически хаотичное распределение единичных атомов начинает сменяться картиной размещения в пространстве камеры синтеза уже атомных соединений, в том числе и разного сорта.

Поэтому далее был проведен расчет числа формирующихся кластеров и кластерных фрагментов в зависимо-

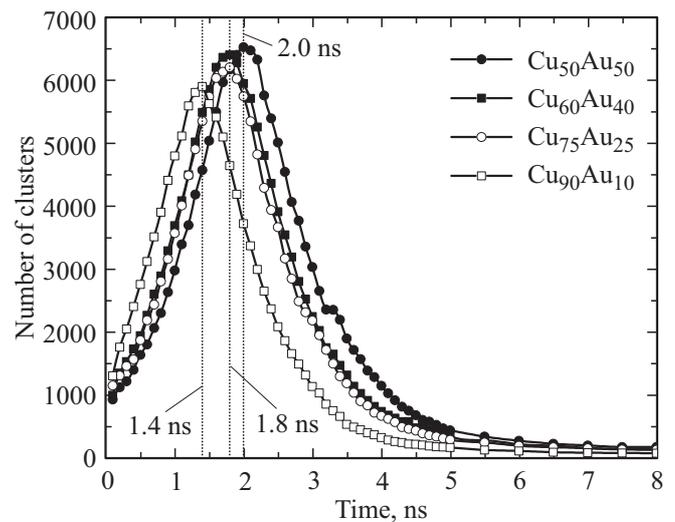


Рис. 3. Зависимость числа образованных кластеров от времени синтеза при разных целевых составах. Number of clusters t , ns.

сти от времени эволюции (рис. 3). Для подсчета была использована методика, при которой под кластерным фрагментом понималось объединение в единое целое не менее четырех атомов. То есть единичные атомы, димеры и тримеры были исключены из рассмотрения.

Из рис. 3 становится понятным правильность выделения в качестве второго этапа эволюции временного интервала $t = 1.0$ – 2.0 ns, но уже с других физических позиций. Именно до времени $t = 2.0$ ns абсолютно все моделируемые целевые составы достигают максимального значения числа первичных кластеров. Далее это число

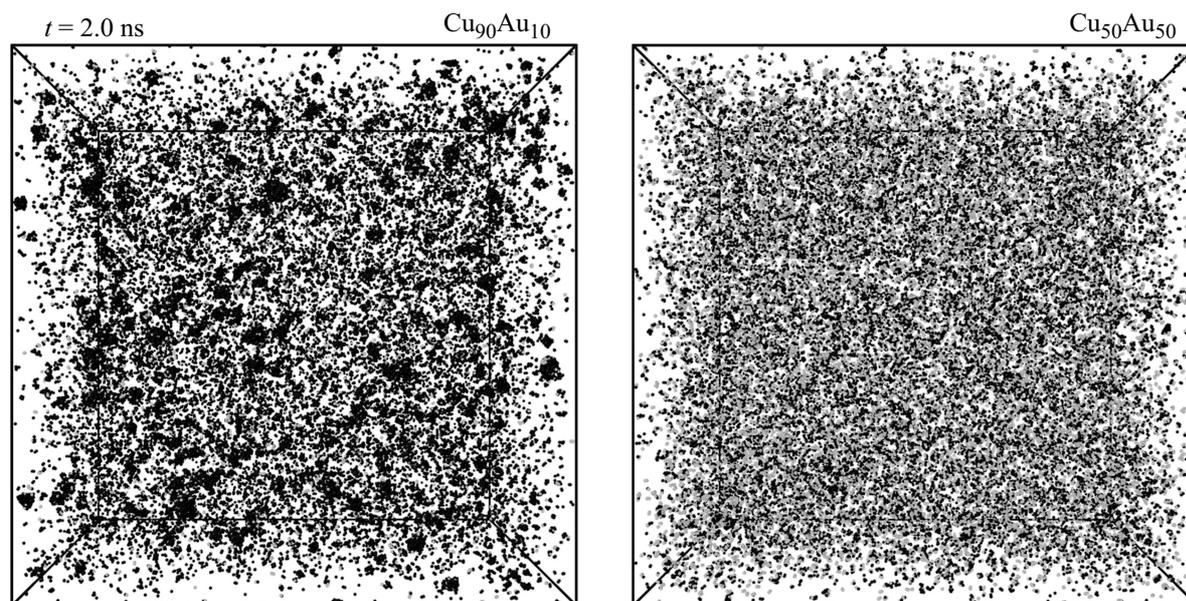


Рис. 4. „Мгновенные“ снимки модельной системы разного целевого состава при времени эволюции $t = 2.0$ ns. Черным цветом показаны атомы меди, серым цветом атомы золота.

начинает быстро снижаться по экспоненциальному закону благодаря процессам коалесценции, а затем и агломерации. Отметим, что второй процесс становится возможным только при намного более низких температурах, при которых первоначально расплавленная наночастица в ходе отвода тепловой энергии транспортным газом кристаллизуется, и в таком состоянии объединяется с соседними, формируя кластерные соединения самой разнообразной внешней формы и внутреннего строения.

Таким образом, второй этап эволюции можно наблюдать до времени моделирования $t = 2.0$ ns, типичной особенностью которого является практическое выравнивание температуры во всех четырех имитируемых целевых составах (рис. 1). Как можно понять из рис. 3, это является следствием достижения моделируемыми системами примерно одинакового уровня выделения энергии связи при объединении атомов. Интересной особенностью данного графика является достаточно четкая зависимость числа кластеров и скорости их образования от химического состава. А именно, увеличение процентного содержания атомов золота в газовой бинарной смеси явно подавляет скорость формирования кластеров на всех рассмотренных этапах эволюции бинарной системы.

Видно (рис. 3), что быстрее всего эволюция проходит для целевого состава $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ с минимальным значением числа атомов золота в системе. Более наглядно это можно заметить на „мгновенных“ снимках, показанных на рис. 4. При одном и том же времени моделирования система $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ показывает намного более совершенную стадию образования наночастиц. При таком химическом составе число сформированных частиц примерно на 70% меньше, чем для случая $\text{Cu}_{50}\text{Au}_{50}$ из-за чего

они становятся существенно больше по размеру. Из этого следует достаточно неожиданный вывод о том, что на начальных этапах синтеза образование пары Au-Au, Au-Cu или Cu-Cu не является равновероятным и быстрее всего формируются пары Cu-Cu.

На наш взгляд полученный результат является следствием того, что объемная энергия связи выбранных нами химических элементов и их соединений изменяется в следующем порядке: $\text{Au} - 3.81 \text{ eV} > \text{CuAu}_3 - 3.75 \text{ eV} > \text{CuAu} - 3.74 \text{ eV} > \text{Cu}_3\text{Au} - 3.64 \text{ eV} > \text{Cu} - 3.49 \text{ eV}$ [24]. То есть, как уже говорилось выше, при образовании одного Au димера дополнительно выделяется 0.32 eV энергии по отношению к формированию Cu димера, что и приводит к наблюдаемому нами повышенному росту температуры модельной системы с повышенным содержанием атомов золота.

Таким образом, при времени моделирования $t \leq 2.0$ ns в модельной бинарной газовой системе нами была зафиксирована автокоррекционная обратная связь между типом химического элемента и скоростью образования начальных нанокластеров соответствующего состава. Так, образование пары Au-Au приводит к увеличенному выделению энергии связи, что, в свою очередь, приводит к большему росту температуры в камере синтеза. Большая температура увеличивает кинетическую энергию атомов пары Au-Au, что и приводит к ее распаду. В случае пар Au-Cu или Cu-Cu энергии выделяется меньше, температура растет не так быстро и вероятность сохранения пары Au-Cu или Cu-Cu соответственно увеличивается. Данная обратная связь будет наблюдаться до тех пор, пока транспортный газ не удалит из системы избыток энергии и температура при разных целевых составах

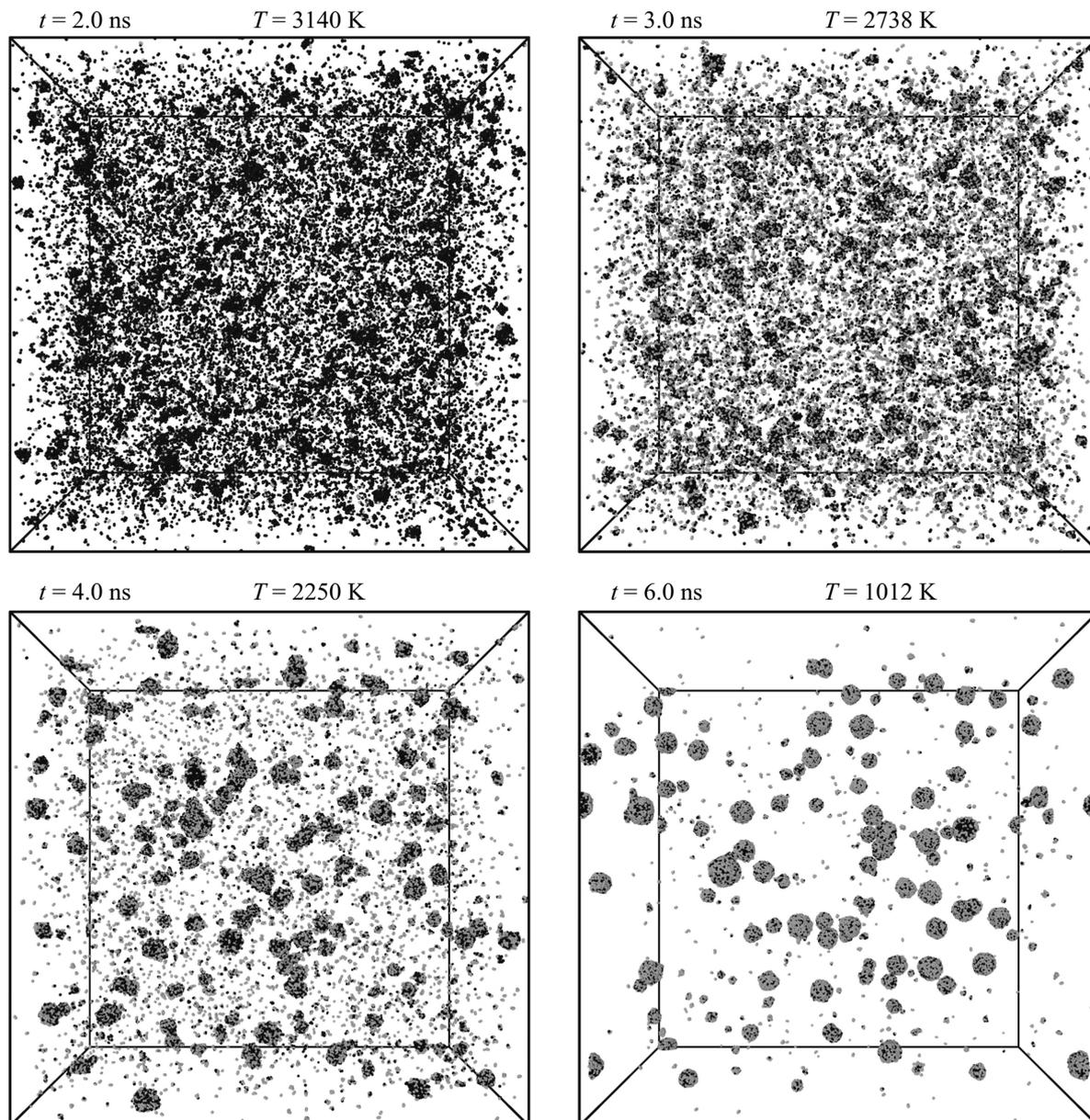


Рис. 5. Временная эволюция моделируемой бинарной системы $\text{Cu}_{50}\text{Au}_{50}$ (черным показаны атомы Cu, серым — Au).

примет примерно одинаковое значение. В нашем случае это происходит при $t = 2.0$ ns (рис. 1).

Далее можно выделить третью основную стадию развития синтезируемых из газовой среды бинарных наночастиц CuAu . Данная стадия наступает примерно ко времени $t = 3.0$ ns, 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 подвержены

процессам термической релаксации, приводящим к оптимизации внутреннего и внешнего строения.

Такую оптимизацию мы начинаем фиксировать только при времени $t = 4.0$ ns и температуре систем примерно 2200–2400 K (четвертая стадия первичной эволюции). Здесь хорошо заметно, что бесформенные кластерные „комки“ начинают превращаться в достаточно сферичные образования, находящиеся в облаке отдельных атомов и кластерных фрагментов. Далее происходит абсорбция этих фрагментов кластерной поверхностью, приводящая к еще большей сферичности получаемых частиц. На пятой, конечной стадии начальной эволюции модельной системы ($t = 6.0$ ns) происходит завершающая трансформация формирующихся первичных нано-

частиц, заключающаяся в практически полном исчезновении исходной атомной атмосферы с образованием сферичных бинарных наночастиц, характерной особенностью которых является вытеснение атомов золота на поверхность (рис. 5).

Данный факт не является неожиданным, так как в ряде наших более ранних работ уже было замечено, что первоначально однородный химический состав частиц CuAu, соответствующий строению L1₂, начинает изменяться вследствие процесса вытеснения атомов Au в поверхностный слой [26–28], причем скорость процесса сегрегации ожидаемо увеличивается с температурой, что подтверждается и экспериментально [29]. Принято считать, что поверхностная сегрегация зависит от взаимодействия между атомными радиусами, энергией сцепления, поверхностной энергией и электроотрицательностью материалов ядра и оболочки.

Как правило, можно ожидать, что металлы с меньшим атомным радиусом и большей поверхностной энергией будут иметь тенденцию занимать область ядра. При высоких температурах атомы Au начинают диффундировать к поверхности наночастицы CuAu из-за более низкой поверхностной энергии и энергии когезии Au. Следовательно, можно заключить, что процессы атомного перемешивания и разделения определяются многими факторами. Это и минимизация поверхностной энергии, уменьшение внутренних напряжений, эффективность атомной упаковки и наличие определенной структуры, что может сделать энергетически выгодным Au-Au или Au-Cu взаимодействия, по отношению к созданию пары Cu-Cu.

Таким образом, на пятом этапе начальной эволюции наблюдается уже стандартная для макроскопических тел ситуация большей устойчивости именно пар Au-Au или Au-Cu, что является противоположным для более ранних стадий формирования бинарных нанокластеров CuAu. Данное обстоятельство позволяет нам предположить, что на этом первичный этап синтеза завершается и далее создание наночастиц происходит уже по обычным законам, в основном свойственным объемным объектам.

4. Заключение

Несмотря на достигнутый в последние годы прогресс в синтезе наноматериала из газовой среды, обеспеченный как эмпирическими способами, так и теоретическими методами исследования, в будущем еще предстоит изучить широкий круг вопросов данной проблематики. И здесь особое внимание должно быть уделено процессам, происходящим на начальном этапе, то есть в высокотемпературной фазе. Для понимания этого требуется, прежде всего, наличие большого набора термодинамических и кинетических данных, которые далеко не всегда могут быть представлены экспериментально, из-за чего большие надежды возлагаются именно на компьютерное моделирование.

Хотя многие уже полученные наукой результаты могут быть перенесены из теории горения, у данной методики синтеза по-прежнему существует значительный пробел в понимании самой начальной стадии образования частиц (зародышеобразование), процессов кластерного роста и возможного сильного влияния на них задействованных при этом гетерогенных реакций, наблюдаемых, например, при синтезе бинарных систем.

Однако газозофазный синтез имеет ряд очень важных преимуществ, по отношению к другим методикам. Так одним из многообещающих аспектов может стать прямое, одноступенчатое формирование сложных материалов, где теоретически возможно достижение требуемого химического состава, необходимой кристаллической структуры и внешнего вида. Но все это требует самого тщательного изучения всех особенностей поведения мелких кластерных фрагментов, процессов их объединения и возможной перестройки внутреннего и внешнего строения.

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

Финансирование работы

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.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Kato, J. Ohyama, M. Machida, A. Satsuma. *Catal. Sci. Technol.* **9**, 2097 (2019).
- [2] F.H.L. Starsich, A.M. Hirt, W.J. Stark, R.N. Grass. *Nanotechnology* **25**, 50, 505602 (2014).
- [3] L. Zhao, W. Lu, M. Ahmed, M.V. Zagidullin, V.N. Azyazov, A.N. Morozov, A.M. Mebel, R.I. Kaiser. *Sci. Adv.* **7**, eabf0360 (2021).
- [4] F.L. Deepak, R. Tenne. *Cent. Eur. J. Chem.* **6**, 3, 373 (2008).
- [5] O.F. Arbeláez-Pérez, S. Domínguez Cardozo, A.F. Orrego Romero, A.L. Villa Holguín, F. Bustamante. *Revista Facultad De Ingeniería Universidad De Antioquia* **95**, 88 (2020).
- [6] M. Snellman, N. Eom, M. Ek, M.E. Messing, K. Deppert. *Nanoscale Adv.* **3**, 3041 (2021)
- [7] C. Schulz, T. Dreier, M. Fikri, H. Wiggers. *Proc. Combustion Institute* **37**, 1, 83 (2019).

- [8] H. Prunier, J. Nelayah, Ch. Ricolleau, G. Wang, S. Nowak, A.-F. Lamic-Humblot, D. Iloyeau. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 28339 (2015).
- [9] Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner, D.A. Ryzkova, A.V. Nomoev. *Beilstein J. Nanotechnology* **12**, 72 (2021).
- [10] Д.А. Рыжкова, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер. *Письма в ЖЭТФ* **113**, 10, 668 (2021).
- [11] Z. Li, X.Y.Ch. Liu, J. Wang, G. Li. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* **26**, 477 (2016).
- [12] P. Erhart, K. Albe. *Adv. Eng. Mater.* **7**, 10, 937 (2005).
- [13] N.E. Motl, E. Ewusi-Annan, I.T. Sines, L. Jensen, R.E. Schaak. *J. Phys. Chem. C* **14**, 19263 (2010).
- [14] R. He, Y.-C. Wang, X. Wang, Z. Wang, G. Liu, W. Zhou, L. Wen, Q. Li, X. Wang, X. Chen, J. Zeng, J.G. Hou. *Nature Commun.* **5**, 4327 (2014).
- [15] A. Henkel, A. Jakob, G. Brunklaus, C. Sönnichsen. *J. Phys. Chem. C* **113**, 2200 (2009).
- [16] J. Yang, L.L. Chng, X. Yang, X. Chen, J.Y. Ying. *Chem. Commun.* **50**, 1141 (2014).
- [17] Y. Liu, A.R.H. Walker. *Angew. Chem.* **122**, 6933 (2010).
- [18] D.T. Tran, I.P. Jones, J.A. Preece, R.L. Johnston, C.R. van den Brom. *J. Nanopart. Res.* **13**, 4229 (2011).
- [19] A. Wilson, R. Bernard, A. Vlad, Y. Borensztein, A. Coati, B. Crosset, Y. Garreau, G. Prervot. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **90**, 075416 (2014).
- [20] H. Yasuda, H. Mori. *Z. Phys. D* **37**, 181 (2014).
- [21] B. Pauwels, G. Van Tendeloo, E. Zhurkin, M. Hou, G. Verschoren, L. Theil Kuhn, W. Bouwen, P. Lievens. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **63**, 165406 (2001).
- [22] С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер. *ЖЭТФ* **134**, 4(10), 831 (2008).
- [23] F. Cleri, V. Rosato. *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [24] Ch.L. Bracey, P.R. Ellis, G.J. Hutchings. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2231 (2009).
- [25] Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, И.В. Чепкасов. *ЖЭТФ* **138**, 4, 687 (2010).
- [26] Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner, A.V. Nomoev. *Solid State Phenomena* **310**, 96 (2020).
- [27] Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, Ж.В. Головенько. *Письма о материалах* **10**, 1, 33 (2020).
- [28] Yu. Gafner, S. Gafner, L. Redel, I. Zamulin. *J. Nanopart. Res.* **20**, 2, 51 (2018).
- [29] O. Bauer, C.H. Schmitz, J. Ikononov, M. Willenbockel, S. Soubatch, F.S. Tautz, M. Sokolowski. *Phys. Rev. B* **93**, 235429 (2016).

Редактор К.В. Емцев