Представляемая работа была выполнена финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 16-32-00125. Все расчеты проводились с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. Mohapatra S., Mishra Y. K., Warrier A. M., Philip R., Sahoo S., Arora A. K., Avasthi D. K. Plasmonic, Low-Frequency Raman, and Nonlinear Optical-Limiting Studies in Copper–Silica Nanocomposites. // Plasmonics. 2012. - V. 7, - p. 25-31.

2. Zhuo S., Shao M., Cheng L., Que R., Ma D. D. D., Lee S. T. Surface-enhanced fluorescence from copper nanoparticles on silicon nanowires. // Frontiers of Optoelectronics in China. - 2011, - V. 4, - p. 114-120.

3. Yao Q., Lu Z.-H., Zhang Z., Chen X., Lan Y. One-pot synthesis of core-shell Cu@SiO2 nanospheres and their catalysis for

hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and hydrazine borane. // Scientific Reports. - 2014, - V. 4, - p. 7497.
4. Jelinek B., Groh S., Horstemeyer M. F., Houze J., Kim S. G., Wagner G. J., Moitra A., Baskes M. I. Modified embedded atom

method potential for Al, Si, Mg, Cu, and Fe alloys. // Physical Review B. - 2012, - V. 85, - p. 245102.

5. Nomoev A.V., Bardakhanov S. P., Schreiber M., Bazarova D. G., Romanov N. A., Baldanov B.B., Radnaev B.R., Syzrantsev V.V. Structure and mechanism of the formation of core-shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation. // Beilstein J. Nanotechnol.- 2015, - V. 6, - p. 874-880.

УДК: 669.24:548.5:544.187.2 doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-213-217

Теоретическое исследование механизмов синтеза из газовой фазы двухкомпанентных наночастиц Cu@Si

В. С. Байдышев*, Е. А. Картавых 1

¹Хакасский государственный университет им Н.Ф. Катанова 655017, Россия, г. Абакан, ул. Ленина, 90, *e-mail: bayd_vs@mail.ru

Аннотация

В работе методом молекулярной динамики с использованием MEAM - потенциалов проведено компьютерное моделирование процесса конденсации двухкомпонентных наночастиц системы медь – кремний. Показано, что при гомогенной конденсации из атомарных паров формируются только частицы сплава. Определено, что одним из возможных механизмов формирования частично покрытых кремнием наночастиц меди является механизм осаждения малых кластеров кремния на сформированное металлическое ядро.

Ключевые слова: функциональные материалы, конденсация, молекулярная динамика, компьютерное моделирование, meam потенциалы, ядро-оболочечные наночастицы

Theoretical Investigations of Synthesis Mechanisms of Gas-phase Bicomponent Nanoparticles Cu@Si

V. S. Baidyshev*, E. A. Khartavich¹

¹Khatanov state university, 655017, Russia, Abakan, Lenin Str., 90, *e-mail: bayd_vs@mail.ru

Abstract

In the work the condensation process Cu - Si has been investigated by the molecular dynamics method with of MEAM – potentials. It has been revealed that the atomic vapor form only alloy particles at homogeneous condensation. It has been determined that one of possible mechanisms for the formation of partially coated Si nanoparticle deposition mechanism of Cu is small Si clusters formed Cu metal core.

Keywords: functional materials, condensation, molecular dynamics, computer simulation, meam - potentials, core-shell nanoparticles.

Введение

В последнее время двухкомпонентные наночастицы привлекают повышенное внимание исследователей в связи с их уникальными свойствами. Отдельным классом можно выделить наночастицы типа ядро-оболочка (*core-shell*), применения которых имеет перспективы в катализе, биологии, химии материалов, сенсорных датчиках и т. д. Например, по оценкам [1] использование частицы кремния в качестве анодного материала для перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов позволит значительно увеличить емкость данных батарей, однако, одним из основных недостатков, является значительное увеличении объема наночастицы при повторном процессе заряд/разряд и как следствие потеря функциональных свойств. Одним из возможных решений является использование ядро-оболочечных частиц, что позволит снизить механические нагрузки и, следовательно, стабилизировать объем наночастицы. Для производства оболочечных наночастиц используют физические и химические методы получения. В первом случае синтез может быть проведен методом испарения вещества релятивистским пучком электронов с последующей конденсацией паров в потоке транспортного газ. Как отмечается в [2] существенным отличия этого способа получения является его высокая производительность (1–10 kg/h нанопорошка), что на порядок и более превышает производительность известных способов, а также чистота получаемого нанопорошка. Во втором случае синтез осуществляется последовательностью химических реакций.

Стоит отметить, что 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, степенью дефектности, внутренней структурой и фиксированным распределением по размеру. Кроме этого, при синтезе из газовой среды легче осуществляется контроль основных параметров экспериментальных установок. К таким параметрам можно отнести: начальную плотность пара, температуру окружающего пространства, плотность и температуру буферного газа.

Не смотря на то, что ядро-оболочечные частицы на основе кремния, такие как Cu@Si, $Cu@SiO_2$, Ag@Si и ряд других синтезированы экспериментально газофазным методом, четкого понимания механизмов их образования до сих пор нет. С другой стороны изучение процессов происходящих при конденсации поддаются непосредственному компьютерному моделированию, и довольно успешно применялось при описании процессов конденсации чистых металлов и сплавов [3].

Таким образом, с учетом всего отмеченного выше, основной целью настоящей работы является изучение методами компьютерного моделирования процесса формирования наночастиц системы Cu-Si образующихся при конденсации из высокотемпературной газовой фазы в атмосфере инертного газа, и определение термодинамических условий способствующих формирования ядро-оболочечных наночастиц Cu@Si.

Компьютерная модель

В качестве метода моделирования нами был выбран метод молекулярной динамики. Данный подход довольно успешно использовался в работах по компьютерному моделированию процессов конденсации из газовой фазы как чистых металлов [3], так и сплавов.

В данном методе используются межатомные потенциалы различного вида: от потенциалов для первопринципных методов (*ab initio*) до простых эмпирических парных потенциалов ленардджонсовского типа. Выбор потенциала конкретного вида определяется характером поставленной задачи и теми свойствами, которые необходимо изучить, так же от выбора потенциала зависит временная шкала, доступная для моделирования и уровень достоверности полученных результатов.

В случае инертных газов, таких как аргон, парный потенциал является приближением, дающим грамотное описание макроскопических свойств системы. Однако, в случае металлов, для учета не парного характера взаимодействия используют, так называемые многочастичные потенциалы с фиксированным радиусом ограничения взаимодействия.

Одними из распространенных потенциалов для моделирования свойств металлов и сплавов на их основе, являются полуэмперические потенциалы на основе метода погруженного атома (*EAM* – потенциалы). Потенциалы из данной группы были успешно применены в целом ряде кластерных исследований, и на сегодняшний день являются классическими для описания взаимодействий в металлах и сплавах на их основе.

Межатомное взаимодействие в кремнии более сложное, чем в металлах. Кремний относится к материалам с ковалентным типом связи и имеет ряд структурных особенностей. В настоящее время существует много подходов к построению межатомных потенциалов для материалов с ковалентными связями. Для кремния наиболее распространенным являются потенциалы Стиллинжера-Вебера (*Stillinger-Weber, SW*), потенциалы Терсова (*Tersoff*) и ряд других.

Для описания систем содержащих атомы металлов, полупроводников, оксидов металлов в 90 - х годах был предложен универсальный полуэмпирический подход, объединяющий преимущества многочастичных потенциалов и метода "погруженного атома". Он представлял собой модификацию метода "погруженного атома", включающую в себя направленные связи или "угловые силы", и был апробирован при моделировании кристаллического кремния. В дальнейшем метод получил название *MEAM* (Modified Embedded Atom Model). В недавней работе [4] с использованием *ab-initio* методов были улучшены параметры *MEAM* потенциалов для систем *Al, Si, Mg, Cu, и Fe.* Проведено согласие с экспериментальными данными по многим термодинамическим показателям, таким как энергий образования дефектов, модуль упругости, теплоты образования для бинарных соединений. На основе всего сказанного выше моделирование процессов формирования наночастиц из газовой фазы было проведено с использованием *MEAM* потенциалов [4]. На наш взгляд, это позволяет достаточно аккуратно рассмотреть процессы формирования частиц на временных шкалах, характерных для процессов нуклеации и дальнейшего роста частиц, и учесть основные особенности межатомного взаимодействия в рассматриваемом системе.

Одним из центральных моментов моделирования процессов конденсации является механизм отвода скрытой теплоты выделяющейся в процессе образования наночастиц из атомов пара. Наиболее физически адекватная модель предложена в [5], согласно которой скрытая теплота «отнимается» непосредственно с поверхности наночастицы посредством столкновения с атомами инертного (буферного) газа, температура которого поддерживается постоянной. В связи с этим в систему был добавлен аргон при температуре T = 300 K. Количество атомов буферного газа соответствовало общему количеству атомов системы, хотя в некоторых работах по компьютерному моделирования используются соотношения от 1:1 до 1:20. Так, как основной функцией буферного газа является отвод энергии из системы, то его взаимодействие с атомами сплава вполне корректно описывается либо парным потенциалам типа Ленарда-Джонса (ЛД), либо универсальным отталкиваемым потенциалом ZBL, основанным на экранированной кулоновской функции. Параметры потенциала ЛД для пар атомов Cu - Ar, Si - Ar, Ar - Ar были соответственно равны $\varepsilon = 0.0123 \beta R$, $\sigma = 3.76 A$. Модель имела форму куба, к которой были применены периодические граничные условия (ПГУ),

Модель имела форму куба, к которой были применены периодические граничные условия (ПГУ), рассматривались системы различных концентраций от $n = (20 - 2000) \cdot 10^{23} \, \text{м}^{-3}$. Начальная температура атомов меди и кремния задавалась в соответствии с распределением Максвелла и соответствовала значению T = 2000K, в дальнейшем их температура не контролировалась. Постоянство температуры буферного газа поддерживалось с использованием термостата Нозе, корректировка скоростей производилась через каждые 100 временных шагов. Временной шаг составлял $\tau = 1 \phi c$. Для численного интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верлета. Моделирования было проведено в пакете для молекулярно-динамических исследований LAMMPS [6], часть расчетов выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

Результаты и обсуждения

Для определения термодинамических условий образования ядро-оболочечных частиц была проведена серия компьютерных экспериментов. В первом случае рассматривалась гомогенная конденсация при начальном равномерном распределении атомов *Cu u Si*.

Данная ситуация может быть реализована экспериментально, когда два вещества механически перемешиваются и затем одновременно испаряются электронным пучком. В компьютерной модели в начальный момент времени атомы случайным образом распределялись по всему объему.

Далее система релаксировалась при T = 5000 K, что значительно выше температуры плавления данных веществ. Эта процедура позволяла получить состояние системы со случайным распределением атомов, в котором отсутствовали начальные кластерные зародыши (димеры, тримеры). Непосредственно процесс моделирования заключался в наблюдении самопроизвольного образования наночастиц. На рисунке 1 показано начальное и конечное состояние системы. По результатам данного моделирования можно сделать вывод, что при любой рассмотренной начальной концентрации формирующиеся наночастицы представляют собой неупорядоченный сплав атомов *Cu* и *Si*, количество атомов *Cu* в нанокластере близко к количеству атомов *Si*.

Согласно работе [7], устойчивую ядро-оболочечную частицу можно получить производя напыления внешней оболочки на уже сформированное ядро, с учетом этого во втором случае рассматривалась модель с твердым кристаллическим ядром помещенным в область конденсации. На рисунке 2 (слева) показано начальное состояние такой системы.

Рассматривались частицы меди диаметром D = (3-6) HM. Частица ядра предварительно отрелаксированная при температуре T = 100K, помещалась в пары кремния имеющие температуру T = 2000K, температура буферного газа составляла T = 300K. На временах порядка t = 1 Hc в процессе моделирования происходило образование незначительного количество димеров и триммеров, образование малых кластеров кремния не наблюдалось. Ядро испытывало столкновения в основном с мономерами кремния, при этом происходило быстрое увеличение температуры ядра.



Рисунок 1. Фрагмент ячейки моделирования, здесь и далее темные кружки — атомы Cu, светлые кружки — атомы Si, атомы буферного газа для наглядности изображения на рисунках не показаны. Слева начальное состояние системы

при температуре T = 2000K и концентрации $n = 240 \cdot 10^{23} M^{-3}$, справа – через $t = 40 \mu c$ моделирования, мгновенная температура атомов меди $T_{Cu} = 1600K$, атомов кремния $T_{Si} = 1800K$.



Рисунок 2. Частица Си помещенная в область конденсации, концентрация атомом кремния $n = 240 \cdot 10^{23} \, \text{m}^{-3}$. Слева - начальное состояние $T_{Cu} = 100 K$, $T_{Si} = 2000 K$, справа — через $t = 1 \mu c$ моделирования, $T_{Cu} = 1050 K$.

Частицы диаметром $D = 3 \, hm$, за время порядка $t = 1 \, hc$, разогревались до температуры плавления, в некоторых случаях наблюдались процессы испарения атомов меди происходящие с поверхности частицы. Возможные причины такого быстрого нагрева ядра выбор начальных концентраций атомов *Si*, и атомов буферно газа *Ar*. Для исключения этой ситуации была рассмотрена система с меньшей начальной концентрацией атомов *Si* $n = 50 \cdot 10^{23} \, m^{-3}$, и отношением атомов буферного газа *1:5*. В этом случае наблюдался более плавный нагрев ядра. Однако, как и в первом случае при температуре ядра порядка $T_{Cu} = 700 K$ начиналась диффузия атомов кремния внутрь ядра.

Таким образом, бомбардировка низкоэнергетическими атомами кремния кристаллического ядра меди диаметром до $D = 6 \mu M$, приводит к его нагреванию, и при температуре ядра порядка $T_{Cu} = 700 K$, наблюдается диффузия кремния в медное ядро. Основная причина значительного нагревания ядра заключается в выделяющейся энергии при образовании связи *Si-Cu*. Оценки, проведенные в [3] для металлов дают значение порядка $2 - 4 \beta B / amoM$, при этом при охлаждении атомами буферного газа значение уменьшения энергии частицы составляет всего $0.04 - 0.2 \beta B / amoM$.

В третьем случае для уменьшения частоты столкновения атомов кремния с кристаллическим ядром, ядро помещалось в систему, в которой предварительно была проведена конденсация паров

кремния в течении $t = 2 \mu c$. В этом случае в системе успевали сформироваться малые кластеры кремния и средняя температура достигала значения $T_{Si} = 1500K$. В процессе моделирования ядро сталкивалось в основном с малыми кластера кремния, что также приводило к увеличению его температуры, однако, частота этих столкновений значительно ниже, и формирующаяся частица успевала охлаждаться атомами буферного газа. Максимальная температура ядра в этом случае не превышала $T_{Cu} = 700K$. В конце процесса моделирования формировались частично покрытые *Si* частицы *Cu* (рисунок 3 — справа). Отметим, что структура ядра формирующейся частицы сохранялась кристаллической, а также имелась четкая граница раздела фаз, данные частицы оставались стабильными и с течением времени остывали до температуры буферного газа T = 300K.



Рисунок 3. Справа — частица меди диаметром $D = 4 \mu M$ помещенная в область конденсации, начальная концентрация атомом кремния $n = 240 \cdot 10^{23} \, \text{m}^{-3}$, мгновенная температура $T_{Si} = 1500 K$, температура частицы-ядра $T_{Cu} = 100 K$. Слева — через $t = 3 \, \mu c$ моделирования, мгновенная температура $T_{Cu} = 600 K$, $T_{Si} = 1000 K$

Таким образом, в работе проведено моделирование процесса формирования двухкомпонентных наночастиц системы Cu-Si. Показано, что при гомогенной конденсации из атомарных паров формируются только частицы сплава. Одним из возможных механизмов формирования ядро-оболочечных частиц может являться механизм осаждение малых кластеров Si на сформированное металлическое ядро Cu.

Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номера грантов 16-32-00125 мол_а и 15-42-04164 р_сибирь_а.

Литература

1. Jun Qua, Huaqing Lia, b, John J. Henry Jr.a, Surendra K. Marthaa, Nancy J. Dudneya, Hanbing Xua, Miaofang Chia, Michael J. Lancea, Shannon M. Mahurinc, Theodore M. Besmanna, Sheng Daic Self-aligned Cu–Si core–shell nanowire array as a high-performance anode for Li-ion batteries // Journal of Power Sources. - 2012. - V. 198, - P. 312–317

2. Номоев А.В., Бардаханов С.П. Синтез, строение наночастиц металл/полупроводник Ag/Si, полученных методом испарения-конденсации // Письма в ЖТФ. - 2012. - Т. 38, вып. 8. - С. 46 -53.

3. Воронцов А. Г., Гельчинский Б. Р., Коренченко А. Е. Кинетика и энергетические состояния нанокластеров в начальный стадии процесса гомогенной конденсации при высоких степенях пересыщения // ЖЭТФ. - 2012. - Т. 142, вып. 5 (11). - С. 897 — 907.

4. Jelinek B., Groh S., Horstemeyer M. F., Houze J., Kim S. G., Wagner G. J., Moitra A., and Baskes M. I. Modified embedded atom method potential for Al, Si, Mg, Cu, and Fe alloys // Phys. Rev. B. - 2012. - V/ 85. - P. 245102-1 — 245102-18.

2. Yasuoka, K., Matsumoto, M. Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapor phase. I. Lennard-Jones fluid – J. Chem. Phys, 1998, 109, p. 8451.

3. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for shot-range molecular dynamics. // J/ Comp Phys, 1995, V. 117, p. 1.

4. Grammatikopoulos P., Steinhauer S., Vernieres J. Singh V., Sowwan M. Nanopaticle design by gas-phase synthesis // Advances in Physics: X, 2016, V. 2, P. 1 – 20.

Сведения об авторах

Байдышев Виктор Сергеевич, кфмн, доцент кафедры теоретической физики и информационных технологий в образовании Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова, 655017, Россия, г. Абакан, Ленина 90, <u>bayd_vs@mail.ru</u>

Картавых Елена Александровна, студент кафедры теоретической физики и информационных технологий в образовании Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова 655017, Россия, г. Абакан, Ленина 90, khartavich_ea@mail.ru