

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Тема работы

Моделирование механизма формирования наночастиц меди и композитных наночастиц Cu/Si

2. Аннотация

Методом молекулярной динамики проведено моделирование процессов формирования наночастиц меди и композитных наночастиц Cu@Si. Взаимодействие в наночастицах описывалось многочастичными потенциалами погруженного атома. Показано, что структура ядро-оболочка с медным ядром и кремниевой оболочкой может быть сформирована, если капли остаются в жидком состоянии до окончательного перераспределения материала. Установлено влияние скорости охлаждения на структуру полученной наночастицы.

3. Состав коллектива

Номоев Андрей Валерьевич (зав. лаб., д.ф.-м.н. ИФМ СО РАН)

Юмозапова Наталья Вячеславовна (мнс ИФМ СО РАН)

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

В представленной работе проводится моделирование формирования наночастиц меди и композитных наночастиц Cu@Si методом молекулярной динамики с целью определить вклад различных условий на конечную структуру наночастиц.

4.2. Современное состояние проблемы

Хорошо известно, что все металлические наночастицы проявляют необычные оптические, тепловые и другие химико-физические свойства в основном благодаря высокому проценту поверхностных атомов и нанометровой длине свободного пробега электронов (10-100 нм для многих металлов при комнатной температуре). Критическими параметрами, влияющими на все эти свойства, являются размер и форма наночастиц, что требует от нанотехнологий целенаправленного контроля данных величин.

Как правило, геометрическая структура кластеров существенно изменяется с увеличением числа составляющих атомов. Изучение структурных изменений нанокластеров, является важным для управления свойствами и повышения эффективности устройств наноэлектроники. Известно, что небольшие группы атомов имеют возможность сформировать конфигурации, которые могут и не подчиняться обычным кристаллографическим законам. Так как рост наночастиц во многих случаях определяется скорее кинетическими, чем термодинамическими факторами, то становится возможным создание частиц со сложным внутренним строением, энергия которых выше энергии частиц при идеальных условиях. Таким образом, при свободной кристаллизации могут формироваться кластеры

с уникальными метастабильными структурами, а, следовательно, и с необычными физико-химическими свойствами.

Помимо металлических наночастиц, особенный интерес вызывают композитные наночастицы металл/полупроводник с янус-подобной структурой и типа ядро-оболочка. Во-первых, янус-подобные наночастицы металл/полупроводник сами по себе уже являются электронным прибором – наноразмерными диодами в силу контакта между ее компонентами, образованного при создании частицы [1,2]. Во-вторых, наноразмерные диоды, например, в виде нанопорошков или в суспензии, могут обладать высокой концентрацией в единице объема, что перспективно для создания новых микроэлектронных устройств с рекордно высокой пространственной плотностью размещения компонентов.

Важным свойством янус-подобных наночастиц является анизотропия их объемных и поверхностных свойств. В частности, присутствие золота, серебра или меди в составе композитных частиц обеспечивает им плазмонные свойства, которые связаны с поглощением и рассеянием света в металлических наноструктурах [3]. Электрофизические свойства жидких кристаллов изменяются при внедрении в них янус-подобных наночастиц [4]. В этой же работе [4] определено, что янус-подобные наночастицы обладают значительным дипольным моментом. Это способствует дополнительному увеличению диэлектрической анизотропии жидких кристаллов по сравнению с не композитными оксидными и металлическими наночастицами и приводит к уменьшению времени включения. Механизм образования структуры композитных наночастиц, компоненты (химические элементы) которых полностью нерастворимы в твердом состоянии объяснен на основе химического взаимодействия компонентов на основе фазовых диаграмм состояния 2-компонентных систем с эвтектикой [5], в которых учтены термодинамические параметры кристаллизации фазовых и структурных составляющих.

Несмотря на существующие публикации по синтезу наночастиц меди [6, 7], композитных наночастиц Cu@Si и Ag@Si [8], влияние условий синтеза на структуру наночастиц изучено слабо. Например, неизвестна зависимость типа структуры от размера наночастиц неизвестна. Было проведено несколько исследований [7-9], в которых обсуждается моделирование механизма образования наночастиц ядро-оболочка.

1. Wilcoxon J.P., Abrams B.L. Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters. // Chem. Soc. Rev. – 2006. – V. 35. – P. 1162 – 1194.
2. Cuenya B.R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. // Thin Solid Films. – 2010. – V. 512. – P. 3127 – 3150.
3. Nomoev, A.V., Torkhov, N.A., Khartaeva, E.Ch., et al., Chem. Phys. Lett., 2019, vol. 720, p. 113.
4. Torkhov, N.A., Semiconductors, 2018, vol. 52, no. 10, p. 1269
5. Liz-Marzán, L.M., Langmuir, 2006, vol. 22, no. 1, p. 32.
6. I. Chepkasov, Y. Gafner, S. Gafner, S. Bardakhanov, Condensation of Cu nanoparticles from the gas phase, The Physics of Metals and Metallography 117 (2016) 1003–1012.

7. A.P. Zavjalov, K.V. Zobov, V.V. Syzrantsev, S.P. Bardakhanov, I.K. Chakin, Synthesis of copper nanopowders using electron-beam evaporation at atmospheric pressure of inert gas, *Nanotechnologies in Russia* 9 (2014) 660–666.
8. N. Yumozhapova, A. Nomoev, Y. Gafner, Computer Modeling of the Formation Process of Core-Shell Nanoparticles Cu@Si, *Solid State Phenomena* 271 (2018) 47-50.
9. S. Bardakhanov, A. Nomoev, M. Schreiber, A. Radnaev, R. Salimov, K. Zobov, A. Zavjalov and E. Khartaeva, Chanel Structures Formed in Copper Ingots upon Melting and Evaporation by a Higt-Power Election Beam, *Metals* 5 (2015) 428-438.

4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Методом молекулярной динамики с помощью программного пакета LAMMPS было проведено моделирование процессов формирования наночастиц меди и композитных наночастиц. Расчет осуществлялся в диапазоне температур от 1800 К до 300К. На каждом шаге по температуре модельная ячейка приводилась в равновесие. Для стабилизации температуры использовался термостат Нозе-Гувера. Уравнения движения интегрируются с помощью скоростного алгоритма Верле.

Первым этапом было проведено моделирование процессов кристаллизации меди при помощи потенциала погруженного атома.

Следующим шагом было моделирование механизма формирования композитных наночастиц [Cu@Si](#) из капли расплава меди и кремния при помощи модифицированного потенциала погруженного атома.

Затем был проведен расчет поведения двух капель меди и кремния при различных скоростях охлаждения.

4.4. Полученные результаты

4.4.1. Моделирование кристаллизации нанокластеров меди

Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета с шагом по времени $h = 1$ фс. Точки плавления и кристаллизации фиксировались по скачку потенциальной энергии, как функции температуры.

В результате охлаждения в кластерах ($N=666$) наблюдались следующие фазы – ГЦК, икосаэдр.

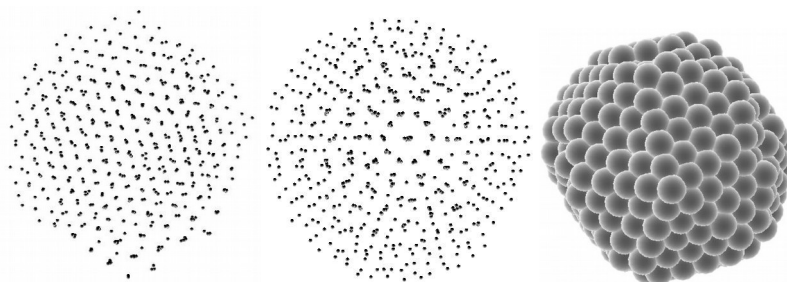


РИСУНОК 1. Кластер меди ($N = 666$): а) ГЦК, б) икосаэдрическая, в) внешний вид кластера икосаэдрической структуры

Для кластера с большим числом атомов $N = 4631$ получаемые при охлаждении структуры не являлись идеальными, а содержали фрагменты разной симметрии. Так на рис.2.а) хорошо заметен зародыш икосаэдра. В то же время в правой части рис.2б) видны ряды атомов, соответствующие ГЦК и ГПУ структурам.

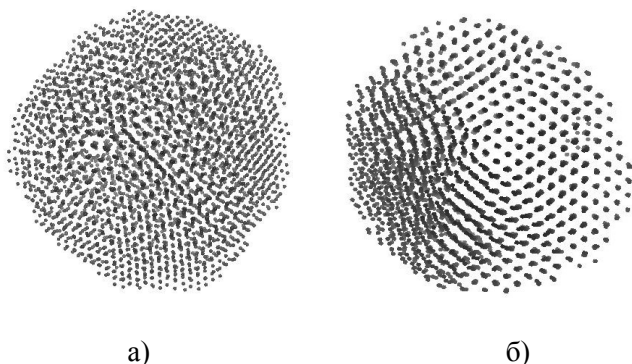


РИСУНОК 2. Структуры, полученные при охлаждении нанокластера меди ($N = 4631$)

Частое двойникование структур для кластера данной величины может быть объяснено тем, что кластер такого размера уже достаточно велик, чтобы обладать икосаэдрической или додекаэдрической структурой, но наличие подобных фрагментов еще энергетически выгодно.

4.4.2. Моделирование формирования композитных нанокластеров Cu/Si

В данной работе моделирование механизма формирования нанокластера CuSi было проведено с использованием модифицированных потенциалов погруженного атома (MEAM). Для численного интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верле, временной шаг составлял $\tau=1$ фс.

В качестве начального объекта был взят свободный сферический кластер сплава меди и кремния со случайным распределением атомов размером 4,6 нм, с различной концентрацией кремния, полученный при вырезании сферы из идеальной ГЦК решетки. Первоначально кластер находится в жидком состоянии.

Начало процесса охлаждения сопровождалось релаксацией жидкой фазы при температуре $T=1800$ К. Охлаждение кластера до температуры 300 К проводилось в рамках канонического ансамбля с использованием термостата Нозе. Визуализация и анализ результатов моделирования проводилась в программе OVITO.

На рис.3 представлены кластеры с различным содержанием кремния через 1,5 нс после начала моделирования. Как было выявлено в наших работах при малом содержании кремния - 10% формируется структура ядро/оболочка (рис. 3а). Моделируемая система стремится минимизировать поверхностную свободную энергию. Поэтому, так как величина поверхностного натяжения меди больше поверхностного натяжения кремния, то происходит сегрегация атомов кремния к поверхности кластера, а атомов меди к ядру кластера. Образованное ядро в основном состоит из атомов меди с малым количеством атомов кремния. Однако, с увеличением концентрации кремния до 50% в центре частицы ядро/оболочка в большом количестве наблюдаются атомы кремния (рис. 3б).

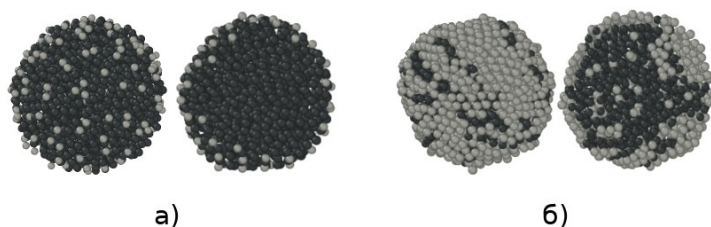


РИСУНОК 3. Кластеры с различным содержанием кремния через 1,5 нс (скорость охлаждения 1 К/пс); темные атомы – медь, светлые – кремний (слева - внешний вид, справа - в разрезе): а) 10 ат. %; б) 50 ат. %

Анализ полученных данных по атомной динамике в наноразмерных кластерах показал, что при скорости охлаждения 1,5 К/пс в 70 % кластеров формируется структура ядро-оболочка, а в 30% кластеров формируется янус подобная структура. В полученных кластерах превалирует двойникование: икосаэдрическая и додекаэдрическая фазы (рис.4а). При уменьшении скорости охлаждения до 1 К/пс процент появления янусподобных наночастиц увеличивается до 50 %. Помимо изменения морфологии наблюдается также изменение фазы. В данном случае фаза ГЦК соседствует с ГПУ фазой (рис.4б). Это объясняется тем, что при снижении скорости охлаждения атомы кремния замещают атомы меди в кристаллической решетке кластер, а также достаточным временем для расслоения (подвижностью) атомов при охлаждении.

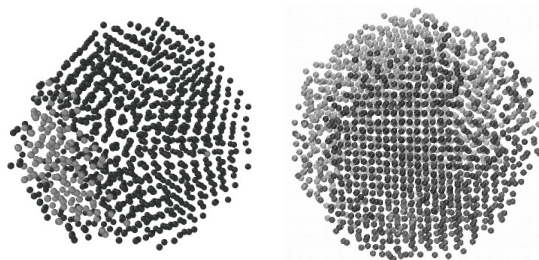


РИСУНОК 4. Структура кластеров Cu/Si: а) скорость охлаждения 1,5 К/пс (ИК и ДК фазы); б) скорость охлаждения 1 К/пс (ГКЦ и ГПУ фазы). Светлые частицы – атомы кремния, темные – меди

Были изучены процессы формирования нанокластеров меди и композитных наночастиц типа ядро-оболочка и янусподобных. Молекулярно-динамическое моделирование кристаллизации нанокластеров меди показало, что структура нанокластера зависит от скорости охлаждения. Расчеты по формированию композитных наночастиц показывают, что структуры ядро-оболочка и янусподобные с медным ядром и кремниевой оболочкой может быть сформирована, если капли остаются в жидком состоянии до окончательного перераспределения материала. Основной движущей силой в этом процессе является поверхностное натяжение, управляемое поверхностными энергиями капель, где кремний стремится покрыть медь из-за более низкой поверхностной энергии.

5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Кластер ИВЦ НГУ является основным кластером нашей группы, без использования ресурсов кластера достижение большинства результатов было бы технически невозможным.

6. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Yumozhapova, N. V. Computer Modeling of the Formation Process of Core-Shell Nanoparticles Cu@Si / N.V. Yumozhapova, A.V. Nomoev, Y.Y. Gafner // Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications, 2018. – V. 271. – P. 47-50.

2. Nomoev, A. V. Receiving Copper Nanoparticles: Experiment and Modelling / A.V. Nomoev, E. Ch. Khartaeva, N.V. Yumozhapova, T.G.Darmaev, S.P. Bardakhanov, V.V. Syzranthev, K.V. Zobov, Y .Y. Gafner // Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications, 2018. – V. 288. – P. 140-147.

3. Yumozhapova, N.V, Formation of metal/semiconductor Cu-Si composite nanostructures / N.V. Yumozhapova, A.V. Nomoev, V.V. Syzrantsev, E. Ch. Khartaeva // Beilstein journal of nanotechnology // Beilstein J Nanotechnol, 2019. – V.10. – P. 2497–2504.

4. Nomoev, A. V. Special aspects of the thermodynamics of formation and polarisation of Ag/Si nanoparticles. / A. V. Nomoev, N. A. Torhov, E. C. Khartaeva, V. V. Syzrantsev, N. V. Yumozhapova, M. A. Tsyrenova, V. N. Mankhirov // Chemical Physics Letters —2019. —Vol. 720. — P. 113-118.

5. Nomoev, A. V. Obtaining Composite Nanoparticles via Electron Beam Irradiation and Modeling the Processes of their Formation by Means of Molecular Dynamics. / A. V. Nomoev, N. V. Yumozhapova // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics —2019. —Vol. 83, № 11. — P. 1424-1428.

6. Nomoev, A.V. Composite nanoparticles: applications, creation mechanism, properties. / A.V. Nomoev, V.V. Syzrantsev, N.V. Yumozhapova, E.Ch. Khartaeva, N.A. Torkhov and K.V. Zobov.// 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 704 012018