

Композитные наночастицы: получение под облучением электронным пучком, моделирование процессов их образования молекулярно-динамическим методом

А.В. Номоев^{1,2}, Н.В. Юмжапова²

¹Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук
670047 Улан-Удэ, Россия

²Бурятский государственный университет

67000 Улан-Удэ, Россия

e-mail: nomoevav@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-168-172

Получены композитные наночастицы типа ядро-оболочка $\text{Cu}@\text{SiO}_x$ и янус-подобные Cu/SiO_x , TaSi_2/Si под действием релятивистского пучка электронов в потоке транспортного инертного газа – аргона. Методом молекулярной динамики определено, что при содержании кремния 5% сегрегация атомов кремния на поверхность кластера происходит за короткое время после начала охлаждения, и в дальнейшем кластер не меняет структуру ядро-оболочка. Для концентрации кремния равной 50 ат. % выявлено, что процесс сегрегации зависит от скорости охлаждения. При медленном охлаждении кремний на поверхности кластера коагулируется, и от кластера отделяются кластеры кремния малого размера. Показана возможность создания композитных наночастиц разных типов путем изменения скорости охлаждения нанокластеров в жидком состоянии.

Введение

В последние годы с развитием различных методов синтеза появилась возможность создания композитных наночастиц типа ядро-оболочка или янус-подобных. Размеры и уникальная морфология в наномасштабе обуславливают новые оптические, электронные, магнитные и поверхностные свойства наночастиц. В качестве оболочки могут выступать оксиды, благородные металлы, фосфаты, полимеры и т.д. [1-3]. Наличие неорганической оболочки на металлической частице часто способствует значительному улучшению термической стабильности ядра и при условии герметичного покрытия надежно защищает его поверхность от окислительно-восстановительных реакций [4]. Янус-подобные наночастицы металл/полупроводник являются перспективными в качестве эффективных радиопоглощающих сред и основой для создания элементной базы для СВЧ электроники и радиофотоники вследствие наличия у них большого дипольного момента.

В работах авторов [5-8] представлен механизм образования наночастиц ядро-оболочка и янус-подобных основанный на разнице поверхностных энергий составляющих частицу компонентов и термодинамического анализа двухкомпо-

нентных фазовых диаграмм. Однако, механизм образования не учитывает неравновесность процессов образования наночастиц созданных методом газофазного синтеза, поэтому остаются неясными вопросы влияния на их образование, структуру, морфологию кинетических характеристик: скорости охлаждения, времени нахождения в жидкой фазе. С целью выявления и уточнения закономерностей образования наночастиц двухкомпонентной системы на атомном уровне были экспериментальнополучены наночастицы ядро-оболочка, янус-подобные и промоделировано формирование нанокластеров различной морфологии.

Методика эксперимента

Для получения композитных нанопорошков использовалась установка с применением в качестве источника нагрева релятивистского ускорителя электронов с энергией 1,4 МэВ и током в интервале 5-25 мА (рис.1). На первом этапе, пучком электронов из ускорителя 1 с малым значением силы тока 5-10 мА облучается поверхность образца 4, расположенного в графитовом тигле и состоящий из двух перемешанных твердых веществ; в результате происходит его превращение в жидкое состояние. Далее,

на втором этапе, ток пучка повышается, образец с поверхности испаряется, поток транспортного газа подаваемый через патрубков 5, попадая в испарительную камеру 2, охлаждает пары от двух веществ и переносит их в промежуточную камеру 7 через патрубков 6 для охлаждения аэрозоля и частичного осаждения порошка. Аэрозоль композитных наночастиц, проходя в камеру 9 через патрубков 8, осаждается на фильтре 10 за счет потока аргона в сторону пониженного давления, создаваемого насосом в патрубке откачки 11.

В качестве метода моделирования нами был выбран метод молекулярной динамики, в котором, вещество рассматривается на атомном уровне без явного учета электронной подсистемы, а взаимодействие между атомами задается некото-

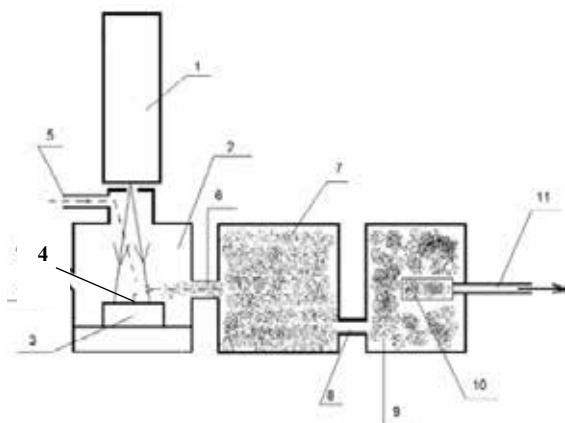


Рис. 1. Схема устройства для получения композитных нанопорошков. Элементы устройства: 1-линейный электронный ускоритель ЭЛВ-6; 2- испарительная камера; 3- графитовый тигель; 4 – образец; 5-патрубок ввода транспортного газа; 6-соединительный патрубок; 7 -промежуточная камера для охлаждения аэрозоля и частичного осаждения порошка; 8-соединительный патрубок; 9- камера фильтра; 10-фильтр; 11- патрубок откачки

рыми параметрическими функциями, называемыми эмпирическими потенциалами. Одними из распространенных потенциалов для моделирования свойств металлов и сплавов, являются полуэмпирические потенциалы на основе метода погруженного атома (EAM-потенциалы) [5], которые успешно применялись для

изучении процессов конденсации металлических наночастиц и наносплавов на их основе. В данной работе моделирование процессов термического воздействия

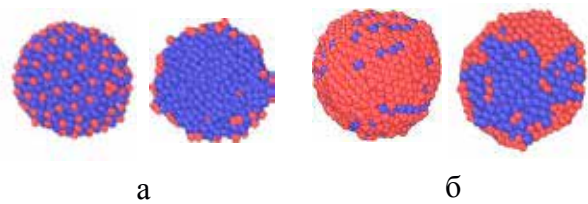


Рис. 2. Кластеры (в разрезе) с различным содержанием кремния а) 10 ат. %; б) 50 ат. %

на нанокластеры CuSi было проведено с использованием модифицированных потенциалов погруженного атома (MEAM) [6].

Для численного интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верлета, временной шаг составлял $\tau=1$ фс. Моделирование было проведено в пакете для молекулярно-динамических исследований LAMMPS [7], часть расчетов выполнена с использованием ресурсов Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

Результаты и обсуждение

В качестве начального объекта был взят свободный сферический кластер сплава меди и кремния, с различной концентрацией кремния, полученный при вырезании сферы из идеальной ГЦК решетки. Первоначально кластер находится в жидком состоянии.

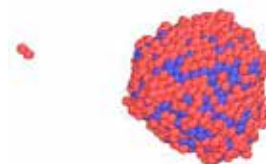


Рис. 3. Слева - отделившийся кластер кремния, справа – композитный кластер ядро-оболочка

Начало процесса охлаждения сопровождалось релаксацией исходной фа-

зы при температуре $T=1800$ К. Охлаждение кластера проводилось в рамках канонического ансамбля с использованием термостата Нозе. Временной шаг составлял $t=1$ фс. Для вычисления использовался скоростной вариант алгоритма Верле. Для визуализации и анализа результатов моделирования была использована программа OVITO [8].

Моделируемая система стремится минимизировать поверхностную свободную энергию. Следует отметить, что величина поверхностного натяжения меди больше поверхностного натяжения кремния, поэтому происходит сегрегация атомов кремния к поверхности кластера, формируя таким образом структуру ядро-оболочка. Образованное ядро представляет собой смесь атомов меди и кремния.

Было замечено, при небольшом содержании кремния (10%) сегрегация атомов кремния на поверхность кластера происходит практически сразу после начала охлаждения, и в дальнейшем кластер не меняет структуру ядро-оболочка. В то время, как для концентрации кремния равной 50 ат.% процесс сегрегации во многом зависит от скорости охлаждения (рис.2). При медленном охлаждении кремний на поверхности кластера коагулируется, и от кластера может отделиться небольшой кластер чистого кремния (рис.3).

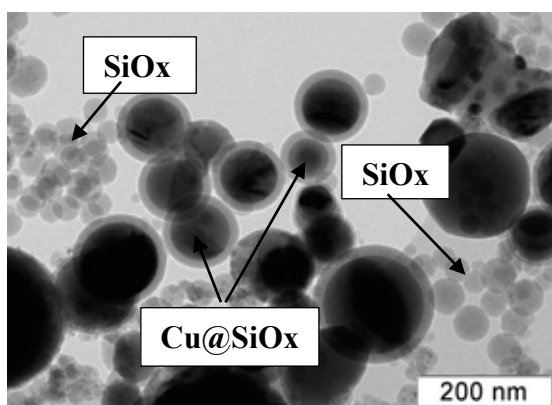


Рис. 4. Просвечивающая электронная микроскопия наночастиц ядро-оболочка Cu@SiO_x и SiO_x

Нами проведены эксперименты по получению композитных наночастиц ядро-оболочка Cu@SiO_x под облучением

релятивистским пучком электронов. На изображениях просвечивающей электронной микроскопии созданных наночастиц наряду с частицами ядро-оболочка наблюдаются отдельные частицы окисленного кремния SiO_x (рис.4), наиболее вероятно, окисление происходит после образования кластера кремния. Эти данные согласуются с результатами моделирования по отделению кластера кремния.

Так же нами был рассмотрен случай, когда в качестве начальных объектов были взяты жидкие капли кремния и меди, размерами 1,2 нм, соприкасающиеся между собой, рис.5 (а). Первоначальная температура капель равна $T = 1800$ К.

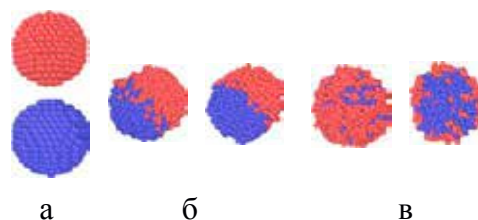


Рис. 5. Нанокластер (в разрезе): а) первоначальное состояние; б) янус-подобная структура; в) ядро-оболочка

Сразу же после начала моделирования началась незначительная диффузия жидкого кремния в жидкую медь. Затем в течение нескольких наносекунд сформировалась янус-подобная структура (рис.5б). В следующем эксперименте, при уменьшении скорости охлаждения, сформировалась структура ядро-оболочка (рис.5в). Здесь образованное ядро также представляет собой смесь атомов меди и малого количества атомов кремния, что согласуется с работами других авторов [9-10]. Нами проведены эксперименты по получению композитных янус-подобных наночастиц под облучением релятивистским пучком электронов с энергией 1,4 МэВ. На изображениях просвечивающей электронной микроскопии созданных наночастиц наряду с наночастицами ядро-оболочка наблюдаются наночастицы Cu/SiO_x (рис.6). Экспериментальные результаты и данные по моделированию процесса

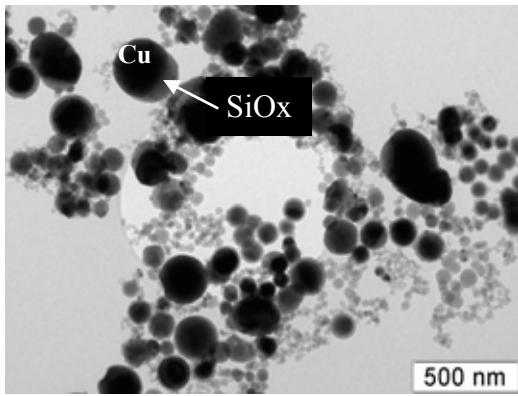


Рис. 6. Просвечивающая электронная микроскопия янус-подобных наночастиц Cu/SiO_x

образования наночастиц, когда исходные жидкие объекты перед образованием композитных наночастиц – наноразмерные капли кремния и меди, позволяют предположить, что Cu/SiO_x частицы сформированы из капель меди и кремния при высокой скорости охлаждения. На рис.7 представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии созданных под действием электронного

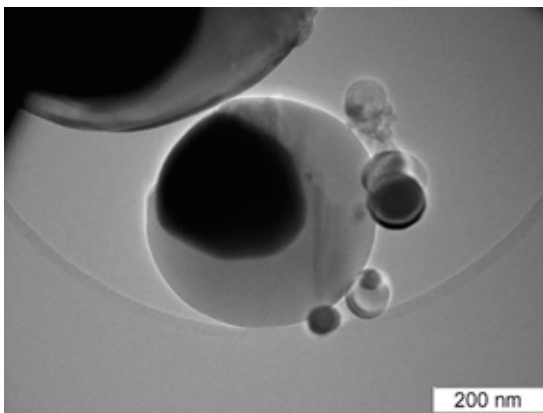


Рис. 7. Просвечивающая электронная микроскопия янус-подобных наночастиц TaSi₂/Si

пучка янус-подобных наночастиц TaSi₂/Si. Приведенные данные позволяют сделать предположение, что эти наночастицы также получены при высокой скорости охлаждения. Однако, в отличие от процесса образования Cu/SiO_x, дополнительно происходит химическая реакция Ta и Si в жидкой фазе при слиянии двух капель тантала и кремния с образованием силицида тантала TaSi₂/Si, а стехиометрический избыток кремния образует

кремниевую часть янус подобной частицы. Таким образом регулируя скорость охлаждения паров композитных наночастиц можно изменять их тип. Описывая данный процесс с энергетической позиции приходим к заключению, что разница в поверхностных энергиях компонентов не всегда приводит к образованию частиц ядро-оболочка при высоких скоростях охлаждения.

Заключение

Под облучением релятивистским электронным пучком с энергией 1,4 МэВ и токами от 5 до 20 мА создаются композитные наночастицы ядро-оболочка Cu@SiO_x, янус-подобные Cu/SiO_x и TaSi₂/Si. Обнаружено, что наночастицы разного типа Cu@SiO_x и Cu/Si могут создаваться при одинаковых условиях облучения. Образование янус-подобных наночастиц в случае начальной конфигурации в виде двух жидких соприкасающихся нанокластеров происходит при высоких скоростях охлаждения по сравнению с наночастицами ядро-оболочка. По результатам проведенных экспериментов и компьютерного моделирования процесса формирования нанокластера Cu@Si можно сделать вывод, что морфология кластера, состав отдельных наночастиц зависит от вида начальных объектов, концентрации кремния в сплаве и скорости его охлаждения.

Работа выполнена в рамках тем государственных заданий №II-9.3.3 ИФМ СО РАН и частично финансировалась ФГБОУ ВО «БГУ»

Литература

- [1]. Sun L. [et al.]. Step-by-step assembly preparation of core-shell Si-mesoporous TiO₂ composite nanospheres with enhanced lithium-storage properties //Dalton Transactions. 2017. V. 46. No. 35. p. 11542-11546.
- [2]. Guisbiers G. [et al.]. Cu-Ni nanoalloy: mixed, core-shell or Janus nanoparticle? //Nanoscale. 2014. V. 6. No. 24. p. 14630-14635.
- [3]. Еременко Н. К. и др. Синтез и морфология биметаллических наночастиц Co/Au

со структурой ядро-оболочка //Вестник Кемеровского государственного университета. 2014. Т. 3. №. 3 (59).

[4]. Liu, T., Li D. [et al.]. Reparation of metal@silica core-shell particle films by interfacial self-assembly // Journal of Colloid and Interface Science. 2010. V. 350. P. 58-62.

[5]. Nomoev A. V. [et al.]. Structure and mechanism of the formation of core-shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation // Beilstein journal of nanotechnology. 2015. V. 6. p. 874.

[6]. Номоев А.В., Бардаханов С.П. Синтез, строение наночастиц металл/полупроводник Ag/Si, полученных методом испарения-конденсации // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. №. 8. С. 46-53.

[7]. Nomoev A. V. [et al.]. Synthesis, Characterization, and Mechanism of Formation of Janus-Like Nanoparticles of Tantalum Silicide-Silicon (TaSi₂/Si) // Nanomaterials. 2015. No 5. p. 26-35.

[8]. Radnaev A.R., Kalashnikov S.V., Nomoev A.V. Nature of diffraction fringes originating in the core of core-shell nanoparticle Cu/SiO₂ and formation mechanism of the structures // Chemical Physics Letters. 2016. V.651. p.274-277.

[9]. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, Journal of Computational Physics, 117.1 (1995): p.1-19.

[10]. 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. 85 (2012): 245102.

[11]. Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, LAMMPS, available at: <http://lammps.sandia.gov>

[12]. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the open visualization tool, Model. Simul.// Mater. Sci. Eng. 18.1 (2010) 015012.

[13]. Zograf G. P. [et al.]. Modeling of formation mechanism and optical properties of Si/Au core-shell nanoparticles //Days on Diffraction (DD), 2016. IEEE, 2016. p. 460-463.

[14]. Gorshkov V., Kuzmenko V., Privman V. Modeling of Growth Morphology of Core-Shell Nanoparticles //The Journal of Physical Chemistry C. 2014. V. 118. №. 43. p. 24959-24966.