

УДК 539.21(06)

**ДВУХПИКОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО РАЗМЕРУ
НАНОКЛАСТЕРОВ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ
ИСПАРЕНИИ КРУПНОДИСПЕРСНОГО ВЕЩЕСТВА**

**С. П. Бардаханов¹, Ю. Я. Гафнер², С. Л. Гафнер², А. И. Корчагин³,
В. И. Лысенко¹, А. В. Номоев⁴**

¹Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО
РАН, Новосибирск

²Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, Абакан

³Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

⁴Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

Показано, что в процессе испарения крупнодисперсного карбонильного никеля возможно получение нанодисперсного порошка высокой чистоты, пригодного для использования в различных технологиях. Процесс осуществляется при высоком КПД и производительности порядка 100 граммов в час. Особенностью синтеза явилось разделение полученных наночастиц на две фракции со средними размерами около 100 и 200 нм. Проведенный компьютерный анализ эволюции системы показал, что такое разделение может происходить из-за объединения между собой первичных кластеров.

Ключевые слова: нанодисперсные порошки, нанокластеры, карбонильный никель

**TWO-PEAK DISTRIBUTION OF SIZES OF NICKEL
NANOCLUSTERS PREPARED BY EVAPORATION OF COARSE-
GRAINED MATERIAL**

**S. P. Bardakhanov¹, Yu. Ya. Gafner², S. L. Gafner², A. I. Korchagin³,
V. I. Lysenko¹, A. V. Nomoev⁴**

¹S.A. Christianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of SB RAS,
Novosibirsk

²N.F. Katanov Khakass State University, Abakan

³G.I. Budker Institute of Nuclear Physics of SB RAS, Novosibirsk

⁴Buryat State University, Ulan-Ude

It is shown that during the evaporation of coarse-grained carbonyl nickel it is possible to obtain nanodispersed powder of high purity suitable for various technologies. The process is implemented with high output and productivity of the order of 100 g/hr. The synthesis is characterized by segregation of the obtained nanoparticles into two fractions with a mean size of 100 and 200 nm. The computer analysis has shown that this segregation may occur due to integration of primary clusters.

Keywords: nanodisperse powders, nanoclusters, carbonyl nickel

1. Введение. Получение и исследование свойств высокодисперсных порошков различных металлов является актуальным разделом современной науки и техники. Во-первых, это обусловлено практической необходимостью создания новых материалов, что в ряде случаев возможно только с использованием порошкообразных составляющих; во-вторых, проблема изучения очень малых частиц, особенно имеющих размеры порядка 100 нм и менее, является составной частью более общей фундаментальной области знания, называемой нанотехнологиями.

Уже сейчас нанопорошки металлов нашли широкое применение в качестве многофункциональных присадок к различного рода маслам, смазкам, доводочно-притирочным пастам и суспензиям. Использование нанопорошков алюминия, никеля, железа и некоторых других веществ в качестве активаторов позволяет ускорить процесс спекания промышленных порошков. Введение всего 0,5...5% масс. наноматериалов в промышленные смеси снижает температуру спекания на 400...800°C и сокращает его время в несколько раз. При этом повышается твердость и ударная вязкость конечной продукции [1]. Весьма перспективно использование нанопорошков металлов, к примеру, никеля, в композиционных материалах, содержащих пластмассы и полимеры. В этом случае возможно изготовление пластиковых магнитов, электропроводящей резины, красок и клеев. Более подробный список областей применения нанопорошков металлов можно найти в [1-4].

Исходя из потребностей технологий, в настоящее время значительное внимание уделяется проблеме разработки высокопроизводительных способов синтеза нанопорошков различных веществ и, особенно, с фиксированным распределением по размеру составляющих их частиц. Однако производительность основной массы известных методов, особенно для получения нанопорошков металлов (в частности, никеля), мала.

В данной работе исследовалась возможность получения нанодисперсного порошка никеля определенного размера испарением техногенных и природных исходных материалов на ускорителе электронов в атмосфере различных газов при атмосферном давлении, с последующим охлаждением высокотемпературного пара и улавливанием наночастиц в виде порошка. Ускоритель электронов применялся и ранее в работе [5] для получения ультрадисперсных порошков оксидов, однако процесс осуществлялся при малых мощности (1 кВт), давлении и производительности. В целом использованный в [5] способ можно отнести к конденсационным способам получения ультрадисперсных порошков тугоплавких веществ. В частности, насколько известно авторам, первое целенаправленное применение CO₂-лазера для получения порошков было осуществлено в работе [6]

также при малых мощностях, давлении и производительности. Примерно к тому же периоду времени относится использование плазменных генераторов для конденсационного метода получения ультрадисперсных порошков (см., например [7]). По сравнению с лазерным и плазменным способами описываемый нами метод имеет преимущество, поскольку вследствие проникновения электронов в вещество энергия выделяется внутри материала.

2. Экспериментальные результаты. В настоящей работе использовался промышленный ускоритель ЭЛВ с мощностью 100 кВт (см., например, [8]). Особенностью ускорителя является высокая энергия электронов (1,4 МэВ), а также возможность выпуска пучка в атмосферу. При этом электроны движутся с релятивистскими скоростями и длина их свободного пробега, например, в воздухе доходит до 6 метров. Концентрация мощности может достигать 5 МВт/см^2 , что позволяет как испарять тугоплавкие вещества при атмосферных условиях, так и проводить синтез в высокотемпературной "газовой" фазе. Преимуществами метода также являются высокий КПД процесса вследствие прямого преобразования электрической энергии в тепловую в нагреваемом материале, скорости нагрева более 1000 град/с и "химическая чистота" пучка электронов. Испарение исходного твердого вещества производится в реакторе, затем пар транспортируется из зоны нагрева и одновременно разбавляется и охлаждается воздухом (или другим несущим газом). Далее, в соответствующих элементах установки, сконденсировавшиеся и отвердевшие наночастицы улавливаются и собираются в виде порошка.

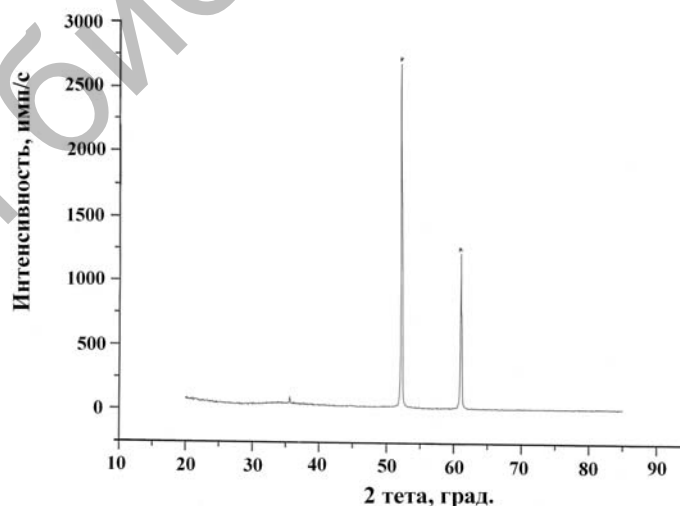


Рис. 1. Данные рентгенографического исследования полученного нанопорошка никеля (при Co -излучении)

Исследования по получению нанопорошка никеля проводились при его испарении в атмосфере аргона с давлением несколько выше атмосферного. В процессе испарения крупнодисперсного карбонильного никеля техногенного происхождения (производства Норильского никелевого комбината) получался нанодисперсный порошок никеля высокой чистоты (существенно выше 99%). Процесс осуществлялся при высоком КПД и производительности около 100 граммов в час.

Полученный порошок никеля, имеющего относительно низкую температуру испарения (2900 °С), быстро извлеченный из установки после испарения в аргоне, представлял собой серо-черный пушистый порошок. Однако объем порошка быстро уменьшался, а измерявшаяся через некоторые промежутки времени удельная поверхность составила сначала 3,2 м²/г (средний размер частиц около 200 нм), а затем уменьшилась в два раза. В то же время порошки "тонкой" фракции (осевшие на фильтре) имели размер менее 100 нм. Как показал рентгенофазовый анализ (рис. 1), вещество частиц в порошке в пределах точности измерений представляло собой кубическую фазу чистого металлического никеля (4-850) с равновесной кристаллической решеткой (с параметром решетки $a = 3.52 \text{ \AA}$).

Кроме среднего размера, свойства нанопорошков во многом определяются поведением ансамбля частиц в целом. Большой разброс по размерам усредняет свойства материала и может нивелировать особенности наносостояния. В связи с этим, на практике часто требуется получать порошки с наиболее узким размерным распределением частиц. Как известно, функция распределения нанокластеров по размерам определяется условиями их образования [1; 4]. С теоретической точки зрения при конденсации из газовой фазы металлических наночастиц их распределение по размеру должно описываться суперпозицией нормального и логарифмически-нормального распределений. Однако в реальных условиях из-за наложения друг на друга различных механизмов формирования частиц это правило может не выполняться. Поэтому наибольший интерес в проведенных нами экспериментах вызвало разделение синтезированных наночастиц на две фракции со средними размерами около 100 и 200 нм.

Так как методами прямого эксперимента все же оказывается затруднительным подробное изучение эволюции системы, то для объяснения такого противоречия между теоретическими предсказаниями и результатами реального синтеза было проведено дополнительное исследование методом компьютерного моделирования процессов возникновения наночастиц Ni из газовой фазы относительно размера образующихся частиц.

На сегодняшний день имеется целый ряд компьютерных методов, позволяющих подробно исследовать такие процессы. Наиболее

перспективным на наш взгляд является метод молекулярной динамики (МД) на основе потенциалов сильной связи, который дает возможность весьма точно определить как эволюцию самой системы, так и отследить влияние внешних условий (например, начальной температуры, скорости охлаждения и т.д.) на конфигурационную упорядоченность синтезированных наночастиц и их размер.

3. Технические аспекты моделирования. При используемом нами молекулярно-динамическом рассмотрении численно решаются уравнения движения Ньютона для каждого из имитируемых атомов. Для вычисления действующих между ними сил необходимо использовать потенциал взаимодействия какого-либо из видов. Выбор потенциала определяется характером поставленной задачи, временной шкалой, доступной для моделирования и уровнем достоверности полученных результатов. Поэтому моделирование процессов формирования нанокластеров Ni из высокотемпературной газовой среды было проведено с использованием хорошо зарекомендовавших себя модифицированных потенциалов сильной связи (*tight-binding*), изложенных в [9]. На наш взгляд, данный потенциал способен достаточно точно рассмотреть процессы формирования частиц на временных шкалах, характерных для процессов зарождения, коагуляции и дальнейшего роста частиц и учитывает основные особенности межатомного взаимодействия в никеле [10,11].

Для анализа процессов конденсации была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Расчеты проводились на рабочей станции DELL PE SC 1420 на базе двух двухядерных 64 – разрядных процессоров Intel Xeon с тактовой частотой 3,2 ГГц и объемом оперативной памяти 2 Гб в операционной среде Linux SuSE версии 10.0.

Начальной точкой процесса конденсации была конфигурация, содержащая 85000 атомов Ni равномерно распределенных в пространстве объемом $V = 42600 \text{ нм}^3$ с использованием периодических граничных условий. Во избежание преждевременного объединения атомов на самых ранних стадиях эволюции средние расстояния между ними задавались больше радиуса обрезания, который для используемого потенциала взаимодействия составил $r_c = 11,1$ боровских радиусов. Кроме этого, значительное падение корреляции между атомами происходит также из-за того, что уже на самой начальной фазе моделирования температура рассматриваемой системы резко повышается из-за процессов формирования димеров, тримеров и малых кластеров, в результате чего высвобождающаяся энергия связи трансформируется в кинетическую энергию.

Для удаления этой избыточной энергии из системы использовался термостат Андерсена [12]. В данном стохастическом методе атомы

испытывают случайные столкновения с некими виртуальными частицами. В нашем случае такие столкновения имитируют взаимодействие с атомами охлаждающего инертного газа, применяемого в реальных экспериментах по синтезу нанокластеров из газовой среды.

4. Эволюция частиц по размеру. Основной линией проведенного моделирования являлось исследование методом компьютерной имитации процессов возникновения наночастиц Ni из газовой фазы относительно размера синтезированных частиц. При этом была показана четкая зависимость между числом образующихся кластеров, их размером и временем синтеза (рис. 2). Анализ данного рисунка показывает, что при синтезе наночастиц никеля из высокотемпературной газовой среды имеется две различные стадии формирования кластеров относительно их размера.

Первая стадия протекает от момента создания в установке перенасыщенного горячего газа единичных атомов и до времени порядка 7 нс. Рассмотрим эту стадию более подробно. Характерной особенностью конденсационной процедуры производства высокодисперсного порошка является наличие в системе большого градиента температур. Причиной этого является очень большая скорость охлаждения, из-за чего испаренные от начальных зародышевых частиц атомы не смогут удалиться от них на значительные расстояния и вновь попадают в зону притяжения своих первичных частиц.

После завершения данных процессов нуклеации возможны различные механизмы дальнейшего роста кластеров. При поверхностном росте единичные атомы газовой фазы присоединяются к поверхности кластера, вызывая его постепенный рост. Также возможны столкновения отдельных кластеров между собой по сценарию агломерации или коалесценции. При агломерации кластеры слипаются друг с другом практически без изменения своей формы. При коалесценции кластеры сплавляются друг с другом и образуют единую частицу с формой отличной от той, что была у первичных кластеров до столкновения.

Действительно, из рис. 2, *a* видно, что уже на самых ранних стадиях синтеза при времени $t = 1$ нс возможно формирование редких единичных кластеров достаточно большого размера, порядка 2300 атомов. Однако наибольшее количество кластеров имело размеры до 750 атомов с максимальной плотностью распределения в области до 400 атомов. Такого вида распределение кластеров по размеру хорошо согласуется с теоретическими оценками изложенными, например, в [1].

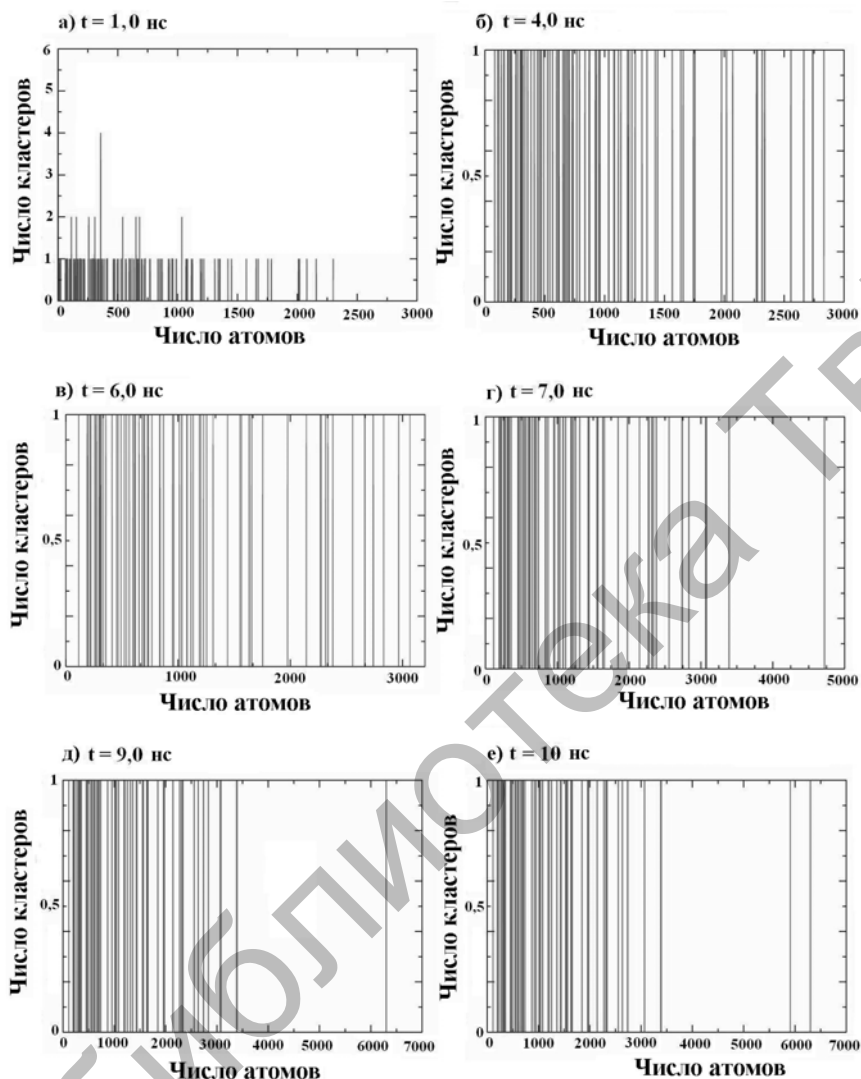


Рис. 2. Распределение кластеров по размеру для системы из 85000 атомов N_i в зависимости от времени процесса синтеза.

С увеличением времени синтеза до 4 нс (рис. 2, б) вид распределения существенно не меняется за исключением того, что он становится более однородным при сохранении максимума распределения в области до 750 атомов. Хорошо заметно наличие в системе процессов агломерации кластеров, приводящих к постепенному исчезновению малых (менее 100 атомов) частиц. Подобного рода распределение сохраняется до времени $t = 6$ нс, хотя здесь уже начинают наблюдаться существенные качественные изменения в поведении системы. Такие изменения заключаются, прежде всего, в значительном сокращении числа кластеров с размером до 1000 атомов

(рис. 2, в). То есть происходит, как бы перераспределение (перетекание) первичных кластеров в область размером 2000...3000 атомов при сохранении примерно равномерного распределения кластеров.

Главной, на наш взгляд, особенностью рис. 2, в является то, что здесь впервые вид распределения частиц по размеру перестает согласовываться с теоретическими представлениями, так как теряется явно выраженный максимум распределения. Причиной этого являются случайные процессы столкновений между собой кластеров с размером до 1000 атомов, так как из-за большого количества таких кластеров вероятность таких процессов будет максимальной.

Ситуация кардинально меняется со времени $t = 7$ нс (рис. 2, з). Именно с этого момента начинается второй этап формирования моделируемой системы, продолжающийся до завершения всего времени имитации $t = 10$ нс. Из рис. 2, з хорошо видно, что первичное, однородное распределение кластеров по размеру сменяется четко различимым двухпиковым распределением, которое часто наблюдается в экспериментальных исследованиях островковых пленок [13], образующихся при осаждении на подложку газо-индуцированных кластеров.

При отжиге ансамбля островков создаются условия для диффузионной коалесценции (оствальдовское созревание), в результате которой малые островки должны исчезать из распределения. Стабильность двухпикового распределения при высоких температурах отжига может быть следствием наличия электрического заряда определенной части островков, что дает эффект «стабилизации размера» при вакуумной конденсации на ионные кристаллы [13].

В дальнейшем область между двумя пикам распределения только увеличивается, что и видно из рис. 2 д)-е). Отметим, что такое увеличение происходит из-за объединения теперь уже достаточно больших кластеров, при этом область до 800-1000 атомов представляется нам относительно стабильной. Именно эти кластеры, вследствие своего большого размера с большей вероятностью сталкиваются с другими частицами, находящимися в камере синтеза в состоянии свободного движения, еще больше увеличивая свой размер и соответственно разрыв между группами малых и больших нанокластеров.

Таким образом, замеченное нами в прямых экспериментах разделение синтезированных наночастиц Ni на две фракции со средними размерами около 100 и 200 нм может быть прямым следствием случайных процессов агломерации кластеров. На первом этапе эволюции системы, который полностью согласуется с теоретическими представлениями, таким процессам наиболее подвержены кластеры из максимума распределения частиц по размеру. На втором этапе с наибольшей вероятностью сталкиваются самые

большие частицы, что и приводит к наличию двухпикового распределения, не наблюдаемого при обычном теоретическом анализе процессов конденсации.

В завершении исследования рассмотрим рис. 3, на котором изображена зависимость числа образованных при конденсации из газовой фазы кластеров от времени протекания процесса. При построении рис. 3 не учитывались единичные атомы, димеры и тримеры. Видно, что уменьшение числа кластеров при конденсации носит явно выраженный экспоненциальный характер, а так же то, что все основные процессы синтеза оказываются завершенными ко времени порядка $t = 0,50$ нс. Дальнейшее, относительно незначительное, уменьшение числа кластеров происходит в результате достаточно редких, по отношению к самой начальной стадии, процессов агломерации (см. рис. 2).

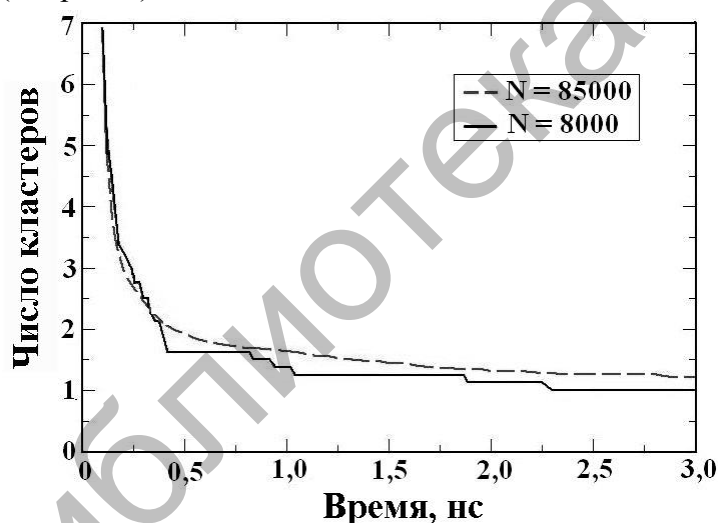


Рис. 3. Графики зависимости от времени моделирования числа кластеров на 1000 атомов при размере системы $N = 85000$ и 8000 атомов N_i .

Для проверки полученных закономерностей аналогичный график был построен и для ансамбля из 8000 атомов. С целью более корректного сравнения на рисунке число кластеров приведено в расчете на 1000 атомов. При таком подходе видно очень хорошее согласие результатов моделирования, несмотря на то, что размеры имитируемых систем различались более чем в десять раз.

На первый взгляд ожидалось, что при $N = 85000$ будут сформированы всего несколько очень больших кластеров. Такая ситуация наблюдалась в ансамбле из 8000 атомов когда был синтезирован кластер Ni_{4467} , содержащий в себе более половины всех атомов системы. Однако, как показал проведенный анализ (рис. 2), этого

не произошло. Следовательно, полученные нами результаты по размеру образованных из газовой фазы кластеров носят общий характер и не зависят от числа атомов в ансамбле. Реальными факторами, способными повлиять на величину синтезированных наночастиц, могут быть изменение концентрации атомов в пространстве и скорость охлаждения. Данное предположение было проверено нами в ряде модельных опытов, результаты которых выходят за рамки представляемой работы.

5. Заключение. Повышенный интерес промышленности к созданию новых технических устройств привёл к необходимости детального исследования характеристик малых металлических частиц. Этот интерес основан, прежде всего, на существенном отличии свойств наночастиц и объемного материала. Например, наночастицы являются химически более активными, что делает их очень привлекательными для применения в катализе или различного рода сенсорах. Развитие электронных устройств тоже требует уменьшения базовых элементов до нанометрового диапазона. Однако для большинства металлов до сих пор не существует методики производства наночастиц в больших количествах.

Одним из промышленных способов получения наноматериалов может быть синтез из газовой среды, который имеет явные преимущества по отношению к другим процессам из-за того, что этим методом возможно получение химически чистых наночастиц. Однако здесь имеются серьезные трудности в плане контроля размера частиц, их формы и кристаллической структуры, то есть параметров определяющих свойства наноструктурных материалов в целом [14].

Несмотря на всю свою важность и востребованность экспериментальные методы исследования малых металлических кластеров обладают рядом ограничений, и поэтому компьютерное моделирование может стать незаменимым инструментом для изучения эволюции наночастиц из состояния высокотемпературного перенасыщенного газа единичных атомов. Образование частиц, химические реакции между ними, процессы объединения и конденсации определяют распределение частиц по размеру и их морфологию. Рассмотрение всех этих факторов представляет большие сложности и часто с целью упрощения математических расчетов некоторые важные моменты при теоретическом рассмотрении просто опускаются. Понимание того, как реально происходит эволюция размера частиц, их внешнего и внутреннего строения является важным аспектом промышленного производства высокодисперсных металлических порошков и компьютерное моделирование может помочь в определении оптимальных условий контролируемого синтеза.

Представленная работа была выполнена при финансовой поддержке

Российского фонда фундаментальных исследований, грант 09-02-98000-р_сибирь_a и гранта Президента РФ, МК-2207.2009.2.

Список литературы

1. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 365 с.
2. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 431с.
3. Рамбиди Н.Г., Березкин А.В., Физические и химические основы нанотехнологий. М.: Физматлит, 2008. 454 с.
4. Суздаев И.В., Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
5. Ramsey J.D.F., Avery R.G. Journ. Mater. Sci. 1974. V. **9**. P. 1681.
6. Kato M., Jap. J. Appl. Phys. 1976. V. **15**, №.5. P. 757.
7. Fine silica, Patent of Great Britain №1211703 (1970).
8. Bardakhanov S.P., Volodin V.A., Efremov M.D., et al, Jap. J. Appl. Phys. 2008. V. **47**, №.9. P. 7019.
9. Cleri F. and Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Phys. Rev. B. 1993. V. **48**. P. 22 (1993).
10. Meyer R., Gafner J.J., Gafner S.L. et al. Computer Simulations of the Condensation of Nanoparticles from the Gas Phase // Phase Transitions 2005. V. **78**, №1-3. P. 35-46.
11. Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Энтель П. Наночастицы Ni из газовой среды: возникновение и структура // ФММ. 2005. Т. **100**. С. 71-76.
12. Andersen H.C. // Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature // J. Phys. Chem. 1980. V. **72**. P. 2384-2392.
13. Иевлев В.М., Шведов Е.В. Кинетика формирования дискретных наноструктур в процессе вакуумной конденсации из однокомпонентного пара // ФТТ. 2006. Т. **48**, В.1. 133-138.
14. Choi M. Research in Korea on gas phase synthesis and control of nanoparticles // J. Nanoparticle Research. 2001. V. 3. P. 201-205.

Об авторах:

БАРДАХАНОВ С.П. – докт. физ.-мат. наук, профессор, старший научный сотрудник Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск;

ГАФНЕР Ю.Я. – доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой экспериментальной физики Хакасского государственного университета;

ГАФНЕР С.Л. – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры экспериментальной физики Хакасского государственного университета;

КОРЧАГИН А.И. – канд. техн. наук, Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск;

ЛЫСЕНКО В.И. – доктор физ.-мат. наук, старший научный сотрудник Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск;

НОМОЕВ А.В. – канд. физ.-мат. наук, Бурятский государственный университет, Улан-Удэ.