

УДК 536.421.5

**О МЕХАНИЗМАХ КОАЛЕСЦЕНЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКАПЕЛЬ
И СПЕКАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ****В. М. Самсонов^{1,*}, И. В. Талызин¹, С. А. Васильев^{1,2},
член-корреспондент РАН М. И. Алымов²**

Поступило 15.08.2019 г.

С использованием молекулярно-динамического эксперимента и некоторых теоретических моделей исследованы закономерности коалесценции наночапель Au и спекания твёрдых (кристаллических) наночастиц Au. Установлено, что характерное время коалесценции τ пропорционально радиусу исходных наночапель r_0 . Как сделанный вывод, так и количественные оценки коэффициента пропорциональности между τ и r_0 согласуются с теорией Френкеля (1946), хотя эта теория была предложена для описания коалесценции макроскопических капель.

Ключевые слова: коалесценция, спекание, наночапля Au, наночастица Au, молекулярная динамика, гидродинамическая теория.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524895465-468>

Начало научному изучению процесса спекания было положено в работе [1]. Впоследствии большой вклад в экспериментальное и теоретическое исследование процессов спекания твёрдых частиц и коалесценции капель внесли отечественные исследователи [2–5]. Можно также отметить публикации [6, 7] одного из авторов данной работы. Разумеется, в [1–5] объектами изучения являлись только макроскопические частицы и в меньшей степени частицы микронных размеров. Закономерности и механизмы спекания твёрдых наночастиц изучены в гораздо меньшей степени, хотя их начали изучать ещё в 1990-х гг. Но поскольку возможности экспериментального исследования спекания наночастиц тогда были ограниченными, основные результаты были получены с использованием компьютерного молекулярно-динамического (МД) эксперимента [8, 9]. В одной из первых и наиболее часто цитируемых работ в этом направлении [8] на основе МД-результатов, полученных для наночастиц Au, был сделан вывод о том, что процессы коалесценции и спекания наночастиц можно разделить на две стадии: 1) быстрая стадия образования шейки, соединяющей частицы; 2) более медленная стадия, отвечающая приобретению полученной при спекании дочерней частицей сферической формы.

Традиционно считается, что предложенный в [10] механизм поверхностной диффузии, индуцированной капиллярностью, является основным механизмом спекания наночастиц. Суть этой концепции сводится к тому, что в области контакта (шейки) поверхность имеет отрицательную кривизну, и, в свою очередь, отрицательное капиллярное давление приводит к уменьшению химического потенциала по сравнению с химическим потенциалом на поверхности исходных частиц. Согласно [10] механизму поверхностной диффузии должно отвечать характерное время спекания

$$\tau \sim r_0^4, \quad (1)$$

где r_0 — исходный радиус спекаемых частиц. Кроме того, механизму поверхностной диффузии должно отвечать следующее соотношение для радиуса шейки y , соединяющей частицы:

$$\log_{10}(y/r_0) = \frac{1}{6} \log_{10} t + \text{const}, \quad (2)$$

где t — текущее время спекания. Однако МД-результаты [8], полученные для наночастиц Au, показали, что оба степенных закона $\tau \sim r_0^4$ и $t \sim (y/r_0)^6$ не выполняются даже приближённо.

Начиная с конца 1990-х гг. опубликованы интересные экспериментальные работы, посвящённые изучению закономерностей и механизмов спекания наночастиц. Наиболее часто с этой целью используется метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). При этом исследуются, разумеется, не свободные наночастицы, а наночастицы, находящиеся на той или иной подложке. Так, в [11] на-

¹ Тверской государственный университет² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской Академии наук, Черноголовка Московской обл.

*E-mail: samsonoff@inbox.ru

ночастицы Au, Ag, Cu и GaAs размером от 1 до 15 нм напылялись (sputter-deposited) на аморфном SiO₂, а в [12] исследовалось спекание наночастиц Au, находящихся на графене. При этом авторы предполагали, что спекание наночастиц на низкоэнергетической подложке не отличается принципиально от поведения свободных наночастиц того же размера.

Механизмы взаимодействия наночастиц должны существенно зависеть от их температуры плавления T_m , которая, в свою очередь, зависит от размера частиц. Мы полагаем, что к спеканию следует относить случай, когда $T < T_m$ и, соответственно, частицы являются кристаллическими, тогда как температуры $T \geq T_m$ будут отвечать коалесценции наноклапель. В данной работе в качестве паттерна коалесценции и спекания наночастиц, представленных одним и тем же металлом, будут рассмотрены системы, состоящие из двух наноклапель или двух твёрдых наночастиц Au, поскольку именно для этих систем имеются некоторые экспериментальные данные как по спеканию [11, 12], так и по размерной зависимости температуры плавления.

МД-моделирование коалесценции наноклапель и спекания твёрдых наночастиц Au осуществлялось нами с использованием программы LAMMPS и метода погружённого атома с параметризацией [13]. Учитывая предложенную выше дифференциацию между коалесценцией наноклапель ($T \geq T_m$) и спеканием твёрдых наночастиц ($T < T_m$), моделированию процессов коалесценции и спекания предшествовало исследование размерной зависимости температуры плавления наночастиц Au. С этой целью сферические фрагменты ГЦК-решётки Au релаксировали при различных фиксированных температурах, и температура T_m , отвечающая скачку потенциальной части внутренней энергии частицы, интерпретировалась как равновесная температура плавления наночастиц данного размера. Найденная таким образом зависимость T_m от числа атомов N , содержащихся в наночастицах Au, представлена на рис. 1.

Основной результат данной работы сводится к тому, что механизмы коалесценции наноклапель ($T \geq T_m$) и спекания твёрдых наночастиц ($T < T_m$) являются принципиально разными. Было также установлено, что в некотором приближении теория коалесценции макроскопических капель, предложенная Я.И. Френкелем [2], выполняется и для коалесценции наноклапель. Спекание же твёрдых наночастиц отвечает формированию контакта (границы зёрен) между двумя исходными кристалличе-

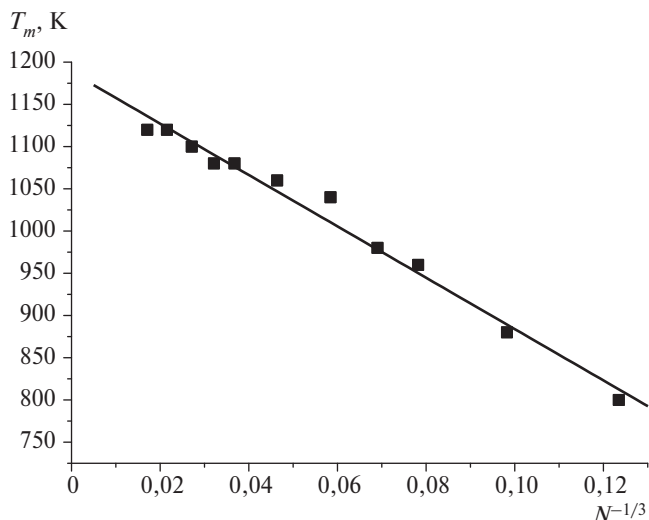


Рис. 1. Размерная зависимость температуры плавления наночастиц Au: прямая и точки отвечают нашим МД-результатам.

скими частицами и постепенному исчезновению этой границы в процессе релаксации (отжига) двухзёрненной структуры. Начнём с рассмотрения результатов, относящихся к коалесценции наноклапель ($T \geq T_m$), включая кинетику данного процесса. В соответствии с отмеченной выше концепцией поверхностной диффузии, индуцированной капиллярностью [10], текущее время коалесценции/спекания t связано с радиусом шейки $y(t)$ и начальным радиусом частиц r_0 следующей зависимостью:

$$t = \frac{(y/r_0)^6 r_0^4 RT}{CWD\sigma\Omega}, \tag{3}$$

где R — универсальная газовая постоянная, Ω — молярный объём, D — коэффициент поверхностной диффузии, W — ширина диффузионной зоны, σ — поверхностное натяжение на границе жидкость-пар и C — численная постоянная. Именно из (3) следуют соотношения (1) и (2). Однако согласно рис. 2 полученные нами МД-результаты демонстрируют линейную зависимость τ от r_0 , т.е. предсказания теории [10] не выполняются. Вместе с тем формула

$$\tau = 3,3 \frac{\eta}{\sigma} r_0, \tag{4}$$

отвечающая пропорциональности между τ и r_0 , следует из теории [2], если в полученном Я.И. Френкелем соотношении

$$\pi y^2 = \frac{3}{2} \frac{r_0 \sigma}{\eta} t \tag{5}$$

учесть, что характерное время коалесценции $t = \tau$ отвечает максимальному значению радиуса шейки

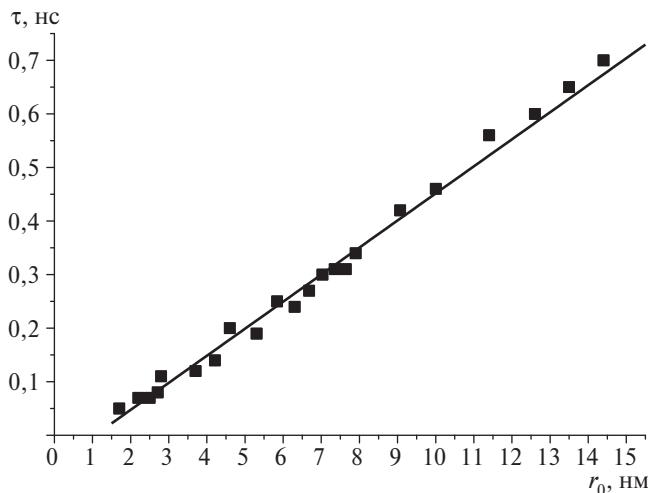


Рис. 2. Полученная в наших МД-экспериментах размерная зависимость характерного времени коалесценции τ для наночастиц Au ($T = 1500$ К).

$y_{\max} = 1,26r_0$. В формулах (4) и (5) η — коэффициент динамической (сдвиговой) вязкости. Вывод выражения (5) исходит из равенства между работой сил поверхностного натяжения и работой диссипативных сил. Очевидно, впервые в данной работе мы оценили коэффициент пропорциональности $K_{\text{Fr}} = 3,3(\eta/\sigma) = 0,016$ нс/нм, фигурирующий в формуле (4) для случая коалесценции наночапель, и сравнили K_{Fr} со значением $K_{\text{MD}} = 0,05$ нс/нм, найденным с использованием результатов наших МД-экспериментов. Обе оценки относятся к температуре $T = 1500$ К. Необходимые для оценок K_{Fr} значения поверхностного натяжения при температуре плавления и его температурной производной были взяты из обзора [14], а коэффициента вязкости расплава Au — из работы [15]. Примечательно, что, с одной стороны, приведённые выше оценки K различаются примерно в 3 раза, но, с другой стороны, они согласуются по порядку величины, несмотря на принципиально разные подходы к нахождению K_{Fr} и K_{MD} . Таким образом, можно сделать вывод, что коалесценцию наночапель можно рассматривать как гидродинамическое явление на наномасштабах, которое не может быть сведено к поверхностной диффузии.

Что же касается спекания твёрдых наночастиц ($T < T_m$), то нахождение вида зависимости $\tau(r_0)$ оказалось затруднительным, поскольку процесс спекания является гораздо более медленным и не завершается формированием дочерней сферической частицы. На рис. 3 представлена МД-конфигурация дочерней наночастицы Au, полученной спеканием при $T = 700$ К двух наночастиц Au, содержащих по 3000 атомов каждая. Начальная стадия

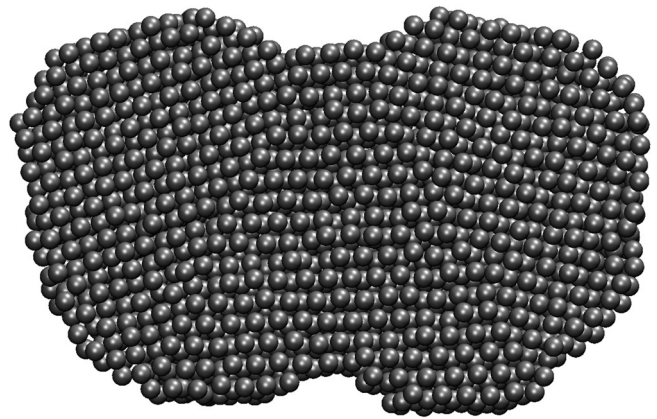


Рис. 3. Центральное сечение МД-конфигурации дочерней наночастицы Au, полученной спеканием при $T = 700$ К наночастиц Au, содержащих по $N = 3000$ атомов.

этого процесса сопровождается небольшими поворотами частиц относительно друг друга, завершающимися формированием двухзёренной структуры, подобной структурам, наблюдавшимся экспериментально с помощью ПЭМ [11, 12]. Отжиг конфигурации, показанной на рис. 3, на протяжении доступного для МД-моделирования времени не привёл к формированию наноразмерного монокристалла.

Конфигурация, показанная на рис. 3, отвечает одинаковой исходной кристаллографической ориентации (100) обеих наночастиц. При более высокой температуре $T = T_m - 60$ К и одинаковой кристаллографической ориентации исходных наночастиц монокристаллическая структура дочерней частицы формируется за характерное время, меньшее 1 нс. Если же кристаллографические ориентации различаются на 45° , то двухзёренная структура сохраняет свою стабильность, но при более высокой температуре $T = T_m - 20$ К такая структура также переходит в монокристаллическую. Таким образом, эффект исчезновения межзёренной границы существенно зависит от температуры. Согласно экспериментальной работе [11] он имеет место даже при $T = 700$ К, но реализуется за время порядка 10 с, которое заведомо недоступно для воспроизведения в компьютерном МД-эксперименте.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (Тверской государственный университет) и правительственной программы для ИСМАН РАН (тема 45.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sauerwald F.* Über die Elementarvorgänge beim Fritten und Sintern von Metallpulvern mit besonderer Berücksichtigung der Realstruktur ihrer Oberflächen // *Kolloid-Zeitschrift*. 1943. V. 104. I. 2–3. P. 144–160.
2. *Френкель Я.* Вязкое течение в кристаллических телах // *ЖЭТФ*. 1946. Т. 16. В. 1. С. 29–38.
3. *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. М.: Наука, 1984.
4. *Пинес Б.Я.* Спекание, крип, отдых, рекристаллизация, обусловленные самодиффузией в кристаллических телах // *Успехи физических наук*. 1954. Т. 52. В. 4. С. 501–559.
5. *Ивсенсен В.А.* Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. М.: Metallurgia, 1985.
6. *Алымов М.И.* Рост перешейка при спекании сферических частиц // *Физика и химия обработки материалов*. 1999. № 3. С. 60–64.
7. *Алымов М.И., Аверин С.И., Тихомиров С.А. и др.* Влияние температуры отжига на минимальный размер металлических наночастиц // *Металлы*. 2005. № 5. С. 59–62.
8. *Lewis J.L., Jensen P., Barrat J.-L.* Melting, Freezing, and Coalescence of Gold Nanoclusters // *Physical Review B*. 1997. V. 56. P. 2248–2257.
9. *Goudeli E., Pratsinis S.E.* Crystallinity Dynamics of Gold Nanoparticles during Sintering or Coalescence // *AIChE J.* 2015. V. 62. I. 2. P. 589–598.
10. *Nichols F.A., Mullins W.W.* Morphological Changes of a Surface of Revolution due to Capillarity Induced Surface Diffusion // *J. Applied Physics*. 1965. V. 36. P. 1826–1835.
11. *Yuk J.M., Jeong M., Kim S.Y., et al.* In situ Atomic Imaging of Coalescence of Au Nanoparticles on Graphene: Rotation and Grain Boundary Migration // *Chem. Communications*. 2013. V. 49. I. 98. P. 11479–11481.
12. *Surrey A., Pohl D., Schultz L., et al.* Quantitative Measurement of the Surface Self-Diffusion on Au Nanoparticles by Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy // *Nano Letters*. 2012. V. 12. I. 12. P. 6071–6077.
13. *Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G.* Self-Diffusion and Impurity Diffusion of fcc Metals Using the Five-Frequency Model and the Embedded Atom Method // *J. Materials Research*. 1989. V. 4. I. 1. P. 102–112.
14. *Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., et al.* Surface Energy and Surface Tension of Solid and Liquid Metals. Recommended Values // *Transactions of JWRI*. 2001. V. 30. P. 287–291.
15. *Ofte D.* The Viscosities of Liquid Uranium, Gold and Lead // *J. Nuclear Materials*. 1967. V. 22. I. 1. P. 28–32.

EFFECTS OF CRYSTALLINITY ON SINTERING OF METAL NANOPARTICLES

V. M. Samsonov¹, I. V. Talyzin¹, S. A. Vasilyev^{1,2},
Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov²

¹Tver State University, Tver, Russian Federation

²Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation

Received August 15, 2019

Regularities and mechanisms of coalescence of Au nanodroplets and sintering of solid Au nanoparticles have been investigated by using molecular dynamics and some theoretical models. It has been established that the characteristic time of coalescence τ is proportional to radius r_0 of initial nanodroplets. Both the above conclusion and some quantitative estimations of the proportionality coefficient between τ and r_0 agree with Frenkel's theory (1946) though this theory was put forward to describe coalescence of macroscopic droplets.

Keywords: coalescence, sintering, Au nanodroplet, Au nanoparticle, molecular dynamics, hydrodynamic theory.