

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ПЛАЗМОХИМИЯ

УДК 533.9

ЧИСЛЕННЫЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗА
НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В РАЗРЯДЕ ПОВЫШЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2020 г. И. И. Файрушин^{a, b, c, *}, А. И. Сайфутдинов^{a, **}, А. О. Софроницкий^a

^aКазанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ,
ул. Карла Маркса, 10, Казань, 420111 Россия

^bОбъединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

^cКазанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

*E-mail: fairushin_ilmaz@mail.ru

**E-mail: as.uav@bk.ru

Поступила в редакцию 06.10.2019 г.

После доработки 18.10.2019 г.

Принята к публикации 21.10.2019 г.

DOI: 10.31857/S0023119320020072

Возрастающий спектр применений наночастиц меди требует разработки новых методов их получения и развития существующих способов [1]. Численное моделирование физических процессов при этом является удобным инструментом, который позволяет усовершенствовать технологии плазменного синтеза наночастиц металла в сторону повышения производительности процесса, снижения энергозатрат и ресурсного обеспечения. Существующие эксперименты по плазмохимическому синтезу наноструктур [2–4], как правило, проводятся в генераторах плазмы на основе дугового разряда [5, 6]. Однако различные переходные режимы разрядов могут обладать необходимыми (и еще не исследованными) свойствами, требуемыми для плазменного синтеза. В частности, можно добиться условий, при которых разряд постоянного тока горит в режиме, соответствующем переходной части ВАХ между аномальным тлеющим разрядом и дугой. В этом случае вся поверхность катода покрыта токовым пятном и осуществляется ее равномерная бомбардировка ионами разряда, ускоренными в прикатодном слое. Это в свою очередь приводит к нагреву поверхности катода до температур, при которых происходит интенсивное испарение материала электрода. Предсказать устойчивое горение разряда в переходном режиме позволяет численное моделирование. В частности, в работе [7], были продемонстрированы различные сценарии переходных режимов разряда, обладающего свойствами близкими к аномальному тлеющему и дуге. В плазме газового разряда при взаимодействии частиц высокой энергии с материалом электродов происхо-

дит образование металлических паров, которые смешиваются с плазмообразующим газом. В зоне с пониженной температурой происходит конденсация паров в наночастицы. Зная пространственные распределения основных параметров разряда на основе методов молекулярно-динамического (МД) моделирования можно предсказать и описать процессы начала образования (нуклеации) и роста наночастиц из паров металлов в буферном газе [8, 9 и др.]. Широкие возможности методов МД обусловлены вычислительными возможностями современных компьютеров, а также доступностью пакетов прикладных программ (LAMMPS и др.). В настоящее время для МД расчетов свойств металлов получило распространение применение потенциала погруженного атома (EAM) [8, 9, 10], которое дает наиболее удовлетворительные результаты при согласовании с экспериментальными данными.

Целью данной работы являлось выявление оптимальных параметров разряда постоянного тока, при которых осуществляется синтез наночастиц меди. Для достижения поставленной цели предполагалось: а) провести численные эксперименты в рамках гидродинамического приближения по определению основных параметров газового разряда, горящего в режиме, соответствующем переходной части вольт-амперной характеристики “аномальный тлеющий разряд–дуговой разряд”; б) с помощью метода МД осуществить симуляцию процесса нуклеации и роста наночастиц из паров меди при значениях температуры и давления, взятых из результатов гидродинамического моделирования газового разряда; в) на основе получен-

ных численных результатов сконструировать установку и провести экспериментальные исследования по синтезу наночастиц.

Для выполнения поставленной цели на первом этапе было проведено моделирование разряда на основе методики подробно изложенной в работе [7].

Для уравнений баланса тепла для электродов на оси симметрии ставилось условие равенства нулю теплового потока, а на внешних стенках катода рассматривались следующие условия. Внешняя (противоположная разрядному объему) стенка электродов, поддерживалась при постоянной температуре, а боковые стенки электродов охлаждались путем теплообмена с окружающей средой. В качестве материала электродов была выбрана медь. Численные эксперименты проведены для диапазона тока от 500 мА до 1 А. Давление в системе варьировалось в диапазоне от 10 до 100 Торр с шагом в 10 Торр.

В результате численных экспериментов были получены все основные параметры и воспроизведена классическая картина структуры разряда постоянного тока, горящего в аномальном режиме. Практически большую часть разрядного промежутка занимает положительный столб, в котором наблюдается практически однородное распределение концентрации заряженных частиц и напряженности электрического поля. Вблизи катода располагается катодный слой с резким падением потенциала электрического поля и максимумом концентрации ионов, а вблизи анода – анодный слой. Было установлено, что при давлении 50 Торр и силе тока 990 мА газ в разрядном промежутке нагревается до температуры 2600 К (рис. 1а), а поверхность медного катода до температуры близкой к температуре кипения ~2240 К (рис. 1в). Причем нагрев происходил за счет процессов, протекающих в прикатодной области разряда – доминирующим являлся процесс бомбардировки катода ионами [7]. Основными механизмами поддержания разряда были вторичная электронная эмиссия и термоэмиссия с поверхности катода. Однако отметим, что, несмотря на столь высокую температуру поверхности катода, в отличие от равновесного дугового разряда токовое пятно полностью покрывало катод (не контрагировало). Это свойство, как известно, характерно для аномального тлеющего разряда. На рис. 1б приведено распределение суммарной концентраций всех сортов ионов аргона. Непосредственно у катода концентрация ионов составила примерно $2.5 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ и равномерно распределена у поверхности медного катода.

Для проверки возможности образования наночастиц при полученных значениях температуры и давления газа в межэлектродном пространстве и на ее периферии было проведено МД моделирование процесса нуклеации паров меди. Сделано предположение, что образование устойчивых кластеров из атомов меди будет происходить в объеме буферного газа на периферии разряда, где температура порядка 1000 К. Будем исходить из того, что при давлении 50 Торр влияние столкновений атомов меди с атомами аргона на образование кластеров меди не существенно. Данное предположение представляется оправданным, т.к. даже для концентраций смесей атомов меди и аргона, соответствующих давлениям порядка атмосферным, в работе [9] убедительно было показано, что в процессах начала нуклеации паров меди, присутствие буферного газа играет второстепенную роль. Тогда можно выбрать следующие условия для МД моделирования: число частиц меди и размер моделируемой области должны соответствовать давлению в 50 Торр при температуре 1000 К. Взаимодействие атомов меди между собой задавалось потенциалом погруженного атома (EAM-potential). Расчеты были проведены с использованием пакета LAMMPS [11]. На первом этапе была создана расчетная область со случайно расположенными атомами меди в количестве 5000. Начальная температура задавалась равной 10000 К с целью привести систему в равновесное состояние. Далее температура медленно снижалась до значения 1000 К. На следующем этапе система была предоставлена самой себе, причем колебания температуры не превышали 5% от среднего значения. Было обнаружено, что за время 1.2 мкс в системе образуются зародыши наночастиц размерами до 3 нм (рис. 2). Тем самым показано, что при исходных давлениях на порядок ниже атмосферного в парах меди может идти процесс нуклеации.

Таким образом, в ходе многомасштабного моделирования установлено, что в переходном режиме “аномальный тлеющий разряд–дуговой разряд” с медными электродами при давлении 50 Торр, силе тока около 990 мА и напряжении около 100 В, могут создаваться условия для образования зародышей и дальнейшего роста наночастиц меди.

С учетом установленных на этапе моделирования условий был поставлен эксперимент. В вакуумную камеру был установлен стенд, схема которого представлена на рис. 3а. Конфигурация электродов была вертикальной, снизу располагался катод. Поперечно продольной структуре разряда был организован поток инертного газа с целью “вынести”

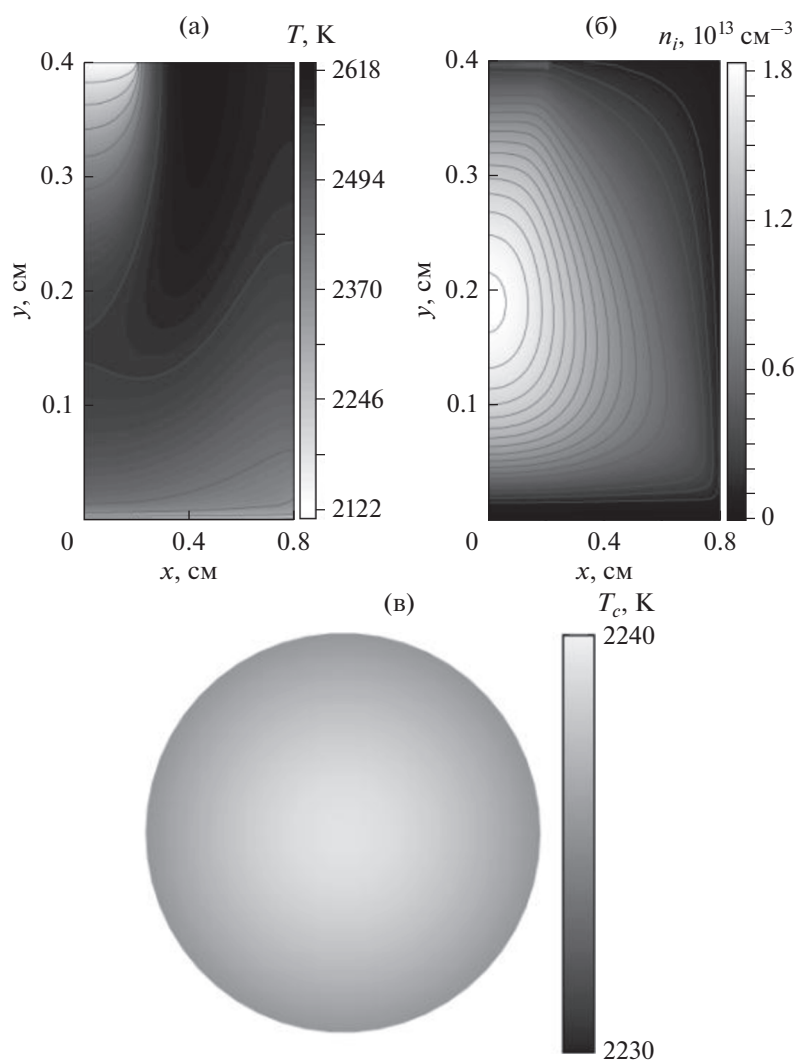


Рис. 1. Распределения температуры тяжелых частиц в разряде (а), суммы концентраций всех типов ионов (Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+}) в разряде (б), температуры поверхности катода (в) при давлении 50 Торр и токе 990 мА.

наночастицы меди, образованные на периферии разряда, и осадить их на подложке. На первом этапе эксперимента с помощью форвакуумного насоса откачивался воздух до давления в 10^{-2} Торр. Затем камера заполнялась аргоном до давления 50 Торр, после этого организовывался поток инертного газа $2.8 \times 10^{-5} \text{ м}^{-3}/\text{с}$. На электроды с источника питания прикладывалось напряжение и зажигался разряд в режиме, соответствующем переходу “аномальный тлеющий разряд–дуговой разряд” при силе тока 900 мА. Через смотровое окно визуально наблюдалось расплавление поверхности катода и распыление частиц. Время проведения эксперимента составило 60 с.

В результате экспериментов были получены осажденные на подложке частицы, которые были проанализированы на электронном микроскопе

(рис. 3б). Размер осажденных на подложке наночастиц меди составил 10–100 нм. Также имеются субмикронные частицы размером несколько сотен нанометров.

Таким образом, в работе в рамках двухэтапного гидродинамического и молекулярного моделирования выявлены оптимальные параметры переходной формы разряда постоянного тока, при которых осуществляется эффективный синтез наночастиц меди. На основе данных, полученных из численных экспериментов, разработана установка для синтеза наночастиц меди в газовом разряде. Проведенные на установке экспериментальные исследования по получению наночастиц и анализ с помощью сканирующего электронного микроскопа показали, что при давлении 50 Торр и силе тока около 1 А в разряде могут образовываться наночастицы меди размерами от 10 до 100 нм.



Рис. 2. Визуализация наночастиц и отдельных атомов меди, полученная из данных МД моделирования.

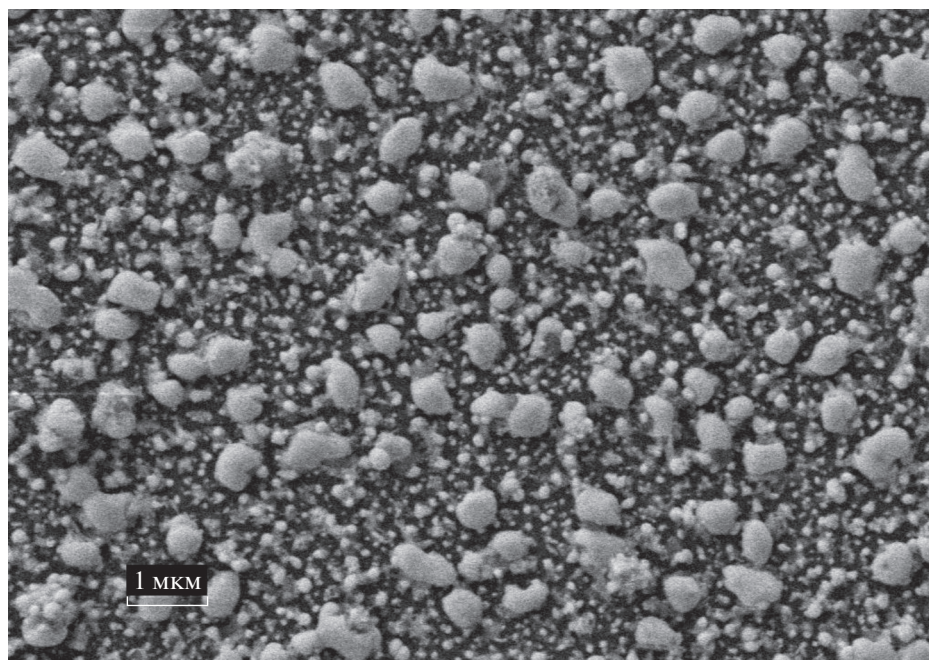
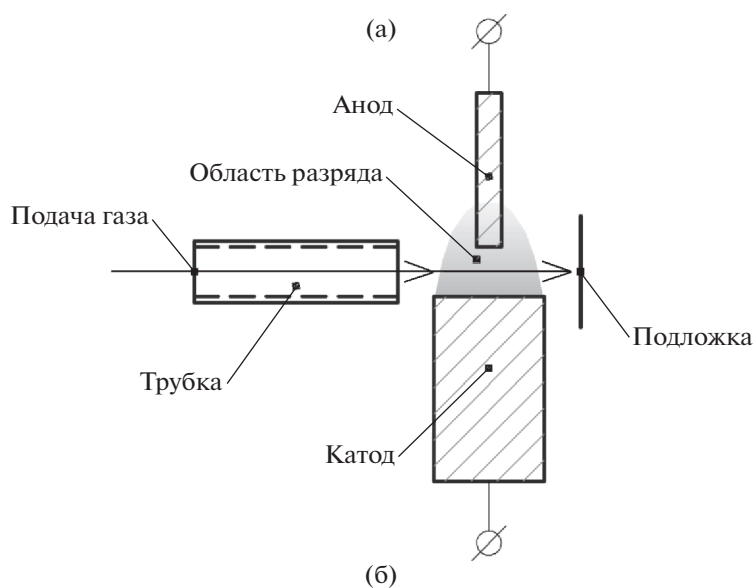


Рис. 3. Схема плазмохимического реактора (а) и фотография подложки, полученная с использованием сканирующего электронного микроскопа (б).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-38-00930.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Imran M., Rehan R.* // Analytical Letters. 2017. V. 50. № 1. P. 50.
2. *Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А.* // ФТТ. 2015. Т. 57. № 11. С. 2251.
3. *Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А.* // ЖТФ. 2016. Т. 86. №1. С. 105.
4. *Hontañón, Esther, et al.* // J. Phys. D: Applied Physics. 2014. V. 47. № 41. P. 415201.
5. *Глебов И.А., Рутберг Ф.Г.* // Мощные генераторы плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 264.
6. *Фролов В.Я., Иванов Д.В., Шibaев М.А.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 16. С. 1.
7. *Сайфутдинов А.И., Файрушин И.И., Кашанов Н.Ф.* // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 104. № 3. С. 178.
8. *Воронцов А.Г., Гельчинский Б.Р., Коренченко А.Е.* // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. № 5. С. 897.
9. *Коренченко А.Е., Воронцов А.Г., Гельчинский Б.Р.* // ТВТ. 2016. Т. 54. № 2. С. 243.
10. *Хуснутдинов Р.М., Галимзянов Б.Н., Мокшин А.В.* // ЖЭТФ. 2018 Т. 153 № 1 С. 100.
11. *Plimpton S.* // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. № 1. P. 1.