Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 536.7:539.21

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСПЛАВАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

В.С. Мясниченко¹, Н.Ю. Сдобняков¹, А.Ю. Колосов¹, Д.Н. Соколов¹, В.В. Кулагин¹,
А.А. Хорт²

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер. 35

²ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси»
220072, Республика Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 15
nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.323

Аннотация: В работе методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи были изучены процессы образования внутренней структуры в медьсодержащих наносплавах серебра, кобальта и палладия. Для каждой биметаллической системы исследовались пять химических составов с различной долей атомов меди. Были использованы бесструктурные кластеры, получаемые при плавлении первичных ГЦК наночастиц, которые затем подвергались процедуре заморозки с фиксированной скоростью охлаждения до комнатной температуры. Показано, что при охлаждении из жидкой перегретой фазы возможно формирование структурных доменов разного внутреннего строения, в том числе множественных ядер икосаэдрической симметрии. Определены некоторые критерии получения упорядоченной структуры ядра наносплава с плотной упаковкой атомов.

Ключевые слова: наносплавы, метод молекулярной динамики, потенциал сильной связи, структурообразование, кристаллизация.

1. Введение

Переход от изучения изолированных металлических частиц к бинарным системам существенно расширяет круг связанных с ними явлений и перспективы их практического применения. Прежде всего, интерес к биметаллическим частицам обусловливается перспективами их применения в качестве катализаторов [1, 2]. Можно отметить ряд других приложений: аккумулялирование энергии, создание сенсоров, суперконденсаторов и материалов, стойких к радиации. Вместе с тем, экспериментальные результаты, связанные со структурой и свойствами биметаллических нанокластеров, опережают их теоретическую интерпретацию и развитие компьютерного эксперимента в этой области исследований.

Биметаллические наносплавы, состоящие из атомов металлов подгруппы меди и других ГЦК металлов, представляют интерес для исследования их структуры. К настоящему времени достаточно хорошо изучена поверхностная сегрегация для объемной фазы расплава $Ag-Cu$. Установлено, что атомы Ag всегда сегрегируют к поверхности при любых концентрациях в объемной фазе и любых температурах [3]. Исходя из этого, можно ожидать, что в наночастицах $Ag-Cu$ будет формироваться

структура «ядро-оболочка» с оболочкой, представленной Ag , т.е. более благородным металлом. При этом изучение изолированных нанокластеров меди также позволяет фиксировать уникальные термодинамические свойства и их размерные зависимости [4-6].

2. Постановка задачи

В настоящей работе исследуется процесс формирования структуры биметаллических кластеров $Ag-Cu$, $Co-Cu$ и $Cu-Pt$ в ансамбле с общим числом атомов $N=1188$ при постепенном охлаждении из разупорядоченного состояния. С целью полного разрушения дальнего порядка систему нагревали до $T=1500$ К, что выше температуры плавления наносплава, и выдерживали при этой температуре в течение 10 пс.

Затем кластер плавно охлаждали от 1500 К до 300 К при помощи термостатирования в рамках канонического ансамбля. В ходе эксперимента температура системы ступенчато изменялась в среднем на 3 К. При каждом фиксированном значении температуры кластеры выдерживались 6,0 пс. Общая длительность этапа охлаждения $t=6$ нс. Шаг молекулярной динамики по времени во всех экспериментах составлял 0,8 фс. В первой серии экспериментов использовались периодические граничные условия, во второй – свободные.

Конечные атомные конфигурации изучались с помощью построения функции радиального распределения и анализа поатомного распределения внутренней потенциальной энергии. Также применялся расширенный метод анализа общих соседей по первой координационной сфере.

Теоретические исследования структуры биметаллических кластеров [7-10] включали поиск глобальных минимумов суммарной энергии и в основном проводились с использованием потенциала сильной связи – потенциала Гупты. Теория функционала плотности применялась для малых 13-атомных кластеров [11]. Для размеров $N=34, 38, 40, 45$ и 98 атомов было предсказано [7, 10, 12], что наиболее устойчивые кластеры $Cu-Ag$ имеют поли-икосаэдрические структуры типа ядро-оболочка с медными атомами в ядре. Структура полиикосаэдра (plh) образована взаимопроникающими 13-атомными икосаэдрами ($lh13$).

Обычно выделяют пять типов локального связывания икосаэдров $lh13$ друг с другом [13]: через общие вершины (intercross-sharing, IS), грани (face-sharing, FS), ребра (edge-sharing, ES), одну общую вершину (vertex-sharing, VS) и межкластерные связи без общих вершин (bond-sharing). Первые четыре типа связывания встречаются в структуре металлических стёкол, различаются расстояниями между центральными атомами икосаэдров и представлены на рис. 1.

Рис. 1. Схематическая иллюстрация четырёх типов икосаэдрического связывания [13].

В работе [14] проведено сравнение различных икосаэдрических мотивов и определены факторы, влияющие на их устойчивость в наносплавах $Cu-Ag$. Анализ локальной деформации показал, что нецентральные икосаэдрические ядра благоприятны для достаточно больших размеров ядер (изучались наночастицы до 1400 атомов).

3. Результаты компьютерного эксперимента

Проведённые нами молекулярно-динамические эксперименты показали, что в биметаллической системе $Cu-Ag$ при охлаждении из расплава формируется преимущественно аморфная структура (см. рис. 2).

Образование кристаллического зародыша (ГЦК/ГПУ фазы) наблюдается преимущественно в наносплавах с высоким содержанием меди 70–90%. Икосаэдры $Ih13$ присутствуют во всех составах кроме Cu 90%. В наносплавах с долей атомов меди в 10, 30 и 51% метод анализа общих соседей распознаёт множественные икосаэдрические ядра (соответственно 8, 31 и 26 икосаэдров $Ih13$), являющиеся признаком образования металлических стёкол. Икосаэдры (см. рис. 3) образуются вокруг медных атомов и каждый имеет от 1 до 11 атомов Ag . Некоторые икосаэдры связываются между собой через общие вершины и ребра. Также имеются межкластерные связи без общих вершин у двух икосаэдров.

Для всех рассмотренных составов наносплавов в биметаллических системах $Cu-Co$ и $Cu-Pt$ наблюдается выраженная кристаллизация с температурой начала кристаллизации T_{cr} , зависящей от состава (см. рис. 4). Температура T_{cr} возрастает от 590 К для 10% Cu до 780 К для 90% Cu атомов с увеличением доли медных атомов в наносплаве $Cu-Co$. Плотнупакованная часть ядра наносплава с содержанием атомов меди, близким к 30 и 50%, показана на рис. 5. Одновременное наличие развитых ГПУ и ГЦК фаз согласуется с результатами работы [15]. В кластере $Cu_{777}Pt_{333}$ (доля Pt 30%) образуется значительное число (4,7%) ОЦК атомов.

Рис. 2. Внутренняя структура наносплавов $Cu - Ag$ различного состава.

Рис. 3. Ядра икосаэдрической симметрии в наносплавах $Cu_{335}Ag_{771}$ и $Cu_{542}Ag_{512}$ (перспективная проекция). Атомы меди показаны коричневыми шарами, серебра – светлосерыми.

Рис. 4. Калорические кривые для наносплавов $\text{Cu} - \text{Co}$ различного состава.

На рис. 6. б показан состав ядра рассмотренных биметаллических наносплавов от атомного состава, а именно доля упорядоченных атомов ГЦК, ОЦК и ГПУ фазы (включая атомы на осях симметрии пятого порядка как пересечения плоскостей двойникования) от всех атомов наночастицы. Остальная часть ядра состоит икосаэдров $1h12$, полиэдров Франка-Каспера $Z14$ и аморфной фазы X с координационным числом 12 и 13. Наличие этих некристаллических фаз влияет также на расстояние между атомами в наносплавах. На графике среднего межатомного расстояния (см. рис. 6. а) наблюдается положительное отклонение от закона Вегарда для всех трёх бинарных систем, особенно выраженное для сплава $\text{Cu} - \text{Ag}$.

Рис. 5. ГПУ (коричневый цвет) и ГЦК (синий цвет) фазы в ядре наносплавов системы $\text{Cu} - \text{Co}$.

Рис. 6. Зависимость доли атомов упорядоченного ядра а) и среднего межатомного расстояния б) от состава охлажденных кластеров *Cu-Co* (синий), *Cu-Ag* (красный) и *Cu-Pt* (зеленый).

4. Заключение

При охлаждении медных наносплавов со скоростью $5 \cdot 10^{-11}$ К/с образуются конечные биметаллические структуры, различные во форме и атомному строению. Ключевое значение в формировании кристаллической ГЦК/ГПУ структуры имеет малое размерное несоответствие компонент наносплава, например в системе *Cu-Co*. Однако составы с 30% долей атомов меньшего размера в системах *Cu-Ag* и *Cu-Pt* проявляют более сложную структуру с преобладанием локальной икосаэдрической и аморфной фаз и возможным содержанием ОЦК фазы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-33-00742 и № 17-53-04010 Бел_мол_а) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X17PM-032).

Библиографический список

1. Alexeev, O.S. Supported bimetallic cluster catalysts / O.S. Alexeev, B.C. Gates // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2003. – V. 42. – I. 8. – P. 1571-1587.
2. Николаев, С.А. Биметаллические наносплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов / С.А. Николаев, О.Г. Эллерт, М.В. Цодиков, В.М. Новоторцев // *Успехи химии*. – 2014. – Т.83. – № 8. – С. 718-732.
3. Novakovic, R. Surface and transport properties of *Ag-Cu* liquid alloys / R. Novakovic, E. Ricci, D. Giuranno, A. Passerone // *Surface Science*. – 2005. – V. 576. – I. 1-3. – P. 175-183.
4. Мясниченко, В.С. О взаимосвязи структуры и термической стабильности кластеров меди размером до 100 атомов при молекулярно-динамическом моделировании / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов // *Физико-химические*

аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – С. 378-386.

5. **Веселов, А.Д.** Изучение размерных зависимостей энтропий плавления и кристаллизации наночастиц меди / А.Д. Веселов, П.М. Ершов, Н.Ю. Сдобняков и др. // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2016. – Т. 16. – № 1. – С. 101-104.

6. **Мясниченко, В.С.** Моделирование роста кластеров меди: топологическое описание, стабильность и реализуемость в интерметаллидах / В.С. Мясниченко, Т.Г. Ахметшина, А.А. Эссер // XIV Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (ЭДС-2016), Барнаул, 12-17 сентября 2016 года: сборник тезисов. – Барнаул: Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский центр «Системы управления», 2016. – С. 191-192.

7. **Barcaro, G.** Electronic and structural shell closure in *AgCu* and *AuCu* nanoclusters / G. Barcaro, A. Fortunelli, G. Rossi et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110. – I. 46. – P. 23197-23203.

8. **Chen, F.** Martensitic transformations in *Ag–Au* bimetallic core-shell nanoalloys / F. Chen, R.L. Johnston // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92. – I. 2. – P. 023112-1-023112-3.

9. **Qin, L.** Atomic-scale structure of *Co–Pt* bimetallic nanoparticles: Monte Carlo simulations / L. Qin, Y. Zhang, S. Huang et al. // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82. – I 7. – P. 075413-1-075413-10.

10. **Núñez, S.** Structures and chemical ordering of small *Cu–Ag* clusters / S. Núñez, R.L. Johnston // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – I. 31. – P. 13255-13266.

11. **Li, W.** A density functional theory study of structural, electronic, optical and magnetic properties of small *Ag–Cu* nanoalloys / W. Li, F. Chen // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2013. – V. 15. – I. 7. – P. 1809-1-1809-14.

12. **Rossi, G.** Magic polyicosahedral core-shell clusters / G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet et al. // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 93. – I. 10. – P. 105503-1-105503-4.

13. **Trady, S.** Molecular dynamics study of atomic-level structure in monatomic metallic glass / S. Trady, M. Mazroui, A. Hasnaoui, K. Saadouni // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – V. 443. – P. 136-142.

14. **Laasonen, K.** Competition between icosahedral motifs in *AgCu*, *AgNi*, and *AgCo* nanoalloys: A combined atomistic-DFT study / K. Laasonen, E. Panizon, D. Bochicchio, R. Ferrando // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – I. 49. – P. 26405-26413.

15. **Li, G.** Structure evolution during the cooling and coalesced cooling processes of *Cu–Co* bimetallic clusters / G. Li, Q. Wang, D. Li et al. // *Physics Letters A*. – 2008. – V. 372. – № 45. – P. 6764-6769.