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: 669.24:548.5:544.187.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$

И.В. Чепкасов, Н.Д. Артемова, В.С. Байдышев

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

655017, Россия, Абакан, пр. Ленина, 90

bayd_vs@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.500

Аннотация: В представленной работе методом молекулярной динамики были рассмотрены процессы плавления частиц неупорядоченного сплава CuAg в диапазоне размеров $D = 3-5$ нм. Показано, что для малых наночастицы $D = 3$ нм процесс плавления связан с образованием внешнего слоя состоящего из атомов Ag и дальнейшим переходом частицы в аморфное состояние. С увеличением размера частиц до $D = 5$ нм, данный эффект не наблюдался.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, молекулярная динамика, наносплав CuAg .

1. Введение

Биметаллические наночастицы (наносплавы) часто обладают уникальными химическими, оптическими и магнитными свойствами, определяемыми, в том числе химическим составом и структурой. Благодаря этому применения данных частиц включает в себя область катализа, где показано улучшение активности и селективности химических реакций при использовании наносплавов [1], область магнетизма, где легирующие эффекты могут быть использованы для увеличения магнитокристаллической анизотропии в наноструктурированных устройствах [2], область оптики, где имеется возможность тонкой настройки локализованного поверхностного плазмонного резонанса, в спектрах оптического поглощения биметаллических наночастиц [3].

Бинарная система CuAg представляет собой пример не смешивающихся фаз в объемном состоянии. Следовательно, наночастицы CuAg также будут характеризоваться некоторым фазовым разделением. Экспериментально наблюдались и теоретически предсказывались два общих типа химического упорядочения для этой системы. Небольшие наночастицы CuAg имеют ядро-оболочечную структуру с сегрегацией Ag на поверхности [4]. Такая структура способствует более низкой поверхностной энергии Ag . Вторым типом упорядочения, согласно работе [5] является упорядочение с явным разделением фаз имеющее структуру типа Янус-частица, это характерно для наночастиц размером более 12 нм.

С другой стороны в работе [3] методом термического осаждения в тефлоновую матрицу полученные биметаллические наночастицы CuAg и

проведен анализ оптических свойств данных частиц. Отмечено, что для малых размеров в спектре поглощения отмечается один пик, что соответствует структуре однородного твердого раствора. При увеличении размера наночастицы, наблюдалось появление второго пика, что свидетельствовало о формировании структуры с разделенными фазами, предположительно, ядро-оболочечные частицы. Был обнаружен эффект усиления сегрегации фаз после термического отжига.

С практической точки зрения представляют интерес стабильность полученных частиц, наличие возможных структурных превращений, эффекты сегрегации фаз при термическом воздействии. Однако, экспериментальный анализ структур формирующихся в наночастицах $CuAg$ синтезированных данным методом является весьма трудоемкой задачей. С другой стороны изучение термодинамической стабильности и структуры данного типа частиц может быть произведено с помощью компьютерного моделирования. В работе [6] методом компьютерного моделирования рассматривались нанокластеры в форме усеченного параллелепипеда системы $CuAg$ стехиометрических составов AB и A_3B , было показано, что на температурный диапазон структурной стабильности биметаллических наночастиц оказывают совокупное влияние следующие факторы: размер и начальная геометрическая форма наночастицы, состав наночастицы, тип и степень атомного упорядочения, а также наличие внешнего давления.

Таким образом, основной целью работы являлось изучение термодинамической стабильности сферических наночастиц неупорядоченного сплава Ag_xCu_{1-x} различного состава и размера.

2. Компьютерная модель

В качестве метода исследования был выбран метод молекулярной динамики. Имитация процессов термического воздействия на наночастицы Ag_xCu_{1-x} была проведена с использованием многочастичных потенциалов основанных на «методе погруженного атома» (ЕАМ потенциалы) [7]. В качестве начальных объектов были рассмотрены сферические кластеры Cu получаемые при вырезании из идеальной ГЦК структуры. В данных кластерах случайным образом изменяли долю x атомов Cu на атомы Ag , моделируя таким образом неупорядоченный твердый раствор Ag_xCu_{1-x} . Были рассмотрены частицы диаметром $D=3-5$ нм, с содержанием примеси Ag в диапазоне 10–90 %.

В начале этапа моделирования все наночастицы были отрелаксированны при температуре $T=300$ К, нагревании производилось с

помощью термостата Нозе-Гувера, скорость нагревания была равна $2,6 \cdot 10^{11}$ К/с. Для численного интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верлета, временной шаг составлял $\tau = 1$ фс. Моделирование было проведено в пакете для молекулярно-динамических исследований LAMMPS [8], часть расчетов выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова и Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

3. Результаты и обсуждение

В объемном состоянии система CuAg относится к системам эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге. Согласно [9] значение эвтектической температуры составляет 1051 К, а значение эвтектической концентрации 60,1 % (ат.) Ag. Кроме того, температура фазового перехода кристалл-жидкость для данной объемной системы является не линейной функцией состава. Следовательно, наночастицы будут характеризоваться еще более сложным поведением. В связи этим, были рассмотрены процессы нагревания сферических биметаллических наночастиц CuAg находящихся в состоянии твердого раствора и характеризующиеся случайным распределением атомов примеси.

Рис. 1. Калориметрические кривые нагрева наночастиц $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}$ диаметром $D = 3$ нм.

Результаты моделирования показали, что для малых частиц диаметром $D = 3$ нм содержащих (0–20 и 80–100)% атомов Ag при нагревании наблюдался классический фазовый переход, с характерным скачком потенциальной энергии в точке плавления (см. рис. 1). В этом случае зависимость температур плавления наночастиц от концентрации атомов Ag качественно согласуется с фазовой диаграммой для объемной

системы $CuAg$ и имеет не линейный характер. Для частиц содержащих процент атомов Ag в диапазоне от 30–70 %, при термическом воздействии, наблюдалась совершенно иная картина. В этом случае, на калориметрических кривых отсутствовал явный скачок потенциальной энергии соответствующий плавлению наночастицы (см. рис. 2).

Рис. 2. Калориметрические кривые нагрева наночастиц Ag_xCu_{1-x} диаметром $D = 3$ нм.

Рис. 3. Калориметрические кривые нагрева наночастиц Ag_xCu_{1-x} диаметром $D = 5$ нм.

Процесс плавления реализовывался следующим образом: при достижении некоторой температуры наблюдался массовый выход атомов Ag на поверхность наночастицы, с образованием внешнего слоя, что приводило к уменьшению поверхностной энергии наночастицы и ее переходу в аморфное состояние. При дальнейшем нагревании частицы данного размера постепенно переходили в жидкое состояние. С увеличением размера наночастиц до $D = 5$ нм данный эффект не наблюдался. В этом случае для всех рассмотренных концентраций процессы плавления протекали классическим образом, со скачком потенциальной энергии в точке фазового перехода (см. рис. 3).

4. Заключение

Таким образом, методом компьютерного моделирования были изучены процессы термического воздействия на наночастицы сплава $CuAg$ различного состава, первоначально находящиеся в состоянии твердого раствора и имеющие размер $D=3-5$ нм. Для малых наночастицы $D=3$ нм процесс нагревания связан с выходом атомов Ag на поверхность наночастицы и образованием внешнего слоя. Дальнейшее нагревание приводило к переходу частиц в аморфное состояние. С увеличением размера частиц до $D=5$ нм, данный эффект не наблюдался, и процессы плавления реализовывались по механизму характерному для наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-32-00125-мол_а, № 17-42-190308-р_а).

Библиографический список:

1. **Zhou, J.** Selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols on supported Cu – containing bimetallic catalysts / J. Zhou, L. Guo, X. Guo, J. Mao, S. Zhang // *Green Chemistry*. – 2010. – V. 12. – I. 10. – P. 1835-1843.
2. **Zeng, H.** Tailoring magnetic properties of core/shell nanoparticles / H. Zeng, S. Sun, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 85. – I. 5. – P. 792-794.
3. **Beyene, H.T.** Vapor phase deposition, structure, and plasmonic properties of polymer-based composites containing $Ag-Cu$ bimetallic nanoparticles / H.T. Beyene, V.S.K. Chakravadhanula, C. Hanisch et al. // *Plasmonics*. – 2012. – V. 7. – I. 1. – P. 107-114.
4. **Wang, J.** Geometrical effects on sintering dynamics of $Cu-Ag$ core-shell nanoparticles / J. Wang, S. Shin, A. Hu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – I. 31. – P. 17791-17800.
5. **Langlois, C.** Growth and structural properties of $CuAg$ and $CoPt$ bimetallic nanoparticles / C. Langlois, D. Alloyeau, Y. Le Bouar et al. // *Faraday discussions*. – 2008. – V. 138. – P. 375-391.
6. **Мясниченко, В.С.** Влияние внешнего давления на температуру фазовых переходов в биметаллических серебросодержащих наночастицах / В.С. Мясниченко, В.В. Кулагин, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, Л. Кирилов // *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, 2016. – Вып. 8. – С. 259-265.
7. **Williams, P.L.** An embedded-atom potential for the $Cu-Ag$ system / P.L. Williams, Y. Mishin, J.C. Hamilton // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2006. – V. 14. – №. 5. – P. 817-833.
8. **Plimpton, S.** Fast parallel algorithms for shot-range molecular dynamics / S. Plimpton // *Journal of Computational Physics*. – 1995. – V. 117. – I. 1. – P. 1-19.
9. **Банных, О.А.** Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.