Министерство науки и высшего образования
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 10

ТВЕРЬ 2018

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 о 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, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

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 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК: 669.24:548.5:544.187.2

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ЯДРО-ОБОЛОЧЕЧНЫХ НАНОЧАСТИЦ Cu@Si

В.С. Байдышев

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

655017, Абакан, пр. Ленина, 90

bayd_vs@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.064

Аннотация: В работе методом молекулярной динамики проведено компьютерное моделирование процессов конденсации ядро-оболочечных наночастиц системы Cu-Si . Показано, что одновременное охлаждение атомарных паров меди и кремния приводит к формированию частиц неупорядоченного сплава CuSi . Возможный механизм формирования ядро-оболочечных наночастиц Cu@Si (Cu – ядро, Si – оболочка) связан с осаждения малых кластеров кремния на предварительно сформированное ядро меди.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, молекулярная динамика, ядро-оболочечные наночастицы, конденсация.

1. Введение

В настоящее время композиты на основе кремния рассматриваются в качестве потенциальных материалов для изготовления анодов высокой емкости в литий-ионных батареях следующего поколения [1, 2]. Основной проблемой использования данного материала является его нестабильность в циклах заряд/разряд. Изготовленные электроды на его основе подвержены резкому увеличению объема ($\sim 300\%$), сильному распылению и потере электрического контакта с токоприемником [3]. Наилучшие характеристики анодов на основе кремния были в основном достигнуты с использованием наноразмерных структур, таких как наночастицы, нанопроволоки, нанотрубки, пористые структуры [4, 5]. Например, в работе [6], синтезированы тонкие пленки Si/C/Si толщиной 190 нм, которые могли удерживать 83% своей начальной емкости после 150 циклов использования.

В дополнении к углеродным материалам, медь также используется для образования слоистых пленок с кремнием в качестве анодного материала, поскольку она способствует увеличению общей электронной проводимости и стабилизирует изменение объема кремния. Так, в работе [4] были получены пленки Si/Cu толщиной 340 нм методом кластерного пучка, которые после 1000 циклов процесса заряд/разряд сохраняли 95% своей начальной емкости.

Кроме слоистых композитов, в настоящее время, активно исследуются ядро-оболочечные частицы на основе кремния, в качестве материалов для изготовления анодов. Например, авторы [7] получили композитные наночастицы $\text{Si@Cu}_3\text{Si}$ с высокой начальной зарядовой

емкостью, и эффективностью сохранения заряда (83,7%) в конце ста циклов использования.

Для производства ядро-оболочечных наночастиц используют физические и химические методы получения. В случае химических методов стабильные кристаллических или аморфные ядра одного компонента используются в качестве зародышей в процессе осаждения второго компонента, например, в среде коллоидного раствора, либо с использованием процессов химического осаждения из паровой фазы (chemical vapor deposition – CVD) [8]. Однако, общий недостаток этих методов является присутствие остаточных примесей, принадлежащих анионной группе солей металлов, которые не полностью сжигаются в процессе прокаливания, а также присутствие группы лигандов, предназначенных для уменьшения кластерной агрегации. Существование таких примесей усложняет процессы формирования и анализа частиц данного типа [9]. Альтернативой данным методам являются методы, использующие физическое осаждение из газовой фазы. Так, в настоящее время большое распространение получил метод физическое осаждение использующий магнетронное распыление начальных продуктов. Контролируемые параметры осаждения, такие как, мощность магнетрона, длина зоны агрегации и давление инертного газа, в сочетании с использованием массовых фильтров, позволило с некоторой точностью выращивать наночастицы заданного размера и формы [10]. Газофазный синтез связан с быстрой кинетикой и неравновесными процессами, которые часто приводят к возникновению метастабильных фаз. Понимание основ физических процессов происходящих в данных системах, описание механизмов формирования наночастиц требуют детального рассмотрения. Исследование подобных систем осуществляется, в том числе, методами компьютерного моделирования. Например, метод молекулярной динамики широко используется для изучения термодинамических свойств наночастиц [11], процессов нуклеации и конденсации из начальной высокотемпературной газовой фазы [12].

Таким образом, с учетом всего отмеченного выше, основной целью настоящей работы является изучение методами компьютерного моделирования процесса формирования наночастиц системы $Cu-Si$ образующихся при конденсации из высокотемпературной газовой фазы в атмосфере инертного газа, и определение условий способствующих формирования ядро-оболочечных наночастиц $Cu@Si$.

2. Компьютерная модель

Исследование процессов образования наночастиц $Cu@Si$ при конденсации из высокотемпературной газовой фазы в атмосфере

инертного газа было проведено с использованием пакета для молекулярно-динамических исследований LAMMPS [13]. Энергии взаимодействия атомов меди и золота описывались MEAM-потенциалами [14], которые достаточно успешно применяются при моделировании различных нанообъектов системы $Cu-Si$ [15]. Для численного интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верлета, временной шаг составлял $\tau = 1$ фс. Охлаждение атомов и формирующихся наночастиц моделировалось путем столкновения с атомами буферного (инертного) газа, температура которого поддерживалась постоянной и равной $T = 300$ К, в рамках термостата Нозе-Гувера. В качестве буферного газа был выбран аргон. Так как буферный газ инертен и не вступает в химическую связь, то его взаимодействие с атомами сплава описывалось парным потенциалом типа Леннард-Джонса, с параметрами $\varepsilon = 0,0123$ эВ, $\sigma = 0,0123$ Å.

Моделирование проводилось в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Рассматривались системы различных концентраций от $n = (20 - 2000) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Начальная температура атомов меди и кремния задавалась в соответствии с распределением Максвелла и соответствовала значению $T = 2000$ К, в дальнейшем их температура не контролировалась.

3. Результаты и обсуждение

Для определения термодинамических условий образования ядро-оболочечных частиц была проведена серия компьютерных экспериментов. В первом случае рассматривалась конденсация при начальном равномерном распределении атомов Cu и Si . Данная ситуация может быть реализована экспериментально, когда два вещества механически перемешиваются и затем одновременно испаряются. В компьютерной модели в начальный момент времени атомы случайным образом распределялись по всему объему.

Далее система выдерживалась при $T = 5000$ К, что значительно выше температуры плавления данных веществ. Эта процедура позволяла получить состояние системы со случайным распределением атомов, в котором отсутствовали начальные кластерные зародыши (димеры, тримеры).

Непосредственно процесс моделирования заключался в наблюдении самопроизвольного образования наночастиц. На рис. 1 показан фрагмент модели для начального и конечного состояния системы. По результатам данного моделирования можно сделать вывод, что при любой рассмотренной начальной концентрации формирующиеся наночастицы

представляют собой неупорядоченный сплав атомов Cu и Si , количество атомов Cu в нанокластере близко к количеству атомов Si .

Рис. 1. Начальное состояние системы при температуре $T = 2000$ К и концентрации $n = 240 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ (левый рисунок), состояние системы через $t = 40$ нс моделирования (правый рисунок). Синие кружки — атомы Cu , зеленые кружки — атомы Si , атомы буферного газа на рисунках не показаны.

Рис. 2. Частица Cu помещенная в пары Si , концентрация паров Si $n = 240 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Начальное состояние системы: $T_{Si} = 2000$ К, $T_{Cu} = 100$ К (левый рисунок), состояние системы через $t = 1$ нс моделирования: $T_{Si} = 1870$ К, $T_{Cu} = 1050$ К.

Согласно работе [16], устойчивую ядро-оболочечную частицу можно получить производя напыления внешней оболочки на уже сформированное ядро, с учетом этого во втором случае рассматривалась модель с твердым кристаллическим ядром помещенным в область конденсации. На рис. 2 (левый рисунок), показано начальное состояние такой системы.

Были рассмотрены частицы Cu диаметром $D=3-6$ нм. Частица ядра предварительно выдержанная при температуре $T=100$ К, помещалась в пары кремния имеющие температуру $T=2000$ К, температура буферного газа составляла $T=300$ К. На временах порядка $t=1$ нс в процессе моделирования происходило образование незначительного количество димеров и тримеров, образование малых кластеров кремния не наблюдалось. Ядро испытывало столкновения в основном с мономерами кремния, при этом происходило быстрое увеличение температуры ядра.

Рис. 3. Частица меди диаметром $D=4$ нм помещенная в область конденсации, температура паров кремния $T_{Si}=1500$ К, температура частицы-ядра $T_{Cu}=100$ К (левый рисунок). Формирующаяся ядро-оболочечная частица, время моделирования $t=3$ нс, температура частицы $T_{Cu}=600$ К, температура паров кремния $T_{Si}=1000$ К (правый рисунок).

Частицы диаметром $D=3$ нм, за время $t=1$ нс, разогревались до температуры плавления, в некоторых случаях наблюдались процессы испарения атомов Cu происходящие с поверхности частицы. Возможные причины такого быстрого нагрева ядра выбор начальных концентраций атомов Si и атомов буферного газа – аргона. Для исключения этой ситуации была рассмотрена система с меньшей начальной концентрацией атомов Si равной $n=50 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, и отношением атомов буферного газа 1:5. В этом случае наблюдался более плавный нагрев ядра. Как и в первом случае при температуре ядра $T_{Cu}=700$ К начиналась диффузия атомов Si внутрь ядра.

Таким образом, столкновения мономеров Si с кристаллическим ядром Cu диаметром до $D=6$ нм, приводит к его нагреванию, и при температуре ядра $T_{Cu}=700$ К наблюдается диффузия Si в медное ядро.

Основная причина значительного нагревания ядра заключается в выделяющейся энергии при образовании связи $Cu-Si$. Оценки, проведенные в [3] для металлов дают значение порядка 2,0–4,0 эВ/атом, при этом при столкновении с атомом буферного газа значение уменьшения энергии частицы составляет всего 0,04–0,2 эВ/атом.

В третьем случае для уменьшения частоты столкновения мономеров Si с ядром Cu , ядро помещалось в систему в которой предварительно была проведена нуклеация паров Si в течении $t=2$ нс. В этом случае в системе успевали сформироваться малые кластеры Si и средняя температура паров Si достигала значения $T_{Si}=1500$ К. В процессе моделирования ядро сталкивалось в основном с малыми кластера Si , что также приводило к увеличению его температуры, однако, частота этих столкновений значительно ниже, и формирующаяся частица успевала охлаждаться атомами буферного газа. Максимальная температура ядра в этом случае не превышала $T_{Cu}=600$ К. В конце процесса моделирования формировались частично покрытые Si частицы Cu (см. рис. 3).

Отметим, что структура ядра формирующейся частицы сохранялась кристаллической, а также имелась четкая граница раздела фаз, данные частицы оставались стабильными и с течением времени остывали до температуры буферного газа.

4. Заключение

Таким образом, в работе проведено моделирование процесса формирования наночастиц системы $Cu-Si$. Показано, что при конденсации из начальных атомарных паров формируются только частицы неупорядоченного сплава. Одним из возможных механизмов формирования ядро-оболочечных частиц может являться механизм осаждение малых кластеров Si на предварительно сформированное ядро Cu .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-42-190308-р_а).

Библиографический список:

1. **Yao, K.** Chemical reduction synthesis and electrochemistry of $Si-Sn$ nanocomposites as high-capacity anodes for $Li-ion$ batteries / K. Yao, M. Ling, G. Liu, W Tong // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2018. – V. 9. – I. 17. – P. 5130-5134.
2. **Obrovac, M.N.** Alloy negative electrodes for $Li-ion$ batteries / M.N. Obrovac, V.L. Chevrier // Chemical Reviews. – 2014. – V. 114. – I. 23. – P. 11444-11502.

3. **Hatchard, T. D.** In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon / T. D. Hatchard, J. R. Dahn // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2004. – V. 151. – I. 6. – P. A838-A842.
4. **Lin, L.** Copper-nanoparticle-induced porous *Si/Cu* composite films as an anode for lithium ion batteries / L. Lin, Y. Ma, Q. Xie, et al. // *ACS Nano*. – 2017. – V. 11. – I. 7. – P. 6893-6903.
5. **Cao, F.F.** *Cu–Si* nanocable arrays as high-rate anode materials for lithium-ion batteries / F.F. Cao, J.W. Deng, S.Xin, et al. // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23. – I. 38. – P. 4415-4420.
6. **Reyes Jiménez, A.** A step toward high-energy silicon-based thin film lithium ion batteries / A. Reyes Jiménez, R. Klöpsch, R. Wagner et al. // *ACS Nano*. – 2017. – V. 11. – I. 5. – P. 4731-4744.
7. **Hou, S.C.** Mechanochemical synthesis of *Si/Cu₃Si*-based composite as negative electrode materials for lithium ion battery / S.C. Hou, T.Y. Chen, Y.H. Wu, et al. // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8. – I. 12695. – P. 1-11.
8. **Wang, X.** A general strategy for nanocrystal synthesis / X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li // *Nature*. – 2005. – V. 437. – № 7055. – P. 121-124.
9. **Wang, H.** Exploiting core–shell synergy for nanosynthesis and mechanistic investigation / H. Wang, L. Chen, Y. Feng, H. Chen // *Accounts of Chemical Research*. – 2013. – V. 46. – I. 7. – P. 1636-1646.
10. **Yin, F.** Controlled formation of mass-selected *Cu–Au* core–shell cluster beams / F. Yin, Z.W. Wang, R.E. Palmer // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – I. 27. – P. 10325-10327.
11. **Мясниченко, В.С.** О термической стабильности кластеров меди с размером 100–150 атомов / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, Н.Ю. Сдобняков и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – Вып. 9. – С. 330-336.
12. **Байдышев, В.С.** Моделирование образования наночастиц *CuAu* в процессе газофазного синтеза / В.С. Байдышев, В.А. Цура, И.В. Чепкасов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – Вып. 9. – С. 64-70.
13. **Plimpton, S.** Fast parallel algorithms for shot-range molecular dynamics / S. Plimpton // *Journal of Computational Physics*. – 1995. – V. 117. – I. 1. – P. 1-19.
14. **Jelinek, B.** Modified embedded atom method potential for *Al, Si, Mg, Cu* and *Fe* alloys / B. Jelinek, S. Groh, M.F. Horstemeyer, et al. // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85. – I. 24. – P. 245102-1-245102-18.
15. **Feng, X.** Understanding the temperature and size dependence of the contact angle of *Cu/Si* (111): A molecular dynamics study / X. Feng, Y. Mo, Y. Zhao, S. Jiang // *Computational Materials Science*. – 2018. – V. 150. – P. 222-229.
16. **Grammatikopoulos, P.** Nanoparticle design by gas-phase synthesis / P. Grammatikopoulos, S. Steinhauer, J. Vernieres, V. Singh, M. Sowwan // *Advances in Physics: X*. – 2016. – V. 1. – I. 1. – P. 81-100.

References:

1. **Yao, K.** Chemical reduction synthesis and electrochemistry of *Si–Sn* nanocomposites as high-capacity anodes for *Li*–ion batteries / K. Yao, M. Ling, G. Liu, W Tong // *The Journal*

- of Physical Chemistry Letters. – 2018. – V. 9. – I. 17. – P. 5130-5134.
2. **Obrovac, M.N.** Alloy negative electrodes for *Li*-ion batteries / M.N. Obrovac, V.L. Chevrier // Chemical Reviews. – 2014. – V. 114. – I. 23. – P. 11444-11502.
 3. **Hatchard, T. D.** In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon / T. D. Hatchard, J. R. Dahn // Journal of The Electrochemical Society. – 2004. – V. 151. – I. 6. – P. A838-A842.
 4. **Lin, L.** Copper-nanoparticle-induced porous *Si/Cu* composite films as an anode for lithium ion batteries / L. Lin, Y. Ma, Q. Xie, et al. // ACS Nano. – 2017. – V. 11. – I. 7. – P. 6893-6903.
 5. **Cao, F.F.** *Cu–Si* nanocable arrays as high-rate anode materials for lithium-ion batteries / F.F. Cao, J.W. Deng, S.Xin, et al. // Advanced Materials. – 2011. – V. 23. – I. 38. – P. 4415-4420.
 6. **Reyes Jiménez, A.** A step toward high-energy silicon-based thin film lithium ion batteries / A. Reyes Jiménez, R. Klöpsch, R. Wagner et al. // ACS Nano. – 2017. – V. 11. – I. 5. – P. 4731-4744.
 7. **Hou, S.C.** Mechanochemical synthesis of *Si/Cu₃Si*-based composite as negative electrode materials for lithium ion battery / S.C. Hou, T.Y. Chen, Y.H. Wu, et al. // Scientific Reports. – 2018. – V. 8. – I. 12695. – P. 1-11.
 8. **Wang, X.** A general strategy for nanocrystal synthesis / X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li // Nature. – 2005. – V. 437. – № 7055. – P. 121-124.
 9. **Wang, H.** Exploiting core–shell synergy for nanosynthesis and mechanistic investigation / H. Wang, L. Chen, Y. Feng, H. Chen // Accounts of Chemical Research. – 2013. – V. 46. – I. 7. – P. 1636-1646.
 10. **Yin, F.** Controlled formation of mass-selected *Cu–Au* core–shell cluster beams / F. Yin, Z.W. Wang, R.E. Palmer // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V. 133. – I. 27. – P. 10325-10327.
 11. **Myasnichenko, V.S.** O termicheskoy stabil'nosti klasterov medi s razmerom 100–150 atomov / V.S. Myasnichenko, P.M. Ershov, N.Yu. Sdobnyakov i dr. // Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. – 2017. – I. 9. – P. 330-336.
 12. **Bajdyshev, V.S.** Modelirovanie obrazovaniya nanochastich *CuAu* v processe gazofaznogo sinteza / V.S. Bajdyshev, V.A. Cura, I.V. Chepkasov // Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. – 2017. – I. 9. – P. 64-70.
 13. **Plimpton, S.** Fast parallel algorithms for shot-range molecular dynamics / S. Plimpton // Journal of Computational Physics. – 1995. – V. 117. – I. 1. – P. 1-19.
 14. **Jelinek, B.** Modified embedded atom method potential for *Al, Si, Mg, Cu* and *Fe* alloys / B. Jelinek, S. Groh, M.F. Horstemeyer, et al. // Physical Review B. – 2012. – V. 85. – I. 24. – P. 245102-1-245102-18.
 15. **Feng, X.** Understanding the temperature and size dependence of the contact angle of *Cu/Si* (111): A molecular dynamics study / X. Feng, Y. Mo, Y. Zhao, S. Jiang // Computational Materials Science. – 2018. – V. 150. – P. 222-229.
 16. **Grammatikopoulos, P.** Nanoparticle design by gas-phase synthesis / P. Grammatikopoulos, S. Steinhauer, J. Vernieres, V. Singh, M. Sowwan // Advances in Physics: X. – 2016. – V. 1. – I. 1. – P. 81-100.

**COMPUTER SIMULATION OF THE Cu@Si CORE-SHELL NANOPARTICLES
FORMATION**

V.S. Baidyshev

N.F. Katanov Khakas State University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.064

Abstract: In this work computer simulation of the condensation processes of *Cu–Si* core-shell nanoparticles was performed by the molecular dynamics method. It was shown that simultaneous cooling of atomic vapors of copper and silicon leads to the formation of disordered *CuSi* alloy particles. A possible mechanism for the formation of nanoparticles (*Cu* – core, *Si* – shell) is associated with deposition of small silicon clusters onto a pre-formed copper core.

Keywords: computer simulation, molecular dynamics, core-shell nanoparticles, condensation.

Байдышев Виктор Сергеевич – к.ф.-м.н., магистрант 2 года обучения кафедры программного обеспечения вычислительной техники и автоматизированных систем ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова».

Victor S. Baidyshev – Ph. D., Master of Science (2-nd year) in Computer Software and Automated Systems N.F. Katanov Khakas State University