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**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

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:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

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

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

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

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 536.42

Оригинальная статья

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРАХ ПОД ВНЕШНИМ ДАВЛЕНИЕМ

С.С. Богданов¹, В.С. Мясниченко¹, А.Ю. Колосов¹, Д.Н. Соколов¹, Ю.Н. Акимова¹,
А.С. Антонов^{1,2}, Н.Ю. Сдобняков¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

²ФГБОУ ВО «Тверская государственная сельскохозяйственная академия»

170904, Россия, Тверь, ул. Маршала Василевского, 7

viplabs@yandex.ru, nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.422

Аннотация: В данной работе исследовался процесс структурообразования на примере биметаллической наносистемы $Au - Ag$ эквиатомного состава при различных внешних давлениях. Установлено, что на процесс образования ОЦК фазы внешнее давление влияет слабо, также как и размерный фактор. При этом соотношение между ГЦК, ГПУ, икосаэдрической фазами может существенно меняться как под влиянием внешнего давления, так и размерного фактора.

Ключевые слова: внешнее давление, кристаллизация, биметаллические наноструктуры, метод молекулярной динамики, потенциал внешней связи, структурные превращения.

1. Введение

Ранее нами в [1] было изучено влияние внешнего давления на температуру фазовых переходов в биметаллических серебросодержащих наночастицах (НЧ). Было установлено, что на температурный диапазон структурной стабильности биметаллических наночастиц (наносплавов) оказывают совокупное влияние следующие факторы: размер и начальная геометрическая форма наночастицы, состав наночастицы, тип и степень атомного упорядочения, наличие внешнего давления. Кроме того, в [2] была рассмотрена проблема влияния внешнего давления на термодинамическую стабильность металлических нанокластеров с «магическим» числом атомов.

К сожалению, в настоящее время работ, посвященных исследованию изменений структуры моно- и биметаллических наночастиц, крайне мало. Экспериментальные исследования, как правило, изучают локальные структуры образца при определенных внешних условиях. Однако, на примере [3] стало известно, что капиллярное давление может играть существенную роль в процессе коалесценции металлических наночастиц. Процессы структурообразования, например, в керамиках на основе оксида алюминия согласно [4] также существенно зависят от внешнего давления. Безусловно, внешнее давление будет играть важную роль при образовании наночастиц из газовой фазы. В [5] было показано, что скорость синтеза наночастиц может быть значительно увеличена, если синтез будет происходить при более высоком давлении с соответственно более

короткими временами роста зародышей, что также достигается за счет высоких скоростей охлаждения. В молекулярно-динамических (МД) экспериментах [6] также исследуются механизмы фазовых переходов, степень метастабильности однодоменных нанокристаллов при влиянии внешнего давления.

2. Описание методики моделирования

В данной работе проводилось молекулярно-динамическое моделирование в рамках *NPT* ансамбля с использованием программного продукта [7]. Были рассмотрены биметаллические наносплавы *Au* – *Ag* эквиатомного состава, состоящие из 240, 675, 1350 и 1865 атомов. Начальные конфигурации представлены на рис. 1.

Рис. 1. Начальные конфигурации биметаллической системы *Au* – *Ag* (желтые шары – атомы *Au*): а – $N = 240$, б – $N = 675$, в – $N = 1350$, г – $N = 1865$ атомов.

Шаг по времени в МД эксперименте составлял 0,8 фс. На первом этапе производился нагрев начальных конфигураций (с шагом

температуры 0,5 К) от 200 К до температуры разупорядочения. Для 240 атомов температура разупорядочения составляла 700 К, общее время эксперимента соответствовало 1 нс. Нагрев осуществлялся до 900 К для 675 атомов, и 1460 К для двух больших размеров. Далее происходило охлаждение системы до температуры 200 К при различных внешних давлениях: 0,1 ГПа, 2 ГПа, 4 ГПа и 8 ГПа (см. рис. 2). Для каждого размера выполнялась серия из пяти повторных экспериментов.

Для вычисления сил, действующих между атомами, использовался модифицированный потенциал сильной связи, параметры которого взяты из работы [8], для определения перекрестных параметров мы использовали правило комбинирования Лоренца – Бертло.

Рис. 2. Пример конечных конфигураций наносплавов $Au - Ag$ ($N = 1865$, желтые шары – атомы Au) при температуре 200 К (желтые шары – атомы Au): а – 0,1 ГПа, б – 2 ГПа, в – 4 ГПа, г – 8 ГПа.

3. Результаты и обсуждение

Для всех исследованных нами конфигураций НЧ $Au-Ag$ установлено, что доля ГПУ фазы, а также суммарное число распознанных (кристаллических и квазикристаллических) атомов, возрастает с увеличением внешнего давления. При этом на рис. 3 среднее число ядер икосаэдрической симметрии уменьшается при увеличении внешнего давления, также как и с ростом размера нанокластера при фиксированном давлении.

Процентное соотношение ОЦК фазы слабо зависит от внешнего давления. Примечательно, что для систем, состоящих из $N=240$, $N=675$ и $N=1865$, наблюдается также слабовыраженный максимум в интервале давлений 2–6 ГПа.

Рис. 3. Распределение атомов наносплава $Au-Ag$ по распознанным фазам при различных давлениях и $T=200$ К: bcc – ОЦК, fcc – ГЦК, hcp – ГПУ фазы, ico – икосаэдрические ядра: а – $N=240$, б – $N=675$, в – $N=1350$, г – $N=1865$. Усреднение по серии из пяти экспериментов для каждого размера.

Заметная структурная перестройка уже при давлении 2 ГПа наблюдается для размеров нанокластера $N = 675$ и более атомов, в то время как для $N = 240$ ГЦК фаза, ГПУ фаза и икосаэдрические ядра конкурируют между собой во всем интервале рассматриваемых значений внешнего давления. Когда образуется поли-икосаэдрическая структура НЧ, число ГПУ атомов в ней превышает число ГЦК атомов. Количество образованных икосаэдрических ядер уменьшается как с ростом размера наносистемы, так и с ростом внешнего давления. При этом с ростом размера НЧ доля двух кристаллических фаз увеличивается, также и рост внешнего давления в значительной степени количественно влияет на процесс формирования ГЦК фазы – данная фаза доминирует при рассматриваемых структурно-фазовых превращениях. ГПУ атомы формируют в процессе кристаллизации лишь отдельные двойниковые границы толщиной в 1–2 атома, однако таких областей может наблюдаться несколько в рассматриваемых нами наночастицах.

Сделаем вывод о том, что комбинация внешнего давления и размера наносплава позволяет получать разнообразные сочетания по упорядоченным фазам. Однако, по-видимому, именно конкуренция между ГЦК и ГПУ фазами (а также возможность наличия некристаллических областей) должна определять физико-химические свойства и соответственно области технологического применения наносплавов. С этой точки зрения внешнее давление может рассматриваться как управляющий параметр в процессах синтеза/роста фрактальных наноструктур на основе золота [9].

Дополнительно рассмотрим давление, как препятствующий поверхностной сегрегации фактор. На рис. 4 показано распределение атомов в конкретных конечных конфигурациях по расстоянию от геометрического центра НЧ и удельной потенциальной энергии. Анализ рисунка показывает, что сегрегация в наносплавах размеров $N = 1350$ и $N = 1865$ не происходит. Проведенное исследование косвенно позволяет оценить стабильность/нестабильность бинарных наносистем $Au - Ag$ с исходным однородным распределением компонентов. В данном случае стабильность выражается именно в отсутствии заметной сегрегации, крайним проявлением которой могло бы являться формирование структуры «ядро-оболочка».

Можно отметить, что с увеличением внешнего давления форма распределений, представленных на рис. 4 меняется: значительно уменьшается разброс удельной энергии, между внутренними и поверхностными атомами каждого сорта. Расширение диапазона расстояний от центра наночастицы на рис. 4 б можно объяснить некоторым отклонением конечной формы выбранной НЧ от сферической.

Рис. 4. Распределение атомов наносплава $Au-Ag$ с $N=1865$ в зависимости от расстояния от геометрического центра наночастицы (совпадает с центром масс) при различных давлениях: а – 2 ГПа $N=1350$, б – 8 ГПа $N=1350$, в – 2 ГПа $N=1865$, г – 8 ГПа $N=1865$.

4. Заключение

Таким образом, внешнее давление можно рассматривать как более эффективный управляющий параметр (по сравнению, например, с температурой) при формировании фазового состава в биметаллических наноструктурах. Сочетание размерного фактора и величины внешнего давления позволяет получать биметаллические структуры различного фазового состава и, соответственно, обладающих различными физико-химическими характеристиками. В этой связи технологический интерес представляет степень их стабильности именно по отношению к температурным воздействиям в части структурных и фазовых переходов. Понимание процессов, происходящих под действием высокого давления в биметаллических наночастицах, позволяет расширить наши представления о механизмах структурных и фазовых превращений [10].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00132, № 18-38-00571 мол_а, № 20-37-70007) и Минобрнауки РФ в рамках конкурса научных проектов, выполняемых научными коллективами исследовательских центров и (или) научных лабораторий образовательных организаций высшего образования (проект № 2019-0126).

Библиографический список:

1. **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. – 2016. – Вып. 8. – С. 259-265.
2. **Мясниченко, В.С.** Влияние внешнего давления на термодинамическую стабильность кристаллических нанокластеров золота, серебра и меди с «магическим» числом атомов / В.С. Мясниченко, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков // XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния, Екатеринбург, 15-22 ноября 2016: тезисы докладов. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2016. – С. 206.
3. **Chen, L.-Y.** Rapid control of phase growth by nanoparticles / L.-Y. Chen, J.-Q. Xu, H. Choi, et al. // Nature Communications. – 2014. – V. 5. – Art. no 3879. – 9 p.
4. **Issa, I.** Room temperature plasticity and phase transformation of nanometersized transition alumina nanoparticles under pressure / I. Issa, L. Joly-Pottuz, J. Réthoré, et al. // Acta Materialia. – 2018. – V. 150. – P. 308-316.
5. **Flagan, R.C.** Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase / R.C. Flagan, M.M. Lunden // Materials Science and Engineering: A. – 1995. – V. 204. – I. 1-2. – P. 113-124.
6. **Morgan, B.J.** Pressure-driven phase transitions in crystalline nanoparticles: surface effects on hysteresis / B.J. Morgan, P.A. Madden // Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111. – I. 18. – P. 6724-6731.
7. **Свидетельство № 2011615692 Российская Федерация.** Молекулярнодинамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн): свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В.С. Мясниченко; заявитель и правообладатель заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». – № 2011613732; заявл. 23.05.2011; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20.06.2011. – 1 с.
8. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
9. **Сдобняков, Н.Ю.** Определение фрактальной размерности островковых плёнок золота на слюде / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, А.С. Антонов // Вестник ТвГУ, серия «Физика». – 2009. – № 41. – Вып. 6. – С. 112-119.
10. **Васильев, Л.С.** Методы исследования структурно-фазовых превращений в наноматериалах, деформируемых под давлением / Л.С. Васильев, Л.С. Ломаев // Вестник Пермского национального исследовательского университета. Механика. – 2019. – № 2. – С. 63-85.
11. **Васильев, Л.С.** Влияние давления на процессы формирования и разрушения наноструктуры при пластическом деформировании металлов / Л.С. Васильев,

Л.С. Ломаев // VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва, 7-10 ноября 2017: Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2017. – С. 157-159.

References:

1. **Myasnichenko, V.S.** Effect of external pressure on the phase transition temperature in bimetallic argentic nanoparticles / V.S. Myasnichenko, V.V. Kulagin, D.N. Sokolov, N.Yu. Sdobnyakov, L. Kirilov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2016. – I. 8. – P. 259-265. (In Russian).
2. **Myasnichenko, V.S.** The effect of external pressure on the thermodynamic stability of crystalline nanoclusters of gold, silver and copper with a «magic» number of atoms / V.S. Myasnichenko, A.Yu. Kolosov, D.N. Sokolov, N.Yu. Sdobnyakov // XVII Vserossiyskaya shkola-seminar po problemam fiziki kondensirovannogo sostoyaniya, Ekaterinburg, 15-22 noyabrya 2016: tezisy dokladov. – Ekaterinburg: IFM UrO RAN, 2016. – P. 206. (In Russian).
3. **Chen, L.-Y.** Rapid control of phase growth by nanoparticles / L.-Y. Chen, J.-Q. Xu, H. Choi, et al. // Nature Communications. – 2014. – V. 5. – Art. no 3879. – 9 p.
4. **Issa, I.** Room temperature plasticity and phase transformation of nanometersized transition alumina nanoparticles under pressure / I. Issa, L. Joly-Pottuz, J. Réthoré, et al. // Acta Materialia. – 2018. – V. 150. – P. 308-316.
5. **Flagan, R.C.** Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase / R.C. Flagan, M.M. Lunden // Materials Science and Engineering: A. – 1995. – V. 204. – I. 1-2. – P. 113-124.
6. **Morgan, B.J.** Pressure-driven phase transitions in crystalline nanoparticles: surface effects on hysteresis / B.J. Morgan, P.A. Madden // Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111. – I. 18. – P. 6724-6731.
7. **Certificate № 2011615692 Russian Federation.** Molecular dynamics simulation and bio-inspired optimization of binary and triple metal nanostructures (Cluster Evolution): certificate of state registration of a computer program / V.S. Myasnichenko; заявитель i правообладатель заявитель i правообладатель Federal'noe gosudarstvennoe byudzhetnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovaniya «Altajskij gosudarstvennyy tekhnicheskij universitet im. I.I. Polzunova». – № 2011613732; заявл. 23.05.2011; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20.06.2011. – 1 p. (In Russian).
8. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
9. **Sdobnyakov, N.Yu.** Determination of the fractal dimension of island films of gold on mica / N.Yu. Sdobnyakov, T.Yu. Zykov, A.N. Bazulev, A.S. Antonov // Vestnik TvGU, seriya «Fizika». – 2009. – № 41. – I. 6. – P. 112-119. (In Russian).
10. **Vasil'ev, L.S.** Research methods of structural and phase transformations in nanomaterials deformed under pressure / L.S. Vasil'ev, L.S. Lomaev // PNRPU Mechanics Bulletin. – 2019. – № 2. – P. 63-85. (In Russian).
11. **Vasil'ev, L.S.** The effect of pressure on the processes of formation and destruction of a nanostructure during plastic deformation of metals / L.S. Vasil'ev, L.S. Lomaev // VII Mezhdunarodnaya konferentsiya «Deformatsiya i razrushenie materialov i nanomaterialov», Moskva, 7-10 noyabrya 2017: Sbornik materialov. – М: ИМЕТ РАН, 2017. – P. 157-159. (In Russian).

THE FEATURES OF THE CRYSTALLIZATION PROCESS IN BIMETALLIC
NANOSTRUCTURES UNDER EXTERNAL PRESSURE

S.S. Bogdanov¹, V.S. Myasnichenko¹, A.Yu. Kolosov¹, D.N. Sokolov¹, Yu.N. Akimova¹,
A.S. Antonov^{1,2}, N.Yu. Sdobnyakov¹

¹Tver State University, Tver, Russia

²Tver State Agricultural Academy, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.422

Abstract: In this paper the process of the structure formation in the bimetallic nanosystem $Au - Ag$ of the equiatomic type at different external pressures has been investigated. It has been found that the external pressure affects the process of formation of the bcc phase only slightly, as does the size factor as well. At the same time, the ratios between fcc, hcp and icosahedral phases can vary significantly, under influence of both the external pressure and the size effect.

Keywords: external pressure, crystallization, bimetallic nanostructures, molecular dynamics, external communication potential, structural transformations.

Богданов Сергей Сергеевич – аспирант кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Мясниченко Владимир Сергеевич – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Колосов Андрей Юрьевич – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Соколов Денис Николаевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Акимова Юлия Николаевна – магистрант кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Антонов Александр Сергеевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», старший преподаватель ФГБОУ ВО «Тверская государственная сельскохозяйственная академия»

Сдобняков Николай Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Sergey S. Bogdanov – postgraduate student of the General Physics Department, Tver State University

Vladimir S. Myasnichenko – Researcher of the General Physics Department, Tver State University

Andrey Yu. Kolosov – Researcher of the General Physics Department, Tver State University

Denis N. Sokolov – Ph. D., Researcher of the General Physics Department, Tver State University

Yuliya N. Akimova – undergraduate student of the General Physics Department, Tver State University

Alexander S. Antonov – Ph. D., Researcher, Tver State University, Senior Lecturer, Tver State Agricultural Academy

Nickolay Yu. Sdobnyakov – Ph. D., Docent of the General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 15.11.2019; после рецензирования/revise: 28.11.2019; принята/accepted 05.12.2019.