

08

Сравнительное атомистическое моделирование структуры и структурных превращений в наносплавах Ni–Ag и Ni–Cu

© А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Н.И. Непша, С.С. Богданов, Д.Н. Соколов,
Р.Е. Григорьев, Н.Ю. Сдобняков

Тверской государственный университет,
Тверь, Россия

E-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 28 октября 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Исследовались структура и структурные превращения бинарных наночастиц Ni–Ag и Ni–Cu размером 3.2 нм. В качестве метода моделирования термоиндуцированного воздействия использовался метод молекулярной динамики. Показано, что для бинарных наночастиц Ni–Ag и Ni–Cu характерна поверхностная сегрегация атомов Ag и Cu соответственно. На основе анализа калорических кривых потенциальной части удельной внутренней энергии и энергетического спектра бинарных наночастиц Ni–Ag и Ni–Cu выявлены особенности сегрегационного поведения атомов Ag и Cu. Описаны сходство и различия в процессах структурообразования при термоиндуцированном воздействии, отвечающем нагреванию и охлаждению.

Ключевые слова: бинарные наночастицы, молекулярная динамика, потенциал сильной связи, структурные превращения, структура ядро–оболочка.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59574.6394PA

Взаимосвязь между структурой и физико-химическими характеристиками бинарных металлических наночастиц (НЧ) проявляется гораздо сильнее с учетом размерного эффекта, изменения состава или их конфигурации [1]. Изучению термоиндуцированных структурных превращений в бинарных НЧ на основе Ni посвящены работы [2–4]. В [5,6] представлены результаты атомистического молекулярно-динамического моделирования, которые показали, что в бинарных НЧ Ni–Cu атомы меди имеют тенденцию к поверхностной сегрегации. Наряду с отмеченными в [2–4] факторами, никельсодержащие бинарные НЧ представляют интерес по той причине, что именно в них была обнаружена инверсия поверхностной сегрегации в НЧ Ni–Cu при допировании бинарной системы углеродом, т.е. переход от поверхностной сегрегации Cu к поверхностной сегрегации Ni [7]. В [8] методом молекулярной динамики (МД) было изучено влияние размера, температуры и скорости охлаждения на формирование структуры и закономерности фазовых переходов в эквиатомном тернарном сплаве Ag–Cu–Ni (содержащем три компонента в равных долях). Результаты показали наличие структуры ядро–оболочка во всех случаях, а повышение температуры моделирования и снижение скорости охлаждения способствуют кристаллизации тернарных кластеров Ag–Cu–Ni. В [9] изучалось влияние размерного несоответствия на структурные превращения в бинарных НЧ Ni–Ag, Co–Ag, Cu–Ag, Co–Pt, Ni–Pd, Rh–Au и Ni–Cu. Отметим, что создание катализаторов на основе никеля сталкивается с такими проблемами, как низкотемпературная активность и спекание НЧ. В качестве возможного решения в [10]

исследуется включение вторых переходных металлов или благородных металлов в такие катализаторы. Еще одной проблемой при синтезе бинарных НЧ является медленная кинетика диффузии в твердых телах и плохое смешивание прекурсоров, решение этой проблемы было предложено в [11].

В качестве объектов исследования выступают бинарные НЧ Ni–X (где X = Ag, Cu, т.е. никель выступает в качестве базового компонента, а второй компонент выбран из подгруппы меди). Поскольку на практике самым часто встречающимся вариантом результата синтеза бинарных НЧ является равномерное распределение [12], в настоящей работе мы рассматриваем НЧ эквиатомного состава для выяснения степени сегрегации атомов металлов из подгруппы меди. Целью настоящей работы является сравнение закономерностей структурных превращений в наносплавах Ni–Ag и Ni–Cu при термоиндуцированном воздействии.

Методом МД были исследованы термоиндуцированные структурные превращения в НЧ с исходным равномерным распределением компонентов диаметром 3.2 нм (2000 атомов). В процессе моделирования НЧ нагревались от 300 до 1500 К, затем охлаждались до 300 К, в процессе такого термоиндуцированного воздействия анализировалась их локальная структура и энергетический спектр (т.е. распределение атомов НЧ по значению удельной потенциальной энергии). В рамках компьютерного эксперимента, основанного на применении метода МД, использовались следующие параметры: время релаксации наночастиц составляло 15 ps, скорость

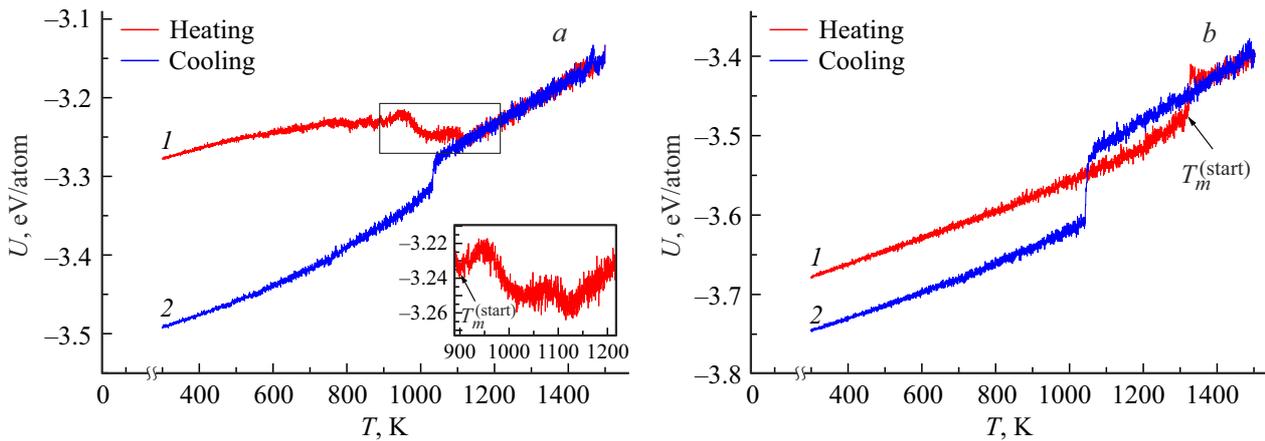


Рис. 1. Зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры: *a* — Ni-Ag, *b* — Ni-Cu. Кривая 1 — нагревание, кривая 2 — охлаждение.

Параметры потенциала сильной связи

Система	A , eV	ξ , eV	p	q	r_0 , Å	r_{cut} , Å
Ag-Ag	0.1028	1.178	10.928	3.139	2.889	7.55
Ni-Ag	0.0622	1.1227	13.9635	2.164	2.6904	7.55
Cu-Cu	0.0855	1.224	10.96	2.278	2.556	7.55
Ni-Cu	0.0567	1.1444	13.9795	1.7335	2.5239	7.55
Ni-Ni	0.0376	1.07	16.999	1.189	2.4918	7.55

изменения температуры для нагревания и охлаждения составляла 0.3 K/ps.

МД-моделирование производилось с использованием программного обеспечения собственной разработки, в котором используется потенциал сильной связи, параметры которого для монометаллических связей взяты из работы [13]. Для получения перекрестных параметров использовалось так называемое правило Лоренца–Бертло: параметры A , ξ находятся как средние геометрические величины, а параметры p , q , r_0 — как средние арифметические (см. таблицу). Параметр обрезки потенциала сильной связи r_{cut} соответствует условиям, предложенным в работе [13]. Такой подход к нахождению перекрестных параметров потенциала сильной связи апробирован в работах [1–6].

Был применен мягкий стохастический термостат [14,15], представляющий собой термостат Нозе–Гувера с добавлением случайного шума для улучшения эргодичности. В отличие от динамики Ланжевена, где шум добавляется непосредственно к каждой физической степени свободы, схема данного термостата основана на косвенной связи с одной броуновской частицей. Несмотря на стохастический характер, термостат слабо влияет на физическую динамику, измеряемую возмущением временных автокорреляционных функций. Кинетическая энергия хорошо контролируется даже на ранних стади-

ях моделирования. В качестве метода интегрирования уравнений движения был выбран алгоритм Верле в скоростной форме, т.к. он имеет достаточно хорошую точность, является „самостартующим“ и не требует знания координат и скоростей в предыдущий момент времени. Для моделирования отдельных наночастиц использовались периодические граничные условия. Анализ структуры исследуемых НЧ производился с помощью программного комплекса OVITO методом сопоставления полиэдральных шаблонов [16].

На рис. 1 представлены графики зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры для бинарных НЧ Ni-Ag (*a*) и Ni-Cu (*b*). Анализ участков кривых, отвечающих началу нагревания и окончанию охлаждения, показывает, что начальная конфигурация с равномерным распределением компонентов ни для одной наносистемы не является оптимальной, о чем свидетельствует более высокое значение величины удельной энергии на кривой, отвечающей нагреванию. Характер поведения температурных зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии U , отвечающих нагреванию бинарных НЧ Ni-Ag и Ni-Cu, в области плавления существенно различается. Это связано с тем, что атомы серебра в процессе нагревания формируют оболочку НЧ, но при этом часть атомов серебра присутствует в центральной части НЧ. В то же время атомы никеля занимают периферийную область по отношению к ядру и не выходят на поверхность (см. рис. 2, *a*), т.е. фактически в данном температурном интервале формируется луковичная структура (onion-like structure [17]). В процессе плавления (рис. 1, *a*) наблюдается значительное снижение энергии, что обусловлено активным процессом поверхностной сегрегации атомов серебра. Этот процесс продолжается даже после плавления вплоть до 1120 K, что подтверждается ходом температурной зависимости U (см. вставку на рис. 1, *a*). Существенно отличаются температуры, отвечающие началу плавления: для Ni-Ag

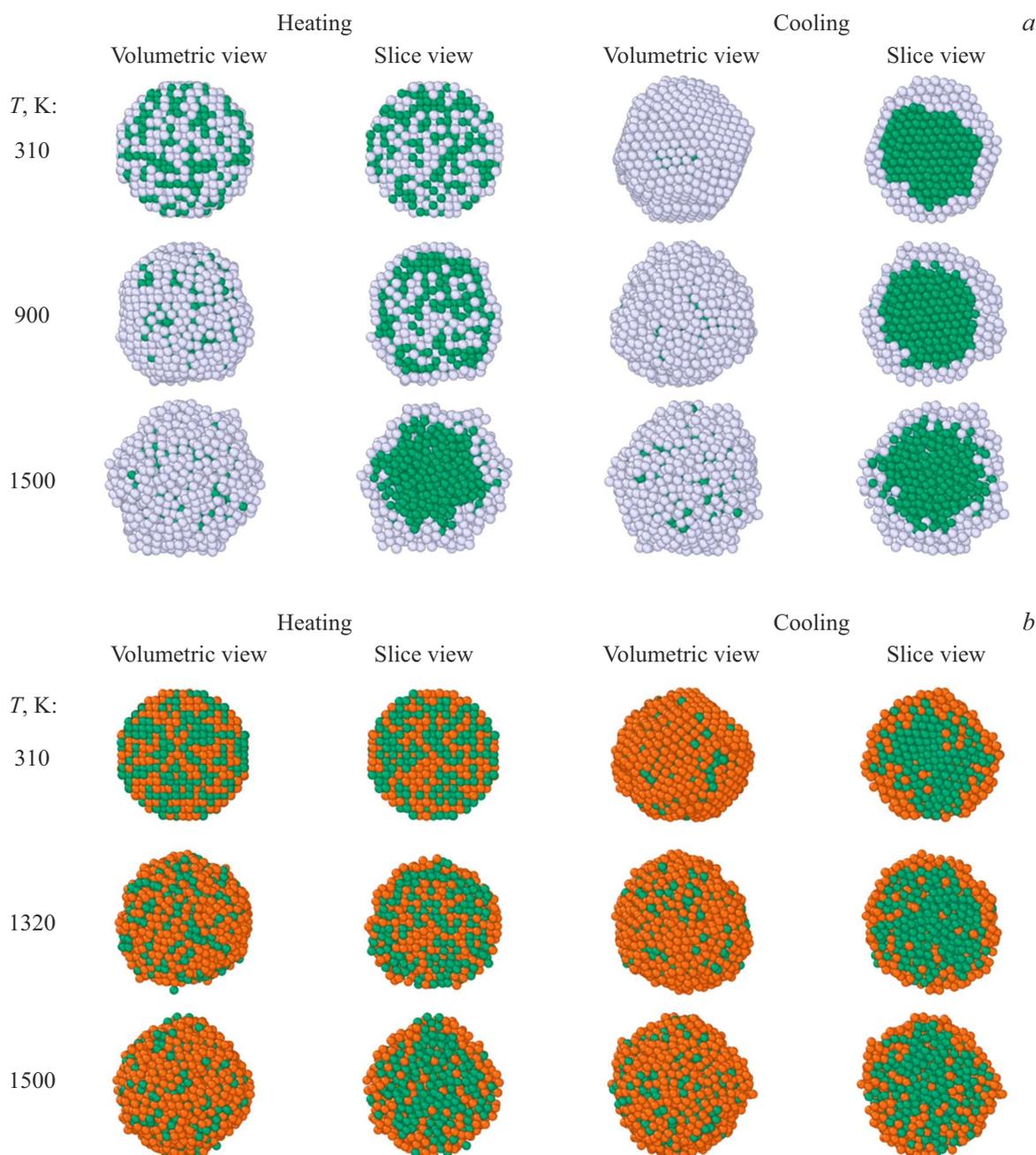


Рис. 2. Мгновенные конфигурации НЧ Ni-Ag (a) и Ni-Cu (b) с исходным равномерным распределением атомов при различных температурах. Темно-зеленым цветом показаны атомы Ni, серым — атомы Ag, коричневым — атомы Cu.

плавление начинается при температуре 903 К, а для Ni-Cu — при 1313 К. Для НЧ характерно, что фазовые переходы, отвечающие плавлению и кристаллизации, как для моно-, так и для бинарных НЧ происходят в некотором температурном интервале [1,18]. Такая особенность обусловлена различным сегрегационным поведением атомов серебра и меди как в процессе нагревания, так и после плавления. Конечные конфигурации, отвечающие нагреванию бинарных НЧ, характеризуются наличием поверхностной сегрегации атомов

серебра и меди, т.е. формируются НЧ со структурой ядро–оболочка Ni@Ag и Ni@Cu (см. рис. 2). Результаты атомистического моделирования системы Ni-Cu [5,6] предсказывают аналогичное поведение атомов меди в процессе сегрегации, что можно объяснить различием в поверхностных энергиях компонентов наносплава. Также в работах [5,6] был представлен вывод о том, что сегрегация уменьшается с ростом температуры и уменьшением размера частиц. Результаты экспериментов [19,20] с использованием методов рентгеновской

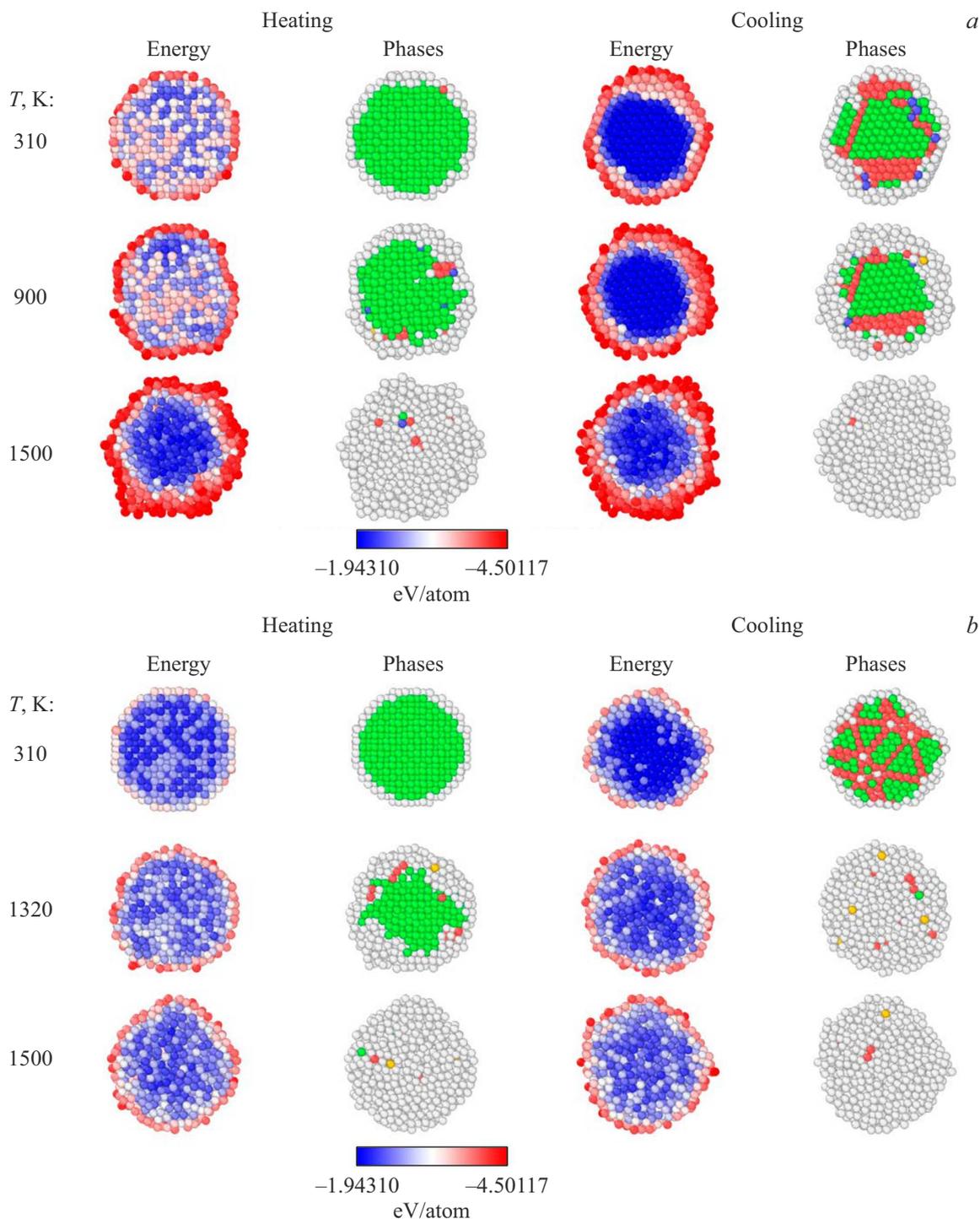


Рис. 3. Эволюция энергетического спектра и локальной структуры в процессах нагревания и охлаждения. Зеленый цвет соответствует локальной гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре, красный — локальной гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуре, синий — локальной объемноцентрированной кубической (ОЦК) структуре, желтый — икосаэдрические ядра, белый — атомы, принадлежащие нераспознанным структурам.

фотоэлектронной спектроскопии и Оже-спектроскопии также показали наличие поверхностной сегрегации меди в системе Ni/Cu в процессе осаждения пленки никеля на подложку меди при комнатной температуре и во время термообработки в вакууме. Вместе с тем данные ре-

зультаты подтверждают, что сегрегация снижает поверхностную энергию. Для системы Ni-Ag закономерности формирования структуры ядро–оболочка и оценка стабильности таких систем исследованы нами в [2] также с использованием метода молекулярной динамики и по-

тенциала сильной связи. Было показано, что для биметаллических наночастиц $Ni_{675}@Ag_{3325}$ (нижний индекс указывает на число атомов) процессы поверхностной сегрегации атомов никеля были менее выражены, тогда как в наночастице $Ag_{675}@Ni_{3325}$ атомы серебра активно сегрегировали на поверхность наночастицы. В то же время численные результаты [21], полученные методом глобальной оптимизации для НЧ Ni-Ag размером до 300 атомов, прогнозируют формирование оболочки только из атомов серебра. Отметим, что температурный интервал, в котором происходит кристаллизация бинарных НЧ Ni-Ag и Ni-Cu практически совпадает и составляет для Ni-Ag 1028–1043 К, для Ni-Cu — 1037–1053 К. Это отражается на характере энергетического спектра, в частности, хорошо прослеживается постепенное уменьшение величины удельной энергии при переходе к центральной части НЧ (см. рис. 3). Энергетический спектр НЧ Ni-Ag достаточно сильно изменяется в процессе нагревания, что является проявлением структурной нестабильности, в отличие от НЧ Ni-Cu, где изменения энергии, связанные с перестроением решетки, отсутствуют практически полностью. Анализ конфигураций, полученных в процессе охлаждения, показывает, что для бинарных НЧ Ni-Cu и Ni-Ag доминирующей локальной структурой является ГЦК, при этом локальная ГПУ-структура формируется в виде плоскостей.

Несмотря на некоторое сходство, для бинарных НЧ Ni-Cu конечная локальная внутренняя структура является более сложной. По-видимому, более сложная локальная ГПУ-структура формируется, в том числе, за счет присутствия атомов меди во внутренней части НЧ. Для исследуемых НЧ ядро формируют атомы никеля, но если в НЧ Ni-Ag происходит полная сегрегация компонентов (никель — ядро, серебро — оболочка), то в частице Ni-Cu не все так однозначно. Атомы меди создают „рыхлую“ оболочку вокруг ядра из никеля, позволяя его атомам выбраться на поверхность, в свою очередь никель „пропускает“ отдельные атомы меди в ядро. Такой эффект для НЧ Ni-Cu, по-видимому, связан с более низким значением коэффициента размерного несоответствия атомов по сравнению с НЧ Ni-Ag. В НЧ Ni-Ag значение потенциальной части удельной внутренней энергии атомов серебра практически в три раза выше, чем у атомов никеля, что и делает полную сегрегацию атомов серебра вблизи поверхности энергетически выгодной (см. рис. 3, а).

При последующих циклах перекристаллизации для системы Ni-Cu вид гистерезиса плавления и кристаллизации и соответственно температуры фазовых переходов практически не изменяются, что объясняется наличием в начальных конфигурациях второго цикла нагревания в центральной части атомов меди. Для системы Ni-Ag также фиксируется гистерезис плавления и кристаллизации, но вместе с тем, поскольку в первом цикле нагревания и охлаждения была сформирована структура Ni@Ag (данный факт подтверждается, в частности,

результатами [21]), то на калорических зависимостях потенциальной части удельной внутренней энергии фиксируется предплавление оболочки из серебра (как менее тугоплавкого металла в паре) при температурах близких к значению, обозначенному на рис. 1, а, а затем уже происходит плавление ядра из никеля.

Несмотря на то, что в бинарных НЧ Ni-Ag и Ni-Cu наблюдается поверхностная сегрегация атомов подгруппы меди (Cu или Ag), характер распределения атомов меди и серебра в центральной части НЧ различный. В то же время НЧ Ni-Cu демонстрируют большее разнообразие при формировании локальной структуры в процессе охлаждения и являются более термически стабильными с точки зрения пространственного распределения атомов по сравнению с НЧ Ni-Ag. Необходимо принимать во внимание не только их структурную стабильность [1], но и величину удельной энергии конечных конфигураций, поскольку именно потенциальная энергия вносит подавляющий вклад в свободную энергию, анализ поведения которой является наиболее корректным с термодинамической точки зрения способом обоснования стабильности изучаемых конфигураций, в сравнении с энтропийным вкладом, даже при высоких температурах. В качестве способов регулирования конечной энергии НЧ в процессе кристаллизации можно рассматривать как скорость охлаждения [1,8], так и наличие внешнего давления [22]. Следует при этом иметь в виду, что неравновесный характер наночастиц, например, как в случае с системой Ni-Ag с равномерным распределением, далеко не всегда препятствует практическому применению как ансамблей таких наночастиц, так и материалов на их основе [12]. С точки зрения практических приложений во многих случаях вполне достаточно, чтобы микро- и наноструктуры были стабильными на характерных временах, необходимых для конкретного применения [23].

Таким образом, при сравнении структурных превращений в бинарных наночастицах, у которых один из компонентов совпадает, следует ожидать, что фиксируемые особенности структурных превращений будут определяться именно сегрегационным поведением атомов второго компонента. Вместе с тем, уже имеются результаты для бинарных наночастиц Cu-Ni, описывающие инверсию сегрегации [7]. Но такой процесс активируется лишь при допировании бинарной наночастицы третьим компонентом. В заключении также отметим, что при изучении проблемы стабильности бинарных и тем более многокомпонентных металлических наночастиц наряду со стабильностью интегральной и мезоскопической структуры должны учитываться и иные факторы, попытка классификация которых предпринята в [24].

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00039, <https://rscf.ru/en/project/24-23-00039/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.С. Богданов, Н.Ю. Сдобняков. Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование. Изд-во ТвГУ, Тверь (2023). 144 с.
DOI: 10.26456/bs.2023.144.
- [2] К.Г. Савина, И.Р. Галузин, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов, А.Д. Веселов, Н.Ю. Сдобняков. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов **14**, 499 (2022). DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.499.
- [3] В.И. Романовский, А.Ю. Колосов, А.А. Хорт, В.С. Мясниченко, К.Б. Подболотов, К.Г. Савина, Д.Н. Соколов, Е.В. Романовская, Н.Ю. Сдобняков. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов **12**, 293 (2020). DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.293.
- [4] N. Sdobnyakov, A. Khort, V. Myasnichenko, K. Podbolotov, E. Romanovskaia, A. Kolosov, D. Sokolov, V. Romanovski. *Comput. Mater. Sci.* **184**, 12 (2020).
DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109936.
- [5] В.М. Самсонов, И.В. Талызин, А.Ю. Каргошкин, М.В. Самсонов. Физика металлов и металловедение **120**, 6, 630 (2019). DOI: 10.1134/S0015323019060111.
- [6] V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Y. Kartoshkin, S.A. Vasilyev. *Applied Nanoscience*, **9**, 119 (2019).
DOI: 10.1007/s13204-018-0895-5.
- [7] Y. Chen, Q. Yuan. *Chem. Phys. Lett.* **806**, 139979 (2022).
DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139979.
- [8] S. Şerzat, G. Sebahattin. *Comput. Mater. Sci.* **183**, 109842 (2020). DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109842.
- [9] M. Settem, P. Kumar, I. Adlakha, A.K. Kanjarla. *Acta Mater.* **234**, 118038 (2022). DOI: 10.1016/j.actamat.2022.118038.
- [10] A.I. Tsiotsias, N.D. Charisiou, I.V. Yentekakis, M.A. Goula. *Nanomaterials* **11**, 28 (2021). DOI: 10.3390/nano11010028.
- [11] H. Dai, S. Dimitriadou, P.S.S.R. Krishnan, A.D. Handoko, J. Recatala-Gomez, Y. Wang, D.V.M. Repaka, M. Thway, C. Zhang, M. Duchamp, K. Hippalgaonkar. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15** (23), 28398 (2023).
DOI: 10.1021/acsmi.3c04124.
- [12] И.В. Талызин, С.С. Богданов, В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, Р.Е. Григорьев, А.В. Первиков, И.В. Мишаков. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов **14**, 307 (2022).
DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.307.
- [13] F. Cleri, V. Rosato. *Phys. Rev. B* **48**, 1, 22 (1993).
DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
- [14] B. Leimkuhler, E. Noorizadeh, F. Theil. *J. Stat. Phys.* **135**, 2, 261 (2009). DOI: 10.1007/s10955-009-9734-0.
- [15] A.A. Samoletov, C.P. Dettmann, M.A.J. Chaplain. *J. Stat. Phys.* **128**, 6, 1321 (2007). DOI: 10.1007/s10955-007-9365-2.
- [16] A. Stukowski. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **18**, 015012 (2010). DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
- [17] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 13, 135504. DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.135504.
- [18] S.N. Luo, A. Strachan, D.C. Swift, J. Chem. Phys. **120**, 24, 11640 (2004). DOI: 10.1063/1.1755655.
- [19] R. Rasuli, A. Irajizad, M.M. Ahadian. *Vacuum* **84**, 4, 469 (2009). DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.10.009.
- [20] Y. Yang, Y.-A. Lin, X. Yan, F. Chen, Q. Shen, L. Zhang, N. Yan. *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 12, 8894 (2019).
DOI: 10.1021/acsaem.9b01923.
- [21] D. Bochicchio, R. Ferrando, E. Panizon, G. Rossi. *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 28, 064005 (2016).
DOI: 10.1088/0953-8984/28/6/064005.
- [22] В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, С.С. Богданов, К.Г. Савина, П.В. Матренин, Н.Ю. Сдобняков. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов **12**, 274 (2020). DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.274.
- [23] Ю.Д. Чистяков, Ю.П. Райнова. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. *Металлургия, М.* (1979). 408 с.
- [24] В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, К.Г. Савина, В.В. Пуйтов, А.Н. Базулев. *Коллоидный журнал* **86**, 1, 118 (2024).
DOI: 10.31857/S0023291224010114

Редактор Е.Ю. Флегонтова