

Визначення температури плавлення біметалевої Au@Ag наночастинки методами комп'ютерного моделювання

В.М. Борисюк, У.С. Швець

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Одержано 21.06.2017, у відредагованій формі – 15.11.2017, опубліковано online 24.11.2017)

У запропонованій роботі в рамках комп'ютерного моделювання розглянуто плавлення біметалевої Au@Ag наночастинки. Під час дослідження процесів плавлення було отримано відповідну температурну залежність показника Ліндемана та радіальні функції розподілу для різних значень температури. За результатами моделювання було побудовано атомістичні конфігурації зразка та досліджено динаміку змін його структури. Проведені розрахунки дали можливість отримати значення температури, поблизу якого відбувається руйнування кристалічної структури досліджуваної наночастинки.

Ключові слова: Металеві наночастинки, Молекулярна динаміка, Показник Ліндемана.

DOI: 10.21272/jnep.9(6).06014

PACS numbers: 02.70.Ns, 65.80. – g.

1. ВСТУП

Металеві наночастинки мають широкий спектр застосування в наноелектроніці. Вони використовуються як компоненти різноманітних пристроїв (датчиків, сенсорів, оптико-електронних приладів, тощо), а також в якості модифікаторів фізичних та структурних властивостей матеріалів на макрорівні (захисні покриття, підсилення полімерних сполук та ін.) [1-5]. На сьогодні відомі численні способи синтезу наночастинок різної структури, розмірів, форми і хімічного складу, проводиться значна кількість досліджень їх властивостей [2, 5]. Під час вивчення двокомпонентних наночастинок окремо виділяють наночастинки зі структурою ядро-оболонка [2]. Як показують останні дослідження, такі наноструктури іноді мають перевагу перед монометалевими, завдяки особливим властивостям [3-5], що визначаються розміром частинок [3], структурою та типом хімічних елементів у їх складі. Тобто, виготовлення та вивчення наночастинок певного елементного складу з необхідними фізичними властивостями, зокрема такими, як температурна стабільність, є одним із актуальних напрямків розвитку нанотехнологій.

Необхідно зазначити, що експериментальні дослідження новітніх матеріалів та їх властивостей зазвичай є високовартісними та складними у реалізації, а отримані в експериментах дані, як правило, потребують подальшого доопрацювання. Більш того, значна кількість експериментальних методів, що широко застосовуються у вивченні матеріалів, не завжди можуть використовуватися для дослідження структури і поведінки нанорозмірних об'єктів [6, 7]. Зменшити витрати на експериментальні дослідження дозволяють спеціальні теоретичні й обчислювальні методи [8-13], які є альтернативним інструментом у вивченні наноструктур.

Таким чином, побудова аналітичних моделей та чисельне моделювання процесів, що відбуваються у зразках, з подальшим розрахунком потрібних залежностей може дозволити значно спростити вибір умов проведення експериментів та збільшити їх ефективність.

2. КОНФІГУРАЦІЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

У запропонованій роботі була розглянута Au@Ag наночастинка сферичної форми зі структурою ядро-оболонка (Ag) – оболонка (Ag). Загальний вигляд досліджуваного зразка наведений на рис. 1. На початку моделювання атоми золота та срібла були розміщені у вузлах гранецентрованих кубічних решіток з відповідними кристалічними конфігураціями. Моделювання проводилося за вільних граничних умов. Початковий діаметр наночастинки становив 8,5 нм, з ядром діаметром 4 нм (рис. 1). Загальна кількість атомів у експерименті дорівнювала 15444 (13478 атомів Ag і 1966 атомів Au). Температура досліджуваної системи поступово збільшувалася від початкового значення 300 К до 1500 К за допомогою термостата Берендсена, відповідно до алгоритму, що наведений в роботі [1]. Розрахунок сил міжатомної взаємодії був проведений у рамках методу зануреного атома (EAM) [14], який широко використовується в моделюванні металевих сплавів методами класичної молекулярної динаміки та, як відомо, достовірно відтворює основні властивості матеріалів.

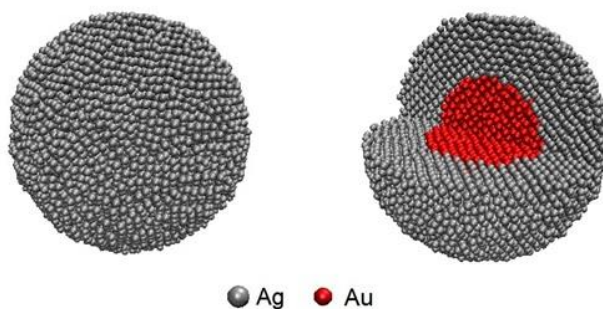


Рис. 1 – Початкові атомістичні конфігурації Au@Ag наночастинки зі структурою ядро-оболонка, загальний вигляд та сегментний переріз

Слід зазначити, що дослідження плавлення Au@Ag наночастинки менших розмірів вивчалось в роботі [15], тому проведене моделювання також дозволило відстежити вплив розмірів наночастинки на температуру плавлення.

3. РОЗРАХУНОК СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ НАНОЧАСТИНКИ ПІД ЧАС ПЛАВЛЕННЯ

В якості числового параметру, що описує зміни у структурі наночастинки, був використаний показник Ліндемана [16]. Локальний показник Ліндемана i -го атома визначався за формулою

$$q_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j \neq i} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle}, \quad (1)$$

де r_{ij} – відстань між атомами i та j , а кутові дужки означають усереднення за часом при постійному значенні температури.

Загальний показник Ліндемана q_N для системи з N атомів розраховувався як середнє значення за усіма атомами зразка. Відомо, що при збільшенні температури системи показник Ліндемана спочатку зростає лінійно, після чого спостерігається різке зростання його значень поблизу точки плавлення, що можна розглядати як початок фазового переходу. Для масивних зразків у залежності від типу матеріалів критичне значення показника Ліндемана q_c , що відповідає точці плавлення, перебуває у діапазоні 0,1-0,15. Але, як свідчать останні дослідження [17], плавлення наночастинок може відбуватися при набагато меншому значенні показника Ліндемана q_c , що знаходиться у діапазоні 0,03-0,05 [17].

Для дослідження структурних змін у зразках також були розраховані радіальні функції розподілу (РФР) [18]. Зазначені залежності можуть бути визначені як відносна ймовірність знаходження пари атомів на деякій відстані один від одного. Піки на кривій функції радіального розподілу відповідають найбільш ймовірним міжатомним відстаням у зразку. Для ідеального кристалу зазначена залежність мала б нескінченно вузькі та високі піки, у той час як для реальних зразків піки дещо розмиті внаслідок температурних флуктуацій. Інший зміст РФР – середнє число атомів у сферичній оболонці деякого радіуса та деякої товщини з певним атомом у центрі.

РФР може бути визначена з використанням гістограми дискредитованих парних міжатомних відстаней. Якщо h_n – число атомних пар (i, j) , для відстаней між якими виконується умова [18]

$$(n-1)\Delta r \leq r_{ij} \leq n\Delta r, \quad (2)$$

де Δr – параметр дискретизації міжатомних відстаней. Тоді, вважаючи, що Δr має достатньо малі значення, функцію радіального розподілу $g(r_n)$ можна розрахувати як

$$g(r_n) = \frac{Vh_n}{2\pi N_m^2 r_n^2 \Delta r}, \quad (3)$$

де V – об'єм зразка; h_n – число атомних пар (i, j) ; N_m – загальне число атомів; Δr – параметр дискретизації міжатомних відстаней, що інтерпретується, як товщина оболонки, а значення міжатомних відста-

ней r_n визначаються як

$$r_n = (n - \frac{1}{2})\Delta r. \quad (4)$$

Таким чином, знаходячи відстані між кожною парою атомів зразка, можна отримати кількісні параметри його структури.

4. РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ

Під час моделювання процесу плавлення при підвищенні температури зразка показник Ліндемана розраховувався через кожні 50 К, а поблизу точки плавлення – через кожні 10 К. Температура зразка поступово підвищувалась шляхом перемасштабування відповідних швидкостей атомів за допомогою термостату Берендсена. Далі, після досягнення рівноважного значення температури, протягом часу $\Delta t = 0,2 \cdot 10^5$ фс проводився запис атомістичних конфігурацій системи, для яких за формулою (1) обчислювався показник Ліндемана q_{Au-Ag} . Розрахунки були виконані в діапазоні температур 300-1300 К. Отримана у результаті обчислень температурна залежність показника Ліндемана для Au@Ag наночастинки подана на рис. 2. Видно, що наведена залежність має типову для наноструктур форму: поступово зростає в області до температури плавлення (приблизно $T_c \approx 1100$ К), при якій показник Ліндемана перевищує критичне значення $q_c = 0,03$, з подальшим відносно швидким зростанням q_{Au-Ag} за більш високих температур.

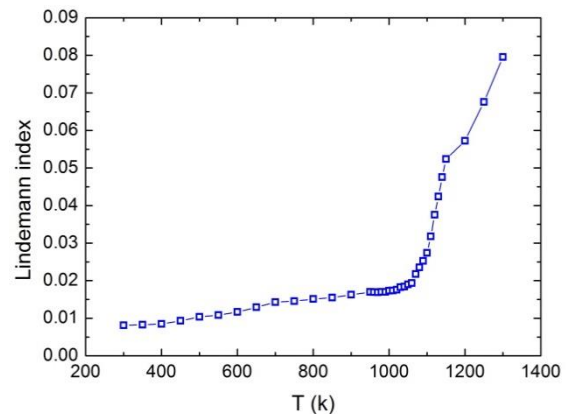


Рис. 2 – Температурна залежність показника Ліндемана для досліджуваного зразка

Необхідно зазначити, що подальше необмежене зростання q_{Au-Ag} може бути пояснене використанням вільних граничних умов під час моделювання, у результаті чого, поряд із підвищенням інтенсивності дифузійних процесів, відбувається поступове випаровування атомів.

Для виявлення змін у структурі наночастинки також були розраховані радіальні функції розподілу $g(r_n)$ для початкової конфігурації (при температурі $T = 300$ К), при проміжній температурі $T = 500$ К та при приблизній температурі плавлення $T = 1100$ К. Отримані залежності наведені на рис. 3. Можна бачити, що при температурах $T = 300$ К та $T = 500$ К

атомна структура наночастинки характеризується наявністю дальнього порядку, а при 1100 К в атомній конфігурації спостерігається лише ближній порядок. Таким чином, значення температури 1100 К можна розглядати як приблизну температуру плавлення досліджуваного зразка.

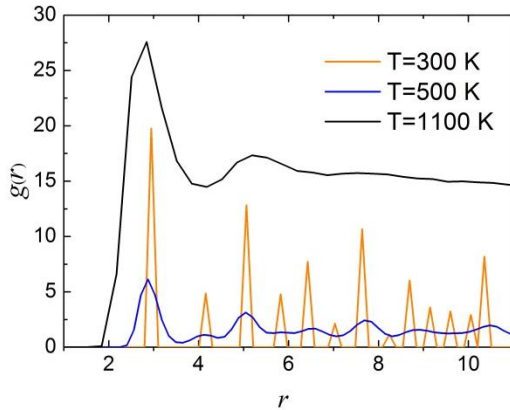


Рис. 3 – Функції радіального розподілу атомів для досліджуваної наночастинки при різних температурах

Зміни в атомістичній конфігурації системи при різних значеннях температури наведені на рис. 4. На зазначеному рисунку помітно поступову руйнацію кристалічної структури зразка. Так, при температурі $T = 300$ К атоми формують майже ідеальну ГЦК решітку (на рисунку наведена [001] площина).

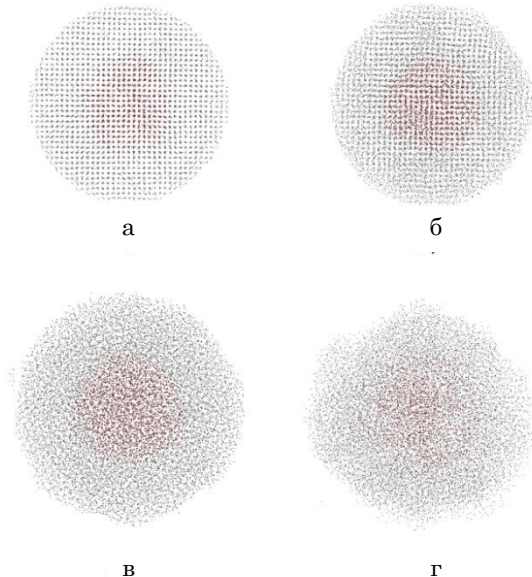


Рис. 4 – Атомістичні конфігурації Au@Ag наночастинки зі структурою ядро-оболонка при температурах $T = 300$ К (а), $T = 500$ К (б), $T = 900$ К (в), $T = 1200$ К (г)

Подальше підвищення температури до $T \approx 500$ К приводить до збільшення теплових флуктуацій атомів та до змін міжатомних відстаней, але при цьому загальна кристалічна структура зразка зберігається. При температурах $T = 900$ К дальній порядок у кристалічній структурі зразка починає руйнуватися, у той самий час, як структура ядро-оболонка зберігається. Нарешті при температурах $T \geq 1100$ К у зразку інтен-

сивно відбуваються процеси плавлення, що викликає руйнування кристалічної структури.

Слід зазначити, що при значеннях, вищих за приблизну температуру плавлення $T_c = 1100$ К, структура ядро-оболонка наночастинки також руйнувалася. Остання ситуація може бути пояснена збільшенням швидкості дифузійних процесів.

Загальний вигляд атомістичні конфігурації розплавленої наночастинки (при температурі $T = 1200$ К) наведено на рис. 5. Як видно з рисунку, при температурі плавлення в зразку відсутня чітка межа у структурі ядро-оболонка, порівняно з початковою конфігурацією. Атоми золота (ядро наночастинки) з часом припиняють бути локалізованими у центрі зразка та поступово дифундують у весь його об'єм.

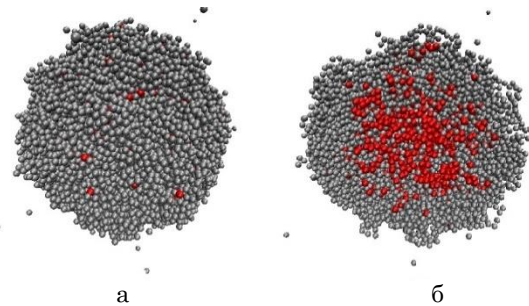


Рис. 5 – Загальний вигляд (а) та переріз (б) Au@Ag наночастинки при температурі $T = 1200$ К

Тому із часом при температурі, що близька до значення $T_c = 1100$ К, наночастинка стає «сумішню» із атомів золота та срібла.

5. ВИСНОКИ

У запропонованій роботі було проведено моделювання біметалевої Au@Ag наночастинки зі структурою ядро-оболонка в рамках методів класичної молекулярної динаміки. Для досліджуваного зразка були розраховані температурні залежності структурних параметрів і побудовані атомістичні конфігурації за різних температур. Розрахунок числових характеристик структури наночастинки дав можливість визначити приблизне значення температури плавлення зразка, яке становило $T_c = 1100$ К.

Візуальний аналіз атомістичних конфігурацій досліджуваної наночастинки показав, що зі зростанням температури зразка відбувається збільшення амплітуди теплових флуктуацій атомів, що приводить до руйнування початкової кристалічної будови та структури ядро-оболонка.

Також необхідно зазначити, що в реальних умовах наночастинки синтезуються, як правило, у спеціальних розчинах, або адсорбуються на поверхнях інших речовин, окрім цього, розміри отриманих зразків становлять декілька нанометрів, тому експериментально дослідити процес плавлення металевих наночастинок в умовах вакууму досить складно. Враховуючи зазначене вище, отримані в роботі результати слід розглядати як орієнтовні значення, які можуть бути використані в подальших експериментальних чи теоретичних дослідженнях.

ПОДЯКА

Автори вдячні за фінансову підтримку

МОН України в рамках проектів № 0116U006818 та № 0117U003923.

Определение температуры плавления биметаллической Au@Ag наночастицы методами численного моделирования

В.Н. Борисюк, У.С. Швець

Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

В предлагаемой работе в рамках численного моделирования рассмотрено плавление биметаллической Au@Ag наночастицы. При исследовании процессов плавления была получена соответствующая температурная зависимость показателя Линдемманна, а также рассчитаны радиальные функции распределения при различных значениях температуры. По результатам моделирования построены атомистические конфигурации исследуемого образца и изучена динамика изменений в его структуре. Проведенные расчеты дали возможность определить значение температуры, при котором происходит разрушение кристаллической структуры исследуемой наночастицы.

Ключевые слова: Металлические наночастицы, Моделирование, Плавление, Показатель Линдемманна.

Determining Melting Temperature of Bimetallic Au@Ag Nanoparticle within Numerical Simulation Methods

V.M. Borysiuk, U.S. Shvets

Sumy State University, 2, Rimsky-Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

In proposed work the melting of bimetallic Au@Ag nanoparticle was considered within the numerical simulation methods. During the investigation of melting process the temperature dependence of the Lindemann index as well as the radial distribution functions were calculated. Atomistic configurations of the sample at different temperatures were obtained to investigate the dynamics of the structural changes. Calculated data allowed us to determine the temperature of destruction of crystal structure of the sample.

Keywords: Metallic nanoparticles, Simulation, Melting, Lindemann index.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. H. A. Alarifi, M. Atiş, C. Özdoğan, A. Hu, M. Yavuz, Y. Zhou, *J. Phys. Chem. C* **117**, 12289 (2013).
2. Ch. R. Ghosh, S. Paria, *Chem. Rev.* **112**, 2373 (2012).
3. Q. Jiang, S. Zhang, M. Zhao, *Mater. Chem. Phys.* **82**, 225 (2003).
4. S. J. Mejía-Rosales, C. Fernández-Navarro, E. Pérez-Tijerina, J. M. Montejano-Carrizales, M. José-Yacamán, *J. Phys. Chem. B* **110**, 12884 (2006).
5. M. Tsuji, N. Miyamae, S. Lim, K. Kimura, X. Zhang, S. Hikino, M. Nishio, *Cryst. Growth Des.* **6**, 1801 (2006).
6. A. Castellanos-Gomez, M. Poot, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, N. Agraït, G. Rubio-Bollinger, *Adv. Mater.* **24**, 772 (2012).
7. C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
8. K. Zhang, G. M. Stocks, J. Zhong, *Nanotechnology* **18**, 285703 (2007).
9. A. V. Dimaki, R. Pohrt, V. L. Popov, *Facta Univ. Mech. Eng.* **295**, 15 (2017).
10. I.A. Lyashenko, *Facta Univ. Mech. Eng.* **313**, 14 (2016).
11. A.D. Pogrebnyak, V.N. Borisjuk, A.A. Bagdasaryan, O.V. Maksakova, E.V. Smirnova, *J. Nano- Electron. Phys.* **6** No 4, 04018 (2014).
12. N. T. Gladkikh, A. P. Kryshstal, S. I. Bogatyrenko, *Tech. Phys.* **55**, 1657 (2010).
13. N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov, A. P. Kryshstal, V. I. Larin, V. N. Sukhov, S. I. Bogatyrenko, *Surface phenomena and phase transitions in condensed films* (Kharkov: Kharkov University Press: 2004).
14. X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, R. A. Johnson, D. J. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A. K. Petford-Long, G. D. W. Smith, P. H. Clifton, R. L. Martens, T. F. Kelly, *Acta Mater.* **49**, 4005 (2001).
15. V. Borysiuk, I. Lyashenko, *IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2015)*, 155 (Kyiv: 2015).
16. F. A. Lindemann, *Physik. Z* **11**, 609 (1910).
17. K. Zhang, G. M. Stocks, J. Zhong, *Nanotechnology* **18**, 285703 (2007).
18. D. C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation* (NY: Cambridge University Press: 2004).