УДК: 669.24:548.5:544.187.2
doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-210-213

Исследование термодинамических свойств наночастиц "ядро-оболочка" Cu@Si

И. В. Чепкасов*, А. М. Джамалханова [1]
[1]Хакасский государственный университет, 655017, Россия, Абакан, пр. Ленина, 90,
*e-mail: ilya_chepkasov@mail.ru

Аннотация
В работе при помощи молекулярно-динамических расчетов определены параметры термической стабильности композитных наночастиц Cu@Si разного размера и строения. Найдены температурные точки резкого изменения потенциальной энергии исследуемых частиц. Показана связь таких изменений с нарушением строения нанокомпозита. Сделан вывод, что с ростом температуры начинается диффузия атомов меди на поверхность, приводящая к реверсу строения частицы.
Ключевые слова: ядро-оболочка, наночастицы, молекулярная динамика, MEAM потенциал, термические свойства.

The Study of Thermodynamic Properties of Nanoparticles "Core-shell" Cu@Si

I. V. Chepkasov*, A. M. Dzhamalkhanova [1]
[1]Khakassian State University, 655017, Russia Abakan, Lenin av., 90,
*e-mail: ilya_chepkasov@mail.ru

Abstract
In this research with the help of molecular dynamics calculations, the parameters of the thermal stability of the composite nanoparticles Cu@Si with different size and structure have been determined. The temperature points of a sharp change of the potential energy of the investigated particles have been found. It has been concluded that with the temperature increasing the diffusion of copper atoms on the surface begins.
Keywords*:* core-shell, nanoparticles, molecular dynamics, MEAM potential, thermal properties

Изучение композитных наночастиц является сейчас одной из наиболее интенсивно развивающихся областей нанотехнологий. Основной причиной такого повышенного интереса является то, что в отличие от обычных, однокомпонентных наночастиц, свойства нанокомпозитов сильно зависят не только от размера, но и от структуры, формы и состава, что даёт больше возможностей для управления физико-химическими особенностями их поведения и, соответственно, расширяет области потенциального применения. Исследуемые нами двухкомпонентные наночастицы можно разделить на однородные, состоящие из одной фазы (неупорядоченного сплава или интерметаллида с чёткой кристаллической структурой), и двухфазные. При этом двухфазные частицы могут иметь различное строение: типа ядро-оболочка или типа «Янус». Двухфазные частицы, состоящие из ядра и внешней тонкой оболочки, ввиду особенностей своего строения, активно используются в качестве квантовых точек, магнито-флуоресцентных наночаночастиц и высокоэффективных анодов в литий-ионных аккумуляторах. Наличие неорганической оболочки на металлической частице часто способствует значительному улучшению термической стабильности ядра и при условии герметичного покрытия надежно защищает его поверхность от окислительно-восстановительных реакций. Ядро-оболочечные частицы другого типа активно используют в качестве матрицы для получения полых частиц после удаления ядра путем растворения или обжига. Такие частицы могут использоваться в качестве микрососудов, адсорбентов, легких конструкционных материалов, тепловых и электрических изоляторов.

Системы Cu@Si, с технической точки зрения, очень перспективны ввиду своих особенных оптических свойств, так как кремний, являясь оптически прозрачным, способен изменять положение и интенсивность полосы плазмонного поглощения [1]. В частности, при добавлении композиционных наночастиц Cu/Si происходит усиление интенсивности люминесценции центров свечения ионов различных лантанидов (Pr^{3+}, Nd^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}) более чем на порядок [2]. Активное использование соединений Cu-Si в химических реакциях вызвано уникальной каталитической активностью наночастиц $Cu@SiO_2$ в гидролитической дегидрогенизации борана аммония (NH_3BH_3) и гидрозина борана ($N_2H_4BH_3$) при атмосферных условиях и комнатной температуре [3].

]

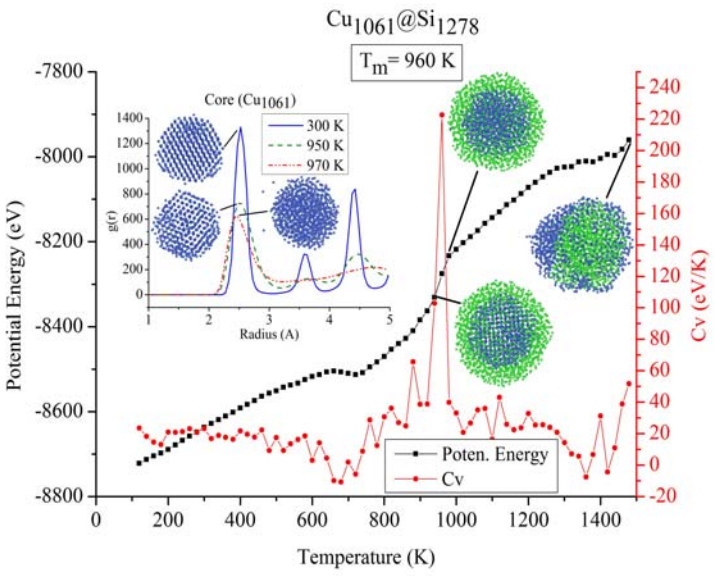

Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии и теплоемкости от температуры в процессе нагревания частицы $Cu_{1061}@Si_{1278}$.

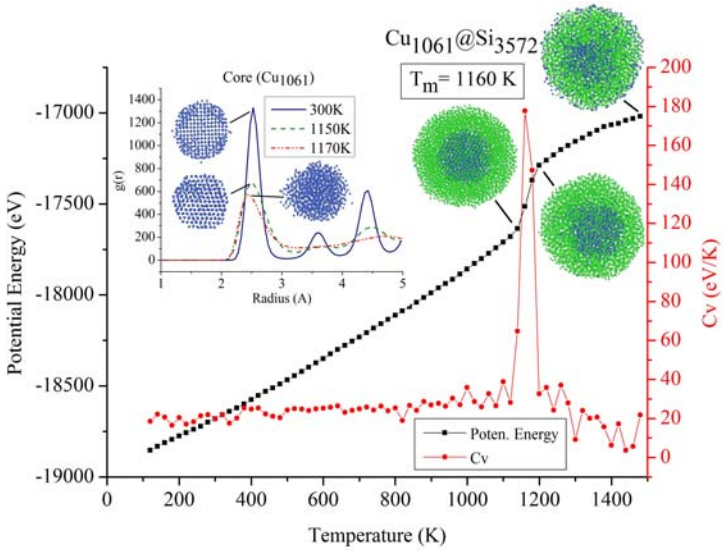

Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии и теплоемкости от температуры в процессе нагревания частицы $Cu_{1061}@Si_{3572}$.

Однако исследование термической стабильности наночастиц Cu@Si экспериментальными методами оказалось весьма затруднительным. Так детальному анализу могут быть подвергнуты лишь результаты, полученные после завершения всех процессов термического воздействия, без полного понимания физической картины термоэволюции. С этой точки зрения именно компьютерное моделирование при использовании физически обоснованных потенциалов межатомного взаимодействия позволяет на атомном уровне выявить основные закономерности эволюции строения двухкомпонентной системы.

В данной работе моделирование термического воздействия на частицы Cu@Si различного размера проводилось методом молекулярной динамики в программном пакете LAMMPS с использованием модифицированного многочастичного потенциала погруженного атома MEAM [4], успешно применявшегося при расчете интерфейсов системы Cu-Si. Молекулярно-динамические исследования наночастиц, полученных авторами работы [5] экспериментально (со средним размером 119 нм), представляются весьма затруднительным, так как даже самая малая частица (D = 46 нм) состоит более чем из

4 млн атомов, а системы таких размеров являются недостижимыми для расчетов методом молекулярной динамики даже при условии использования сверхмощных ЭВМ. В связи с этим, в данной работе для нахождения основных закономерностей термического воздействия были исследованы относительно небольшие частицы Cu@Si. Для этого были выбраны частицы, содержащие от 2000 до 8000 атомов с различным размером ядра (1061, 2123 и 3151 атомов Cu) и изменяющимся количеством атомных слоев кремниевой оболочки (от 3 до 6).

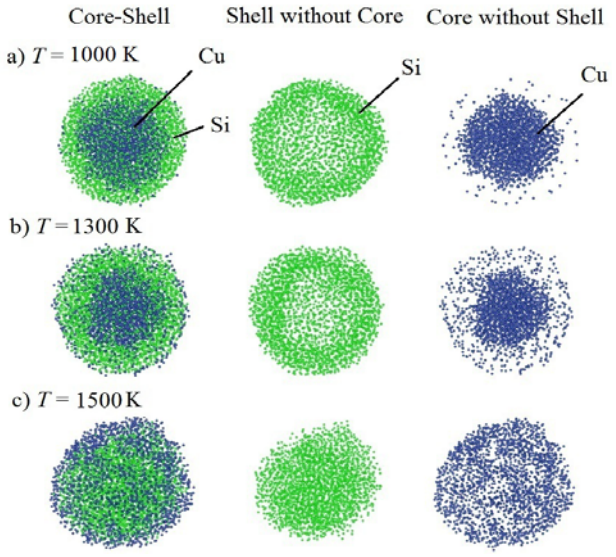

Рис. 3. Эволюция частицы $Cu_{2123}@Si_{2458}$ при нагревании от T = 100 K до T = 1500 K в течение t = 20 нс.

На рис. 1 представлен график температурной зависимости потенциальной энергии частицы $Cu_{1061}@Si_{1278}$ в процессе нагревания от T = 100 K до T = 1500 K за время t = 10 нс. Из графика хорошо видно, что в температурном интервале T = 100 - 700 K никаких значительных изменений в частице не происходит, а при T = 800 K наблюдается резкое изменение энергии вызванное расплавлением оболочки состоящей из трех атомных слоев кремния. При достижении температуры 960 K начинаются процессы плавления медного ядра, атомы которого достаточно легко диффундируют сквозь аморфную кремневую оболочку. При T = 1500 K ядро полностью расплавляется, и атомы меди в большом количестве проникают на поверхность частицы. При увеличении в два раза количества атомных слоев кремния (с 3 до 6) оболочка ожидаемо начинает плавиться при более высокой температуре T = 1160 K, что вызывает резкий скачок температурной зависимости потенциальной энергии и теплоемкости частицы (рис. 2). С дальнейшим ростом температуры происходит разрушение связей уже между атомами ядра частицы, и единичные атомы меди также выходят на поверхность частицы. Однако из-за большей толщины кремневой оболочки даже при нагреве частицы до конечной температуры T = 1500 K медное ядро, в пределах времени моделирования, так и не успевает полностью вытечь сквозь оболочку на поверхность частицы $Cu_{1061}@Si_{3572}$.

Для более подробного наблюдения конечной стадии термической эволюции частиц типа ядро-оболочка относительно большого размера (> 4000 атомов), нагревание проводилось до T = 1500 K в течение 20 нс (рис.3). При прогреве частицы $Cu_{2123}@Si_{2458}$ до T = 900-1000 K в ее строении существенных нарушений не наблюдалось, однако при более высоких температурах происходил процесс поверхностного плавления ядра и диффузия единичных атомов сквозь оболочку. При дальнейшем повышении температуры ядро полностью расплавляется, и атомы меди практически полностью перераспределяются на поверхности частицы, смещая атомы кремния внутрь.

Таким образом, по результатам проведенного компьютерного моделирования процесса термического воздействия на частицы Cu@Si можно сделать вывод об их термической стабильности только в области относительно небольших температур, зависящей от размера композитной частицы и толщины кремневой оболочки. С ростом температуры начинается диффузия атомов меди на поверхность, приводящая к реверсу строения частицы и формированию частицы уже типа Si@Cu, по всей видимости, недостижимому при обычном газофазном синтезе.

Представляемая работа была выполнена финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 16-32-00125. Все расчеты проводились с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. Mohapatra S., Mishra Y. K., Warrier A. M., Philip R., Sahoo S., Arora A. K., Avasthi D. K. Plasmonic, Low-Frequency Raman, and Nonlinear Optical-Limiting Studies in Copper–Silica Nanocomposites. // Plasmonics. 2012. - V. 7, - p. 25-31.

2. Zhuo S., Shao M., Cheng L., Que R., Ma D. D. D., Lee S. T. Surface-enhanced fluorescence from copper nanoparticles on silicon nanowires. // Frontiers of Optoelectronics in China. - 2011, - V. 4, - p. 114-120.

3. Yao Q., Lu Z.-H., Zhang Z., Chen X., Lan Y. One-pot synthesis of core-shell Cu@SiO2 nanospheres and their catalysis for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and hydrazine borane. // Scientific Reports. - 2014, - V. 4, - p. 7497.

4. Jelinek B., Groh S., Horstemeyer M. F., Houze J., Kim S. G., Wagner G. J., Moitra A., Baskes M. I. Modified embedded atom method potential for Al, Si, Mg, Cu, and Fe alloys. // Physical Review B. - 2012, - V. 85, - p. 245102.

5. Nomoev A.V., Bardakhanov S. P., Schreiber M., Bazarova D. G., Romanov N. A., Baldanov B.B., Radnaev B.R., Syzrantsev V.V. Structure and mechanism of the formation of core–shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation. // Beilstein J. Nanotechnol.- 2015, - V. 6, - p. 874-880.

УДК: 669.24:548.5:544.187.2
doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-213-217

Теоретическое исследование механизмов синтеза из газовой фазы двухкомпанентных наночастиц Cu@Si

В. С. Байдышев*, Е. А. Картавых [1]
[1]Хакасский государственный университет им Н.Ф. Катанова
655017, Россия, г. Абакан, ул. Ленина, 90,
*e-mail: bayd_vs@mail.ru

Аннотация

В работе методом молекулярной динамики с использованием MEAM - потенциалов проведено компьютерное моделирование процесса конденсации двухкомпонентных наночастиц системы медь – кремний. Показано, что при гомогенной конденсации из атомарных паров формируются только частицы сплава. Определено, что одним из возможных механизмов формирования частично покрытых кремнием наночастиц меди является механизм осаждения малых кластеров кремния на сформированное металлическое ядро.

Ключевые слова: функциональные материалы, конденсация, молекулярная динамика, компьютерное моделирование, meam потенциалы, ядро-оболочечные наночастицы

Theoretical Investigations of Synthesis Mechanisms of Gas-phase Bicomponent Nanoparticles Cu@Si

V. S. Baidyshev*, E. A. Khartavich [1]
[1]Khatanov state university, 655017, Russia, Abakan, Lenin Str., 90,
*e-mail: bayd_vs@mail.ru

Abstract

In the work the condensation process Cu - Si has been investigated by the molecular dynamics method with of MEAM – potentials. It has been revealed that the atomic vapor form only alloy particles at homogeneous condensation. It has been determined that one of possible mechanisms for the formation of partially coated Si nanoparticle deposition mechanism of Cu is small Si clusters formed Cu metal core.

Keywords: functional materials, condensation, molecular dynamics, computer simulation, meam - potentials, core-shell nanoparticles.

Введение

В последнее время двухкомпонентные наночастицы привлекают повышенное внимание исследователей в связи с их уникальными свойствами. Отдельным классом можно выделить наночастицы типа ядро-оболочка (*core-shell*), применения которых имеет перспективы в катализе, биологии, химии материалов, сенсорных датчиках и т. д. Например, по оценкам [1] использование частицы кремния в качестве анодного материала для перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов позволит значительно увеличить емкость данных батарей, однако, одним из основных недостатков, является значительное увеличении объема наночастицы при повторном процессе заряд/разряд и как следствие потеря функциональных свойств. Одним из возможных решений является использование ядро-оболочечных частиц, что позволит снизить механические нагрузки и, следовательно, стабилизировать объем наночастицы.