

К ПРОБЛЕМЕ СТАБИЛЬНОСТИ/НЕСТАБИЛЬНОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР ЯДРО-ОБОЛОЧКА

**В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, И.В. Талызин, В.С. Мясниченко,
А.Ю. Картошкин, С.А. Васильев, Д.Н. Соколов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов**

Тверской государственной университет, 170002, Россия, Тверь, ул. Садовый пер., 35
E-mail: samsonoff@inbox.ru, nsdobnyakov@mail.ru

ON THE PROBLEM OF STABILITY/INSTABILITY OF BIMETALLIC CORE-SHELL NANOSTRUCTURES

**V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.Yu. Kolosov, I.V. Talyzin, V.S. Myasnichenko
A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev, D.N. Sokolov, K.G. Savina, A.D. Veselov**

Tver State University, 35 Sadoviy lane, Tver, 170100 Russia
E-mail: samsonoff@inbox.ru, nsdobnyakov@mail.ru

Ранее нами была выдвинута гипотеза о взаимосвязи между спонтанной сегрегацией одного из компонентов бинарных наночастиц А-В и стабильностью/нестабильностью наноструктур ядро-оболочка А@В и В@А. В соответствии с этой гипотезой, стабильной должна быть та из двух этих наноструктур, оболочка которой отвечает спонтанно сегрегирующему к поверхности компоненту. Проверка данной гипотезы и выявление возможных отклонений от указанной закономерности осуществлялись с использованием атомистического моделирования (молекулярной динамики и метода Монте-Карло).

Earlier, we put forward a hypothesis on the relationship between the spontaneous surface segregation of one of the components of binary nanoparticles A-B and the stability/instability of the core-shell nanostructures A@B and B@A. In accordance with this hypothesis, the one of these two nanostructures, the shell of which corresponds to the component spontaneously segregating to the nanoparticle's surface, should be stable. The verification of this hypothesis and the finding of possible deviations from this regularity were carried out via atomistic simulations (molecular dynamics and Monte Carlo method).

В большинстве случаев наночастицы и наносистемы менее стабильны, чем их микроскопические и макроскопические аналоги. Это относится и к наноструктурированным материалам. Соответственно, одной из основных задач физико-химических основ нанотехнологии является выяснение условий образования и стабильности наночастиц и наноструктур с воспроизводимыми структурой и свойствами. Это относится, в частности, к биметаллическим структурам, включая Янус-структуры и структуры ядро-оболочка. Последние имеют перспективы применения в энергетике, медицине, катализе и других областях нанотехнологии. В частности, наночастицы Со(ядро)/Au(оболочка) имеют перспективы применения в магнитно-резонансной томографии, и оболочка из атомов Au должна защищать организм от токсического действия магнитного компонента, т. е. Со.

В экспериментальной работе [1] было установлено, что отжиг наноструктур Au@Со при 800 К в течение часа приводит к разрушению биметаллической структуры частиц, содержащих 30000 атомов, тогда как наноструктуры Со@Au сохраняют свою стабильность. В нашей работе [2] была выдвинута и частично подтверждена гипотеза о тесной взаимосвязи между степенью стабильности/нестабильности наноструктур А(ядро)@В(оболочка) и спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов в бинарных наночастицах А-В с

первоначально равномерным распределением компонентов. В соответствии с этой гипотезой, стабильной или, по крайней мере, более стабильной будет та структура из двух возможных структур (A@B или B@A), оболочка которой соответствует компоненту, который спонтанно сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц A-B. В частности, термодинамическое и атомистическое моделирование [2], показало, что в бинарных наночастицах Au-Co должна наблюдаться поверхностная сегрегация Au как низкоэнергетического по сравнению с Co компонента, характеризующегося более низкими значениями энергии связи и поверхностного натяжения. Соответственно, в [2] был сделан вывод о том, что наноструктуры Co@Au должны быть более стабильны, чем Au@Co, и этот вывод, согласующийся с экспериментальной работой [1], был подтвержден молекулярно-динамическими результатами для наночастиц того же размера. Вместе с тем, малое реально достижимое характерное время молекулярно-динамических экспериментов (порядка 100 нс) не позволяло наблюдать полное разрушение оболочки из атомов Co (см. рис. 1).

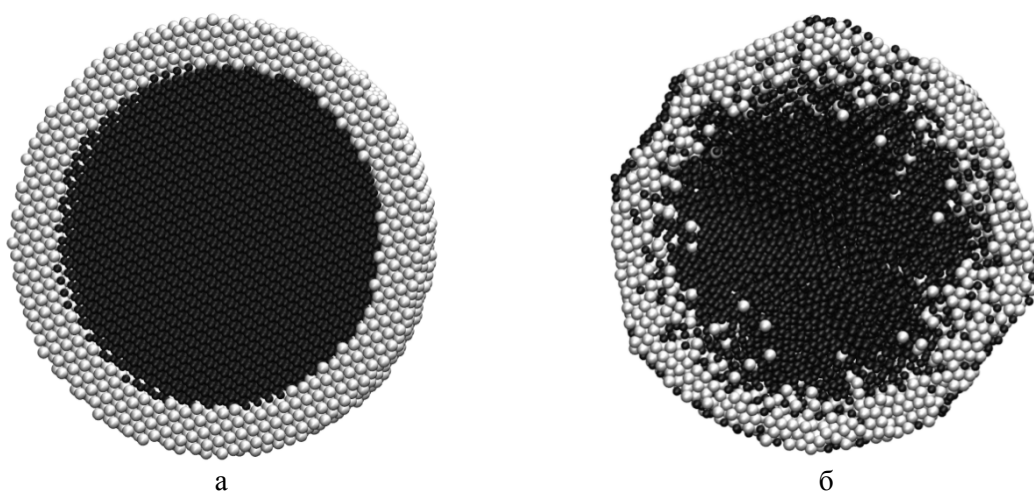


Рис. 1 - Экваториальные сечения начальной (а) и конечной (б) конфигураций наночастиц Au(ядро)/Co(оболочка) ($T = 800$ К, $N=30000$), демонстрирующей деградация структуры ядро-оболочка. Атомы Au изображены темными шарами

В [2] при молекулярно-динамическом моделировании наноструктур Au@Co и Co@Au мы использовали программу LAMMPS и метод погруженного атома. В [3] для моделирования наноструктур Au@Co и Co@Au меньшего размера (5000 атомов) мы воспользовались альтернативным потенциалом – потенциалом сильной связи, который был ранее апробирован на золотосодержащих и серебросодержащих наноструктурах типа ядро-оболочка в [4, 5]. В результате наблюдалась поверхностная сегрегация атомов Co, а не Au (см. рис. 2, 3).

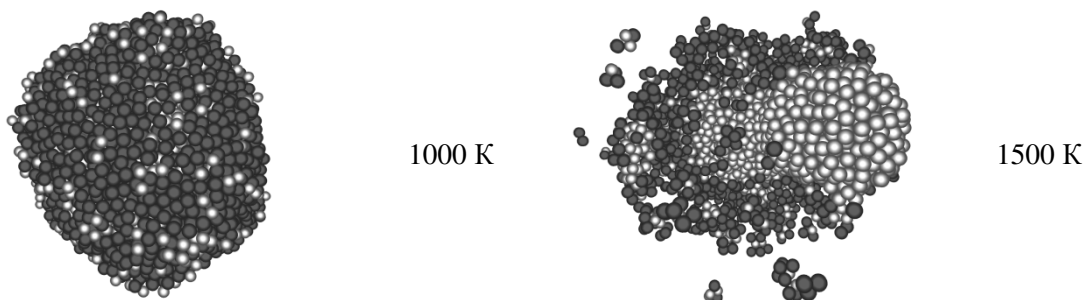


Рис. 2 - Конфигурации системы Co_{2500}/Au_{2500} , полученные в процессе молекулярно-динамического моделирования. Левый столбец отвечает случаю Co_{2500} (ядро)/ Au_{2500} (оболочка), правый – Au_{2500} (ядро)/ Co_{2500} (оболочка). Атомы Au изображены темными шарами

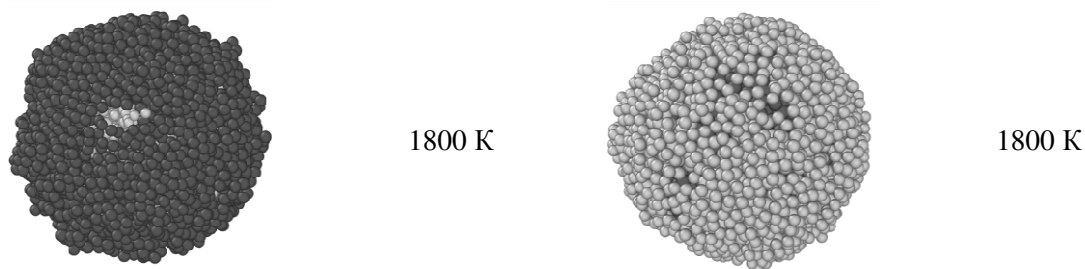


Рис. 3 - Конфигурации системы $\text{Co}_{2500}/\text{Au}_{2500}$, полученные в процессе моделирования методом Монте-Карло. Левый столбец отвечает случаю Co_{2500} (ядро)/ Au_{2500} (оболочка), правый – Au_{2500} (ядро)/ Co_{2500} (оболочка). Атомы Au изображены темными шарами

На данный момент трудно сделать окончательное заключение о том, насколько эти результаты соответствуют реальным наночастицам Au-Co. Однако, так или иначе, эти результаты также представляют интерес, поскольку на примере адекватной модельной системы и адекватной модели межатомного взаимодействия они демонстрируют возможность поверхностной сегрегации высокоэнергетического компонента и, соответственно, более высокой стабильности наноструктуры с оболочкой, представленной высокоэнергетическим компонентом.

Наноструктуры Cu@Ni и Ni@Cu также отвечают случаю, когда компоненты биметаллических наночастиц заметно различаются по энергии связи и несколько отличаются по атомному диаметру. Согласно нашим предыдущим результатам [6, 7], в бинарных наночастицах Cu-Ni должна наблюдаться выраженная поверхностная сегрегация Cu. Тогда, в соответствии со сформулированной выше гипотезой, можно ожидать более высокую стабильность Ni@Cu по сравнению с Cu@Ni . Разумеется, проявление эффекта нестабильности структуры Cu@Ni должно существенно зависеть от температуры. В соответствии с результатами молекулярно-динамических экспериментов при сравнительно низких температурах (до 500 K), оба типа наноструктур ядро-оболочка сохраняют свою стабильность, но при приближении к температуре плавления Cu начинает проявляться нестабильность оболочки из атомов Ni, тогда как наноструктура Ni-Cu сохраняет свою стабильность вплоть до температуры плавления Cu. Экспериментальные данные и данные компьютерного моделирования методом Монте-Карло по коалесценции биметаллических наночастиц Cu-Ni также отчасти подтверждают данную гипотезу [8].

Биметаллические наноструктуры Au@Ag и Ag@Au отвечают другому паттерну наноструктур ядро-оболочка, т.е. случаю, когда компоненты очень близки по своим свойствам: как по энергии связи, так и по геометрическим параметрам ГЦК-решетки, а также по характерному атомному размеру. Соответственно, можно ожидать, что в наночастицах Au-Ag поверхностная сегрегация одного из компонентов должна быть незначительной. Наши результаты термодинамического и атомистического моделирования [6, 7] подтверждают данный вывод, демонстрируя слабую сегрегацию атомов Ag к поверхности наночастиц Au-Ag. Таким образом, указанная выше гипотеза предсказывает одинаковую степень стабильности наноструктур Au@Ag и Ag@Au , что согласуется с нашими результатами атомистического моделирования с использованием молекулярной динамики [6, 7] и метода Монте-Карло [9].

Исследования выполнены при поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 18-03-00132 и 20-37-70007).

Список использованных источников:

1. *Sato K., Matsushima Y., Konno T.J.* // AIP Advances. 2017. V. 7. I. 6.P. 065309-1-065309-6.
2. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A.* // Applied Nanoscience. 2019. V. 9. I. 1. P. 119-133.
3. *Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Колосов А.Ю., Васильев С.А., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Веселов А.Д.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Вып. 11. С. 520-534.
4. *Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю.* // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VIII Международной научно-технической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2016. С. 398-402.
5. *Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Кулагин В.В., Соколов Д.Н.* // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи, Москва, 22-25 ноября 2016: сборник материалов. М.: ИМЕТ РАН, 2016. С. 250.
6. *Samsonov V.M., Bembel A.G., Kartoshkin A.Y., Vasilyev S.A., Talyzin I.V.* // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 133. I. 2. P. 1207-1217.
7. *Самсонов В.М., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Самсонов М.В.* // Физика металлов и металловедение. 2019. Т. 120. № 6. С. 630-636.
8. *Sdobnyakov N., Khort A., Myasnichenko V., et al.* // Computational Materials Science. 2020. V. 184. Art. № 109936. 12 p.
9. *Мясниченко В.С., Кулагин В.В., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Кирилов Л.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2016. Вып. 8. С. 259-265.