

STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSCALE AND MESOSCOPIC MATERIALS

PACS numbers: 02.70.Ns, 61.46.Df, 62.23.St, 64.70.dj, 65.80.-g

Моделювання температурної стабільності та топлення металевої наночастинки Au@Pd

Д. С. Захарова, У. С. Швець, Б. В. Наталіч, В. М. Борисюк

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

У рамках методів молекулярної динаміки проведено моделювання температурної стабільності біметалевої наночастинки Au@Pd зі структурою типу «ядро–оболонка» та визначено температуру топлення досліджуваного зразка. Під час моделювання динамічної поведінки наночастинки розрахунок сил міжатомної взаємодії реалізовано методом зануреного атома. Моделювання процесу топлення характеризувалося поступовим підвищенням температури зразка шляхом перемасштабування відповідних швидкостей атомів за допомогою термостата Берендсена у діапазоні температур 300–2500 К. Як числовий параметр, що описував зміни у структурі наночастинки, використано показник Ліндемана. За результатами дослідження одержано температурні залежності показника Ліндемана та середньої потенціальної енергії, а також радіальні функції розподілу для наночастинки Au@Pd за різних значень температури. Залежності мали типовий вигляд: спочатку монотонно зростали у діапазоні температур $300 \leq T \leq 1500$ К, а у разі досягнення значень температури, близьких до 1600 К, показник Ліндемана та потенціальна енергія починали стрімко збільшуватися, що можливо є ознакою початку процесу топлення. За результатами моделювання побудовано атомістичні конфігурації зразка та досліджено динаміку змін його структури. Одержано розподіл

Corresponding author: Vadym Mykolayovych Borysiuk
E-mail: v.borisyuk@phe.sumdu.edu.ua

*Sumy State University,
2 Rymsky-Korsakov Str., UA-40007 Sumy, Ukraine*

Citation: D. S. Zakharova, U. S. Shvets, B. V. Natalich, and V. M. Borysiuk,
Simulation of Thermal Stability and Melting of Au@Pd Metallic Nanoparticle,
Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 42, No. 9: 1303–1313 (2020) (in Ukrainian),
DOI: 10.15407/mfint.42.09.1303.

атомів по об'єму зразка відповідно до значення показника Ліндемана поблизу температури топлення. З конфігурацій зроблено висновок, що топлення наночастинки Au@Pd сферичної форми починалося на поверхні зразка, а також в ядрі, що складалося з атомів Ауруму. Проведені розрахунки дали можливість одержати значення температури, поблизу яких відбувалося руйнування кристалічної структури досліджуваної наночастинки.

Ключові слова: молекулярна динаміка, топлення, показник Ліндемана, металеві наночастинки, ядро–оболонка.

Within the framework of the molecular dynamics methods the simulation of the temperature stability of the metallic Au@Pd nanoparticle with the core–shell structure is performed and the melting temperature of the sample is determined. During the simulation of the dynamic behaviour of nanoparticle the calculation of forces of interatomic interactions is carried out within the embedded atom method. To simulate the melting process, the temperature of the sample is gradually increased by scaling the corresponding atomic velocities using the Berendsen thermostat in the temperature range 300 K–2500 K. The Lindemann index is used as a numerical parameter described changes in the structure of the nanoparticle. According to the results of the study, the temperature dependence of the Lindemann index and the average potential energy are obtained, as well as the radial distribution functions for the Au@Pd nanoparticle at different temperature values. The obtained dependences have a typical form: they first increase monotonically at a temperature range $300 \leq T \leq 1500$ K, and, when the temperature reaches about 1600 K, the Lindemann index and potential energy begin to increase rapidly, which may be considered as the beginning of the melting process. From the simulation results, atomistic configurations of the sample are built and the dynamics of changes in their structure is investigated. Spatial distribution of the atoms on Lindemann index within the volume of the sample around melting temperature is also calculated. As it is follows from the obtained data, the melting of Au@Pd nanoparticle with spherical shape begins on the surface of the sample, as well as in a core which consists of Au atoms. Calculated data allowed us to determine the temperature where destruction of the crystalline structure of the sample occurs.

Key words: molecular dynamics, melting, Lindemann index, metallic nanoparticles, core–shell.

(Отримано 1 серпня 2019 р.; остаточн. варіант — 19 червня 2020 р.)

1. ВСТУП

Нині значну увагу дослідники нанорозмірних систем приділяють біметалевим наночастинкам, оскільки останні дозволяють розробляти та проектувати нові структури з індивідуальними властивостями, які не спостерігаються у монометалевих і сипких матеріалах [1–3]. Зокрема, велику кількість сучасних робіт спрямовано на

структуру типу «ядро–оболонка» (англ. позначення Core@Shell). Це пояснюється тим, що такі наночастинки знаходять широке застосування у напівпровідниках, оптоелектроніці, квантових точках, біологічному маркуванні та нанокаталізі [4–6].

Серед цих об'єктів зустрічаються різні типи будови і форми. Так, наприклад, існують наночастинки з одинокою оболонкою, кількома оболонками, суцільною пористою оболонкою та ядром або порожнистим ядром, а також сферичної, кубічної, призматичної та інших форм [1].

Проте найрозповсюдженішими є концентричні сферичні структури, коли внутрішнє ядро оточене однією або декількома оболонками з іншого матеріалу. За матеріал для наноструктур типу «ядро–оболонка» обирають широкий діапазон комбінацій з органічних і неорганічних матеріалів.

Для розробки і виробництва наночастинок з індивідуальними характеристиками важливим є розуміння їхніх структурних і термодинамічних властивостей. Так, за останні десятиліття накопичено чимало теоретичних і експериментальних досліджень топлення біметалевих наночастинок різних форм, розмірів. Проте слід зазначити, що пояснення властивостей наночастинок виключно за експериментальними даними є складним завданням, яке так само потребує значних витрат на спеціальне обладнання та проведення дослідів. Така ситуація обумовлена малими масштабами та складністю структур біметалевих кластерів. Таким чином, виникає необхідність використання побудови аналітичних моделей і чисельного моделювання процесів.

У запропонованій роботі досліджено поведінку біметалевої частинки типу «ядро–оболонка» зі складом Au@Pd (Au — ядро і Pd — оболонка) під час топлення у рамках методів молекулярної динаміки. Для аналізу структурних і термодинамічних властивостей досліджуваних зразків розраховано середні значення потенціальної енергії атомів, показники Ліндемана та радіальні функції розподілу, а також побудовано порівняльні атомістичні конфігурації. Необхідно зазначити, що обраний хімічний склад наночастинки має широкі перспективи прикладного застосування [7, 8], що, своєю чергою, пояснює хімічні властивості металів, що використані.

Дослідження властивостей металевих наночастинок зі структурою ядро–оболонка та вивчення їх на атомному рівні є затребуваним для сучасної наноелектроніки, оскільки зазначені структури дають можливість покращити певні параметри різноманітних пристроїв порівняно з монометалевими (див., наприклад, [6]). Оскільки температурна стабільність компонентів є важливою характеристикою будь-якого електронного приладу — топлення металевих частинок залишається актуальним питанням для теоретичних досліджень останніх десятиліть [9–13].

2. КОМП'ЮТЕРНА МОДЕЛЬ ТА КОНФІГУРАЦІЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

У роботі розглянуто Au@Pd наночастинку сферичної форми зі структурою ядро (Аурум)–оболонка (Паладій). Моделювання проводили у вільних граничних умовах у трьох напрямках за підтримки ідеального вакууму. Загальний вигляд початкової атомістичної конфігурації змодельованої наночастинки наведено на рис. 1 (усі зображення атомістичних конфігурацій у цій роботі побудовано за допомогою програмного пакета OVITO [14]).

Початковий діаметр наночастинки становив ~ 13 нм з ядром діаметром $\sim 7,0$ нм (рис. 1). Загальна кількість атомів у експерименті дорівнювала 46049 (40274 (87,5%) атомів Pd і 5775 (12,5%) атомів Au). Температуру досліджуваної системи поступово збільшували від початкового значення 300 К до 2500 К за допомогою термостата Берендсена [15]. Швидкість нагрівання становила 1 К за 1 пікосекунду до температури 1000 К та 1 К за 5 пікосекунд після 1000 К. Для розрахунку показника Ліндемана систему витримували протягом 10 наносекунд за кожної температури. Обчислення сил міжатомної взаємодії проведено у рамках методу зануреного атома (англ. Modified Embedded-Atom Method (MEAM)) [16], що широко використовують у моделюванні металевих стопів методами класичної молекулярної динаміки та, як відомо, достовірно відтворює основні властивості матеріалів. Моделювання реалізовано за допомогою програмного пакета LAMMPS [17].

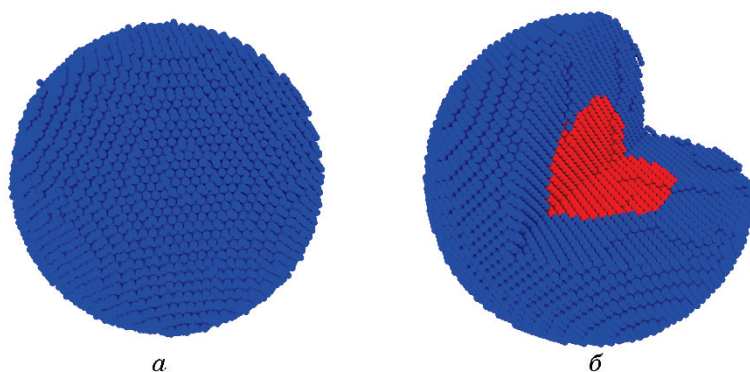


Рис. 1. Початкові атомістичні конфігурації Au@Pd наночастинки зі структурою ядро–оболонка: загальний вигляд (а) та сегментний переріз (б). Атоми Паладію (оболонка) позначено синім кольором, атоми Ауруму (ядро) — червоним.

Fig. 1. Initial atomistic configurations of Au@Pd core–shell nanoparticle: overall view (a) and cross-section (b). Pd atoms (shell) are shown in blue colour. Au atoms (core) are shown in red colour.

3. МОДЕЛЮВАННЯ ТА РОЗРАХУНОК СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ

Під час моделювання процесу топлення температуру зразка поступово підвищували шляхом перемасштабування відповідних швидкостей атомів за допомогою термостата Берендсена. Далі, після досягнення рівноважного значення температури, проводили запис атомістичних конфігурацій системи у діапазоні температур 300–2500 К та розраховували необхідні параметри.

Як числовий параметр, що описує зміни у структурі наночастинки, використали показник Ліндемана [18]. Локальний показник Ліндемана i -го атома може бути визначений 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 ; кутові дужки $\langle \rangle$ означають усереднення за часом за сталого значення температури.

Загальний показник Ліндемана Q для системи з N атомів розраховували як середнє значення за усіма атомами зразка. Відомо, що під час збільшення температури системи показник Ліндемана спочатку зростає лінійно, після чого спостерігається різке зростання його значень поблизу точки топлення, що можна розглядати як початок фазового переходу. Для масивних зразків залежно від типу матеріалів критичне значення показника Ліндемана Q , що відповідає точці топлення, перебуває у діапазоні 0,1–0,15. Але, як свідчать останні дослідження [18], топлення наночастинок може відбуватися за набагато меншого значення показника Ліндемана $Q_c \approx 0,03$. А отже, у критерію топлення, окрім числового значення, для нанорозмірних об'єктів так само необхідно враховувати і вигляд температурної залежності $Q(T)$.

Показник Ліндемана Q обчислювали за формулою (1) з використанням міжатомних відстаней, розрахованих під час моделювання. Додатково одержано температурну залежність середньої потенціальної енергії наночастинки $E(T)$. Температурні залежності наведено на рис. 2. Результати демонструють типову поведінку. Одержані значення Q та E монотонно збільшуються у діапазоні температур $300 \text{ K} \leq T \leq 1500 \text{ K}$. У разі досягнення температурою значення $T \approx 1600 \text{ K}$ показник Ліндемана та потенціальна енергія починають стрімко зростати, що може слугувати ознакою початку процесу топлення. За температур $T > 1700 \text{ K}$ спостерігається уповільнення збільшення значень Q та E на залежностях з подальшим майже лінійним збільшенням потенціальної енергії та показника Ліндемана Q . Числове значення останнього при цьому дорівнює $Q_c \approx 0,015$.

Як відомо з літератури [9], початок процесів топлення металевих

наночастинок сферичної форми спостерігався на поверхні зразка, тобто поверхневі атоми першими втрачали кристалічну структуру та дальній порядок. Окрім цього, для розглянутої у цій роботі наночастинок матеріяли ядра та оболонки мають різні температури топлення (1337 К для Au та 1828 К для Pd відповідно [19]).

Таким чином, можна очікувати, що за однакової температури атоми в різних частинах зразка будуть перебувати на різних стадіях фазового переходу, що повинно відповідати різним значенням показника Ліндемана q_i (1).

На рисунку 3 наведено розподіл атомів по об'єму зразка відповідно до значення показника Ліндемана поблизу температури топлення. Для наочності значення q_i для кожного з атомів показано відпо-

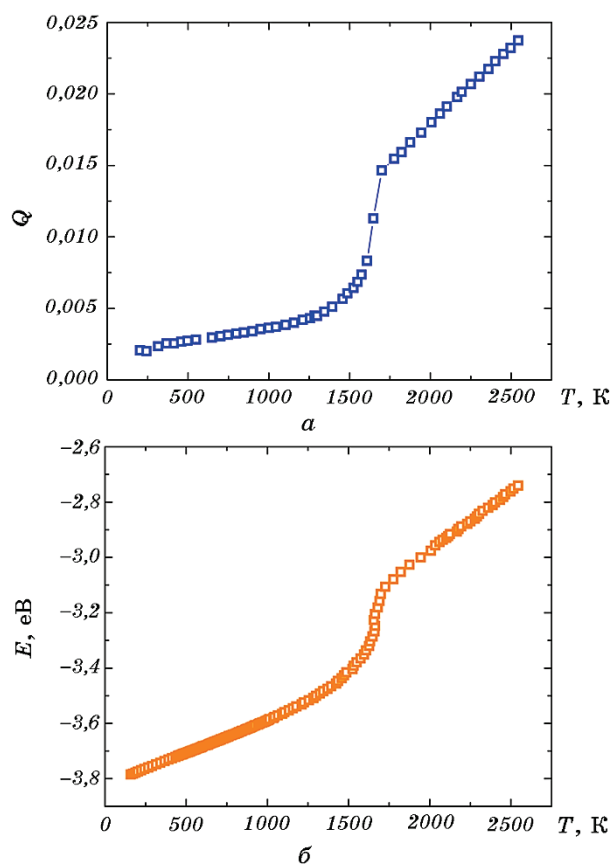


Рис. 2. Температурна залежність показника Ліндемана (а) та середньої потенціальної енергії (б) для Au@Pd біметалевої наночастинок.

Fig. 2. Temperature dependence of the Lindemann index (a) and averaged potential energy (b) for Au@Pd core-shell nanoparticle.

відним кольором. З рисунка 3 видно, що на початку процесу топлення за $T \approx 1600$ К найбільші значення q_i мають атоми Паладію на поверхні зразка та атоми Ауруму в ядрі наночастинки. За вищої температури $T \approx 1650$ К атоми в ядрі наночастинки характеризуються ще більш високими значеннями показника Ліндемана, порівняно з атомами оболонки, при цьому деякі атоми оболонки у поверхневому шарі наночастинки так само мають високі значення q_i .

Таким чином, можна зробити висновок, що для Au@Pd наночастинки топлення ядра починається раніше, ніж оболонки (без урахування поверхневого шару) за рахунок меншої температури топлення золота порівняно з паладієм. При цьому так само спостерігається часткове топлення поверхневого шару оболонки.

Для кількісної характеристики змін у структурі зразка розраховані радіальні функції розподілу (РФР) [20]. Зазначені залежності можуть бути визначені як відносна імовірність знаходження пари атомів на деякій відстані один від одного.

РФР може бути представлено з використанням гістограми діапазонів парних міжатомних відстаней. Якщо h_n — число атомних пар (i, j) , для відстаней між якими виконується умова $(n - 1)\Delta r \leq r_{ij} \leq n\Delta r$, де Δr — параметр дискретизації міжатомних відстаней, тоді, вважаючи, що Δr має достатньо малі значення, функцію радіального розподілу $g(r_n)$ можна розрахувати як [20]:

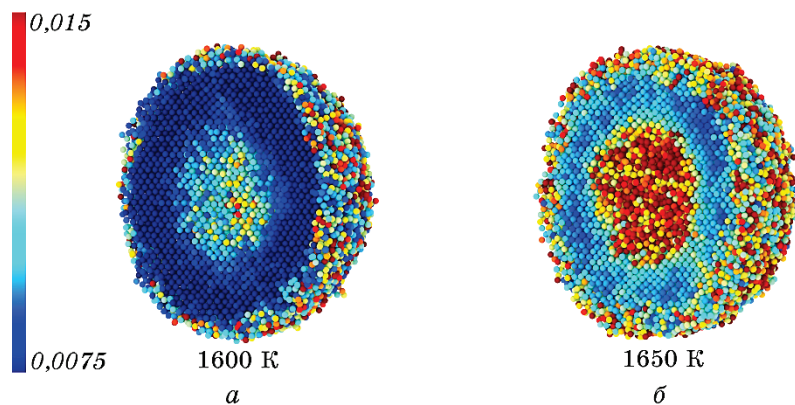


Рис. 3. Розподіл атомів по об'єму зразка відповідно до значення показника Ліндемана поблизу температури топлення: *a* — перед початком топлення за $T \approx 1600$ К, *б* — під час топлення за $T \approx 1650$ К. Атоми позначено кольором відповідно до значення показника Ліндемана.

Fig. 3. Spatial distribution of the atoms on Lindemann index within the volume of the sample around melting temperature: *a*—just before at $T \approx 1600$ K and *б* — during melting at $T \approx 1650$ K. Atoms with different values of Lindemann index are shown in different colours according to scale.

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

де V — об'єм зразка, h_n — число атомних пар (i, j) , N_m — загальне число атомів, Δr — параметр дискретизації міжатомних відстаней, $r_n = (n - S)\Delta r$ — значення міжатомних відстаней.

Таким чином, визначивши відстані між кожною парою атомів зразка, можна одержати кількісні параметри його структури. Піки на кривій функції радіального розподілу відповідають найімовірнішим міжатомним відстаням у зразку. Для ідеального кристала вигляд вказаної залежності мав би нескінченно вузькі та високі піки, тим часом, як для реальних зразків піки дещо розмиті внаслідок теплових рухів атомів.

Для виявлення структурних змін наночастинки розраховано функції радіального розподілу $g(r_n)$ для початкової конфігурації за температури $T \approx 300$ К; за підвищеної температури $T \approx 1100$ К, що менша за очікувану температуру топлення та за якої повинен зберігатись дальній порядок кристалічної структури; за температури $T \approx 2100$ К, вищої за температуру топлення та зі зруйнованим дальнім порядком. Зазначені залежності наведено на рис. 4.

Як видно з рисунка 4, за температур $T = 300$ К та $T = 1100$ К зразок має чітко виражені піки, що відповідають кристалічній структурі золота та паладію, при цьому $g(r_n)$ за $T = 1100$ К характеризу-

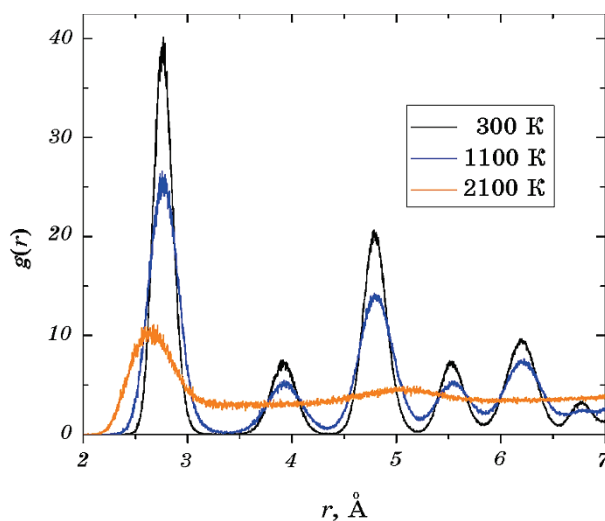


Рис. 4. Функції радіального розподілу досліджуваного зразка за різних температур.

Fig. 4. Radial distribution functions for Au@Pd core-shell nanoparticle at different temperatures.

ються зменшенням висоти (інтенсивності) піків. На РФР за $T \approx 2100$ К помітний лише перший пік, що відповідає рівноважній відстані між атомами, а інші піки відсутні. Такий вигляд радіальної функції розподілу є типовим для розупорядкованого кристала в аморфному, а також у рідкому стані.

Загальний вигляд та поперечні перерізи наночастинки за температури топлення та максимальної температури моделювання наведено на рис. 5.

На рисунках 1, 5 добре помітно поступову руйнацію кристалічної структури зразка. Так, за температури $T \approx 300$ К (див. рис. 1) атомна структура зразка характеризується наявністю дальнього порядку. Подальше підвищення температури викликає збільшення теплових флуктуацій атомів та зміни міжатомних відстаней, водночас, як загальна кристалічна структура зразка зберігається до температур близьких 1600 К. За значень температури більше 1600 К дальній порядок у кристалічній структурі зразка починає руйнуватися. Нарешті за температур $T \approx 2500$ К дальній порядок у розміщенні

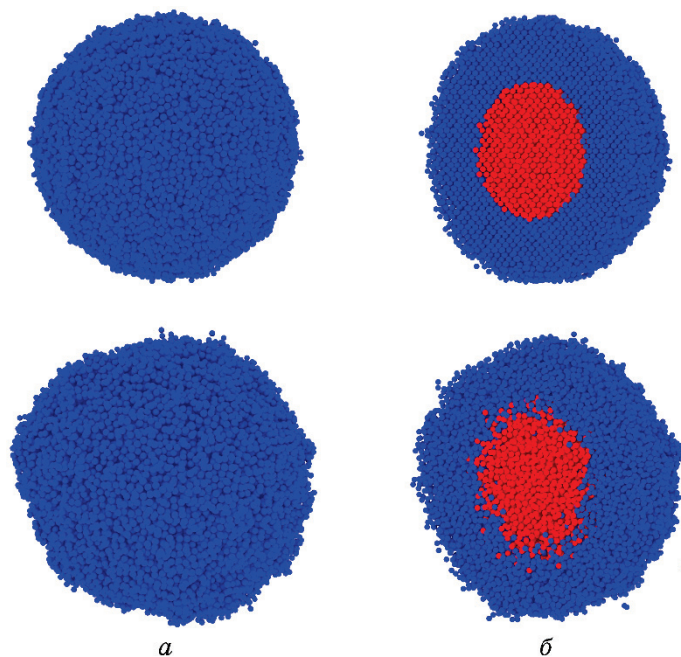


Рис. 5. Атомістичні конфігурації Au@Pd наночастинки за температур 1600 К і 2500 К згори до низу: *a* — загальний вигляд, *б* — сегментний переріз.

Fig. 5. Atomistic configurations of Au@Pd core-shell nanoparticle at 1600 K and 2500 K from top to bottom: *a*—overall view and *b*—cross-section.

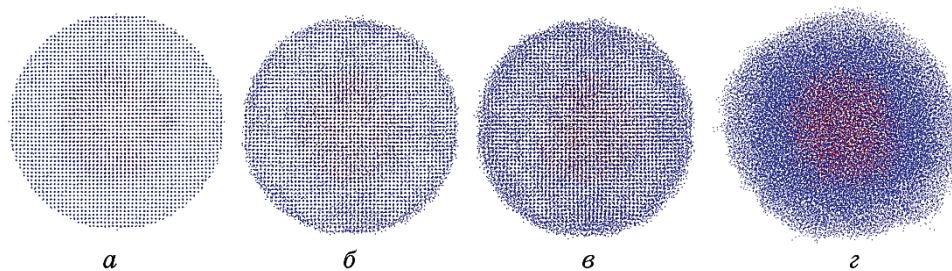


Рис. 6. Атомістичні конфігурації (загальний вигляд з видимими міжатомними просторами) Au@Pd наночастинки за температур: *a* — 1000 К, *б* — 1450 К, *в* — 1600 К, *г* — 2200 К.

Fig. 6. Atomistic configurations of Au@Pd core-shell nanoparticle with visible interatomic spaces at temperatures: *a*—1000 K, *б*—1450 K, *в*—1600 K, *г*—2200 K.

атомів повністю зруйнований.

Для більш наочної демонстрації змін в атомістичних конфігураціях на рис. 6 наведено загальний вигляд наночастинки з видимими міжатомними проміжками в діапазоні розглянутих температур. На представлених зображеннях добре помітно порушення кристалічної структури наночастинки під час поступового збільшення температури, починаючи з поверхневого шару та ядра наночастинки.

4. ВИСНОВКИ

У роботі проведено моделювання поведінки біметалевої Au@Pd наночастинки зі структурою ядро-оболонка під час нагрівання та топлення методами класичної молекулярної динаміки. За результатами моделювання для досліджуваного зразка розраховано числові параметри та досліджено динаміку змін його структури під час нагрівання та топлення. Одержані числові дані дозволили виявити приблизне значення температури топлення зразка, що становило 1600 К. Аналіз атомістичних конфігурацій зразка, розрахунок показників Ліндемана для кожного атома показали, що процес топлення починається з поверхні наночастинки, а також в її ядрі, утвореному атомами Ауруму, що характеризується меншою температурою топлення.

Реалізована модель дозволяє дослідити поведінку під час нагрівання та топлення наночастинок іншого хімічного складу (залежно від наявності параметризованого потенціалу міжатомної взаємодії), розмірів та форми. Враховуючи, що експериментально дослідити поведінку металевих наночастинок за цих умов досить складно, зважаючи на їх розміри та лабораторні умови синтезу, використа-

ний у роботі підхід може дозволити розширити уявлення про процеси, які мають місце до того ж на нанорівні.

ПОДЯКА

Автори вдячні за фінансову підтримку МОН України у рамках проекту № 0117U003923 «Фізичні властивості двовимірних наноматеріалів та металевих наночастинок».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. R. Gh. Chaudhuri and S. Paria, *Chem. Rev.*, **112**, No. 4: 2373 (2012).
2. S. Alayoglu, F. Tao, V. Altoe, C. Specht, Zh. Zhu, F. Aksoy, D. R. Butcher, R. J. Renzas, Zhi Liu, and G. A. Somorjai, *Catal. Lett.*, **141**, No. 5: 633 (2011).
3. W.-Y. Yu, G. M. Mullen, D. W. Flaherty, and C. B. Mullins, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, No. 31: 11070 (2014).
4. S. J. Mejía-Rosales, C. Fernández-Navarro, E. Pérez-Tijerina, J. M. Montejano-Carrizales, and M. José-Yacamán, *Phys. Chem. B*, **110**, No. 26: 12884 (2006).
5. M. Tsuji, N. Miyamae, S. Lim, K. Kimura, X. Zhang, S. Hikino, and M. Nishio, *Crystal Growth & Design*, **6**, No. 8: 1801 (2006).
6. S.-W. Baek, G. Park, J. Noh, Ch. Cho, Ch.-Ho Lee, M.-K. Seo, H. Song, and J.-Y. Lee, *ACS Nano*, **8**, No. 4: 3302 (2014).
7. J. Xu, A. R. Wilson, A. R. Rathmell, J. Howe, M. Chi, and B. J. Wiley, *ACS Nano*, **5**, No. 8: 6119 (2011).
8. D. Chen, Ch. Li, H. Liu, F. Ye, and J. Yang, *Sci. Rep.*, **5**: 11949 (2015).
9. H. A. Alarifi, M. Atiş, C. Ozdoğan, A. Hu, M. Yavuz, and Y. Zhou, *J. Phys. Chem. C*, **117**, No. 23: 12289 (2013).
10. Zh. Yang, X. Yang, and Zh. Xu, *J. Phys. Chem. C*, **112**, No. 13: 4937 (2008).
11. H. H. Kart, H. Yildirim, S. O. Kart, and T. Çagin, *Mat. Chem. Phys.*, **147**, Nos. 1–2: 204 (2014).
12. Sh. Lu, J. Zhang, and H. Duan, *Chem. Phys.*, **363**, Nos. 1–3: 7 (2009).
13. R. Essajai and N. Hassanain, *J. Mol. Liq.*, **261**: 402 (2018).
14. A. Stukowski, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **18**, No. 1: 015012 (2010).
15. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, **81**, No. 8: 3684 (1984).
16. M. I. Baskes, *Phys. Rev. B*, **46**, No. 5: 2727 (1992).
17. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.*, **117**, No. 1: 1 (1995).
18. K. Zhang, G. M. Stocks, and J. Zhong, *Nanotechnology*, **18**, No. 28: 285703 (2007).
19. C. R. Hammond, *The 81th Edition of the CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton: CRC Press: 2000).
20. D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (NY: Cambridge University Press: 2004).