

УДК 538.975:544.77

ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ КАК ФАКТОР СТАБИЛЬНОСТИ/НЕСТАБИЛЬНОСТИ БИНАРНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОПРОВОЛОКИ

© 2020 г. С. А. Васильев¹, Е. В. Дьякова¹, А. Ю. Картошкин¹,
М. В. Самсонов¹, В. М. Самсонов¹, *

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Тверской государственный университет”, Тверь, Россия

*E-mail: samsonoff@inbox.ru

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Поверхностная сегрегация в бинарной нанопроволоке Ni–Cu исследована с использованием комплексного подхода, сочетающего атомистическое (молекулярно-динамическое) и термодинамическое моделирование. Показано, что тенденция к спонтанной поверхностной сегрегации атомов Cu выступает в роли фактора, стабилизирующего биметаллическую структуру Ni (центральная область)/Cu (оболочка) и фактора, дестабилизирующего структуру Cu (центральная область)/Ni (оболочка).

DOI: 10.31857/S0367676520090380

ВВЕДЕНИЕ

Проблема стабильности наноразмерных объектов и наносистем, включая наноструктурированные материалы, актуальна как с научной точки зрения, так и с точки зрения приложений в нанотехнологии. Вместе с тем, к настоящему времени отсутствуют даже классификации проявлений стабильности/нестабильности наночастиц и наносистем. Очевидно, одна из таких классификаций может исходить из причины неустойчивости, включая температурный фактор (термическая стабильность [1, 2]), воздействие потоками частиц, например пучками электронов [3], и внешними полями, механическими напряжениями. В наших работах [4, 5] была рассмотрена проблема стабильности наночастиц по отношению к распаду, вызванному спонтанными колебаниями их объема. Классификация может исходить и из типа проявлений неустойчивости: потеря целостности объекта, полный распад до газообразных атомов (молекул), неустойчивость той или иной структуры, например кристаллографической структуры.

В данной работе с использованием атомистического (молекулярно-динамического) моделирования рассмотрена проблема стабильности/нестабильности бинарной металлической нанопроволоки. В данном случае под проявлениями неустойчивости имеются в виду разрыв нанопроволоки и качественное изменение ее структуры, в том числе мезоскопической структуры,

отвечающей распределению компонентов между центральной частью нанопроволоки и ее оболочкой. Стабильность/нестабильность металлической нанопроволоки имеет принципиальное значение с точки зрения ее потенциальных применений, включая использование в качестве нанопроводников в электронике и армирующих элементов в нанокomпозиционных материалах. Нами была выдвинута и подтверждена гипотеза о том, что рассматриваемая стабильность/нестабильность нанопроволоки должна быть тесно связана с тенденцией к поверхностной сегрегации одного из компонентов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве методов исследования использованы атомистическое молекулярно-динамическое (МД) и термодинамическое моделирование. Атомистическое моделирование осуществлялось с помощью программы LAMMPS и метода погруженного атома с параметризацией [6], предложенной именно для сплава Ni–Cu. Моделирование поведения нанопроволок с начальными конфигурациями трех типов: нанопроволока с однородным распределением компонентов; нанопроволока, центральная часть которой (цилиндрическая сердцевина) представлена атомами Ni, а оболочка – атомами Cu; нанопроволока

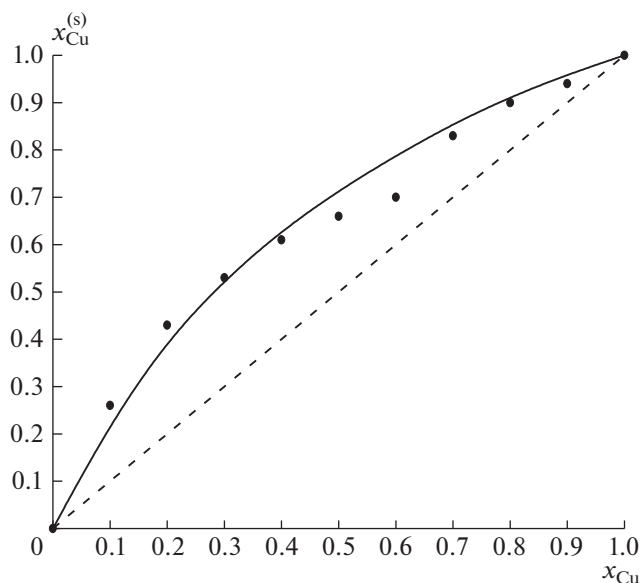


Рис. 1. Зависимость мольной доли меди $x_{Cu}^{(s)}$ в поверхностном монослое нанопроволоки Cu–Ni от общего содержания меди x_{Cu} в нанопроволоке, радиус которой r_0 равен трем периодам решетки объемного Ni. Точки отвечают результатам МД моделирования, сплошная линия – результатам термодинамического моделирования, штриховая линия – предельному случаю отсутствия сегрегации.

с сердцевинной из атомов Cu и оболочкой из атомов Ni.

Для термодинамического использовался подход, основывающийся на решении уравнения Батлера, которое было предложено еще в 30-х гг., но дополнительно обосновано Дж. Каптаем [7, 8] и нами [9]. Применительно к прогнозированию сегрегации в сферических бинарных наночастицах Cu–Ni этот подход был описан в нашей недавней работе [10]. Термодинамическое моделирование позволяет найти равновесные распределения мольных долей $x_A^{(s)}$, $x_B^{(s)} = 1 - x_A^{(s)}$, $x_A^{(c)}$ и $x_B^{(c)} = 1 - x_A^{(c)}$ компонентов А и В в поверхностном слое нанопроволоки (верхний индекс s) и в ее центральной части (индекс c) по заданному составу x_A и $x_B = 1 - x_A$ бинарного наносплава А–В. При этом толщина поверхностного слоя выбирается произвольно. Целесообразность использования комплексного подхода, сочетающего атомистическое и термодинамическое моделирование, для прогнозирования спонтанной поверхностной сегрегации в бинарной нанопроволоке А–В обосновывается следующими соображениями. С одной стороны, преимуществом МД моделирования является возможность исследовать структуру нанопроволоки и динамику ее эволюции на атомном уровне. С другой стороны, применимость параметризаций, предложенных для объемных сплавов, к нанораз-

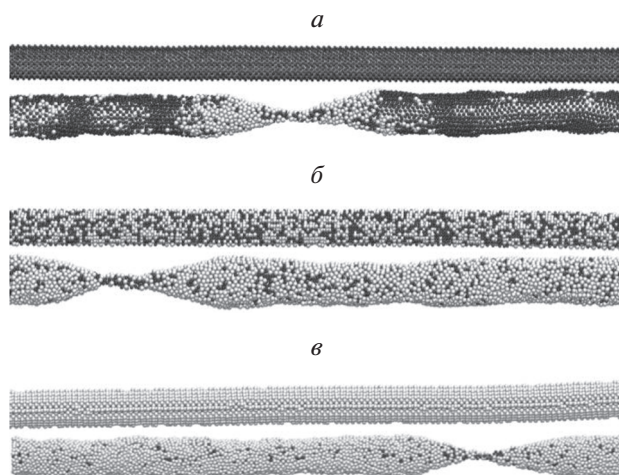


Рис. 2. Начальная (сверху) и конечная (снизу) конфигурации нанопроволоки Cu–Ni: *a* – начальная структура типа Cu(c)/Ni(s), разрыв имеет место при $T = 950$ К; *б* – равномерное исходное распределение компонентов, разрыв при $T = 1150$ К; *в* – начальная структура типа Ni(c)/Cu(s), разрыв происходит при $T = 1200$ К. Атомы Ni представлены черными шариками, атомы Cu – белыми.

мерным объектам требует, на наш взгляд, дополнительного обоснования. Кроме того, необходимы дополнительные подтверждения того, что конечные (отрелаксированные) МД конфигурации действительно можно рассматривать как равновесные. В свою очередь, термодинамическое моделирование предсказывает именно равновесные распределения компонентов. Однако адекватность термодинамического подхода на наномасштабах также требует дополнительного подтверждения. Таким образом, МД и термодинамическое моделирование взаимно дополняют друг друга.

РЕЗУЛЬТАТЫ АТОМИСТИЧЕСКОГО И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 1 представлены результаты моделирования спонтанной поверхностной сегрегации в бинарной металлической нанопроволоке Cu–Ni радиуса r_0 с равномерным исходным распределением компонентов. В качестве поверхностного слоя рассматривался наружный поверхностный монослой. Из рис. 1 видно, что МД результаты и результаты термодинамического моделирования хорошо согласуются друг с другом, предсказывая поверхностную сегрегацию атомов Cu.

Рисунок 2 демонстрирует начальные и конечные конфигурации нанопроволок всех трех типов, отмеченных в разделе 2, с 50% содержанием каждого из компонентов. Под конечными понимаются конфигурации, непосредственно пред-

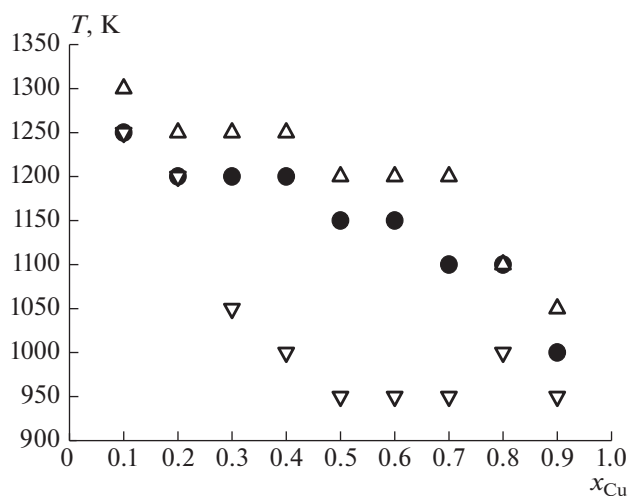


Рис. 3. Зависимость температуры разрыва бинарной нанопроволоки от содержания в ней Cu и типа исходной структуры: ∇ – исходная структура Cu(c)/Ni(s), \bullet – равномерное исходное распределение компонентов, \triangle – исходная структура Ni(c)/Cu(s).

шествующие разрыву нанопроволоки. Из рис. 2 видно, что во всех случаях разрыву предшествует ее локальное утончение. Однако температура, при которой происходит разрыв, зависит от типа нанопроволоки. Как видно из рис. 3, наиболее высокая температура разрыва отвечает нанопроволоке типа Ni(c)/Cu(s) с центральной частью из атомов Ni и оболочкой, представленной атомами Cu, а наиболее низкая – нанопроволоке Cu(c)/Ni(s) с оболочкой из атомов Ni. Нанопроволоке с равномерным исходным распределением компонентов соответствуют промежуточные значения, близкие к точкам, найденным для случая Ni(c)/Cu(s). Объяснение сводится к тому, что нанопроволока типа Ni(c)/Cu(s) отвечает равновесному распределению компонентов, при котором уже имеет место поверхностная сегрегация Cu. Что же касается случая Cu(c)/Ni(s), то он, напротив, отвечает наибольшему отклонению от равновесия, что и приводит к неравновесным проявлениям сегрегации Cu и разрыву нанопроволоки данного типа при более низкой температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примере нанопроволоки Cu–Ni нами было показано, что существует корреляция между поверхностной сегрегацией Cu, предсказанной результатами атомистического и термодинамического моделирования, и наиболее высокой стабильностью нанопроволоки Ni(c)/Cu(s) с оболочкой из атомов Cu. Вместе с тем, для нанопроволоки Cu(c)/Ni(s) тенденция к поверхностной сегрегации атомов Cu выступает в качестве фактора, дестабилизирующего нанопроволоку данного типа.

Исследованиям по тематике данной работы способствовали дискуссии с Ю.М. Гуфаном по проблеме стабильности/нестабильности структур ядро-оболочка на одной из конференций, проведенной ранее ЮФУ. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-33-00985 и № 18-03-00132).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский П.А. // Усп. хим. 2002. Т. 71. № 10. С. 967; *Andrievskii R.A.* // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. № 10. P. 853.
2. Андриевский П.А. // Усп. хим. 2014. Т. 83. № 4. С. 365; *Andrievskii R.A.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 4. P. 365.
3. *Malakhovskii A.V.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 270. № 3. P. 471.
4. *Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu.* // Cent. Europ. J. Phys. 2003. V. 1. P. 344.
5. *Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N.* // Surf. Sci. 2003. V. 532. P. 526.
6. *Foiles S.M.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 7685.
7. *Kaptay G.* // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 1738.
8. *Kaptay G.* // Langmuir. 2015. V. 31. P. 5796.
9. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A.* // Appl. Nanosci. 2019. V. 9. № 1. P. 119.
10. *Самсонов В.М., Тальзин И.В., Картошкин А.Ю., Самсонов М.В.* // ФММ. 2019. Т. 120. № 6. С. 630; *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Y., Samsonov M.V.* // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. № 6. P. 578.