

УДК 539.21

Оригинальная статья

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ Au-Co

Н.Ю. Сдобняков, С.С. Богданов, А.Д. Веселов, К.Г. Савина, Н.И. Непша,
А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.612

Аннотация: В данной работе методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи исследовались биметаллические наночастицы Au–Co трёх стехиометрических составов различного размера. Установлены закономерности структурообразования, описаны их характерные особенности. В частности, в составах с 50 ат.% и 75 ат.% содержанием Au образуются множественные малые ядра локальной икосаэдрической симметрии. Только в составе Co - 25 ат.% Au с увеличением размера частиц преобладают кристаллические фазы. Выявлены составы, в которых внутренняя симметрия наночастицы определена наличием одного икосаэдра, либо сверхструктуры из нескольких икосаэдров. Рассчитаны концентрационные зависимости энергии смешения биметаллической наночастицы Au–Co. Показано, что в определённом диапазоне размеров существуют концентрационные составы, при которых биметаллический наносплав может проявлять нестабильность. С использованием калорических кривых потенциальной части внутренней энергии определены температуры кристаллизации. Установлено, что температура кристаллизации демонстрирует умеренный, либо существенный, в зависимости от состава, рост с увеличением размера биметаллических наночастиц Au–Co.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, биметаллические наночастицы, кобальт, золото, размерное несоответствие, структурообразование, стабильность, температура кристаллизации, энергия смешения.

1. Введение

Актуальность исследований биметаллических наночастиц Au–Co была в достаточной мере описана нами в работе [1] при исследовании закономерностей структурообразования для системы ядро-оболочка. В частности технологический интерес представляет термическая стабильность биметаллических наночастиц и исследования факторов, влияющих на нее. Кроме того, в [1] была показана возможность нестабильности (распада) системы, но при дальнейшей релаксации наблюдался эффект самосборки. Многообразие структурообразования в данной системе проявляется за счет формирования зародышей так называемых трехслойных систем ядро–оболочка (three shell structure) [2, 3], так и появлением дефектов – полостей, которые могут активно мигрировать по объему наночастицы или исчезать в процессе их самопроизвольного залечивания. При этом как отмечается нами в [1], дефекты – полости могут появляться как в ядре, так и на границе двух

компонентов наночастицы. Данный механизм может быть обусловлен размерным несоответствием атомов, входящих в наночастицу. Номинальное несоответствие решетки между Au и Co составляет порядка 14,2%, но при этом оказывается [4], что механизм залечивания дефектов/полостей как раз связан с нанометровым диапазоном размеров.

Как правило, для биметаллических наночастиц исследуется поверхностная сегрегация одного из компонентов. Сегрегация атомов золота к поверхности слоев кобальта изучалась как экспериментально в работах [5, 6], так и с использованием молекулярно-динамического и термодинамического экспериментов [7]. Однако для наносистемы $Au-Co$, было экспериментально получено большое разнообразие конфигураций наночастиц как разделенных на фазы, так и смешанных [8]. Авторы [8] связывают этот факт с наноразмерными эффектами общего характера, обусловленными существованием предпочтительных центров зародышеобразования в наночастицах, которые снижают затраты свободной энергии на разделение фаз по сравнению с объемными системами. Прикладной интерес к исследованию процессов сегрегации в биметаллических наночастицах обусловлен также построением фазовых диаграмм, которые позволяют сформулировать рекомендации по выбору термодинамических и других свойств для достижения оптимальной производительности наноразмерных элементов, используемых в различных приложениях нанотехнологий. В то же время экспериментальные калориметрические измерения по-прежнему остаются довольно сложными на наноуровне. Именно поэтому теоретические подходы и компьютерное моделирование в последние годы становятся общепринятыми, в том числе для прогнозирования фазовых диаграмм в биметаллических наночастицах на основе кобальта и золота [9, 10].

В данной работе мы планируем провести более подробное исследование структурообразования в биметаллических наночастицах $Au-Co$, хотя общая методика исследования биметаллических наночастиц, отличающихся по некоторым физическим характеристикам, например, по температуре кристаллизации, изложена и была апробирована нами в [11]. Кроме того, планируется проанализировать изменение температуры кристаллизации как при изменении размера биметаллических наночастиц, так и при изменении их состава.

2. Постановка задачи и методика эксперимента

В качестве объектов исследования выступали биметаллические наночастицы $Au-Co$, содержащие $N=100, 200, 400, 800, 1520$ и 3000 атомов. Для исследования использовались следующие процентные соотношения компонентов в составе биметаллических наночастиц:

0–100, 25–75, 50–50, 75–25, 100–0. Компьютерный эксперимент проводился методом молекулярной динамики, с использованием авторского программного обеспечения ClusterEvolution [12]. Исследуемые биметаллические наночастицы нагревались до температуры плавления Co как более тугоплавкого металла (с учетом размерной зависимости [13–15]), а затем охлаждались до 0,1 К со скоростями 0,3–0,6 К/пс. Шаг по времени в молекулярно-динамическом эксперименте составлял 1 фс. Для моделирования межатомного взаимодействия использовался многочастичный потенциал сильной связи [16]. Перекрестные параметры были рассчитаны с использованием модифицированного правила Лоренца-Бертло [17]. Коэффициент размерного несоответствия (size mismatch coefficient) между решётками золота и кобальта составлял 1,142.

На основе анализа поведения калорических зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии определялась температура кристаллизации для каждого размера и состава. Кроме того, с целью верификации данных и уточнения процесса кристаллизации использовался программный комплекс OVITO [18] для анализа наличия кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК) методом сопоставления полиэдрических шаблонов. Также в качестве дополнительного контроля, в том числе адекватности выбранных перекрестных параметров многочастичного потенциала мы сравнивали закономерности структурообразования и данные по температурам кристаллизации для монометаллических наночастиц золота и кобальта с нашими предыдущими расчетами [13, 15, 19].

Энергию смешения E_{mix} для биметаллических наночастиц $Au-Co$ оценивали следующим образом [20]:

$$E_{mix} = E_{tot} - xE_{Co} - (1-x)E_{Au}, \quad (1)$$

где E_{tot} – полная энергия биметаллической наночастицы Au_xCo_{1-x} , E_{Au} , E_{Co} – полные энергии монометаллических наночастиц золота и кобальта соответственно (все в расчете на атом).

3. Обсуждение результатов

Для визуального анализа конечной структуры биметаллических наночастиц $Au-Co$ различного размера нами использовался метод сопоставления полиэдрических шаблонов [18]. При анализе конфигураций использовался параметр RMSD (root-mean-square deviation) со значением равным 0,155. Установлено (см. рис. 1), что сценарии структурообразования во всех исследованных составах биметаллических наночастиц $Au-Co$ имеют как схожие черты, так и принципиальные различия.

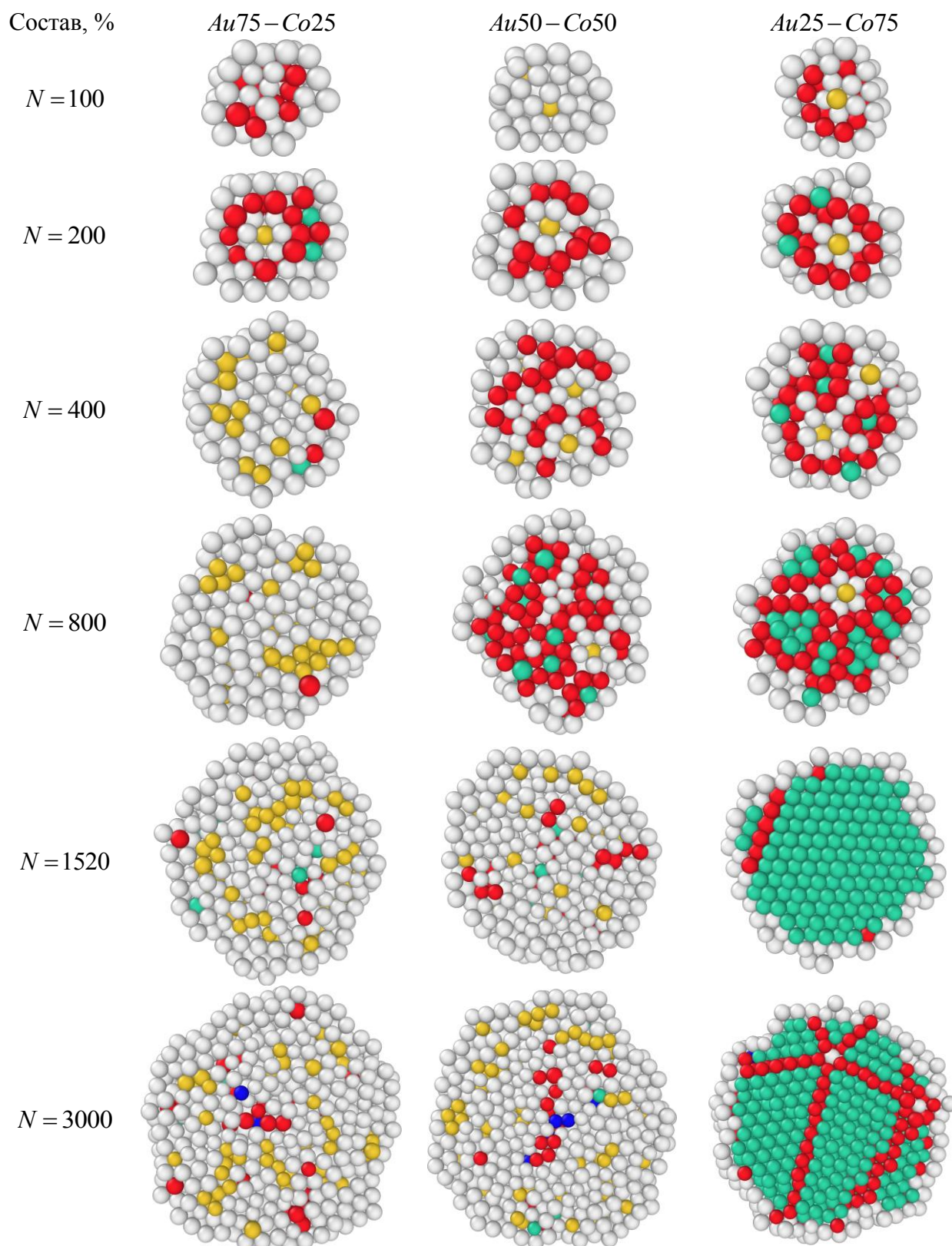


Рис. 1. Биметаллические наночастицы *Au*–*Co* различного размера в сечении плоскостью. Цветовое обозначение атомов соответствует соотносённым им упорядоченным фазам: зеленые – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые – нераспознанные.

Определено, что в составах с 50- и 75- процентным содержанием *Au* образуются множественные малые ядра икосаэдрической симметрии, а также цепочки из них. Такие локальные ядра состоят из центрально атома, чаще всего *Co*, и 12 его соседей. В составе *Co*-25 ат.% *Au* с увеличением размера частиц доминирующей фазой становится ГЦК фаза.

Начиная с размера $N=400$, может образовываться структура из пересекающихся плоскостей атомов ГПУ фазы, без преобладания кристаллических зёрен. В [21] для атомного упорядочения был предложен термин «multiple core materials coated by a single shell material». В нашем случае так же, ГПУ атомы образуются не сами по себе, но вследствие наличия ядер икосаэдрической симметрии, каждого размером более 13 атомов. ИК атомы расположены симметрично друг относительно друга и образуют единую сверхструктуру – фрагмент икосаэдра второго порядка. В зависимости от размера системы может меняться и диаметр икосаэдра второго порядка. Другие варианты взаимного пересечения нескольких икосаэдров рассмотрены в нашей работе [22].

Примечательно, что с увеличением доли атомов *Co* и размеров системы, число упорядоченных фаз, фиксируемых в наночастице, увеличивается. Появляются единичные атомы, распознаваемые как ОЦК фаза. В целом, как и предсказывала экспериментальная работа [8], биметаллическая система *Au–Co* демонстрирует разнообразие конечных конфигураций наночастиц, полученных при кристаллизации, а значит можно ожидать и различных физических характеристик, проявляющихся при сочетании определенного размера и состава биметаллической наночастицы. Отметим, что в данном случае мы использовали лишь одну скорость охлаждения. Хорошо известно, что, изменяя данный параметр можно управлять конечной структурой охлажденных многокомпонентных наночастиц [23].

Как и было предсказано экспериментально [5, 6, 24], а также в компьютерных экспериментах [7] наблюдается поверхностная сегрегация атомов *Au*. В качестве примера на рис. 2 представлены сечения биметаллических наночастиц *Au–Co* эквивалентного состава разных размеров. Можно также заметить, что с увеличением размера в наночастице формируются небольшие зоны из атомов кобальта, которые окружены атомами золота.

Возможно, в диапазоне нескольких десятков нанометров следует ожидать формирование более сложной, чем ядро-оболочка структуры – onion-like структуры [25, 26], в том числе множественных зон, представленных одной фазой, аналогичных наблюдаемым в отмеченной выше работе [21]. Кроме того, с увеличением числа частиц происходит рост числа слоев оболочки из золота.

С целью определения наиболее термически стабильных составов для биметаллических наночастиц $Au-Co$ нами были построены графики зависимости энергии смешения E_{mix} (см. рис. 3).

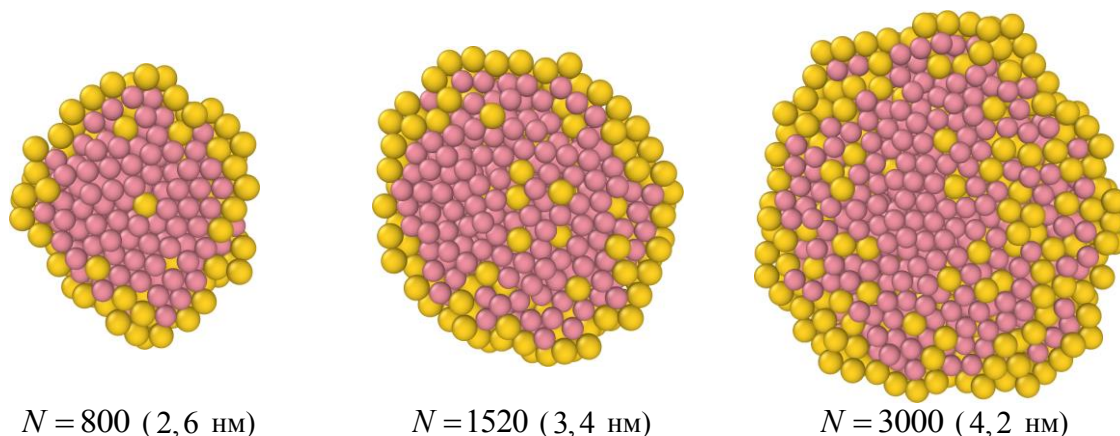


Рис. 2. Поверхностная сегрегация атомов Au (желтый цвет) на примере трёх конфигураций биметаллических наночастиц $Au-Co$ эквиатомного состава.

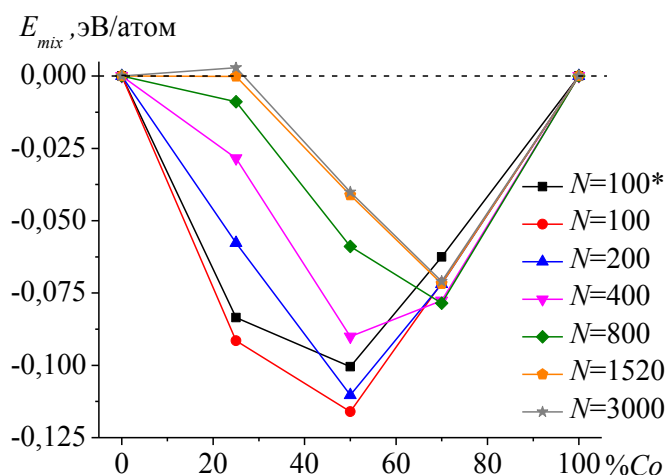


Рис. 3. Зависимость энергии смешения E_{mix} от состава биметаллических наночастиц $Au-Co$. Знак * соответствует расчётам с уменьшенным до 1,030 коэффициентом размерного несоответствия компонент сплава.

Наблюдается асимметричность графика, можно отметить, что для состава $Co-25$ ат.% Au энергии смешения для всех рассматриваемых размеров достаточно близки, при этом оставаясь отрицательными. Возможно, это является следствием того, что значительная часть внутренних атомов наночастицы участвует в процессе образования множественных ядер икосаэдрической симметрии. К таким относятся не только атомы, обозначенные жёлтым цветом на рис. 1, но и их ближайшие соседи. При использовании уменьшенного коэффициента размерного несоответствия, когда поверхностная сегрегация становится не столь выгодной, мы получали увеличение энергии смешения в наночастицах

того же размера.

Температура кристаллизации для биметаллических наночастиц определяет диапазон, в котором могут протекать процессы структурообразования. Метод молекулярной динамики позволяет моделировать и изучать эти процессы с разной скоростью изменения температуры системы. Одни и те же закономерности для смешанных составов биметаллических наночастиц могут проявляться, а могут не фиксироваться в компьютерном эксперименте именно за счет изменения температуры кристаллизации по сравнению с температурой кристаллизации монометаллических компонентов. Таким образом, одновременное изучение закономерностей структурообразования, в том числе процессов сегрегации [1, 5-7], при изменении состава и размера биметаллических наночастиц представляет собой нетривиальную задачу.

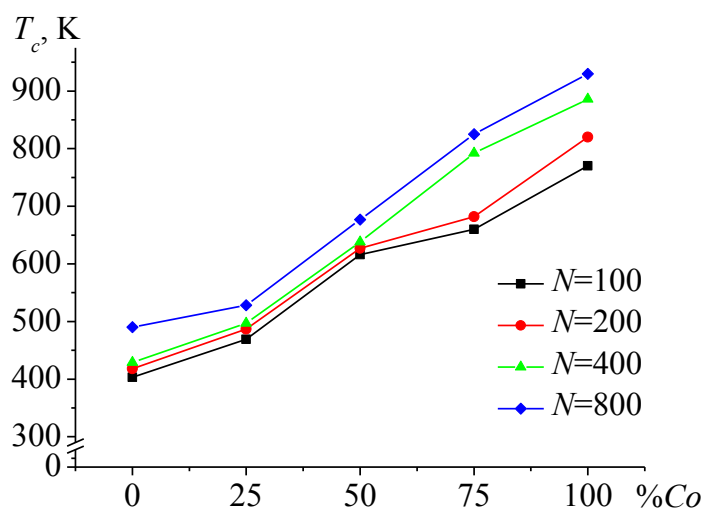


Рис. 4. Зависимость температуры кристаллизации T_c от состава биметаллических наночастиц $Au-Co$.

На рис. 4 представлены результаты расчетов температуры T_c биметаллических наночастиц $Au-Co$. Видно, что при изменении размера как моно-, так и биметаллических наночастиц наблюдается умеренный рост для всех исследованных составов. Более сложная ситуация наблюдается при анализе данных, соответствующих одновременному изменению как размера системы, так и ее состава. Концентрационные зависимости для малых размеров наночастиц по сравнению со средними размерами ведут себя по-разному именно для состава с 75 ат. % Co (вогнутый участок меняется на выпуклый). По-видимому, этот факт сказывается и на особенностях структурообразования, которые отмечены на рис. 1: с ростом размера системы в конечной конфигурации доминирует ГЦК фаза. Отметим, что эквиатомный состав и состав $Au-25$ ат. % Co биметаллических наночастиц характеризуются достаточно близкими

значениями температуры кристаллизации, т.е. размерный эффект для данных составов проявляется слабее.

4. Заключение

На основе серии молекулярно-динамических экспериментов нами были изучены процессы структурообразования в биметаллических наночастицах *Au–Co* различного размера и состава. Было установлено, что выбранная биметаллическая система демонстрирует большое разнообразие конечных конфигураций наночастиц, полученных при кристаллизации, а значит можно ожидать и различных физических характеристик, проявляющихся при сочетании определенного размера и состава биметаллической наночастицы. Данное наблюдение подтверждается и экспериментальными данными [8]. Проанализированы размерные и концентрационные зависимости энергии смешения E_{mix} и температуры кристаллизации T_c . В частности, определены составы, для которых размерный эффект у температуры кристаллизации выражен слабее, как и было предсказано теоретически и в ходе компьютерных экспериментов для монометаллических наночастиц, в том числе золота и кобальта [13, 19, 27].

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 20-37-70007 и № 20-33-90192.

Библиографический список:

1. **Сдобняков, Н.Ю.** К проблеме стабильности/нестабильности биметаллических структур *Co* (ядро)/ *Au* (оболочка) и *Au* (ядро)/ *Co* (оболочка): атомистическое моделирование / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Ю. Колосов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 520-534. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.520.
2. **Bertier, F.** Ageing of out-of-equilibrium nanoalloys by a kinetic mean-field approach / F. Bertier, A. Tadjine, B. Legrand // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17. – I. 42. – P. 28193-28199. DOI: 10.1039/C5CP00600G.
3. **Nelli, D.** Core-shell vs. multi-shell formation in nanoalloy evolution from disordered configurations / D. Nelli, R. Ferrando // Nanoscale. – 2019. – V. 11. – I. 27. – P. 13040-13050. DOI: 10.1039/C9NR02963J.
4. **Bhattarai, N.** Structure and composition of *Au/Co* magneto-plasmonic nanoparticles / N. Bhattarai, G. Casillas, S. Khanal et al. // MRS Communications. – 2013. – V. 3. – I. 3. – P. 177-183. DOI: 10.1557/mrc.2013.30.
5. **Train, C.** Spectroscopic PMOKE evidence of *Au/Co* segregation in a $Au_{50}Co_{50}$ cover layer deposited on *Co*(0001)/*Au*(111) with perpendicular anisotropy / C. Train, M.N. Nývlt, B. Bartenlian et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1997. – V. 165. – I. 1-3. – P. 417-420. DOI: 10.1016/S0304-8853(96)00574-4
6. **Sato, K.** Surface-segregation-induced phase separation in epitaxial *Au/Co* nanoparticles: formation and stability of core-shell structures / K. Sato, Y. Matsushima, T.J. Konno // AIP Advances. – 2017. – V. 7. – I. 6. – P. 065309-1-065309-6. DOI: 10.1063/1.4986905.
7. **Samsonov, V.M.** Surface segregation in binary *Cu–Ni* and *Au–Co* nanoalloys and the core-shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev // Applied Nanoscience. – 2019. – V. 9. – I. 1. – P. 119-133. DOI: 10.1007/s13204-

018-0895-5.

8. **Palomares-Baez, J.-P.** Nanoscale effects on phase separation / J.-P. Palomares-Baez, E. Panizon, R. Ferrando // *Nano Letters*. – 2017. – V. 17. – I. 9. – P. 5394-5401. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b01994.

9. **Zhao, Z.** Phase diagram and segregation of *Ag-Co* nanoalloys: insights from theory and simulation / Z. Zhao, A. Fisher, D. Cheng // *Nanotechnology*. – 2016. – V. 27. – № 11. – Art. №. 115702. – 11 p. DOI: 10.1088/0957-4484/27/11/115702.

10. **Cui, M.** Phase diagram of continuous binary nanoalloys: size, shape, and segregation effects / M. Cui, H. Lu, H. Jiang, Z. Cao, X. Meng // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – Art. № 41990. – 10 p. DOI: 10.1038/srep41990.

11. **Мясниченко, В.С.** Закономерности структурообразования в биметаллических наночастицах с разной температурой кристаллизации / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, К.Г. Савина и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 568-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.568.

12. **Свидетельство № 2011615692 Российская Федерация.** Молекулярнодинамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн) / В.С. Мясниченко; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». – № 2011613732; заявл. 23.05.2011; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20.06.2011. – 1 с.

13. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2011. – № 5. – С. 109-112.

14. **Самсонов, В.М.** Сравнительный анализ размерной зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц серебра: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2018. – № 12. – С. 65-69. DOI: 10.1134/S0207352818120168.

15. **Самсонов, В.М.** Комплексный подход к атомистическому моделированию размерных зависимостей температуры и теплоты плавления наночастиц кобальта: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, И.В. Талызин и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2019. – № 12. – С. 31-35. DOI: 10.1134/S1028096019120264.

16. **Cleri, F.** Tight binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.

17. **Paz Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz Borbón // *Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom*. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.

18. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2010. – V. 18. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.

19. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 176 с.

20. **Dean, J.** Rapid prediction of bimetallic mixing behavior at the nanoscale / J. Dean, M.J. Cowan, J. Estes, M. Ramadan, G. Mpourmpakis // *ACS Nano*. – 2020. – V. 14. – I. 7. – P. 8171-8180. DOI: 10.1021/acsnano.0c01586.

21. **Srinoi, P.** Bimetallic nanoparticles: enhanced magnetic and optical properties for emerging biological applications / P. Srinoi, Y.-T. Chen, V. Vittur, M.D. Marquez, T.R. Lee // *Applied Sciences*. – 2018. – V. 8. – I. 7. – Art. № 1106. – 32 p. DOI: 10.3390/app8071106.

22. **Мясниченко, В.С.** Кристаллизация биметаллических наночастиц: влияние размерного несоответствия атомов и внешнего давления / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, С.С. Богданов, К.Г. Савина, П.В. Матренин, Н.Ю. Сдобняков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 274-283. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.274.

23. **Sdobnyakov, N.Yu.** Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, C.-H. San et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 238. – Art. № 121895. – 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.

24. **Еременко, Н.К.** Синтез и морфология биметаллических наночастиц *Co/Au* со структурой ядро-оболочка / Н.К. Еременко, В.Г. Додонов, Ю.А. Захаров, И.И. Образцова, А.Н. Еременко // *Вестник Кемеровского государственного университета*. – 2014. – Т. 3. – № 3. – С. 189-194.

25. **Tiwari, K.** Phase transformation behavior in nanoalloys / K. Tiwari, M.M. Devi, K. Biswas, K. Chattopadhyay // *Progress in Materials Science*. – 2021. – V. 121. – Art. № 100794. – 77 p. DOI:

10.1016/j.pmatsci.2021.100794.

26. Еом, N. General trends in core-shell preferences for bimetallic nanoparticles / N. Eom, M.E. Messing, J. Johansson, K. Deppert // *ACS Nano*. – 2021. – V. 15. – I. 5. – P. 8883-8895. DOI: 10.1021/acsnano.1c01500.

27. Сдобняков, Н.Ю. О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев и др. // *Расплавы*. – 2012. – №5. – С. 88-94.

References:

1. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Kolosov A.Yu. et al. To the problem of stability/instability of bimetallic structures *Co* (core)/ *Au* (shell) and *Au* (core)/ *Co* (shell): atomistic simulation, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2019, issue 11, pp. 520-534. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.520. (In Russian).

2. Bertier F., Tadjine A., Legrand B. Ageing of out-of-equilibrium nanoalloys by a kinetic mean-field approach, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, vol. 17, issue 42, pp. 28193-28199. DOI: 10.1039/C5CP00600G.

3. Nelli D., Ferrando R. Core-shell vs. multi-shell formation in nanoalloy evolution from disordered configurations, *Nanoscale*, 2019, vol. 11, issue 27, pp. 13040-13050. DOI: 10.1039/C9NR02963J.

4. Bhattaral N., Casillas G., Khanal S. et al. Structure and composition of *Au/Co* magneto-plasmonic nanoparticles, *MRS Communications*, 2013, vol. 3, issue 3, pp. 177-183. DOI: 10.1557/mrc.2013.30.

5. Train C., Nývlt M.N., Bartenlian B. et al. Spectroscopic PMOKE evidence of *Au/Co* segregation in a *Au₅₀Co₅₀* cover layer deposited on *Co*(0001)/*Au*(111) with perpendicular anisotropy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1997, vol. 165, issue 1-3, pp. 417-420. DOI: 10.1016/S0304-8853(96)00574-4

6. Sato K., Matsushima Y., Konno T.J. Surface-segregation-induced phase separation in epitaxial *Au/Co* nanoparticles: formation and stability of core-shell structures, *AIP Advances*, 2017, vol. 7, issue 6, pp. 065309-1-065309-6. DOI: 10.1063/1.4986905.

7. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A. Surface segregation in binary *Cu–Ni* and *Au–Co* nanoalloys and the core-shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations, *Applied Nanoscience*, 2019, vol. 9, issue 1, pp. 119-133. DOI: 10.1007/s13204-018-0895-5.

8. Palomares-Baez J.-P., Panizon E., Ferrando R. Nanoscale effects on phase separation, *Nano Letters*, 2017, vol. 17, issue 9, pp. 5394-5401. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b01994.

9. Zhao Z., Fisher A., Cheng D. Phase diagram and segregation of *Ag–Co* nanoalloys: insights from theory and simulation, *Nanotechnology*, 2016, vol. 27, no 11, art no. 115702, 11 p. DOI: 10.1088/0957-4484/27/11/115702.

10. Cui M., Lu H., Jiang H., Cao Z., Meng X. Phase diagram of continuous binary nanoalloys: size, shape, and segregation effects, *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, art. no 41990, 10 p. DOI: 10.1038/srep41990.

11. Myasnichenko V.S., Ershov P.M., Savina K.G. et al. Regularities of structure formation in bimetallic nanoparticles with different crystallization temperatures, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, issue 13, pp. 568-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.568. (In Russian).

12. Myasnichenko V.S. *Molecular dynamic modeling and heidinspired optimization of binary and ternary metal nanostructures* (ClusterEvolution). Certificate RF, no. 2011615692, 2011. (In Russian).

13. Sdobnyakov N.Yu., Repchak S.V., Samsonov V.M. et al. Correlation between the size-dependent melting and crystallization temperatures of metal nanoparticles, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2011, vol. 5, issue 3, pp. 508-511. DOI: 10.1134/S1027451011050120.

14. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S. et al. A Comparative analysis of the size dependence of the melting and crystallization temperatures in silver nanoparticles via the molecular dynamics and Monte-Carlo methods, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Technique*, 2018, vol. 12, no. 6, pp. 1206-1209. DOI: 10.1134/S1027451018050671.

15. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Talyzin I.V. et al. Complex approach to atomistic simulation of the size dependences of the temperature and the heat of melting of *Co* nanoparticles: molecular dynamics and Monte Carlo method, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2019, vol. 13, no. 6, pp. 1185-1188. DOI: 10.1134/S1027451019060478.

16. Cleri F., Rosato V. Tight binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.

17. Paz Borbón L.O. *Computational studies of transition metal nanoalloys*. Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011, 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.

18. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, issue 1, pp. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
19. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N. *Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i komp'yuternoe modelirovanie: monografiya* [Study of thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in melting and crystallization processes: theory and computer modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2018, 176 p. (In Russian).
20. Dean J., Cowan M.J., Estes J., Ramadan M. Mpourmpakis G. Rapid prediction of bimetallic mixing behavior at the nanoscale, *ACS Nano*, 2020, vol. 14, issue 7, pp. 8171-8180. DOI: 10.1021/acsnano.0c01586.
21. Srinoi P., Chen Y.-T., Vittur V., Marquez M.D., Lee T.R. Bimetallic nanoparticles: enhanced magnetic and optical properties for emerging biological applications, *Applied Sciences*, 2018, vol. 8, issue 7, art. no. 1106, 32 p. DOI: 10.3390/app8071106.
22. Myasnichenko V.S., Ershov P.M., Bogdanov S.S., Savina K.G., Matrenin P.S., Sdobnyakov N.Yu. Kristallizatsiya bimetallicheskih nanochastits: vliyanie razmernogo nesootvetstviya atomov i vneshnego davleniya [Crystallization of bimetallic nanoparticles: effect of atomic size mismatch and external pressure], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 11, pp. 274-283. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.274. (In Russian).
23. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., San C.-H. et al. Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 238, art. no. 121895, 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.
24. Yermenko N.K., Dodonov V.G., Zakharov Yu.A., Obraztsova I.I., Yermenko A.N. Sintez i morfologiya bimetallicheskih nanochastits *Co / Au* so strukturoy yadro-obolochka [Synthesis and morphology of *Co / Au* bimetal nanoparticles with core-shell structure], *Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta [Bulletin of Kemerovo State University]*, 2014, vol. 3, no. 3, pp. 189-194. (In Russian).
25. Tiwari K., Devi M.M., Biswas K., Chattopadhyay K. Phase transformation behavior in nanoalloys, *Progress in Materials Science*, 2021, vol. 121, art. no. 100794, 77 p. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2021.100794.
26. Eom N., Messing M.E., Johansson J., Deppert K. General trends in core-shell preferences for bimetallic nanoparticles, *ACS Nano*, 2021, vol. 15, issue 5, pp. 8883-8895. DOI: 10.1021/acsnano.1c01500.
27. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Bazulev A.N. et al. Relation between the size dependences of the melting and crystallization temperatures of metallic nanoparticles, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013, no. 2, pp. 100-105. DOI: 10.1134/S0013788X13020110.

Original paper

INFLUENCE OF THE SIZE EFFECT ON THE REGULARITIES OF THE STRUCTURE FORMATION IN BIMETALLIC Au-Co NANOPARTICLES

N.Yu. Sdobnyakov, S.S. Bogdanov, A.D. Veselov, K.G. Savina, N.I. Nepsha, A.Yu. Kolosov,
V.S. Myasnichenko

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.612

Abstract: This work studied bimetallic *Au – Co* nanoparticles of three stoichiometric compositions of various sizes by the molecular dynamics method using the tight-binding potential. The regularities of structure formation are established, their characteristic features are described. In particular, in compositions with 50at% and 75at% *Au* content, multiple small nuclei of local icosahedral symmetry are formed. Crystalline phases prevail only in the *Co* -25at% *Au* composition with an increase in the particle size. Compositions are revealed in which the internal symmetry of a nanoparticle is determined by the presence of one icosahedron or a superstructure of several icosahedrons. The concentration dependences of the mixing energy of a bimetallic *Au – Co* nanoparticle are calculated. It is shown that there are concentrations of compositions at which bimetallic nanoalloys can exhibit instability in a certain size range. Crystallization temperatures were determined using the caloric curves of the potential part of the internal energy. It was found that the crystallization temperature demonstrates a moderate or significant, depending on the composition as well as growth with an increase in the size of bimetallic *Au – Co* nanoparticles.

Keywords: *molecular dynamics method, bimetallic nanoparticles, cobalt, gold, size mismatch, structure formation, stability, crystallization temperature, mixing energy.*

Сдобняков Николай Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Богданов Сергей Сергеевич – аспирант 4 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Веселов Алексей Дмитриевич – аспирант 3 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Савина Ксения Геннадьевна – студентка 1 курса магистратуры кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Непша Никита Игоревич – аспирант 1 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Колосов Андрей Юрьевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Мясниченко Владимир Сергеевич – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Nickolay Yu. Sdobnyakov – Ph. D., Docent, General Physics Department, Tver State University

Sergei S. Bogdanov – 4th year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Alexei D. Veselov – 3rd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Ksenia G. Savina – 1st year graduate student, General Physics Department, Tver State University

Nikita I. Nepsha – 1st year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Andrey Yu. Kolosov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University

Vladimir S. Myasnichenko – Researcher, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 30.09.2021; после рецензирования/revise: 19.10.2021; принята/accepted 28.10.2021.