

ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСПЛАВАХ Cu-Ag

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

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.211

Аннотация. В данной работе методом молекулярной динамики с использованием многочастичного EAM-потенциала исследованы биметаллические наночастицы Cu-Ag пяти стехиометрических составов различного размера. Установлены закономерности структурообразования, описаны их характерные особенности. В частности, в составах с 10, 70 и 90 ат.% содержанием Cu после охлаждения расплавов образуются характерные структуры ГЦК с пересекающимися плоскостями атомов ГПУ фазы. В составах 30 и 50 ат.% Cu доля распознанных фаз не превышает 20% от общего числа атомов. Выявлена тенденция к образованию структуры ядро-оболочки в составах с высоким содержанием меди, в то время как в наносплаве с преобладанием серебра формируется так называемая луковичная структура. С использованием калорических кривых потенциальной части внутренней энергии определены температуры плавления и кристаллизации. Установлено, что концентрационные зависимости температуры плавления биметаллических наночастиц Cu-Ag имеют минимум, отвечающий эквиатомному составу, для всех исследованных размеров. Для температуры кристаллизации как концентрационные зависимости, так и размерные выражены слабее, но также эквиатомному составу для всех размеров соответствует минимальное значение температуры кристаллизации. С увеличением размера биметаллических наночастиц Cu-Ag наблюдается слабый рост температуры кристаллизации.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, LAMMPS, EAM-потенциал, метод сопоставления полиэдрических шаблонов, биметаллические наночастицы, серебро, медь, структурообразование, температуры плавления и кристаллизации.

1. Введение

Биметаллические наночастицы (НЧ) в последнее время вызывают все больший интерес, поскольку, в дополнение к возможности вариации размера, степени кристалличности и морфологии поверхности их однокомпонентных аналогов (в частности можно считать однокомпонентными биметаллические НЧ с предельно малым содержанием одного из компонентов), они дают возможность сочетать различные классы физических свойств путем соответствующего подбора их составляющих, что делает возможным находить для них новые практические применения [1-4]. Например, бинарные наносплавы, одним из компонентов которого является ферромагнитный металл, такие как $Co-Ag$, $Au-Co$ или $Ni-Ag$ НЧ, демонстрируют интересные магнитооптические свойства для потенциальных применений, которые зависят как от их состава, так и от структуры [5-6].

Таким образом, за последние годы было опубликовано большое количество работ, как теоретических, так и экспериментальных, посвященных установлению корреляции между составом и структурой для многочисленных биметаллических систем, а также влиянию на различные физические характеристики элементного состава, метода синтеза, размера и т.д. [6-8]. Было определено множество вариантов равновесного расположения атомов в НЧ конкретных геометрических структур, начиная от случайных или упорядоченных твердых растворов (для смешивающихся систем) до структур типа ядро-оболочка (core-shell structure), луковичной структуры (onion-like structure), Янус НЧ (Janus nanoparticle) или квази-Янус НЧ (Quasi-Janus) для несмешивающихся систем. Такого рода системы описаны в ряде работ [9-12].

В составе бинарных наносплавов могут быть идентифицированы как основные кристаллические фазы: объемно-центрированная кубическая (ОЦК), гексагональная плотноупакованная (ГПУ), или гранецентрированная кубическая (ГЦК) структура, так и ядра икосаэдрической симметрии (ИК). Следовательно, выборочное управление кристаллической фазой или её предсказание в сплавах определенного состава представляет собой серьезную технологическую задачу. В данной работе мы предлагаем использовать отжиг в качестве метода селективного управления структурой в металлических НЧ. Регулируя скорость закалки металлических наносплавов, можно избирательно контролировать формирование кристаллической структуры наночастиц и, соответственно, синтезировать биметаллические наночастицы $Cu - Ag$ с определенным соотношением ОЦК, ГПУ, ГЦК и ИК фаз. Этот подход в дальнейшем позволит синтезировать наноматериалы с заданной кристаллической структурой для создания метаматериалов с уникальными физико-химическими характеристиками [14, 15].

2. Постановка задачи и методика эксперимента

Целью данной работы является исследование структурных и фазовых превращений в биметаллической наносистеме $Cu - Ag$ в зависимости от различного процентного состава. Нами исследовался диапазон концентраций атомов меди с 10 до 90 ат.%. Размер наночастиц составлял 3, 5 и 7 нм. Использовались следующие скорости изменения температуры в процессах плавления и кристаллизации: 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 5 и 10 К/пс. Построение начальных конфигураций смешанного состава было произведено при помощи компьютерной программы Atomsk [13]. Все исследованные биметаллические НЧ изначально имели ГЦК структуру (см. рис. 1). Для решения поставленной задачи использовалась компьютерная программа LAMMPS [16-18], реализующая метод

классической молекулярной динамики. Для описания межатомного взаимодействия был выбран хорошо апробированный многочастичный ЕАМ-потенциал, который точно воспроизводит всю фазовую диаграмму $Cu-Ag$ в согласии с экспериментом [19, 20]. Для установления состояния термодинамического равновесия при 300 и 1300 К производили отжиг в течение 1 нс. Эти температуры определяли диапазон изменения температуры при исследовании процесса плавления и кристаллизации биметаллических наночастиц $Cu-Ag$. Использовался термодинамический NVT ансамбль. Шаг в молекулярно-динамическом эксперименте составлял 1 фс.

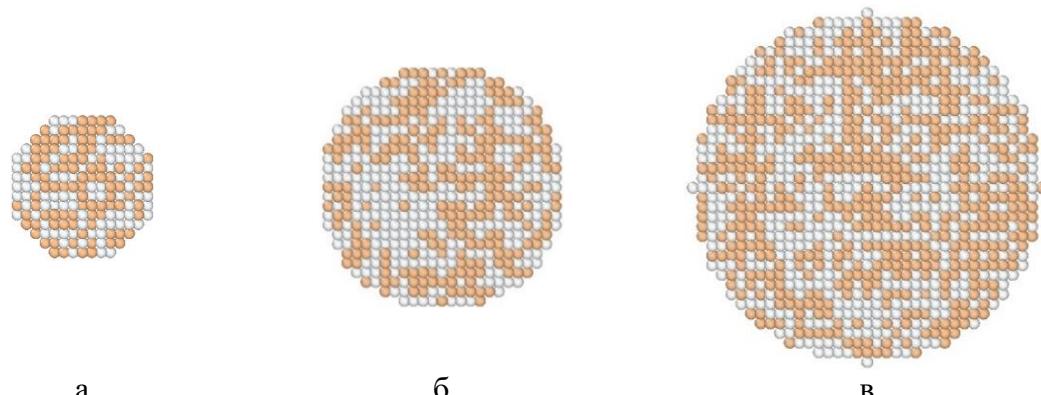


Рис. 1. Пример начальных конфигураций системы $Cu-Ag$ с 50% содержанием меди. Оранжевые – атомы меди, серые – атомы серебра. Исследуемые размеры: а – 3 нм, б – 5 нм, в – 7 нм.

После моделирования процесса охлаждения конечные конфигурации подвергались анализу наличия кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК) и ИК ядер с использованием программного комплекса OVITO [21, 22] и модификатора PTM (polyhedral template matching, метод сопоставления полиэдрических шаблонов). Данный модификатор позволяет идентифицировать локальную кристаллическую структуру простых конденсированных фаз. Этот способ распознавания структуры был описан в [23]. Модификатор PTM демонстрирует большую надежность, чем, например, модификатор CNA (Common neighbor analysis, анализ общих соседей) при сильных тепловых колебаниях и деформациях. Кроме того, он позволяет провести прямой расчет локальной (поатомной) ориентации кристалла, упругих деформаций и напряжений и установить тип химического упорядочения. Метод основан на поочерёдном отображении локальной окрестности атома на каждую геометрическую структуру идеальной формы. Если такое сопоставление существует, вычисляется значение среднеквадратичного отклонения (RMSD – root-mean-square deviation). Это мера пространственного отклонения от шаблона идеальной

структур, а именно качество совпадения. Она может быть ограничена сверху, в нашем случае использовалось значение 0,155 (данное значение аprobировано нами в [24]). Заканчивается процедура, присвоением атому структурного типа с наименьшим значением RMSD [23].

3. Обсуждение результатов

3.1. Закономерности структурообразования

Результаты распределения по составу распознанных фаз (анализировались конечные конфигурации НЧ при кристаллизации до 300 К) в зависимости от скорости охлаждения и процентного состава меди для различных размеров НЧ представлены на рис. 2-4. Анализ данных показывает, что при концентрациях 30 и 50 ат.% меди распознанные кристаллические фазы не формируются, в то время как для всех скоростей охлаждения преобладает ИК фаза. В то же время ИК фаза или не формируется, или составляет менее 10 ат.% в составах, отвечающих 10 и 90 ат.% меди.

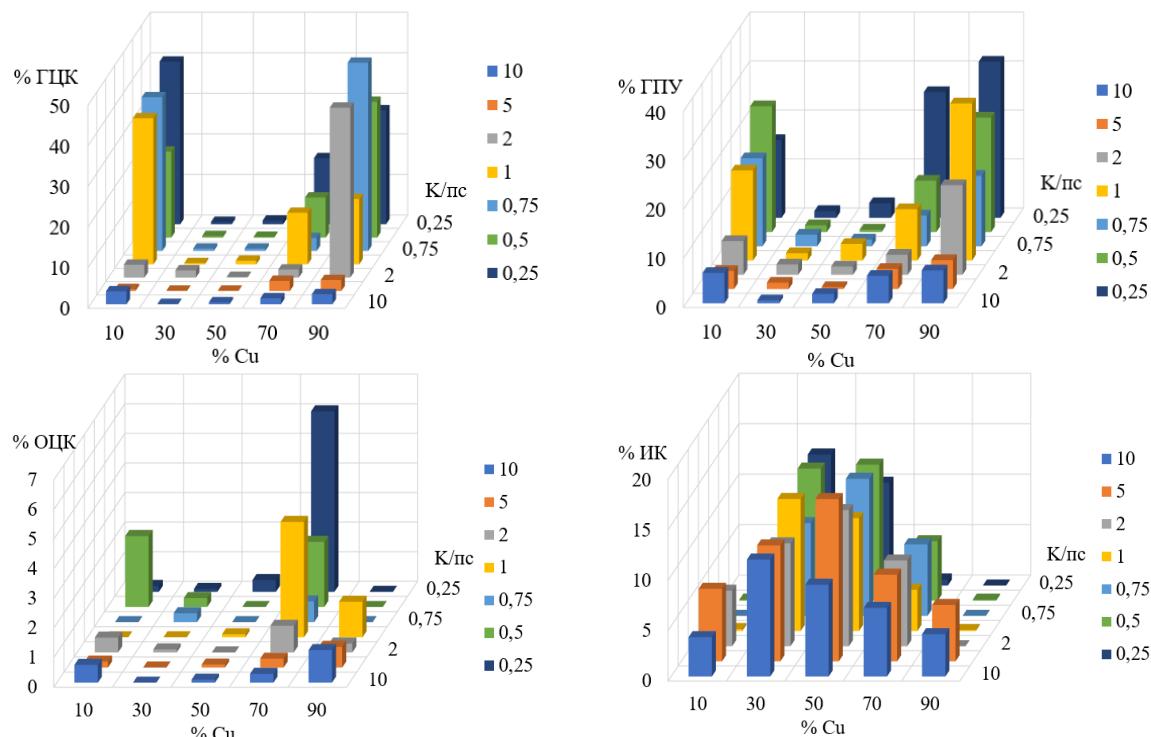


Рис. 2. Распределение ГЦК, ГПУ, ОЦК, ИК фаз в НЧ размером 3 нм.

Кроме того, установлено, что в составах с 10 и 90 ат.% содержанием Cu при сравнительно низких скоростях охлаждения образуются характерные структуры ГЦК с пересекающимися плоскостями атомов ГПУ фазы (см. рис. 5). В [25-27] для такого рода распознанных фаз были даже предложены отдельные термины: «icosahedra» (ядра икосаэдра), «twin

structure» (двойниковая структура) и т. д. С увеличением размера частиц данные структуры становятся менее упорядоченными.

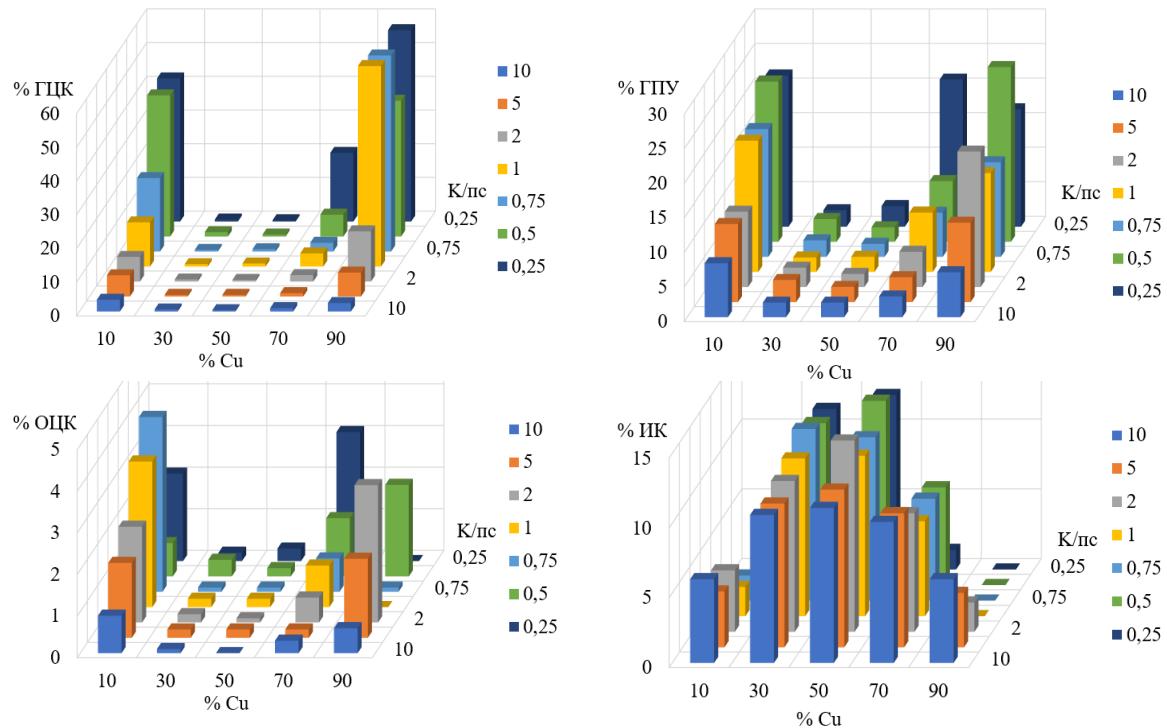


Рис. 3. Распределение ГЦК, ГПУ, ОЦК, ИК фаз в НЧ размером 5 нм.

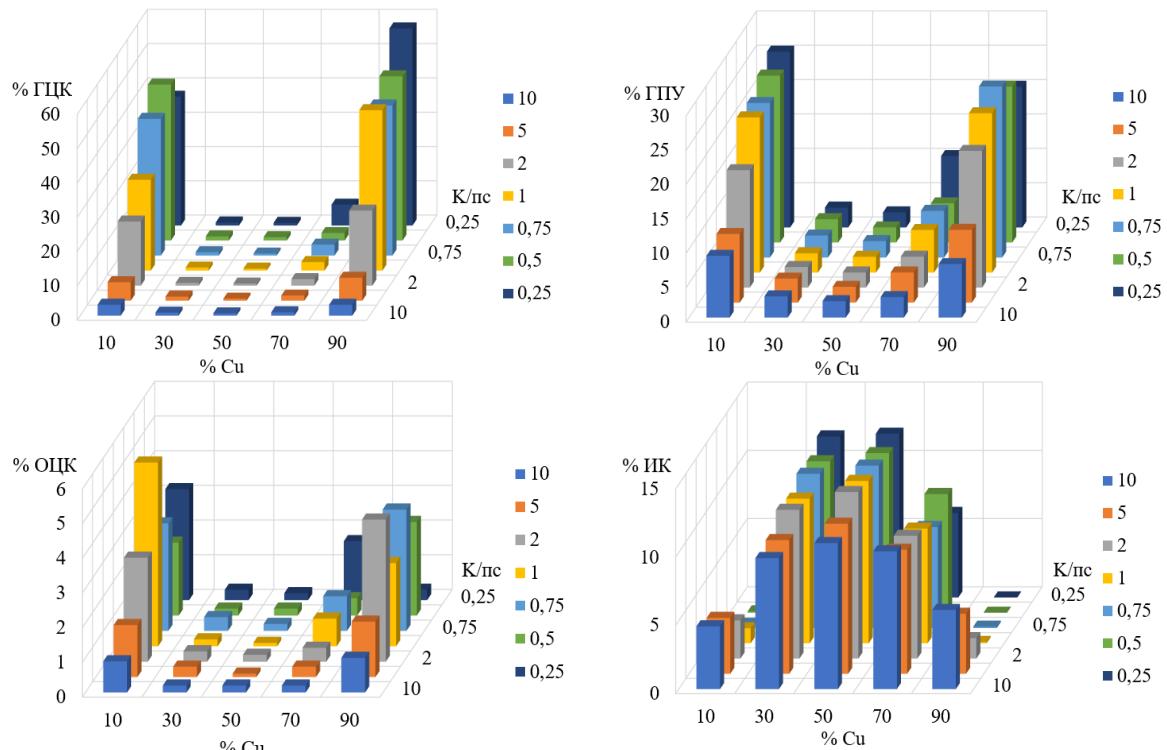


Рис. 4. Распределение ГЦК, ГПУ, ОЦК, ИК фаз в НЧ размером 7 нм.

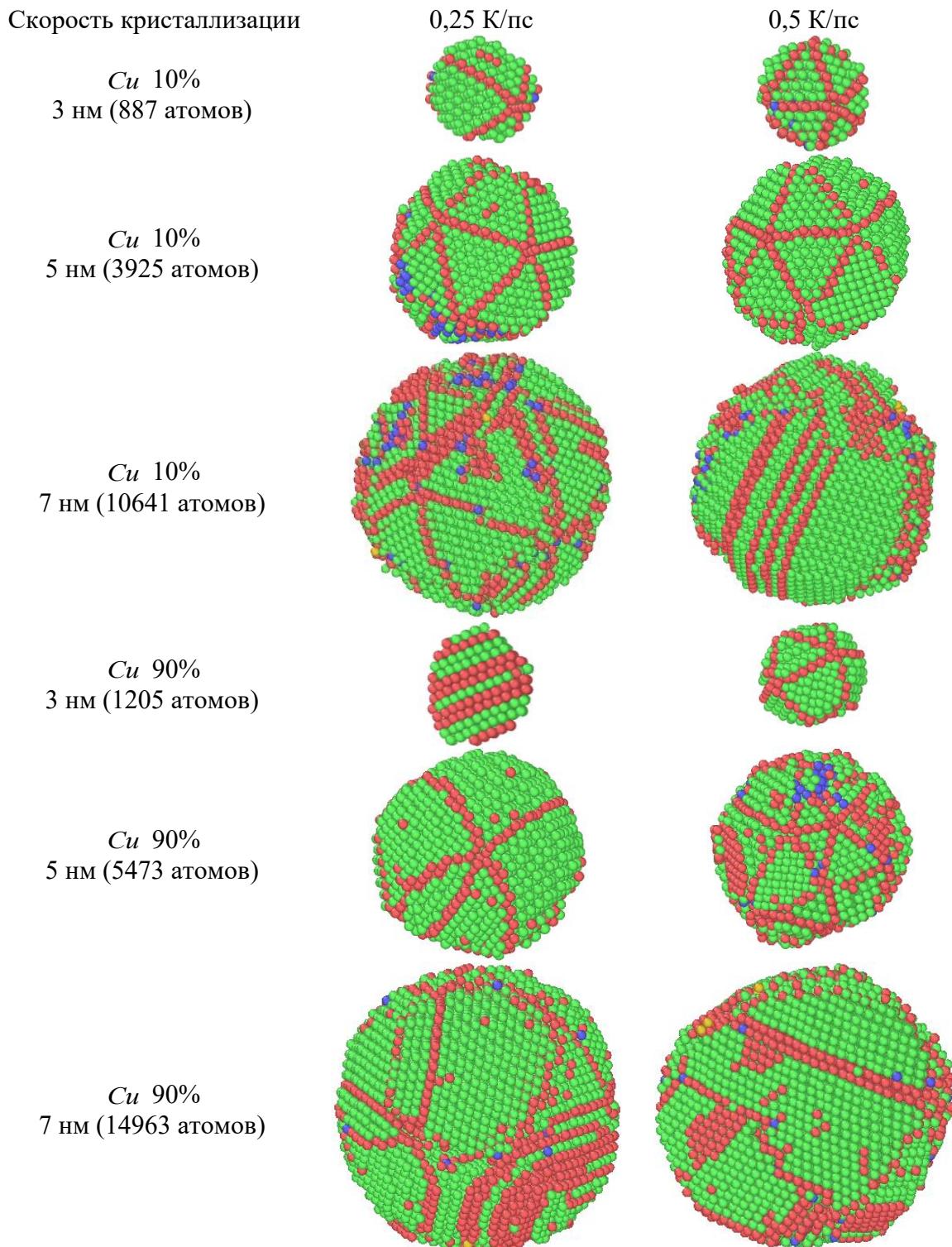


Рис. 5. Распознанные фазы в системах с 10 и 90% содержанием меди при различных скоростях охлаждения. Здесь и далее зеленый цвет – атомы ГЦК структуры, красный – атомы ГПУ структуры, синий – атомы ОЦК структуры, желтый – ИК ядра.

Ядра икосаэдра и двойниковую структуру так же можно видеть в НЧ с 70 ат.% содержанием *Cu*, полученных при меньшей скорости (0,1 К/пс) (см. рис. 6). Как уже было отмечено выше, для концентраций с 30 и

50 ат.% *Cu* преобладающей фазой является ИК, что наглядно демонстрирует рис. 7. При этом существуют лишь отдельные локальные центры формирования кристаллических структур – ГЦК и ГПУ. В этом случае идентификация фазового перехода, отвечающего кристаллизации НЧ затруднительна.

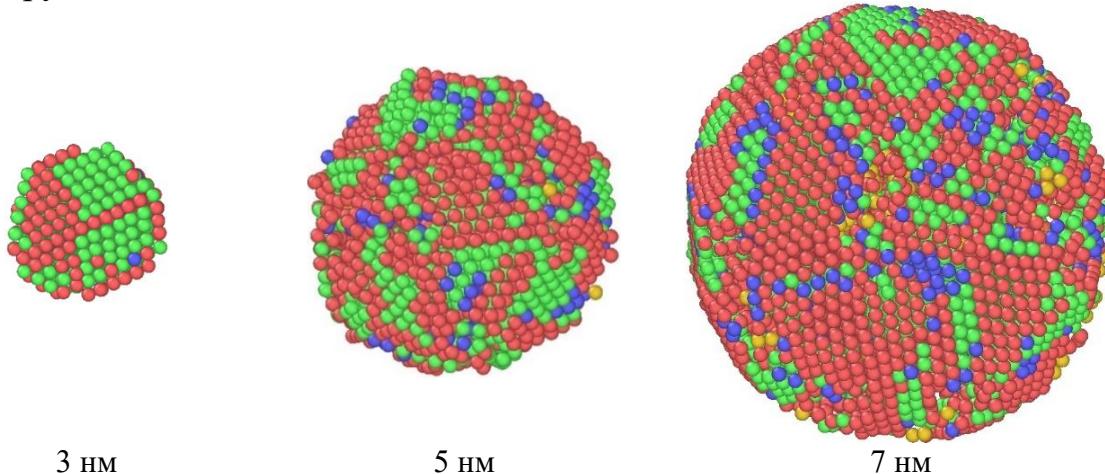


Рис. 6. Расположение распознанных фаз у поверхности НЧ с 70% содержанием меди. Нераспознанные атомы удалены. Скорость охлаждения 0,1 К/пс.

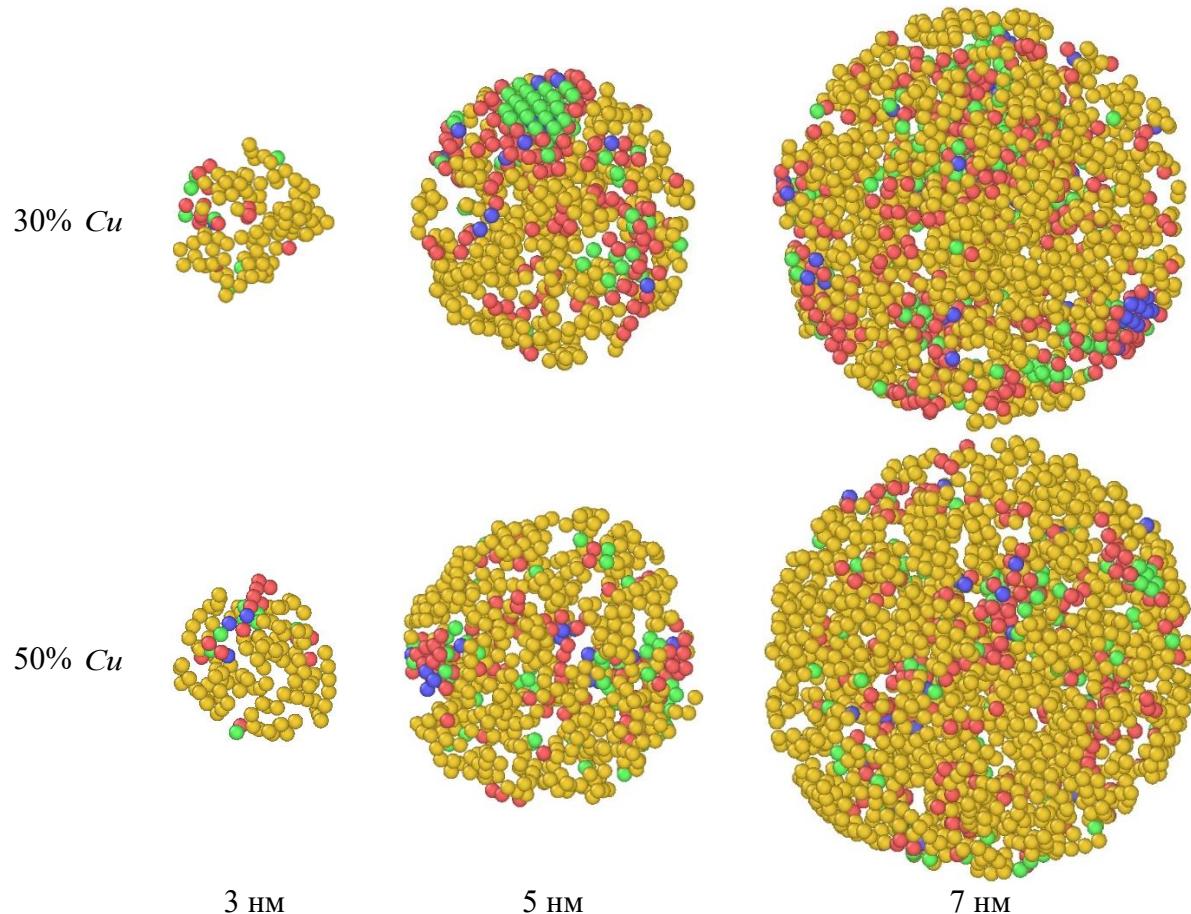


Рис. 7. Расположение распознанных фаз в объёме НЧ 30 и 50% содержанием меди. Нераспознанные атомы удалены. Скорость охлаждения 0,1 К/пс.

Единственный способ получения упорядоченных структур в данных составах является отжиг. Была выбрана температура 700 К (что ниже температуры плавления) для анализа соотношения упорядоченных структур (см. рис. 8).

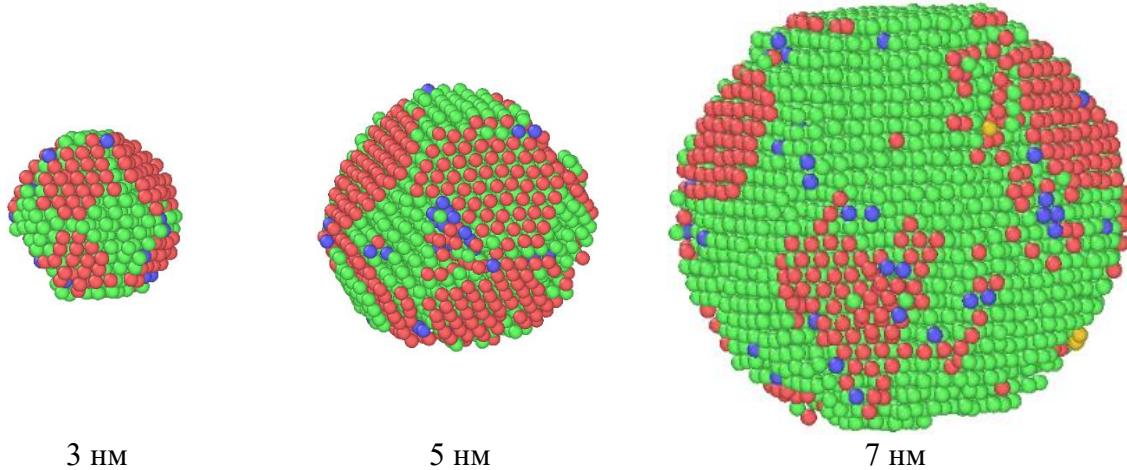


Рис. 8. Получение поликристаллической структуры с 30% содержанием Cu нагреванием до 700 К без плавления. Время отжига 70 нс.

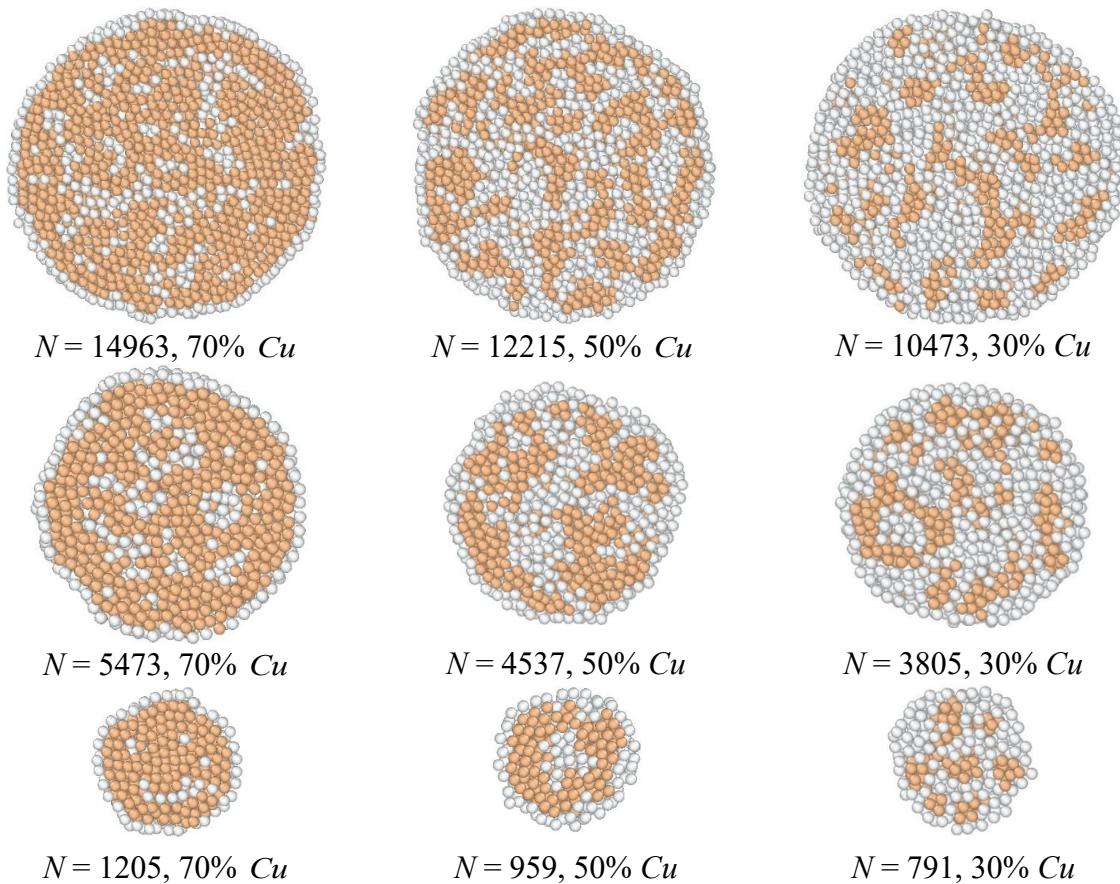


Рис. 9. Биметаллические наночастицы Cu–Ag различного размера в сечении плоскостью. Поверхностная сегрегация атомов Ag (серый цвет) на примере девяти конфигураций. Скорость охлаждения 0,25 К/пс. N – общее число атомов.

На рис. 9 и 10 представлены соответствующие распределения по составу компонент. Установлено, что для исследованных биметаллических НЧ наблюдается поверхностная сегрегация атомов серебра. Биметаллические НЧ, обогащенные атомами *Cu*, имеют тенденцию к образованию структуры ядро-оболочка, а в случае с высоким содержанием *Ag* формируется луковичная структура (onion-like structure, см. рис. 10). Отметим, что обязательно формируется структура типа ядро-оболочка или внешняя оболочка с минимум одним монослоем. При концентрациях 30 ат.% и менее может формироваться оболочка, отвечающая двух, трем и более монослоям [28-30].

Анализируя структуру биметаллических НЧ, приведенную на рис. 10 можно сделать вывод о том, что возможно управлять процессом перехода от формирования структуры ядро-оболочка к более сложной луковичной структуре. Очевидно, что сценарии структурообразования могут быть достаточно вариабельными и возможно получение структур как с пространственной, так и фазовой сегрегацией компонентов [24].

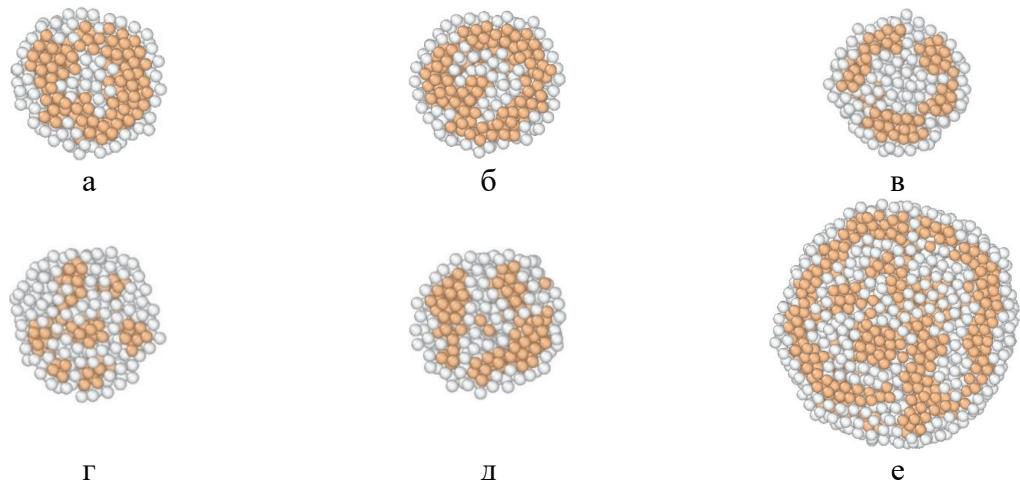


Рис. 10. Биметаллические наночастицы *Cu*–*Ag* различного размера в сечении плоскостью: а, б – отвечают структуре ядро-оболочка *Cu*–*Ag* (3 нм, 50 ат.% меди, получены при скоростях охлаждения 0,25 К/пс и 0,5 К/пс); в, г, д – отвечают формирующейся структуре *Ag*–*Cu*–*Ag* onion-like (3 нм, 30 ат.% меди, получены при скоростях 0,25 К/пс, 0,5 К/пс и 0,75 К/пс), е – отчетливо сформированная структура *Ag*–*Cu*–*Ag* onion-like (5 нм, 50 ат.% меди, скорость охлаждения 0,1 К/пс).

3.2. Определение температур плавления и кристаллизации в биметаллических наносистемах Cu- Ag

Нами было проведено молекулярно-динамическое моделирование последовательного процесса нагревания и охлаждения для определения температур фазовых переходов для расчета температур плавления и кристаллизации. Сначала, биметаллическая НЧ нагревается до

температуры, которая значительно превышает температуру плавления T_m , затем охлаждают до температуры, намного ниже T_c , при этом на калорической кривой удельной потенциальной энергии $U(T)$ наблюдается гистерезис [31-33]. Ряд авторов предлагает определять истинную температуру плавления T по значениям T_m и T_c , используя соотношение (1) [34, 35].

$$T = T_m + T_c - \sqrt{T_m \cdot T_c}. \quad (1)$$

Здесь температура плавления T_m определялась по началу скачка вверх, температура кристаллизации T_c – по началу скачка вниз. В нашем случае на рис. 11 приведен характерный вид гистерезиса для биметаллической НЧ $Cu - Ag$. Параметры эксперимента указаны на рис. 11.

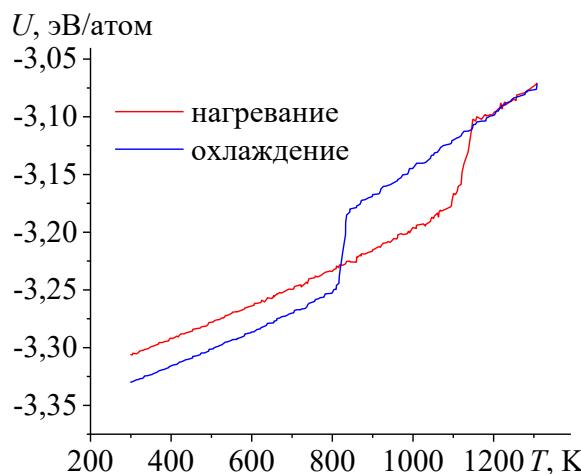


Рис. 11. Пример гистерезиса на графике калорических кривых удельной потенциальной энергии в системе Cu 90 ат.%(размер 7 нм). Скорость плавления и кристаллизации – 0,25 К/пс.

Сразу оговоримся, что соотношение (1) не применялось в статье: объясняется это отсутствием ФП первого рода в системах с концентрациями 30% и 50 ат.% меди. Поиск данного перехода в указанных системах является темой для отдельного исследования.

В макроскопическом случае оба скачка должны проявляться при одинаковой температуре, однако для наночастиц наблюдается интервал температур. Величина интервала температур $\Delta T = T_m - T_c$ может зависеть от размера и состава НЧ, используемого потенциала, описывающего межатомное взаимодействие и т.п., а также от условий эксперимента (скорости нагревания или охлаждения, наличия внешнего давления).

Ярко выраженные скачки удельной потенциальной энергии как при плавлении, так и кристаллизации удалось выделить только в системах Cu_xAg_{100-x} при $x[\%] = 10$ и 90 со скоростями плавления-кристаллизации 0,25 К/пс, а также при $x[\%] = 70$, но с меньшей скоростью охлаждения -0,1 К/пс. Доля распознанных фаз в данных системах превышает 50% от

общего числа атомов. Системы с $x[\%] = 30$ и 50 демонстрируют линейную зависимость потенциальной энергии от температуры. Дальнейшее понижение скорости охлаждения (до $0,02$ К/пс) в данных системах не способствует обнаружению структурного перехода. Доля распознанных фаз в данных системах не превышает 20% от общего числа атомов. Таким образом, изменения значения скорости нагрева или охлаждения системы можно идентифицировать для данных систем фазовый переход, отвечающий плавлению и кристаллизации.

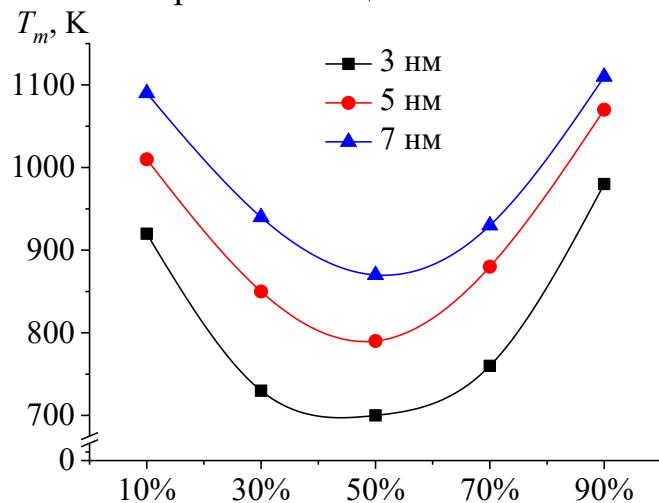


Рис. 12. График зависимости температуры плавления от процентного содержания меди и размера наночастицы. Скорость охлаждения – $0,25$ К/пс.

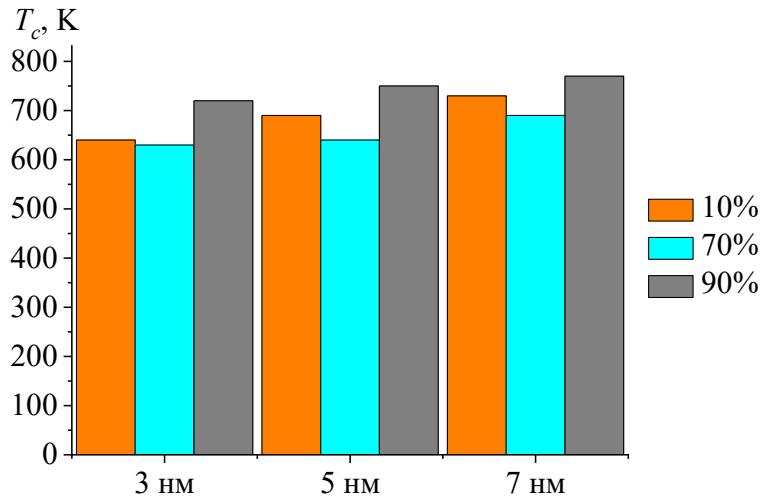


Рис. 13. График зависимости температуры кристаллизации от процентного содержания меди и размера наночастицы. Скорость охлаждения – $0,1$ К/пс. Отсутствуют температуры кристаллизации для систем с 30% и 50 ат.-% меди, т.к. при данных концентрациях фазовый переход не идентифицируется.

На рис. 12 и 13 приведены значения температур плавления и кристаллизации при изменении состава и размера биметаллических наночастиц $Cu-Ag$. Видно, что концентрационные зависимости температуры плавления биметаллических наночастиц $Cu-Ag$ имеют

минимум, отвечающий эквиатомному составу, для всех исследованных размеров. При этом сама зависимость достаточно симметрична. Как и следовало ожидать [31-33] размерные зависимости температуры кристаллизации выражены слабее (с увеличением размера биметаллических наночастиц $Cu-Ag$ наблюдается слабый рост температуры кристаллизации). При этом и концентрационные зависимости температуры кристаллизации также выражены слабее относительно таковых для температуры плавления, но также эквиатомному составу для всех размеров соответствует минимальное значение температуры кристаллизации.

4. Заключение

В серии молекулярно-динамических экспериментов на примере биметаллической наносистемы $Cu-Ag$ были выявлены следующие закономерности. Во всех исследованных биметаллических наносистемах наблюдалась поверхностная сегрегация атомов Ag . Была выявлена тенденция к образованию структуры ядро-оболочка в составах с высоким содержанием меди, вместе с тем в системах с высоким содержанием серебра возникает структура по типу «луковичной» (onion-like structure, см. рис. 10). При малых концентрациях одного компонента (10 ат.%) и сравнительно низких скоростях кристаллизации (0,25 и 0,5 К/пс) зафиксированы максимумы по доле образующихся ГЦК и ГПУ фаз. При этом образуются различные поликристаллические и хиральные формы НЧ, нет единого структурного мотива. В составах, близких к эквиатомному, наряду с наличием локальных ГЦК и ГПУ областей, образуются также ядра икосаэдра и двойниковые структуры. Кроме того, с увеличением скорости кристаллизации доля ГЦК и ГПУ структур уменьшается, доля ИК ядер уменьшается при 30 и 50% содержании меди, а при 70% содержании меди – немонотонно увеличивается (что является одним из признаков образования аморфной структуры). Проведенные молекулярно-динамические эксперименты в очередной раз доказывают многообразие сценариев структурообразования в биметаллических НЧ. В то же время подбор и учет параметров компьютерного эксперимента позволяет управлять как конечной структурой НЧ, так и характерными физическими свойствами, отвечающими определенному составу и размеру.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90192).

Библиографический список:

1. Ringe, E. Unraveling the effects of size, composition, and substrate on the localized surface plasmon resonance frequencies of gold and silver nanocubes: a systematic single-particle approach / E. Ringe,

- J.M. McMahon, K. Sohn et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – I. 29. – P. 12511-12516. DOI: 10.1021/jp104366r.
2. **Ferrando, R.** Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles / R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston // Chemical Reviews. – 2008. – V. 108. – I. 3. – P. 845-915. DOI: 10.1021/cr040090g.
3. **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.
4. **Мясниченко, В.С.** Моделирование процессов структурообразования в биметаллических наносплавах различного состава / В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 323-329. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.323.
5. **Gaudry, M.** Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters / M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin et al. // Physical Review B. – 2003. – V. 67. – I. 15. – P. 155409-1-155409-10. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155409.
6. **Bochicchio, D.** Morphological instability of core-shell metallic nanoparticles / D. Bochicchio, R. Ferrando // Physical Review B. – 2013. – V. 87. – I. 16. – P. 165435-1-165435-13. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.165435.
7. **Langlois, C.** Transition from core-shell to Janus chemical configuration for bimetallic nanoparticles / C. Langlois, Z.L. Li, J. Yuan et al. // Nanoscale. – 2012. – V. 4. – I. 11. – P. 3381-3388. DOI: 10.1039/C2NR11954D.
8. **Laasonen, K.** Competition between icosahedral motifs in AgCu, AgNi, and AgCo nanoalloys: a combined atomistic-DFT study / K. Laasonen, E. Panizon, D. Bochicchio, R. Ferrando // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117. – I. 49. – P. 26405-26413. DOI: 10.1021/jp410379u.
9. **Ferrando, R.** Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles / R. Ferrando // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2015. – V. 27. – I.1. – Art. № 013003. – 35 p. DOI: 10.1088/0953-8984/27/1/013003.
10. **Johnston, R.L.** Chapter 1 - Metal nanoparticles and nanoalloys / R.L. Johnston; ed. by R.L. Johnston, J.P. Wilcoxon // Frontiers of Nanoscience. – 2012. – V. 3: Metal Nanoparticles and Nanoalloys. – P. 1-42. DOI: 10.1016/B978-0-08-096357-0.00006-6.
11. **Ferrando, R.** Structure and properties of nanoalloys / R. Ferrando // Frontiers of Nanoscience. – 2016. – V. 10: Structure and Properties of Nanoalloys. – P. 2-337. DOI: 10.1016/B978-0-08-100212-4.09993-4.
12. **Alonso, J.** Structure and properties of atomic nanoclusters / J. Alonso; 2nd ed. – London: Imperial College Press, 2011. – 492 p. DOI: 10.1142/p784.
13. Atomsk. – Режим доступа: www.url: <https://atomsk.univ-lille.fr>. – 15.09.2022.
14. **Cox, P.A.** The electronic structure and chemistry of solids / P.A. Cox. – Oxford: Oxford University Press, 1987. – 272 p.
15. **Kittel, C.** Introduction to solid state physics / C. Kittel; 8th ed. – New York: John Wiley & Sons Inc., 2005. – 700 p.
16. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. – Режим доступа: www.url: <http://lammps.sandia.gov>. – 15.09.2022.
17. **Allen, M.P.** Computer simulation of liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley; 2nd ed. – New York: Oxford University Press, 2017. – 641 p. DOI: 10.1093/oso/9780198803195.001.0001.
18. **Rapaport, D.C.** The art of molecular dynamics simulation / D.C. Rapaport; 2nd ed. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 564 p. DOI: 10.1017/CBO9780511816581.
19. Interatomic Potentials Repository. – Режим доступа: www.url: <https://www.ctcms.nist.gov/potentials/entry/2006--Williams-P-L-Mishin-Y-Hamilton-J-C--Cu-Ag>. – 15.09.2022.
20. **Williams, P.L.** An embedded-atom potential for the Cu-Ag system / P.L. Williams, Y. Mishin, J.C. Hamilton // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2006. – V. 14. – № 5. – P. 817-833. DOI: 10.1088/0965-0393/14/5/002.
21. OVITO Open Visualization Tool. – Режим доступа: www.url: <http://www.ovito.org>. – 15.09.2022.
22. **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.
23. **Larsen, P.M.** Robust structural identification via polyhedral template matching / P.M. Larsen, S. Schmidt, J. Schiøtz // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 24. – № 5. – Art. № 055007. 18 p. DOI: 10.1088/0965-0393/24/5/055007.
24. **Sdobnyakov, N.Yu.** Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnicenko, C.-H. San et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 238.

- Art. № 121895. – 9 p.
25. **Ji, P.** Transitions and geometric evolution of Cu309 nanocluster during slow cooling process / P. Ji, Y. Zhao, M. Wan et al. // Crystals. – 2018. – V. 8. – I. 5. – Art. № 231. – 12 p. DOI: 10.3390/cryst8050231.
26. **Liu, C.** The influence of grain boundaries on crystal structure and tensile mechanical properties of Al_{0.1}CoCrFeNi high-entropy alloys studied by molecular dynamics method / C. Liu, R. Wang, Z. Jian, T. Gao // Crystals. – 2021. – V. 12. – I. 1. – Art. № 48. – 12 p. DOI: 10.3390/cryst12010048.
27. **Guo, X.T.** Deformation mechanism of solidified Ti₃Al alloys with penta twins under shear loading / X.T. Guo, H. Xie, Z. Meng // Metals. – 2022. – V. 12. – I. 8. – Art. № 1356. – 11 p. DOI: 10.3390/met12081356.
28. **Marcelo, M.M.** Collision as a way of forming bimetallic nanoclusters of various structures and chemical compositions. / M.M. Marcelo, S.A. Dassie, E.P.M. Leiva // The Journal of Chemical Physics. – 2005. – V. 123. – I. 18. – P. 184505-1-184505-6. DOI: 10.1063/1.2104487.
29. **Balletto, F.** Growth of three-shell onionlike bimetallic nanoparticles / F. Balletto, C. Mottet, R. Ferrando // Physical Review Letters. – 2003. – V. 90. – I. 13. – P. 135504-1-135504-4. DOI: 10.1103/physrevlett.90.135504.
30. **Grammatikopoulos, P.** Kinetic trapping through coalescence and the formation of patterned Ag–Cu nanoparticles / P. Grammatikopoulos, J. Kioseoglou, A. Galea et al. // Nanoscale. – 2016. – V. 8. – I. 18. – P. 9780-9790. DOI: 10.1039/c5nr08256k.
31. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулов и др. // Расплавы. – 2012. – №5. – С. 88-94.
32. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // Металлы. – 2012. – №2. – С. 48-54.
33. **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.
34. **Zhang, W.** Molecular dynamics simulations of the melting curve of NiAl alloy under pressure / W. Zhang, Yu. Peng, Z. Liu // AIP Advances. – 2014. – V. 4. – I. 5. – P. 057110-1-057110-13. DOI: 10.1063/1.4876515.
35. **Luo, S.N.** Nonequilibrium melting and crystallization of a model Lennard-Jones system / S.N. Luo, A. Strachan, D.C. Swift // The Journal of Chemical Physics. – 2004. – V. 120. – I. 24. – P. 11640-11649. DOI: 10.1063/1.1755655.

References:

1. Ringe E., McMahon J.M., Sohn K. et al. Unraveling the effects of size, composition, and substrate on the localized surface plasmon resonance frequencies of gold and silver nanocubes: a systematic single-particle approach, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, issue 29, pp. 12511-12516. DOI: 10.1021/jp104366r.
2. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles, *Chemical Reviews*, 2008, vol. 108, issue 3, pp. 845-915. DOI: 10.1021/cr040090g.
3. Myasnicenko V.S., Eshov P.M., Savina K.G. et al. Zakonomernosti strukturoobrazovaniya v bimetallicheskikh nanochastitsakh s raznoj temperaturoj kristallizatsii [Regularities of structure formation in bimetallic nanoparticles with different crystallization temperatures], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasteroval, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, issue 13, pp. 568-579. DOI: 10.26456/pcascn/2021.13.568.
4. Myasnicenko V.S., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu. et al. Modelirovaniye protsessov strukturoobrazovaniya v bimetallicheskikh nanosplavakh razlichnogo sostava [Modeling of processes of structure formation in bimetallic nanoalloys of different composition], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasteroval, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2017, issue 9, pp. 323-329. DOI: 10.26456/pcascn/2017.9.323.
5. Gaudry M., Cottancin E., Pellarin M. et al. Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters, *Physical Review B*, 2003, vol. 67, issue 15, pp. 155409-1-155409-10. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155409.
6. Bochicchio D., Ferrando R. Morphological instability of core-shell metallic nanoparticles, *Physical Review B*, 2013, vol. 87, issue 16, pp. 165435-1-165435-13. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.165435.
7. Langlois C., Li Z.L., Yuan J. et al. Transition from core–shell to Janus chemical configuration for bimetallic nanoparticles, *Nanoscale*, 2012, vol. 4, issue 11, pp. 3381-3388. DOI: 10.1039/C2NR11954D.
8. Laasonen K., Panizon E., Bochicchio D., Ferrando R. Competition between icosahedral motifs in AgCu,

- AgNi, and AgCo nanoalloys: a combined atomistic–DFT study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, vol. 117, issue 49, pp. 26405–26413. DOI: 10.1021/jp410379u.
9. Ferrando R. Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, vol. 27, issue 1, art. no. 013003, 35 p. DOI: 10.1088/0953-8984/27/1/013003.
10. Johnston R.L. Chapter 1 - Metal nanoparticles and nanoalloys, *Frontiers of Nanoscience*, ed. by R.L. Johnston, J.P. Wilcoxon. 2012, vol. 3: Metal Nanoparticles and Nanoalloys, pp. 1-42. DOI: 10.1016/B978-0-08-096357-0.00006-6.
11. Ferrando R. Structure and properties of nanoalloys, *Frontiers of Nanoscience*, 2016, vol. 10: Structure and Properties of Nanoalloys, pp. 2-337. DOI: 10.1016/B978-0-08-100212-4.09993-4.
12. Alonso J. *Structure and properties of atomic nanoclusters*, 2nd ed. London, Imperial College Press, 2011, 492 p. DOI: 10.1142/p784.
13. Atomsk. Available at: www.url: https://atomsk.univ-lille.fr (accessed 15.09.2022).
14. Cox P.A. *The electronic structure and chemistry of solids*. Oxford, Oxford University Press, 1987, 272 p.
15. Kittel C. *Introduction to solid state physics*, 8th ed. New York, John Wiley & Sons Inc., 2005, 700 p.
16. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. Available at: [www.url: http://lammps.sandia.gov](http://lammps.sandia.gov). (accessed 15.09.2022).
17. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer simulation of liquids*, 2nd ed. New York, Oxford University Press, 2017, 641 p. DOI: 10.1093/oso/9780198803195.001.0001.
18. Rapaport D.C. *The art of molecular dynamics simulation*, 2nd ed. Cambridge, Cambridge University Press, 2004, 564 p. DOI: 10.1017/CBO9780511816581.
19. Interatomic Potentials Repository. Available at: [www.url: https://www.ctcms.nist.gov/potentials/entry/2006--Williams-P-L-Mishin-Y-Hamilton-J-C--Cu-Ag](http://www.ctcms.nist.gov/potentials/entry/2006--Williams-P-L-Mishin-Y-Hamilton-J-C--Cu-Ag) (accessed 15.09.2022).
20. Williams P.L., Mishin Y., Hamilton J.C. An embedded-atom potential for the Cu–Ag system, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2006, vol. 14, no. 5, pp. 817–833. DOI: 10.1088/0965-0393/14/5/002.
21. OVITO Open Visualization Tool. Available at: [www.url: http://www.ovito.org](http://www.ovito.org). (accessed 15.09.2022).
22. 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.
23. Larsen P.M., Schmidt S., Schiøtz J. Robust structural identification via polyhedral template matching, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 24, no. 5, art. no. 055007, 18 p. DOI: 10.1088/0965-0393/24/5/055007.
24. Sdobnyakov N.Yu., Myasnikenko 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.
25. Ji P., Zhao Y., Wan M. et al. Transitions and geometric evolution of Cu₃O₉ nanocluster during slow cooling process, *Crystals*, 2018, vol. 8, issue 5, art. no. 231, 12 p. DOI: 10.3390/crust8050231.
26. Liu C., Wang R., Jian Z., Gao T. The influence of grain boundaries on crystal structure and tensile mechanical properties of Al_{0.1}CoCrFeNi high-entropy alloys studied by molecular dynamics method, *Crystals*, 2021, vol. 12, issue 1, art. no. 48, 12 p. DOI: 10.3390/crust12010048.
27. Guo X.T., Xie H., Meng Z. Deformation mechanism of solidified Ti₃Al alloys with penta twins under shear loading, *Metals*, 2022, vol. 12, issue 8, art. no. 1356, 11 p. DOI: 10.3390/met12081356.
28. Marcelo M.M., Dassie S.A., Leiva E.P.M. Collision as a way of forming bimetallic nanoclusters of various structures and chemical compositions, *The Journal of Chemical Physics*, 2005, vol. 123, issue 18, pp. 184505-1-184505-6. DOI: 10.1063/1.2104487.
29. Baletto F., Mottet C., Ferrando R. Growth of three-shell onionlike bimetallic nanoparticles, *Physical Review Letters*, 2003, vol. 90, issue 13, pp. 135504-1-135504-4. DOI: 10.1103/physrevlett.90.135504.
30. Grammatikopoulos P., Kioseoglou J., Galea A. et al. Kinetic trapping through coalescence and the formation of patterned Ag–Cu nanoparticles, *Nanoscale*, 2016, vol. 8, issue 18, pp. 9780–9790. DOI: 10.1039/c5nr08256k.
31. 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/S0036029513020110.
32. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Samsonov V.M., Komarov P.V. Gupta multiparticle potential study of the hysteresis of the melting and solidification of gold nanoclusters, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2012, no. 3, pp. 209–214. DOI: 10.1134/S0036029512030111.
33. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N. *Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i kompyuternoe modelirovaniye: monografiya* [Study of the thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and

- crystallization: theory and computer modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2018, 176 p.
34. Zhang W., Peng Yu., Liu Z. Molecular dynamics simulations of the melting curve of NiAl alloy under pressure, *AIP Advances*, 2014, vol. 4, issue 5, pp. 057110-1-057110-13. DOI: 10.1063/1.4876515.
35. Luo S.N., Strachan A., Swift D.C. Nonequilibrium melting and crystallization of a model Lennard-Jones system, *The Journal of Chemical Physics*, 2004, vol. 120, issue 24, pp. 11640-11649. DOI: 10.1063/1.1755655.

Original paper

VARIABILITY OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN BIMETALLIC Cu-Ag NANOALLOYS

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

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascn/2022.14.211

Abstract: In this work, bimetallic Cu-Ag nanoparticles of five stoichiometric compositions of various sizes were studied by molecular dynamics method using a many body EAM potential. Regularities of the structure formation are established, their characteristic features are described. In particular, in compositions with 10, 70, and 90 at.% Cu content, after the melt cooling, typical fcc structures with intersecting atomic planes of the hcp phase are formed. In compositions of 30 and 50 at.% Cu, the fraction of identified phases does not exceed 20% of the total number of atoms. A tendency to the formation of a core-shell structure was revealed in the case of a high copper content, while in the case of a high silver content, a so-called onion structure is formed. Using the caloric curves of the potential term of the internal energy, the melting and crystallization temperatures were determined. It has been established that the concentration dependences of the melting temperature of bimetallic Cu-Ag nanoparticles have a minimum corresponding to the equiatomic composition for all sizes. For the crystallization temperature, both the concentration dependences and the size dependences are less pronounced, but the minimum value of the crystallization temperature also corresponds to the equiatomic composition for all sizes; with an increase in the size of bimetallic Cu-Ag nanoparticles, a slight increase in the crystallization temperature is observed.

Keywords: *molecular dynamics method, LAMMPS, EAM potential, polyhedral template matching method, bimetallic nanoparticles, silver, copper, structure formation, melting and crystallization temperatures.*

Непша Никита Игоревич – аспирант 2 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Веселов Алексей Дмитриевич – аспирант 4 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Савина Ксения Геннадьевна – студент 2 курса магистратуры кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Богданов Сергей Сергеевич – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

Мясников Владимир Сергеевич – научный сотрудник ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

Nikita I. Nepsha – 2nd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Alexei D. Veselov – 4th year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Kseniya G. Savina – 2nd year graduate student, General Physics Department, Tver State University

Sergei S. Bogdanov – Researcher, General Physics Department, Tver State University

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

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

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

Поступила в редакцию/received: 07.09.2022; после рецензирования/revised: 27.09.2022; принятa/accepted 30.09.2022.