Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 539.19 : 519.7

Оригинальная статья

**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, С.А. Васильев, В.С. Мясниченко,
Д.Н. Соколов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.520

Аннотация: Для исследования термической стабильности/нестабильности наноструктур Co (ядро)–Au (оболочка) и Au (ядро)–Co (оболочка) осуществлялось их атомистическое моделирование с использованием потенциала сильной связи и двух альтернативных компьютерных программ, основывающихся на применении методов молекулярной динамики и Монте-Карло. Показано, что структуры Co (ядро)–Au (оболочка) и Au (ядро)–Co (оболочка) могут быть стабильными. Однако, метод молекулярной динамики предсказывает для наноструктур Au₂₅₀₀ (ядро)/Co₂₅₀₀ (оболочка) в высокотемпературной области кратковременный распад с последующей самосборкой, в то время как метод Монте-Карло прогнозирует появление дефектов – полостей как в ядре, так и на границе двух компонентов наночастицы. Сделан вывод о том, что размерный эффект может быть основным фактором, определяющим стабильность/нестабильность для структур Co (ядро)–Au (оболочка) и Au (ядро)–Co (оболочка).

Ключевые слова: стабильность/нестабильность, метод молекулярной динамики, метод Монте-Карло, бинарные металлические наночастицы, структуры ядро-оболочка.

1. Введение и постановка задачи

На протяжении последних десяти лет большой интерес проявляется к биметаллическим наночастицам, центральная часть которых (ядро) представлено полностью или преимущественно атомами одного из компонентов бинарного наносплава, а окружающая его оболочка – атомами другого компонента. Спонтанное образование таких структур в бинарных наночастицах с исходным гомогенным, в некотором приближении, распределением компонентов можно рассматривать как случай выраженной поверхностной сегрегации одного из них. Соответственно, на первый взгляд, контролируемая спонтанная поверхностная сегрегация представляется наиболее естественным путем получения биметаллических структур ядро-оболочка. Вместе с тем, на практике структуры ядро-оболочка получают более сложными способами. Например, наночастицы Ag (ядро)–Au (оболочка) можно получить методом избирательной коррозии, удаляя электрохимическим способом один из компонентов (в данном случае Ag) из поверхностного слоя

частицы [1]. Но обычно сначала получают ядро, представленное одним из металлов, а затем уже его покрывают оболочкой из другого металла. Таким путем получают, в частности, наноструктуры Ag (ядро)–Au (оболочка) и Au (ядро)–Ag (оболочка) [2].

Однако по мере уменьшения размера частиц, т.е. при переходе от микрочастиц к наночастицам может существенно снижаться степень их стабильности, включая термическую стабильность структур ядро-оболочка. В работе [3] мы выдвинули и отчасти обосновали резонную, на наш взгляд, гипотезу о том, что более стабильными будут те структуры ядро-оболочка, у которых наружная оболочка представлена металлом, который спонтанно сегрегирует к поверхности наночастицы данного состава. С этой точки зрения, наноструктуры Металл1 (ядро)/Металл2 (оболочка) и Металл2 (ядро)/Металл1 (оболочка) должны характеризоваться различной степенью стабильности.

Среди бинарных, в частности биметаллических наночастиц, особое место занимают частицы, один из компонентов которых представлен металлом, который в объемной фазе обладает ферромагнитными свойствами, а второй компонент отвечает в объемном состоянии слабомагнитному материалу, например диамагнетику. К таким системам относятся, в частности, наносплавы Cu–Ni и Au–Co. Интерес к таким наночастицам, в частности к биметаллическим наночастицам Ni (ядро)–Cu (оболочка) и Co (ядро)–Au (оболочка), связан с перспективами их применения в катализе, энергетике, магнитооптике и медицине. Имеются экспериментальные данные, в соответствии с которыми выраженная сегрегация Cu к границам зерен в наноструктурированных сплавах Cu–Ni выступает в роли фактора, стабилизирующего указанные материалы. Что же касается наночастиц Au–Co, то, как отмечается в [4], оболочка Au на поверхности наночастиц Au–Co должна предотвращать токсичное действие Co на организм человека при применении таких частиц в магнитно-резонансной томографии. В некоторых случаях контролируемая нестабильность оболочки может являться желательным феноменом, например в случае, когда необходимо контролируемое высвобождение действующего лекарственного вещества, находящегося в центральной части частицы.

Из отмеченного выше понятен интерес к наносплаву Co–Au, в том числе к сегрегации в указанном наносплаве и к формированию биметаллических структур на основе наносплава. Правда, в обстоятельных обзорах Феррандо [5, 6], посвященных сегрегации в бинарных наносплавах и морфологической нестабильности металлических структур ядро-оболочка, информация о наносплавах Co–Au является весьма ограниченной. В частности, в [5] отмечается только, что покрытие из

золота существенно уменьшает магнитную анизотропию частиц Co , а в [6] приводится ссылка на работу [7], где с использованием методов молекулярной динамики и Монте-Карло было установлено, что наночастицы ядро/оболочка $Co_{13}Au_{42}$ обладают аномально высокой термической стабильностью по сравнению с однокомпонентными частицами того же размера. Сегрегация атомов золота к поверхности слоев кобальта отмечается и в экспериментальной работе [8]. Стабильные частицы Co (ядро)/ Au (оболочка) получали также в работах [9, 10]. В экспериментальной работе [4] применительно к магнитоплазмонным структурам Au/Co предсказывается поверхностная сегрегация Au , при условии, что в системе отсутствует поверхностно-активный компонент. Наш взгляд интересное и аккуратное исследование представлено в работе [11], где методом эпитаксии получали структуры Au (ядро)/ Co (оболочка) и Co (ядро)/ Au (оболочка). Но при этом было установлено, что отжиг указанных структур при 800К в течение часа приводил к разрушению структур с оболочкой из Co , тогда как структуры Co (ядро)/ Au (оболочка) сохраняли свою стабильность. Таким образом, большая часть имеющихся работ свидетельствует об эффекте поверхностной сегрегации атомов Au и стабильности структур Au (ядро)/ Co (оболочка), что подтверждает гипотезу, выдвинутую в работе [3].

Однако имеются отдельные работы, результаты которых противоречат указанной выше закономерности. Так, в соответствии с недавними обстоятельными экспериментальными исследованиями магнетронных структур $Co_{50}Au_{50}$ (в данном случае имеется в виду не число атомов, а состав 1:1) возможны три варианта мезоскопической структуры формирующихся наночастиц:

1) малые наночастицы (размером менее 4 нм) представлены ядром из чистого золота и оболочкой из кобальта;

2) средние по размеру частицы (4,76 нм) состоят из ядра, представленного атомами Co , окруженного оболочкой из атомов Au ;

3) частицы размером более 5 нм состоят из ядра, обогащенного атомами Co , но с примесью атом Au , и оболочкой из атомов Au .

Примечательно, что обсуждаемые экспериментальные результаты никоим образом не противоречат нашей работе [3], где молекулярно-динамическое моделирование было осуществлено на наночастицах Co/Au , содержащих 30000 атомов (диаметром примерно 10 нм). Выбор данного размера был обусловлен тем, что наночастицы именно такого размера получали в экспериментальной работе [11].

В заключение представленного выше краткого обзора, можно отметить работу [12], где в рамках некоторого простого теоретического подхода с использованием потенциала [13] с параметризацией [14] сделан

вывод о том, что атомы Au должны формировать не сферическую оболочку, а некоторые субкластеры (*prefer packing together*). Таким образом, данная работа косвенно предсказывает нестабильность кластеров $Co-Au$ по сравнению с аналогичными наносплавами $Co-Ag$, $Co-Pd$ и $Co-Pt$, где, в соответствии с данной теорией, второй компонент должен формировать оболочку на поверхности Co . Как мы видим, проблема механизмов и закономерностей формирования оболочечных наноструктур в наносплавах $Au-Co$ не является в полной мере решенной и заслуживает дальнейшего исследования. Поскольку в работе [1] использовался метод погруженного атома, представляет интерес исследовать проблему стабильности/нестабильности наноструктур Co/Au и Au/Co с использованием другого многочастичного потенциала, т.е., следуя [12], потенциала Гупта [13], называемого также потенциалом сильной связи. Однако, в отличие от [12], мы воспользуемся с этой целью не теоретической оценкой, а методом атомистического моделирования.

2. Методика компьютерного эксперимента, результаты и обсуждение

Для решения поставленных в работе задач исследования использовались две независимо разработанных нами компьютерные программы, основывающиеся на применении метода изотермической молекулярной динамики (МД) и метода Монте-Карло (МК). В обоих случаях межатомное взаимодействие описывалось многочастичным потенциалом Гупта [13] с параметризацией [14]. При использовании МД моделирования (программа 1, разработанная Бембелем А.Г. и др. [15]) термостатирование осуществлялось по методу Берендсена. Программа, использующая метод Монте-Карло (программа 2, разработанная Соколовым Д.Н. и др. [16]), основана на схеме Метрополиса [17]. Более детальное исследование энергетических характеристик системы было проведено с использованием программы 2.

Исследование стабильности/нестабильности было проведено на примере наноструктур $Co_{2500}(c)-Au_{2500}(s)$ и $Au_{2500}(c)-Co_{2500}(s)$ (здесь и далее «с» – core (ядро), «s» – shell (оболочка)). Начало эксперимента соответствовало температуре 300 К, далее система разогревалась до температуры полного разупорядочения (в зависимости от системы и использованной программы моделирования диапазон температур составлял 1200–1800 К) с последующим охлаждением до начальной температуры.

Результаты, полученные с помощью программы 1, представлены на рис. 1. Поведение наноструктур $Co_{2500}(c)-Au_{2500}(s)$ и $Au_{2500}(c)-Co_{2500}(s)$ в исследуемом диапазоне температур сильно отличается.

Рис. 1. Эволюция системы Co_{2500}/Au_{2500} в процессе МД моделирования, атомы Au обозначены желтым цветом, атомы Co – серым. Левый столбец отвечает случаю $Co_{2500}(c)-Au_{2500}(s)$, правый – $Au_{2500}(c)-Co_{2500}(s)$.

Рис. 2. Эволюция системы Co_{2500}/Au_{2500} в процессе МК моделирования, атомы Au обозначены оранжевым цветом, атомы Co – серым. Левый столбец отвечает случаю $Co_{2500}(c)-Au_{2500}(s)$, правый – $Au_{2500}(c)-Co_{2500}(s)$.

Нами установлено, что система $Au_{2500}(c)-Co_{2500}(s)$ разрушается при значительно большей температуре (на рис. 1 конфигурации $Au_{2500}(c)-Co_{2500}(s)$ при температуре 800 К практически соответствуют по форме $Co_{2500}(c)-Au_{2500}(s)$ при температуре 1400 К), однако в отличие от $Co_{2500}(c)-Au_{2500}(s)$ она не просто разрушается, а быстро распадается на несколько отдельных фрагментов. При дальнейшей релаксации такой системы при температуре 1500 К в закрытой ячейке моделирования в течение 10 млн. шагов (10 нс) фрагменты снова объединяются и образуют

единую частицу. Этот эффект, в какой-то мере, является аналогом эффекта самосборки, который характерен для наночастиц Au [18, 19], где основой (матрицей) выступают наночастицы кобальта. В диапазоне температур 1500–1800 К наночастица $Co_{2500}(c)-Au_{2500}(s)$ может оставаться стабильной, причем как было нами установлено основным фактором возможного повторного проявления неустойчивости является время релаксации при определенной температуре, а не само значение температуры.

Применение альтернативного метода моделирования – метода Монте-Карло позволило комплексно изучить проблему стабильности структур Co (ядро)– Au (оболочка) и Au (ядро)– Co (оболочка). На рис. 2 представлена эволюция системы Co_{2500}/Au_{2500} в процессе МК моделирования с использованием программного продукта OVITO [20]. Для сравнения кадры соответствуют температурам, представленным на рис. 1. На первый взгляд может показаться, что конфигурации, представленные на рис. 2 полностью стабильны, т.е. тенденции к распаду, пусть даже на некоторое время (или в некотором температурном интервале) не наблюдается.

Однако, с целью более тщательного исследования структуры наночастиц Co (ядро)– Au (оболочка) и Au (ядро)– Co (оболочка) нами были получены энергетические спектры рассматриваемых систем при температурах, представленных на рис. 1 и 2 (см. Таблицу 1). Можно заметить, что в процессе моделирования возникают области, содержащие атомы со значительно более низкой энергией, по сравнению с остальными атомами (до 1,5 эВ/атом), входящими в состав наночастиц Co (ядро)– Au (оболочка) и Au (ядро)– Co (оболочка). Для сопоставления данных, представленных на рис. 1 и 2, а также в Таблице 1, удобно использовать режим «slice» в программном комплексе OVITO [20] (см. Таблицу 2). Визуальный пространственный анализ (включая данные Таблицы 2) показывает, что вероятным сценарием поведения структур Co (ядро)– Au (оболочка) и Au (ядро)– Co (оболочка) является образование дефектов – полостей (см. рис. 3). При этом в системе Co (ядро) – Au (оболочка) появление достаточно крупных дефектов – полостей в ядре обнаруживается при температуре 1670 К. Для системы Co (оболочка) – Au (ядро) заметных дефектов – полостей в ядре не обнаруживается, однако начиная с температур порядка 1550 К и выше наблюдается отслоение оболочки из кобальта, что является фактором неустойчивости системы, предсказываемым при моделировании методом молекулярной динамики, в окрестности температуры 1500 К. Подобное поведение структур Co (ядро)– Au (оболочка) и Au (ядро)– Co (оболочка) отражается на калорических кривых потенциальной части внутренней энергии слабым изменением наклона (это более отчетливо видно на рис. 4, кривая 2),

поскольку данные дефекты-полости достаточно легко залечиваются и склонны к постоянной миграции, что говорит в пользу эффекта самосборки [18, 19], отмеченного нами выше.

Таблица 1. Энергетические спектры (распределения атомов по энергиям) структур *Co* (ядро)–*Au* (оболочка) и *Au* (ядро)–*Co* (оболочка). Легенда по энергии приведена в единицах эВ/атом

<i>T</i> , К	Конфигурация <i>Co</i> (ядро) – <i>Au</i> (оболочка)	<i>T</i> , К	Конфигурация <i>Co</i> (оболочка) – <i>Au</i> (ядро)
300		300
800		1400
1000		1500
1200		1500
1800		1800

-2,086

-4,347

-1,705

-4,226

Таблица 2. Сечение конфигураций Au_{2500}/Co_{2500} и соответствующие распределения атомов по энергиям при температуре 1800 К. Легенда по энергии приведена в единицах эВ/атом

Рис. 3. Эволюция дефектов в системе Co (ядро) – Au (оболочка) при различных температурах.

Рис. 4. Температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии для системы Au_{2500}/Co_{2500} . Кривая 1 соответствует системе Co (ядро)– Au (оболочка), кривая 2 – Au (ядро)– Co (оболочка).

3. Заключение

Полученные результаты на основе атомистического моделирования (методом молекулярной динамики и методом Монте-Карло) поведения Co (ядро)– Au (оболочка) и Au (ядро)– Co (оболочка) при термическом воздействии показали, что при определенных условиях рассматриваемые системы могут быть стабильными. Однако, приведены случаи, когда при определённой температуре (в окрестности 1500 К) система $Au_{2500}(c)$ – $Co_{2500}(s)$ демонстрирует яркое проявление неустойчивости (распад), но при дальнейшей релаксации наблюдается эффект самосборки. Данное поведение прогнозируется с помощью метода молекулярной динамики. Причем, согласно рис. 1 в некоторых областях исходной наночастицы формируется зародыши трехслойных систем ядро–оболочка (three shell structure) [21, 22].

Метод Монте-Карло прогнозирует появление дефектов – полостей и эффект их миграции и самопроизвольного заживления. При этом дефекты – полости могут появляться как в ядре, так и на границе двух компонентов наночастицы. Такой механизм является вполне ожидаемым, поскольку номинальное несоответствие решетки между Au и Co составляет порядка 14%, но при этом оказывается [4], что механизм заживления как раз связан с нанометровым диапазоном размеров, а также лишь присутствие дополнительных стабилизаторов (в нашем случае третьего компонента) может способствовать сохранению решетки относительно свободной от дефектов. Данная методика успешно используется, например, для тернарных сплавов [23].

Очевидно, что процессы миграции дефектов в приповерхностной области и возможный их выход на поверхность позволяют прогнозировать появление достаточно развитого рельефа поверхности. Поскольку данный факт, для одного компонента (например, для наночастиц золота [24, 25]) может являться причиной зарождения фрактальных структур, то логично ожидать подобного проявления и для биметаллических структур [26], данный вывод отчасти визуально подтверждает морфология поверхности, предсказываемая по результатам молекулярно-динамического моделирования (см. рис. 1).

С одной стороны характер эволюции структур Co (ядро)– Au (оболочка) и Au (ядро)– Co (оболочка) зависит от параметров потенциала сильной связи, в частности перекрестных параметров. С другой стороны размерный эффект может быть основным фактором, определяющим стабильность/неустойчивость для структур Co (ядро)– Au (оболочка) и Au (ядро)– Co (оболочка). Поэтому требуется проведение дальнейших компьютерных экспериментов, в том числе для верификации и сравнения получаемых закономерностей с данными работы [11]. Однако,

существенным препятствием являются временные затраты компьютерных расчетов, особенно при использовании метода Монте-Карло.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00132, № 18-38-00571 мол_а, № 20-37-70007) и Минобрнауки РФ в рамках конкурса научных проектов, выполняемых научными коллективами исследовательских центров и (или) научных лабораторий образовательных организаций высшего образования (проект № 2019-0126).

Библиографический список:

1. **Li, X.** Dealloying of noble-metal alloy nanoparticles / X. Li, Q. Chen, I. McCue, et al // Nano Letters. – 2014. – V. 14. – I. 5. – P. 2569-2577.
2. **Nalawade, P.** Green synthesis of gold nanoparticles using glycerol as a reducing agent / P. Nalawade, T. Mukherjee, S. Kapoor // Advances in Nanoparticles. – 2013. – V. 2. – № 2. – P. 78-86.
3. **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.
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.
5. **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. 845-910.
6. **Ferrando, R.** Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles / R. Ferrando // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2015. – V. 27. – № 1. – P.013003-1-013003-35.
7. **Rapallo, A.** Thermal properties of *Co/Au* nanoalloys and comparison of different computer simulation techniques / A. Rapallo, J.A. Olmos-Asar, O.A. Oviedo, et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – I. 32. – P. 17210-17218.
8. **Train, C.** Spectroscopic PMOKE evidence of *Au/Co* segregation in a *Au₅₀Co₅₀* 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.
9. **Mandal, S.** *Co_{core}Au_{shell}* nanoparticles: evolution of magnetic properties in the displacement reaction / S. Mandal, K.M. Krishnan // Journal of Materials Chemistry. – 2007. – V. 17. – I. 4. – P. 372-376.
10. **Mayoral, A.** Tuning the size, composition and structure of *Au* and *Co₅₀Au₅₀* nanoparticles by high-power impulse magnetron sputtering in gas-phase synthesis / A. Mayoral, L. Martínez, J.M. García-Martín, et al. // Nanotechnology. – 2019. – V. 30. – № 6. – P. 065606-1-065606-10.
11. **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.

12. **Wu, X.** Influence of noble metal dopants ($M = Ag, Au, Pd$ or Pt) on the stable structures of bimetallic $Co-M$ clusters / X. Wu, Y. Sun, Z. Wei, T. Chen // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 701. – P. 447-455.
13. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.
14. **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.
15. **Свидетельство № 2013610101 Российская Федерация.** Компьютерная программа для молекулярно-динамического моделирования нанокластеров: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, М.Ю. Пушкарь; заявитель и правообладатель заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тверской государственный университет». – № 2013610101; заявл. 08.11.2012; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 09.01.2013. – 1 с.
16. **Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация.** Metropolis: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – [1] с.
17. **Metropolis, N.** The Monte Carlo method / N. Metropolis, S. Ulam // Journal of the American Statistical Association. – 1949. – V. 44. – № 247. – P. 335-341.
18. **Комаров, П.В.** Компьютерное моделирование самосборки нанопровода на макромолекулах ДНК / П.В. Комаров, П.С. Кутилин, Л.В. Жеренкова, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2011. – Вып. 3. – С. 96-105.
19. **Сдобняков, Н.Ю.** Компьютерное моделирование самосборки нанопровода на матрице ДНК / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Л.В. Жеренкова, П.С. Кутилин, П.В. Комаров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 165-172.
20. **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. – V. 1. – P. 015012-1-015012-7.
21. **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.
22. **Ferrando, R.** 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.
23. **Sdobnyakov, N.Yu.** Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, C.-H. San, Y.-T. Chiu, P.M. Ershov, V.A. Ivanov, P.V. Komarov // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 238. – Art. № 121895. – 9 p.
24. **Сдобняков, Н.Ю.** Определение фрактальной размерности островковых плёнок золота на слюде / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, А.С. Антонов // Вестник ТвГУ, серия «Физика». – 2009. – № 41. – Вып. 6. – С. 112-119.
25. **Самсонов, В.М.** О фрактальных свойствах агрегатов металлических нанокластеров

на твердой поверхности / В.М. Самсонов, Ю.В. Кузнецова, Е.В. Дьякова // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 2. – С. 71-77.

26. **Dobrescu, G.** Characterization of bimetallic nanoparticles by fractal analysis / G. Dobrescu, F. Papa, R. State, et al. // Powder Technology. – 2018. – V. 338. – P. 905-914.

References:

1. **Li, X.** Dealloying of noble-metal alloy nanoparticles / X. Li, Q. Chen, I. McCue, et al // Nano Letters. – 2014. – V. 14. – I. 5. – P. 2569-2577.

2. **Nalawade, P.** Green synthesis of gold nanoparticles using glycerol as a reducing agent / P. Nalawade, T. Mukherjee, S. Kapoor // Advances in Nanoparticles. – 2013. – V. 2. – № 2. – P. 78-86.

3. **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.

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.

5. **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. 845-910.

6. **Ferrando, R.** Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles / R. Ferrando // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2015. – V. 27. – № 1. – P.013003-1-013003-35.

7. **Rapallo, A.** Thermal properties of *Co/Au* nanoalloys and comparison of different computer simulation techniques / A. Rapallo, J.A. Olmos-Asar, O.A. Oviedo, et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – I. 32. – P. 17210-17218.

8. **Train, C.** Spectroscopic PMOKE evidence of *Au/Co* segregation in a *Au₅₀Co₅₀* 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.

9. **Mandal, S.** *Co_{core}Au_{shell}* nanoparticles: evolution of magnetic properties in the displacement reaction / S. Mandal, K.M. Krishnan // Journal of Materials Chemistry. – 2007. – V. 17. – I. 4. – P. 372-376.

10. **Mayoral, A.** Tuning the size, composition and structure of *Au* and *Co₅₀Au₅₀* nanoparticles by high-power impulse magnetron sputtering in gas-phase synthesis / A. Mayoral, L. Martínez, J.M. García-Martín, et al. // Nanotechnology. – 2019. – V. 30. – № 6. – P. 065606-1-065606-10.

11. **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.

12. **Wu, X.** Influence of noble metal dopants (*M = Ag, Au, Pd* or *Pt*) on the stable structures of bimetallic *Co–M* clusters / X. Wu, Y. Sun, Z. Wei, T. Chen // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 701. – P. 447-455.

13. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.

14. **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.
15. **Certificate № 2013610101 Russian Federation.** Computer program for molecular dynamics simulation of nanoclusters: certificate of state registration of a computer program / V.M. Samsonov, A.G. Bembel', M.Yu. Pushkar'; *zayavitel' i pravoobladatel' zayavitel' i pravoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovaniya «Tverskoj gosudarstvennyj universitet»*. – № 2013610101; *zayavl.* 08.11.2012; zaregistrirovano v reestre programm dlya EVM 09.01.2013. – 1 p. (In Russian).
16. **Certificate № 2019661915 Russian Federation.** Metropolis: certificate of state registration of a computer program / D.N. Sokolov, N.Yu. Sdobnyakov, A.Yu. Kolosov, P.M. Ershov, S.S. Bogdanov; *zayavitel' i pravoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Tverskoj gosudarstvennyj universitet»*. – № 2019660847; *zayavl.* 30.08.2019; zaregistrirovano v reestre programm dlya EVM 11.09.2019. – 1 p. (In Russian).
17. **Metropolis, N.** The Monte Carlo method / N. Metropolis, S. Ulam // *Journal of the American Statistical Association*. – 1949. – V. 44. – № 247. – P. 335-341.
18. **Komarov, P.V.** Self-assembly of nanowires computer simulation of DNA macromolecules / P.V. Komarov, P.S. Kutilin, L.V. Zherenkova, N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2011. – I. 3. – P. 96-105. (In Russian).
19. **Sdobnyakov, N.Yu.** Computer simulation of self-assembly of a nanowire on a DNA matrix / N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov, L.V. Zherenkova, P.S. Kutilin, P.V. Komarov // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. – 2013. – V. 15. – № 2. – P. 165-172. (In Russian).
20. **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. – V. 1. – P. 015012-1-015012-7.
21. **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.
22. **Ferrando, R.** 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.
23. **Sdobnyakov, N.Yu.** Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, C.-H. San, Y.-T. Chiu, P.M. Ershov, V.A. Ivanov, P.V. Komarov // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 238. – Art. № 121895. – 9 p.
24. **Sdobnyakov, N.Yu.** Determination of the fractal dimension of island films of gold on mica / N.Yu. Sdobnyakov, T.Yu. Zykov, A.N. Bazulev, A.S. Antonov // *Vestnik TvGU, seriya «Fizika»*. – 2009. – № 41. – I. 6. – P. 112-119. (In Russian).
25. **Samsonov, V.M.** Fractal properties of aggregates of metal nanoclusters on solid surface / V.M. Samsonov, Y.V. Kuznetsova, E.V. D'yakova // *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. 2016. – V. 61. – I. 2. – P. 227-232.
26. **Dobrescu, G.** Characterization of bimetallic nanoparticles by fractal analysis / G. Dobrescu, F. Papa, R. State, et al. // *Powder Technology*. – 2018. – V. 338. – P. 905-914.

**TO THE PROBLEM OF STABILITY/INSTABILITY OF BIMETALLIC STRUCTURES
Co (CORE)/ Au (SHELL) AND Au (CORE)/Co (SHELL): ATOMISTIC SIMULATION**

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

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.520

Abstract: In this work, we performed atomistic modeling of the behavior of *Co* (core)–*Au* (shell) and *Au* (core)–*Co* (shell) during thermal exposure in order to study the stability/instability problem for the above nanostructures using the tight binding potential and two alternative computer programs based on the molecular dynamics and Monte Carlo methods. It has been shown that both the *Co* (core)–*Au* (shell) and *Au* (core)–*Co* (shell) structures can be stable. However, molecular dynamics results predict a short-term decay of *Au*₂₅₀₀ (core) / *Co*₂₅₀₀ (shell) nanostructures in a high-temperature region followed by a self-assembly, while the Monte Carlo method predicts the appearance of defects – cavities in the particle core and on the boundary between two components. It is concluded that the size effect can be the main factor determining stability/instability for the *Co* (core)–*Au* (shell) and *Au* (core)–*Co* (shell) structures.

Keywords: *stability/instability, molecular dynamics method, Monte-Carlo method, binary metal nanoparticles, core-shell structures.*

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

Самсонов Владимир Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Колосов Андрей Юрьевич – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Васильев Сергей Александрович – младший научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

Соколов Денис Николаевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Савина Ксения Геннадьевна – студентка 3 курса физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

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

Vladimir M. Samsonov – Dr. Sc., Full Professor, General Physics Department, Tver State University

Andrey Yu. Kolosov – Researcher of the General Physics Department, Tver State University

Sergey A. Vasilyev – Junior Researcher of Management of Scientific Research, Tver State University

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

Denis N. Sokolov – Ph. D., Researcher, Tver State University

Ksenia G. Savina – 3rd year student, Physico-technical Faculty, Tver State University

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

Поступила в редакцию/received: 15.11.2019; после рецензирования/revised: 28.11.2019; принята/accepted 05.12.2019.