УДК 539.19 *Оригинальная статья*

О ПРОЦЕССАХ СЕГРЕГАЦИИ И СТАБИЛЬНОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Ni@Ag И Ag@Ni

К.Г. Савина, И.Р. Галузин, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов, А.Д. Веселов, Н.Ю. Сдобняков

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.499

Аннотация: В данной работе методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи исследовались биметаллические наночастицы *Ni@Ag* и *Ag@Ni* с общим количеством атомов 4000. Установлены закономерности сегрегации и структурообразования, описаны их характерные особенности. На основе анализа поведения калорических зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии определялась температура плавления и кристаллизации. Полученные данные позволяют говорить о том, что процессы сегрегации, в частности степень ее выраженности в наночастицах *Ni@Ag* и *Ag@Ni*, связаны со стабильностью этих наночастиц. Выше 900 K оболочка из серебра теряет свою стабильность, тогда как ядро никеля остается твердым и сохраняет свою структуру. При этом в наночастице $Ni_{675}@Ag_{3325}$ процессы поверхностной сегрегации атомов ядра были менее выражены, тогда как в наночастице $Ag_{675}@Ni_{3325}$ атомы серебра активно сегрегировали на поверхность наночастицы. Проанализированы особенности и принципиальные различия в процессах плавления и кристаллизации данных наносистем, а так же температурные диапазоны их стабильности. Показана связь между степенью интенсивности сегрегационных процессов наносплавов в ходе моделирования и стабильностью этих систем.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, биметаллические наночастицы, никель, серебро, сегрегация, структурообразование, стабильность, ядро-оболочка.

1. Введение

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. Переход к бинарным системам существенно расширяет круг связанных с ними явлений и перспективы их практического применения. Закономерностям структурообразования в биметаллических наночастицах была посвящена работа [1]. 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

© К.Г. Савина, И.Р. Галузин, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов, А.Д. Веселов, Н.Ю. Сдобняков, 2022

состоянии слабомагнитному материалу, например диамагнетику. Ранее в наших работах изучались биметаллические системы $Nb-Al$ и $Nb-Ag$, которые синтезировались с помощью совместного электрического взрыва проволочек [2], а так же система $Cu-Ni$, полученная путем сжигания модифицированного раствора на воздухе с использованием глицина в качестве топлива [3].

Наночастицы серебра представляют большой интерес из-за их невысокой цены, высокой химической стабильности, оптических свойств, высокой проводимости и повышенных антибактериальных свойств [4]. В свою очередь наночастицы никеля привлекли большое внимание из-за их потенциального применения в качестве нанокатализаторов, магнитных свойств и хорошей проводимости. Например, в работе [5] нами исследовалась биметаллическая система $Ni-Al$, где с использованием метода молекулярной динамики, была смоделирована самосборка наноструктур ядро-оболочка в процессе закалки бинарных наночастиц $Ni-Al$ с изначально однородным распределением обоих компонентов. Наночастицы $Ag-Ni$ со структурой ядро-оболочка после синтеза проявляют превосходные каталитические свойства, в частности для реакции образования водорода при дегидрировании боргидрида натрия в водных растворах. Основное преимущество современного подхода к синтезу заключается в том, что он позволяет получить наночастицы $Ag-Ni$ ядро-оболочка с очень узким распределением по размерам. Вопросам синтеза данных биметаллических наночастиц посвящен ряд работ [6-8].

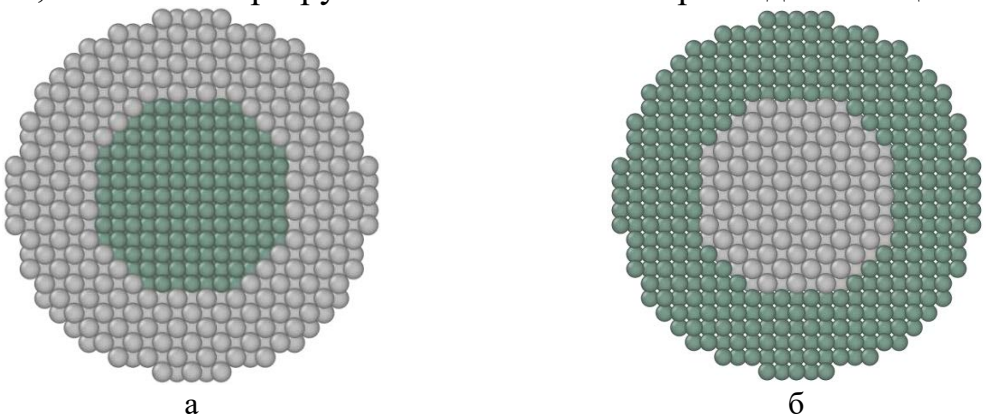
В работе [9] было представлено систематическое исследование стратегии контроля размера наночастиц ядра-оболочки $Ag-Ni$ и влияние толщины оболочки на их оптические, магнитные и каталитические свойства. В работе показано, что осаждение никелевой оболочки на серебряном ядре не только обеспечивает магнитную функцию композитных наночастиц, но также придает превосходную каталитическую способность к образованию водорода в результате гидролиза боргидрида натрия.

На магнитные свойства рассматриваемых наночастиц так же влияет состав и структура оболочки. В исследовании [10] синтезировались наночастицы $Ag-Ni$ ядро-оболочка диаметром 10 нм и 30 нм. Измеряя петли гистерезиса как при комнатной температуре, так и при 10 К, было обнаружено, что усиленные эффекты поверхностной анизотропии вызваны структурой никелевой оболочки. Кроме того, из кривых $M-T$ обнаружено, что на магнитную анизотропию влияет как доля компонента Ni в структуре ядро-оболочка, так и одновременное формирование структуры ГПУ и ГЦК.

2. Постановка задачи и методика эксперимента

Компьютерный эксперимент проводился методом молекулярной динамики, с использованием авторского программного обеспечения ClusterEvolution [11]. Основой метода молекулярной динамики (МД) является решение уравнений движения Ньютона для системы из множества тел. Для моделирования межатомного взаимодействия использовался многочастичный потенциал сильной связи [12]. Перекрестные параметры были рассчитаны с использованием модифицированного правила Лоренца-Бертло [13].

В процессе моделирования использовались следующие начальные конфигурации (см. рис. 1): частица $Ni_{675}@Ag_{3325}$ и $Ag_{675}@Ni_{3325}$ со структурой ГЦК решетки, где первый компонент перед обозначением символом @ отвечает ядру, а второй – оболочке частицы. Данные начальные конфигурации были получены с использованием ПО Metropolis [14], которое уже достаточно апробировалось нами в ряде работ [15, 16]. Конфигурации были построены таким образом, чтобы оболочка содержала 6 слоев атомов выбранного типа, это позволяет исключить поверхностные эффекты (мгновенное разрушение оболочки) и влияние процесса предплавления [17, 18]. Кроме того, оболочка должна была иметь собственную кристаллическую структуру, чтобы увеличить стабильность системы (такая оболочка может «удерживать» ядро, состоящее из атомов, которые имеют энергию выше, чем атомы, составляющие оболочку). В процессе моделирования скорость нагревания и охлаждения была одинаковой и составляла 0,5 К/пс. Диапазон рассматриваемых температур был выбран с учетом размерного эффекта от 300 К до 1100 К. Однако в процессе моделирования верхняя граница диапазона корректировалась при условии обнаружения проявлений нестабильности структур ядро-оболочка, в частности разрушения оболочки или распада частицы.



а б

Рис. 1. Начальные конфигурации наносистем а – $Ni_{675}@Ag_{3325}$ и б – $Ag_{675}@Ni_{3325}$, представленные в экваториальном сечении, при температуре 300 К. Серые атомы – серебро, зеленые – никель. Начальная структура решетки для всех наносистем – ГЦК. Диаметр представленных наносистем составляет порядка 5 нм.

На основе анализа поведения калорических зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии определялась температура плавления и кристаллизации. Кроме того, для анализа наличия кристаллических фаз методом сопоставления полиэдрических шаблонов и визуального представления полученных данных использовался программный комплекс OVITO [19].

3. Обсуждение результатов

На рис. 2, 3 приведены типичные калорические зависимости удельной потенциальной энергии наночастиц $Ag_{675}@Ni_{3325}$ и $Ni_{675}@Ag_{3325}$, содержащих суммарно 4000 атомов, диаметр таких наночастиц составляет порядка 5 нм. Анализ данных зависимостей показывает, что наблюдается гистерезис температур плавления и кристаллизации, а данные по усредненным температурам плавления и кристаллизации приведены в Таблице 1. Как правило, в связи с началом структурной перестройки, которая может существенно влиять на физико-химические характеристики, мы отождествляем температуры фазовых переходов, началу процессов плавления и кристаллизации. Имеются работы, в которых предлагаются эмпирические соотношения типа

$$T_m = T_m^{(start)} + T_m^{(end)} - \sqrt{T_m^{(start)} T_m^{(end)}}, \qquad (1)$$

где смысл величин $T_m^{(start)}, T_m^{(end)}$ понятен из рис. 2, 3 (величины $T_c^{(start)}, T_c^{(end)}$ относятся к процессу кристаллизации).

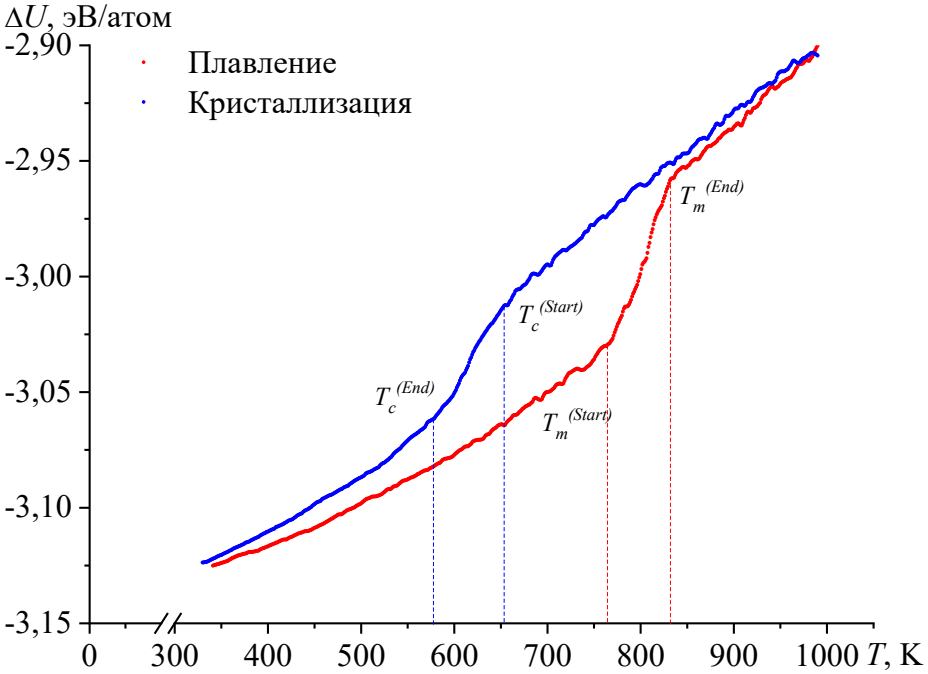


Рис. 2. Типичная калорическая зависимость удельной потенциальной энергии наночастицы $Ni_{675}@Ag_{3325}$.

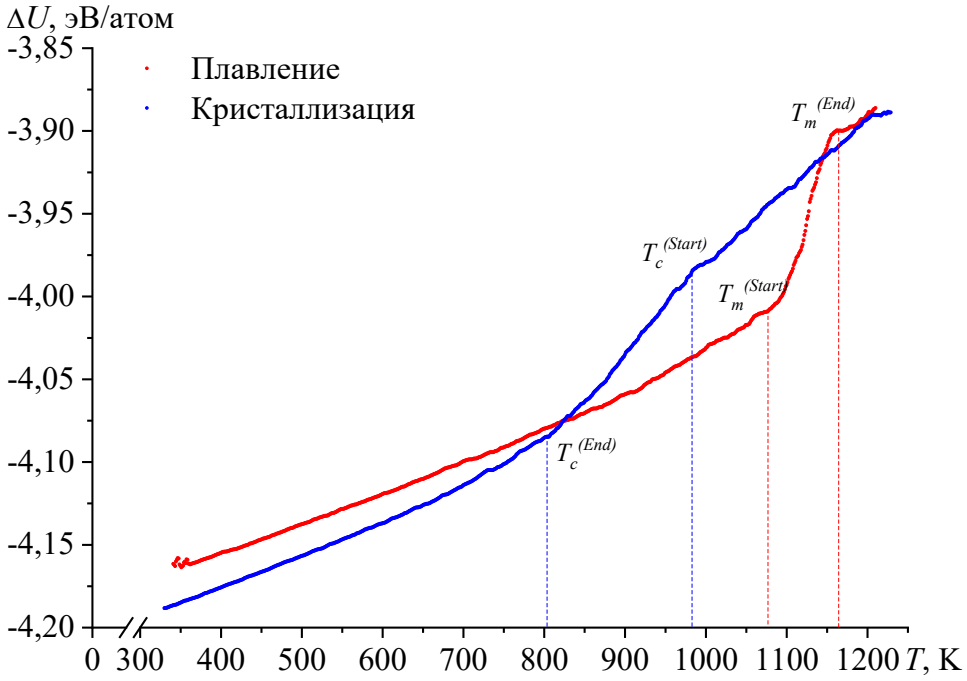


Рис. 3. Типичная калорическая зависимость удельной потенциальной энергии наночастицы $Ag_{675}@Ni_{3325}$.

Таблица 1. Усредненные значения температур плавления и кристаллизации* для наночастиц $Ag_{675}@Ni_{3325}$ и $Ni_{675}@Ag_{3325}$.

$Ni_{675}@Ag_{3325}$		$Ag_{675}@Ni_{3325}$	
T_m, K	T_c, K	T_m, K	T_c, K
766	653	1087	985

* здесь приведены значения, отвечающие температуре начала соответствующего фазового перехода.

Однако, данный подход, по нашему мнению, недостаточно апробирован и необходимо с осторожностью использовать его при определении температур фазовых переходов, обязательно дополнительно исследуя при этом структуру наночастиц, например, с помощью ПО OVITO [19]. По нашей оценке, на основе анализа данных серии компьютерных экспериментов, погрешность измерения температуры плавления составляет 15 K, для температуры кристаллизации 20 K. Отметим также, что процесс плавления происходит в более узком температурном интервале, чем процесс кристаллизации, также и изменение значения удельной потенциальной энергии наночастиц $Ag_{675}@Ni_{3325}$ и $Ni_{675}@Ag_{3325}$ в процессе плавления более существенное, чем при кристаллизации.

Главным фактором, определяющим такой эффект является отношение удельной потенциальной энергии атомов никеля и серебра

(потенциальная энергия серебра примерно в 3 раза выше, чем никеля). Именно поэтому, находясь в ядре, атомы серебра стремятся выйти на поверхность, уменьшая тем самым значение энергии. Визуально для наночастицы $Ag_{675}@Ni_{3325}$ наблюдалось смещение ядра относительно центра, но при этом не происходило образование дефектов или других структурных аномалий (см. рис. 5).

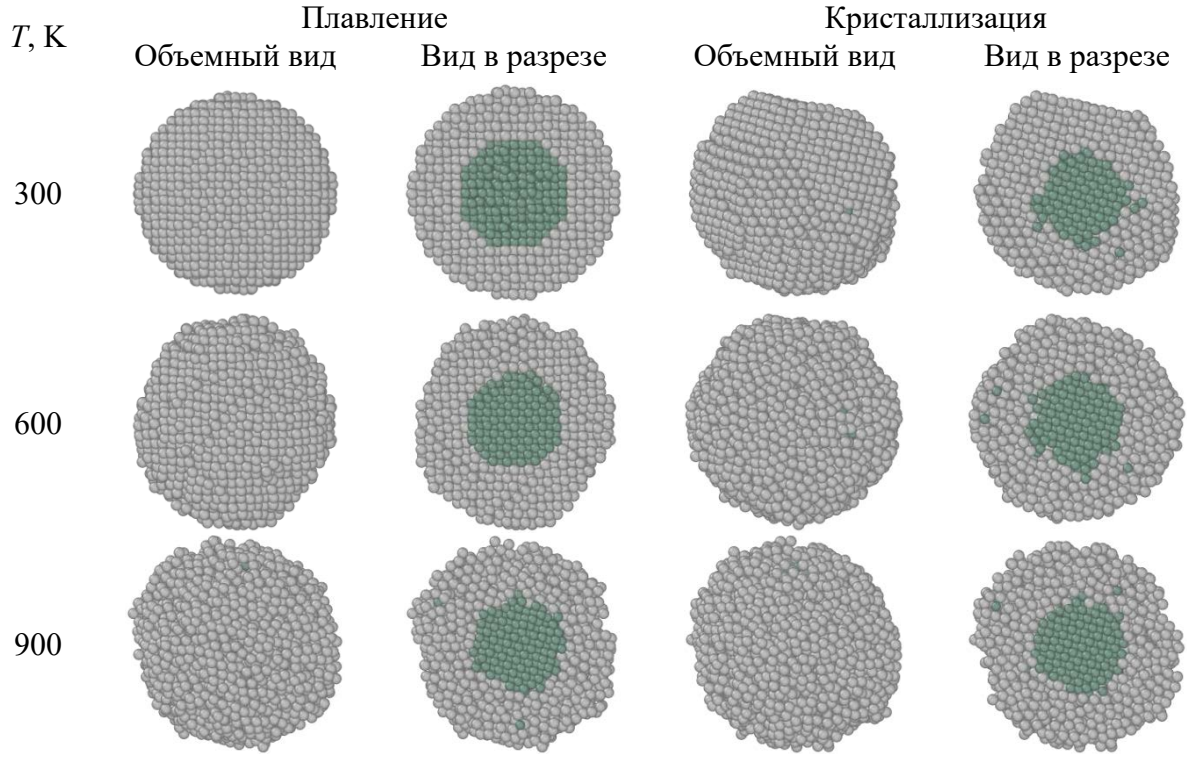


Рис. 4. Эволюция атомной структуры для системы $Ni_{675}@Ag_{3325}$ в процессе плавления и кристаллизации. Цветом указаны: зеленые атомы – никель, серые атомы – серебро.

Очевидно, что в процессе плавления структурные изменения в решетке всегда начинаются с оболочки вблизи ядра, причем неважно, из каких атомов составлено ядро. Однако процессы плавления и кристаллизации для наночастиц $Ag_{675}@Ni_{3325}$ и $Ni_{675}@Ag_{3325}$ принципиально отличаются. Так, для наночастицы $Ni_{675}@Ag_{3325}$ ядро никеля на протяжении всего этапа моделирования было стабильным (со структурой решетки ГЦК), тогда как в наночастице $Ag_{675}@Ni_{3325}$ ядро расплавилось вместе с оболочкой при температуре 1087 K. Эти различия в плавлении соответственно привели к различиям в процессах кристаллизации альтернативных (зеркальных) наносистем. Если в наночастице $Ni_{675}@Ag_{3325}$ центром кристаллизации выступало ядро, вокруг которого начали образовываться ГЦУ и ГЦК фазы, то в наночастице $Ag_{675}@Ni_{3325}$, центр кристаллизации формируется случайным образом и находился в оболочке

из никеля, от которой впоследствии начиналась кристаллизация ядра из атомов серебра (см. рис. 6, 7).

Несмотря на то, что наночастицы $Ag_{675}@Ni_{3325}$ и $Ni_{675}@Ag_{3325}$ имеют одинаковое количество атомов и состоят из одинаковых сортов атомов, их начальная структура и процентное соотношение компонентов, а также скорости нагрева и охлаждения будут влиять на значения температуры плавления и кристаллизации и диапазон изменения удельной потенциальной энергии атомов, что в конечном итоге будет определять температурные интервалы их стабильности, а также определять их нестабильность т.е. нарушение целостности оболочки, появление дефектов, распад.

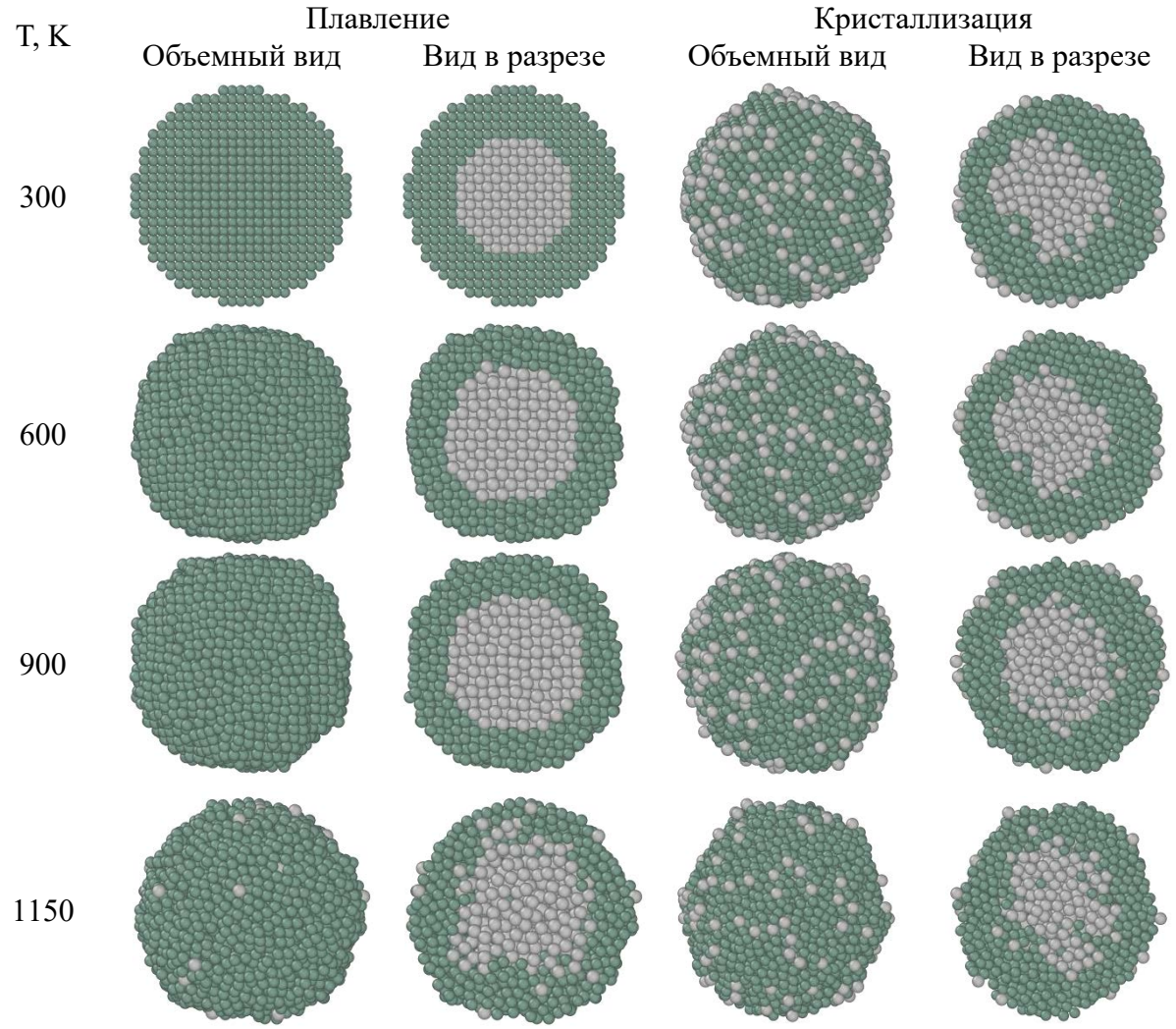


Рис. 5. Эволюция атомной структуры для системы $Ag_{675}@Ni_{3325}$ в процессе плавления и кристаллизации. Цветом указаны: зеленые атомы – никель, серые атомы – серебро.

Также особое влияние на стабильность рассматриваемой системы

имеет состав и структура оболочки наночастицы. Как упоминалось ранее, в данной работе оболочка состояла из 6 атомных слоев и имела ГЦК структуру. Обладая собственной кристаллической структурой, оболочка способна как увеличить стабильность рассматриваемой наносистемы (оболочка может «удерживать» ядро, состоящее из атомов, которые имеют энергию выше, чем атомы, составляющие оболочку), так и проявлять «вынужденную» нестабильность, частично или полностью «выпуская» атомы ядра на поверхность. Кроме этого, варьируя толщину оболочки, можно добиться отсутствия поверхностных эффектов (мгновенного разрушения оболочки) и влияния процесса предплавления, что так же будет влиять на стабильность наносистемы.

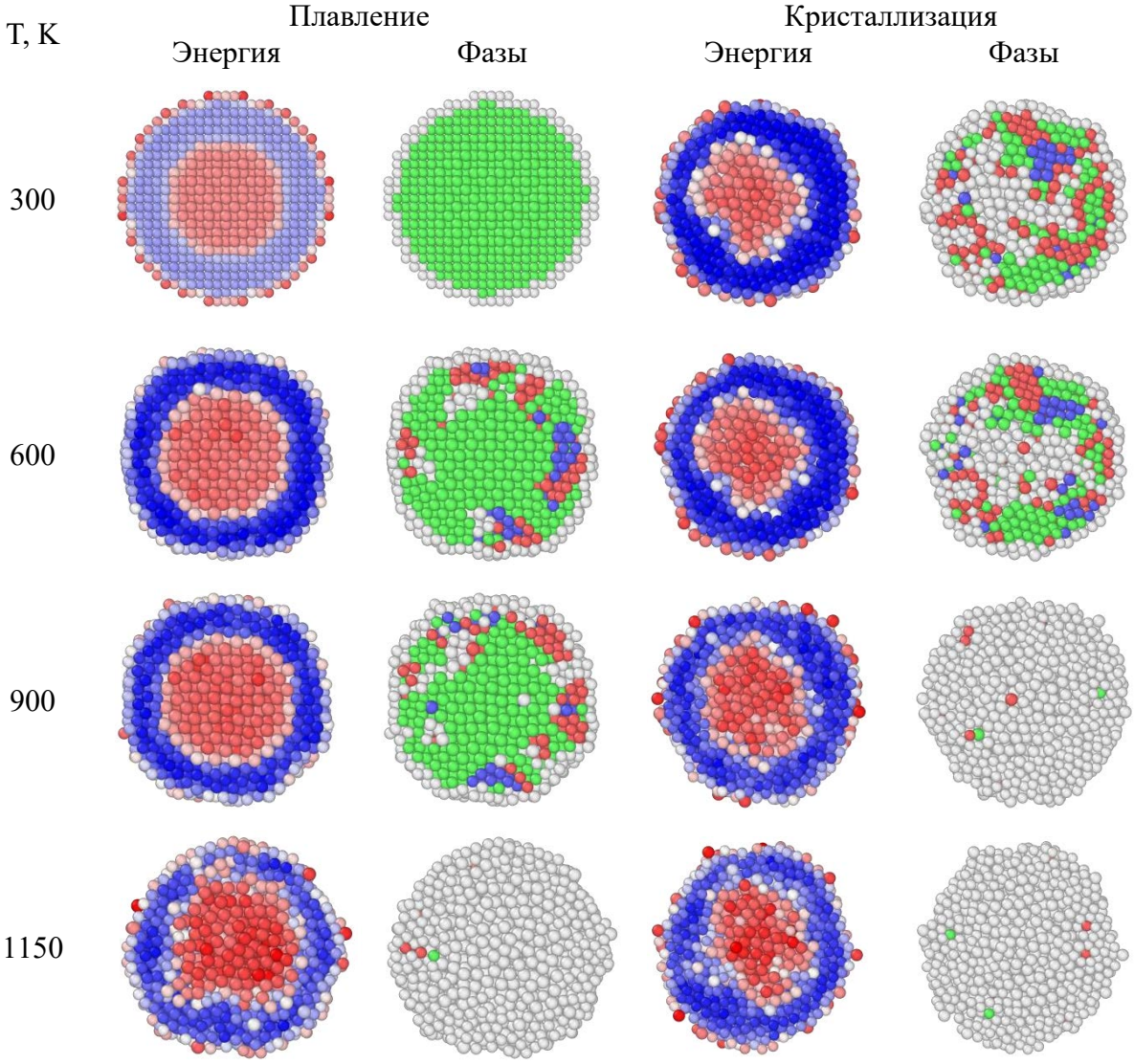


Рис. 6. Эволюция энергетического спектра и структуры наночастицы $Ag_{675}@Ni_{3325}$ в процессах плавления и кристаллизации. Представлено распределение атомов по энергии в диапазоне: -4,7372 -2,3133 эВ/атом, и распределение по составу фаз (зеленый – ГЦК, красный – ГПУ, синий – ОЦК, белый – нераспознанные атомы).

Можно заметить, что кристаллическая структура конечных наночастиц $Ag_{675}@Ni_{3325}$ при 300 K различна. На рис. 6 видно, что ядро аморфно, тогда как на периферии наблюдаются участки кристаллической фазы. Для $Ni_{675}@Ag_{3325}$ (см. рис. 7) нераспознанные атомы представлены лишь поверхностным слоем атомов, однако ядро представляет собой ГЦК фазу, окруженную несколькими атомными плоскостями ГПУ фазы. Отметим также, что аналогичная структура наблюдается в процессе плавления при температуре 600 K. Можно предположить, что данный эффект будет проявляться сильнее при увеличении размера наночастиц.

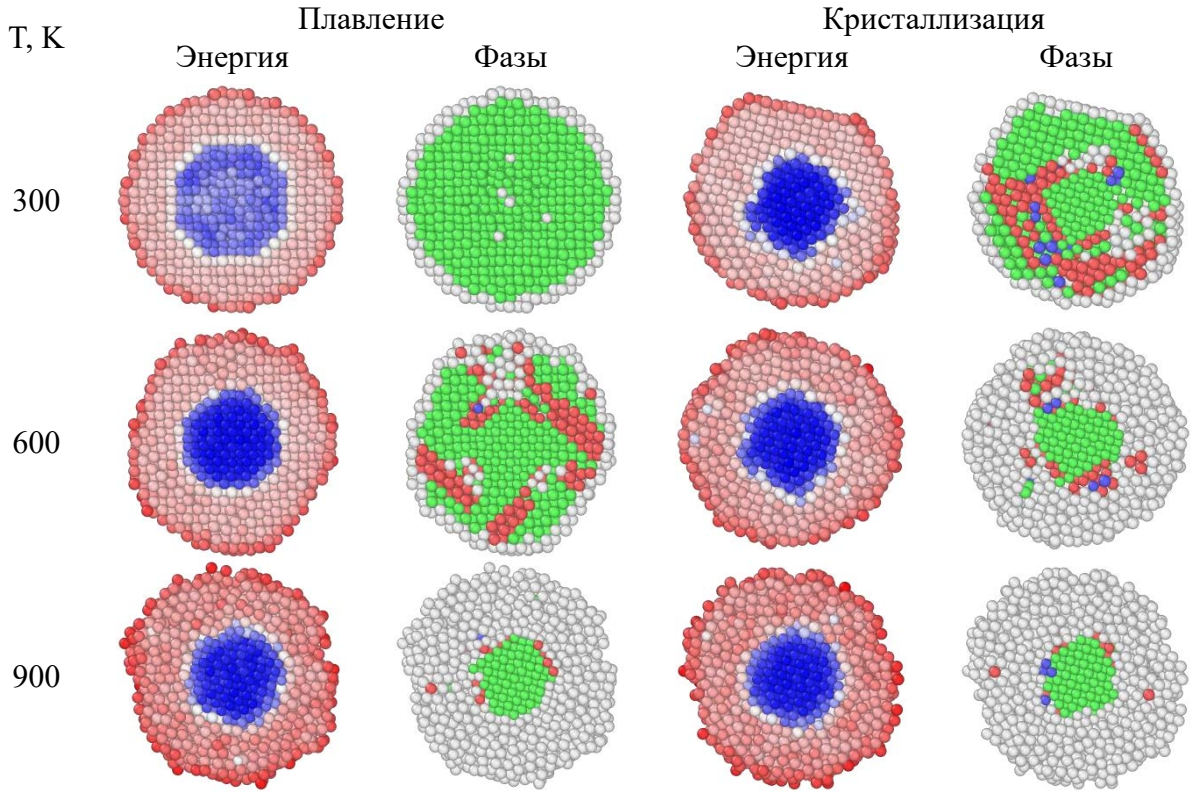


Рис. 7. Эволюция энергетического спектра и структуры наночастицы $Ni_{675}@Ag_{3325}$ в процессах плавления и кристаллизации. Представлено распределение атомов по энергии в диапазоне: -4,8965 -1,6181 эВ/атом, и распределение по составу фаз (зеленый – ГЦК, красный – ГПУ, синий – ОЦК, белый – нераспознанные атомы).

4. Заключение

На основе данных, полученных с помощью молекулярно-динамических экспериментов, нами были изучены процессы структурообразования и сегрегации в биметаллических наночастицах $Ag_{675}@Ni_{3325}$ и $Ni_{675}@Ag_{3325}$. В наночастице $Ni_{675}@Ag_{3325}$ процессы поверхностной сегрегации атомов ядра (атомов никеля) были менее выражены, в то время как в наночастице $Ag_{675}@Ni_{3325}$ атомы серебра активно сегрегировали на поверхность наночастицы. Нами были

проанализированы особенности и принципиальные различия в процессах плавления и кристаллизации данных наносистем, а так же температурные диапазоны их стабильности. Показана связь между степенью интенсивности сегрегационных процессов наносплавов в ходе моделирования и стабильностью этих систем. Анализ калорических зависимостей показывает, что реализуются различные сценарии поведения рассматриваемых наносистем. Кристаллизация системы $Ni_{675}@Ag_{3325}$ дает меньшее по модулю значение удельной потенциальной энергии, в то время как для $Ag_{675}@Ni_{3325}$ заметно, что кривая кристаллизации расположена выше кривой плавления. На эти различия указывает также энергетический спектр и фазовый состав наночастиц. Энергетический спектр $Ni_{675}@Ag_{3325}$ достаточно однородный, причем его однородность сохраняется на протяжении всего цикла моделирования, тогда как для $Ag_{675}@Ni_{3325}$ эволюция энергетического спектра и структуры наночастицы заметно отличается. Таким образом, говоря о стабильности наночастиц, необходимо принимать во внимание не только стабильность в некотором температурном диапазоне [20], но и величину энергии конечных конфигураций. В качестве способов регулирования конечной энергии наночастиц в процессе кристаллизации можно рассматривать скорость охлаждения и наличие внешнего давления [21].

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. **Мясниченко, В.С.** Закономерности структурообразования в биметаллических наночастицах с разной температурой кристаллизации / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов, С.С. Богданов, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 568-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.568.
2. **Suliz, K.V.** Control of cluster coalescence during formation of bimetallic nanoparticles and nanoalloys obtained via electric explosion of two wires / K.V. Suliz, A.Yu. Kolosov, V.S. Myasnichenko et al. // Advanced Powder Technology. – 2022. – V. 33. – I. 3. – Art. № 103518. – 15 p. DOI: 10.1016/j.apt.2022.103518.
3. **Sdobnyakov, N.** Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles / N. Sdobnyakov, A. Khort, V. Myasnichenko et al. // Computational Materials Science. – 2020. – V. 184. – Art. № 109936. – 12 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109936.
4. **Tsuji, M.** Crystal structures and growth mechanisms of Au@Ag core-shell nanoparticles prepared by the microwavepolyol method / M. Tsuji, N. Miyamae, N. Lim, et al. // Crystal Growth & Design. – 2006. – V. 6. – I. 8. – P. 1801-1807. DOI: 10.1021/cg060103e.
5. **Bogdanov, S.** Molecular dynamics simulation of the formation of bimetallic core-shell nanostructures with binary Ni-Al nanoparticle quenching // S. Bogdanov, V. Samsonov, N. Sdobnyakov et al. // Journal of Materials Science. – 2022. – V. 57. – I. 28. – P. 13467-13480. DOI: 10.1007/s10853-022-07476-2.
6. **Lee, C.-C**. Large-scale synthesis of Ni–Ag core–shell nanoparticles with magnetic, optical and anti-oxidation properties / C.-C. Lee, D.-H. Chen // Nanotechnology. – 2006. – V. 17. – I. 13. – P. 3094-3099. DOI:10.1088/0957-4484/17/13/002.
7. **Zhang, Z.** Room-temperature synthesis of Ag−Ni and Pd−Ni alloy nanoparticles / Z. Zhang, T. M. Nenoff,

K. Leung et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – I. 34. – P. 14309-14318. DOI: 10.1021/jp911947v.
8. **Vykoukal, V.** Solvothermal hot injection synthesis of core-shell AgNi nanoparticles / V. Vykoukal**,** J. Bursik, P. Roupcova et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 770. – P. 377-385. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.08.082.
9. **Guo, H.** Facile synthesis of near-monodisperse Ag@Ni core-shell nanoparticles and their application for catalytic generation of hydrogen / H. Guo, Y. Chen, X. Chen et al. // Nanotechnology. – 2011. – V. 22. – I. 19. – Art. № 195604. – 8 p. DOI: 10.1088/0957-4484/22/19/195604.
10. **Ger, T.-R**. Comparing the magnetic property of shell thickness controlled of Ag-Ni core-shell nanoparticles / T.-R. Ger, H.-T. Huang, C.-Y. Huang et al**.** // Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 115. – I. 17. – P. 17B528-1-17B528-3. DOI: 10.1063/1.4867606.
11. **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.
12. **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.
13. **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.
14. Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis / 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.
15. **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.
16. **Соколов, Д.Н.** Новые возможности высокопроизводительных расчетов наносистем с использованием программного обеспечения Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, К.Г. Савина, А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. –2021. – Вып. 13. – С. 624-638. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.624.
17. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – 168 с. DOI: 10.26456/skb.2021.168.
18. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах: дис. … канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 25.12.2020; утв. 04.06.2021 / Колосов Андрей Юрьевич. – Тверь: Тверской государственный университет, 2020. – 200 с.
19. **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.
20. **Самсонов, В.М.** О факторах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2021. – Т. 85. – № 9. – С. 1239-1244. DOI: 10.31857/S0367676521090246.
21. **Богданов, С.С.** Особенности процесса кристаллизации в биметаллических наноструктурах под внешним давлением / С.С. Богданов, В.С. Мясниченко, А.Ю. Колосов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 422-430. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.422.

References:

1. Myasnichenko V.S., Ershov 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 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).
2. Suliz K.V., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S. et al. Control of cluster coalescence during formation of

bimetallic nanoparticles and nanoalloys obtained via electric explosion of two wires, *Advanced Powder Technology,* 2022, vol. 33, art. no 103518, 15 p. DOI: 10.1016/j.apt.2022.103518.
3. Sdobnyakov N.Yu., Khort A.A., Myasnichenko V.S. et al. Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles, *Computational Materials Science,* 2020, vol. 184, art. no. 109936, 12 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109936.
4. Tsuji M., Miyamae N., Lim N. et al. Crystal structures and growth mechanisms of Au@Ag core-shell nanoparticles prepared by the microwavepolyol method, *Crystal Growth & Design,* 2006, vol. 6, issue 8, pp. 1801-1807. DOI: 10.1021/cg060103e.
5. Bogdanov S.S., Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., et al. Molecular dynamics simulation of the formation of bimetallic core-shell nanostructures with binary Ni-Al nanoparticle quenching, *Journal of Materials Science*, 2022, vol. 57, issue 28, pp. 13467-13480. DOI: 10.1007/s10853-022-07476-2.
6. Lee C.-C., Chen D.-H. Large-scale synthesis of Ni–Ag core–shell nanoparticles with magnetic, optical and anti-oxidation properties, *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, issue 13, pp. 3094-3099. DOI: 10.1088/0957-4484/17/13/002.
7. Zhang Z., Nenoff T.M., Leung K. et al. Room-temperature synthesis of Ag−Ni and Pd−Ni alloy nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, issue 34, pp. 14309-14318. DOI: 10.1021/jp911947v.
8. Vykoukal V.**,** Bursik J., Roupcova P. et al**.** Solvothermal hot injection synthesis of core-shell AgNi nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 770, pp. 377-385. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.08.082.
9. Guo H., Chen Y., Chen X. et al**.** Facile synthesis of near-monodisperse Ag@Ni core-shell nanoparticles and their application for catalytic generation of hydrogen, *Nanotechnology*, 2011, vol. 22, issue 19, art. no 195604, 8 p. DOI: 10.1088/0957-4484/22/19/195604.
10. Ger T.-R., Huang H.-T., Huang C.-Y. et al**.** Comparing the magnetic property of shell thickness controlled of Ag-Ni core-shell nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 115, issue 17, pp. 17B528-1-17B528-3. DOI:10.1063/1.4867606.
11. Myasnichenko V.S. *Molecular dynamic modeling and bioinspired optimization of binary and ternary metal nanostructures (ClusterEvolution).* Certificate RF, no. 2011615692, 2011. (In Russian).
12. 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.
13. 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.
14. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Ershov P.M., Bogdanov S.S. Metropolis. Certificate RF, no. 2019661915, 2019. (In Russian).
15. 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 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. (In Russian).
16. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Savina K.G., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S. Novye vozmozhnosti vysokoproizvoditel'nykh raschetov nanosistem s ispol'zovaniem programmnogo obespecheniya Metropolis [New opportunities for high-performance simulations of nanosystem using Metropolis software], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 624-638. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.624. (In Russian).
17. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Bogdanov S.S. *Modelirovanie protsessov koalestsentsii i spekaniya v mono- i bimetallicheskikh nanosistemakh:* monografiya [Simulation of the processes of coalescence and sintering in mono- and bimetallic nanosystems: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2021, 168 p. DOI: 10.26456/skb.2021.168. (In Russian).
18. Kolosov A.Yu. *Modelirovanie protsessov koalestsentsii i spekaniya v mono- i bimetallicheskikh nanosistemakh* [Simulation of the processes of coalescence and sintering in mono- and bimetallic nanosystems], Cand. phys.-math. sci. diss. Tver, Tver State University Publ., 2020, 200 p. (In Russian).
19. 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.
20. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu. et al. Factors of the stability/instability of bimetallic core–shell nanostructure, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2021, vol. 85, issue 9, pp. 950-954. DOI: 10.3103/S1062873821090240.

21. Bogdanov S.S., Myasnichenko V.S., Kolosov A.Yu. et al. The features of the crystallization process in bimetallic nanostructures under external pressure, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials],* 2019, issue 11, pp. 422-430. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.422. (In Russian).

Original paper

ON THE PROCESSES OF SEGREGATION AND STABILITY OF BIMETALLIC NANOPARTICLES Ni@Ag AND Ag@Ni

K.G. Savina, I.R. Galuzin, A.Yu. Kolosov, S.S. Bogdanov, A.D. Veselov, N.Yu. Sdobnyakov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.499

Abstract: This work studied bimetallic nanoparticles *Ni@Ag* and *Ag@Ni* with the total number of atoms 4000 by the molecular dynamics method using the tight-binding potential. The pattern of segregation and structural formation is established and its characteristics are described. Based on the analysis of the behavior of the calorie curves of the potential part of the internal energy, the melting and crystallization temperature was determined. The data obtained suggest that the processes of segregation in *Ni@Ag* and *Ag@Ni* nanoparticles are associated with the nanoparticle stability. The silver shell loses its stability above 900 K, while the nickel core remains solid and retains its structure. At the same time, in $Ni_{675}@Ag_{3325}$ nanoparticles the processes of the surface segregation of the nucleus atoms were less pronounced, whereas in $Ag_{675}@Ni_{3325}$ nanoparticles silver atoms actively segregated onto the surface of the nanoparticle. The features and fundamental differences in the processes of melting and crystallization of these nanosystems, as well as the temperature ranges of their stability, are analyzed. The relationship between the degree of intensity of segregation processes of nanoalloys during modeling and the stability of these systems is shown.

Keywords: molecular dynamics method, bimetallic nanoparticles, nickel, silver, segregation, structure formation, stability, core-shell.

Савина Ксения Геннадьевна – студент 2 курса магистратуры кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Галузин Иван Русланович – студент 1 курса магистратуры 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»
Богданов Сергей Сергеевич – научный сотрудник кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Веселов Алексей Дмитриевич – аспирант 4 года обучения кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Сдобняков Николай Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Ksenia G. Savina – 2nd year graduate student, General Physics Department, Tver State University
Ivan R. Galuzin – 1st year graduate student, General Physics Department, Tver State University
Andrey Yu. Kolosov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University
Sergei S. Bogdanov – Researcher, General Physics Department, Tver State University
Alexei D. Veselov – 4th year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Nickolay Yu. Sdobnyakov – Ph. D., Docent, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 15.09.2022; после рецензирования/revised: 04.10.2022; принята/accepted 11.10.2022.