

Сегрегация компонентов как необходимое условие эвтектической природы сплава и наносплава

В.М. Самсонов, И.В. Талызин, Д.В. Жигунов
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверская область, Тверь, Садовый пер., 35
samsonoff@inbox.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.387

Аннотация: На основе результатов молекулярно-динамических экспериментов, полученных с использованием программы LAMMPS и метода погруженного атома, построены и проанализированы фазовые диаграммы для бинарных наносплавов *Ag-Cu* и *Cu-Ni* (бинарных наночастиц, содержащих 2000 и 5000 атомов). В качестве линии ликвидуса рассматривалась концентрационная зависимость температуры плавления наночастиц. Установлено, что для наносплава *Ag-Cu* фазовая диаграмма соответствует простой эвтектике, а для наночастиц *Cu-Ni* – фазовой диаграмме сплава с неограниченной взаимной растворимостью компонентов, что согласуется с фазовыми диаграммами для соответствующих объемных сплавов. Установлено, что эвтектическая температура уменьшается с уменьшением размера наночастиц, а значение мольной доли *Cu*, отвечающее эвтектической точке и равное 0,4, совпадает со значением для объемного сплава. Выдвинута гипотеза о взаимосвязи между поверхностной сегрегацией одного из компонентов бинарного сплава и наносплава с эвтектическим типом фазовой диаграммы. Сделан вывод о том, что эффект поверхностной сегрегации является необходимым условием эвтектического поведения, но не является достаточным условием.

Ключевые слова: бинарные наночастицы *Ag-Cu* и *Cu-Ni*, фазовая диаграмма, сегрегация компонентов, молекулярная динамика.

1. Эвтектический сплав как наноструктурированный материал

Как отмечается в [1], нахождение и анализ диаграммы равновесия бинарных систем, обычно называемой фазовой диаграммой, являются базовой задачей физико-химического анализа свойств сплава, поскольку необходимо изначально располагать информацией о том, к какой именно фазе, структуре относится то или иное свойство. Обычно фазовые диаграммы строятся на основании экспериментов по охлаждению расплавов различного состава. В процессе такого охлаждения выделяются те или иные твердые фазы и происходят структурные превращения в затвердевающем сплаве. График температура-время с указанием соответствующих фаз называется кривой охлаждения, и такой общепринятый способ построения фазовой диаграммы был предложен ещё Курнаковым. Хотя фазовую диаграмму называют также диаграммой плавкости [2], в ходе рассматриваемых экспериментов наблюдается не процесс плавления, а процесс кристаллизации, который считается равновесным. Кривая, отвечающая началу кристаллизации, называется линией ликвидуса, а кривая, отвечающая полному завершению перехода в твёрдое состояние, – линией солидуса. Если действительно в ходе таких

экспериментов обеспечивается равновесная кристаллизация (такой термин фигурирует в [2]), то температуру ликвидуса можно интерпретировать и как температуру плавления сплава.

В [1] и других монографиях первым типом фазовой диаграммы называют простую эвтектику. Этот случай отвечает ситуации, когда компоненты A и B неограниченно взаимно растворимы в жидком состоянии, а в твёрдом состоянии не образуют ни растворов, ни химических соединений. Однако допущение об абсолютной нерастворимости компонентов друг в друге адекватно лишь в рамках простейшей модели эвтектического сплава. В рамках такой модели полю фазовой диаграммы, отвечающему твёрдому сплаву, соответствует, согласно [1], «механическая смесь твёрдых компонентов A и B ». Очевидно, более удачным является представление об эвтектическом сплаве как о поликристалле, т.е. двухфазной системе, состоящей из мелких кристалликов A и B . Такая модель эвтектики является условной, т.к. требуется уточнение термина «мелкие кристаллики».

Таким образом, даже применительно к простейшему типу фазовой диаграммы возникает ряд уточняющих вопросов, некоторые из которых мы рассмотрим на примере эвтектического сплава $Ag-Cu$. Как одна из простейших бинарных эвтектических систем, система $Ag-Cu$ была тщательно исследована как в условиях близких к равновесию [3], так и в условиях быстрого затвердевания [4]. В [5] рассматриваются физические свойства сплавов $Ag-Cu$ и отмечается, что они применялись в Северной Америке еще до ее открытия Колумбом. Современные применения этих сплавов обсуждаются в работе [4]. К таким применениям относятся усовершенствованные выводные контакты в больших интегральных схемах и электронные устройства, разработанные для управления магнитами, создающими сильные магнитные поля.

Можно также отметить новые и подчас неожиданные применения как объемного сплава $Ag-Cu$, так и соответствующих бинарных наночастиц. Так, в [6] нанопроволока Cu и нанопористая матрица Ag были получены направленным затвердеванием и селективным растворением эвтектического сплава $Ag-Cu$, а согласно [7], наночастицы $Ag-Cu$ усиливают поверхностный плазмонный резонанс, т.е. люминесценцию.

Согласно [3], в сплаве $Cu-5$ вес.% Ag после затвердевания появляется в основном β -фаза – раствор Ag в Cu , т.е. фаза, богатая Cu . Однако, при очень медленном охлаждении может также выделяться α -фаза (Cu в Ag , фаза, богатая Ag). Эвтектическому составу сплава $Ag-Cu$ (15 вес.% Ag или 39,9 ат.% Cu) отвечает, согласно [3], α - и β -фазная смесь. Однако, на наш взгляд, данный эвтектический сплав не следует

интерпретировать как смесь компонентов или фаз, поскольку, как отмечается в [4], этот сплав демонстрирует тонкую ламеллярную (пластинчатую) структуру. Судя по фотографиям, представленным в работе [4], толщина этих ламелл, объединяющихся в эвтектические дендриты, составляет порядка $0,1 \text{ мкм} = 100 \text{ нм}$.

В данной работе мы не ставим целью детальный анализ структуры сплавов $Ag-Cu$, которая существенно зависит от скорости охлаждения расплава [4]. Однако, уже из отмеченного выше можно сделать несколько важных выводов, которые ранее не были четко сформулированы:

1. Для эвтектического сплава характерна та или иная сегрегация компонентов;

2. Для областей, отвечающих каждому из компонентов эвтектического сплава, характерно наличие второго компонента, т.е. абсолютное разделение компонентов не имеет места.

3. Эти области называют фазами, хотя данный термин не в полной мере соответствует классическому определению термодинамической фазы, поскольку эти фазы являются низкоразмерными, по крайней мере, в одном измерении. В частности, это касается ламелл в сплаве $Ag-Cu$. Таким образом, эвтектический сплав можно рассматривать как спонтанно наноструктурирующийся материал.

4. Термины «смесь фаз», «механическая смесь» и «поликристалл» не адекватны структуре эвтектического сплава.

Все эти выводы отвечают модели бесконечно протяженного материала. Очевидно, тенденция к сегрегации компонентов в объеме эвтектического сплава должна сочетаться и с тенденцией к сегрегации на его поверхности, т.е. к поверхностной сегрегации одного из компонентов. Поверхностная сегрегация Ag в объемных сплавах и на границах зерен Cu наблюдалась экспериментально в работах [8] и [9], соответственно. Вместе с тем, несмотря на большой интерес, проявляемый к сплаву $Ag-Cu$, экспериментальных данных по сегрегации на поверхности этого сплава довольно мало. В частности, результаты работы [8] относятся только к разбавленным растворам, и имеются лишь отдельные работы, связанные с изучением сегрегации компонентов в соответствующем наносплаве, т.е. в бинарных наночастицах $Ag-Cu$: работа [10], где экспериментально наблюдалась поверхностная сегрегация Ag в наночастицах $Ag-Cu$, адсорбированных на грани $(001) MgO$ и работа [11], в которой с использованием молекулярно-динамического (МД) моделирования и потенциала Саттона-Чена наблюдалась поверхностная Ag в объеме нанокристалле Cu и нанокристалле Cu . Наночастицы эвтектического состава в [11] не рассматривались. Возможно, ограниченность информации

о сегрегации в объемных сплавах и наносплавах $Ag-Cu$ обуславливается тем, что, как было показано в нашей работе [12], равновесная сегрегация возрастает с понижением температуры, но при комнатной температуре кинетика сегрегации является очень медленной. Согласно [13], поверхностная сегрегация Ag в древних монетах $Ag-Cu$ может продолжаться на протяжении столетий и даже тысячелетий, что затрудняет датировку таких монет методами ядерной физики.

Распространение понятия фазовой диаграммы на наносплавы является гораздо более сложной и дискуссионной проблемой, чем проблема сегрегации в бинарных наночастицах, хотя для наносплавов фазовая диаграмма, содержащая информацию о структуре наносплава, является, безусловно, не менее востребованной, чем фазовая диаграмма для объемного сплава. Вместе с тем, следует сразу же отметить, что для бинарных наночастиц понятие фазовой диаграммы условно, т.е. отличается от его интерпретации применительно к объемному сплаву. Возможность и целесообразность распространения понятия фазовой диаграммы на наносистемы были обоснованы нами ранее в [14, 15] на примере эвтектического наносплава $Au-Si$. Там же приведены ссылки на работы других авторов. Как условность, так и целесообразность распространения понятия фазовой диаграммы на наноразмерные объекты детально обсуждаются также в недавней публикации других авторов [16]. Подход к нахождению температур ликвидуса и солидуса, обычно применимый в экспериментах на объемных сплавах и отвечающий постепенному охлаждению расплава, для МД экспериментов малопригоден, поскольку вполне адекватное воспроизведение процесса кристаллизации за времена, доступные в компьютерных экспериментах, затруднительно. Кроме того, для наночастиц характерен выраженный гистерезис плавления-кристаллизации, наблюдавшийся как в прямых [17-19], так и в компьютерных [20, 21] экспериментах. Соответственно, вместо концентрационной зависимости температуры ликвидуса мы рассматривали и анализировали зависимость температуры плавления T_m твёрдых (кристаллических) бинарных наночастиц от мольной доли x одного из компонентов. Такой подход в полной мере согласуется с представлениями о том, что линия ликвидуса фазовой диаграммы объемного сплава должна отвечать температуре равновесной кристаллизации, совпадающей с температурой плавления.

Атомистическое моделирование фазовой диаграммы наносплава представляет интерес не только с точки зрения изучения выбранного объекта исследования, но и как подтверждение адекватности воспроизведения фазовой диаграммы в компьютерном молекулярно-динамическом эксперименте. Особый интерес представляет сравнение

фазовой диаграммы для бинарных наночастиц, которым отвечает эвтектический объемный сплав, с фазовой диаграммой наночастиц, которым соответствует объемный сплав с другим типом фазовой диаграммы. С этой целью нами также моделировалась фазовая диаграмма для бинарных наночастиц $Ni-Cu$, т.е. системы, которая в состоянии объемного сплава характеризуется фазовой диаграммой сплава с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Таким образом, в данной работе были поставлены три задачи исследования:

1. Сравнительное молекулярно-динамическое моделирование фазовых диаграмм для наносплавов $Ag-Cu$ и $Ni-Cu$;
2. МД исследование сегрегации в бинарных наночастицах $Ag-Cu$ эвтектического состава с исходным однородным распределением компонентов;
3. Выявление и анализ корреляции между эвтектическим характером фазовой диаграммы наносплава $A-B$ и сегрегацией в бинарных наночастицах $A-B$.

2. Детали МД моделирования

Моделирование было осуществлено с помощью известной открытой программы LAMMPS [22] с использованием алгоритма скоростей Верле [23] и термостата Нозе-Гувера [24]. Для системы из двух наночастиц моделирование было выполнено в NVT-ансамбле. Межатомные взаимодействия в металлических наносистемах $Ag-Cu$ и $Ni-Cu$ были воспроизведены с помощью метода погружённого атома (МПА) с параметризациями [25]. Были получены фазовые диаграммы для температуры плавления наночастиц $Cu-Ag$ и $Cu-Ni$ сферической формы с исходным однородным распределением компонентов. Выбор другой исходной формы, например, кубической, практически не оказывает заметного влияния на зависимость температуры плавления от состава наночастиц, поскольку перед плавлением наночастицы приобретают сферическую форму. Следуя [15, 26, 27], для моделирования поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах $Ag-Cu$ с исходным однородным распределением компонентов эти наночастицы расплавились, охлаждались до 1000 К и отжигались при данной температуре, которая, как будет показано в разделе 3, на 100 К превышает эвтектическую температуру наночастиц данного размера, но ниже температур плавления наночастиц Ag и Cu того же размера. Такой прием был использован для ускорения кинетики сегрегации на стадии плавления и последующего достижения состояния, близкого к равновесному, благодаря стадиям охлаждения и отжига.

3. Результаты моделирования и обсуждение

На рис. 1 сравниваются фазовые диаграммы для наночастиц $Cu-Ag$ и $Ni-Cu$ двух различных размеров, содержащих 2000 и 5000 атомов (радиусы частиц в некоторой степени зависят от выбора металлов и приблизительно равны 2,0 и 2,7 нм, соответственно). Температура плавления T_m определяется как температура, отвечающая полному исчезновению признаков кристалличности, а аналогом линии ликвидуса является зависимость T_m от мольной доли одного из компонентов, например мольной доли меди x_{Cu} .

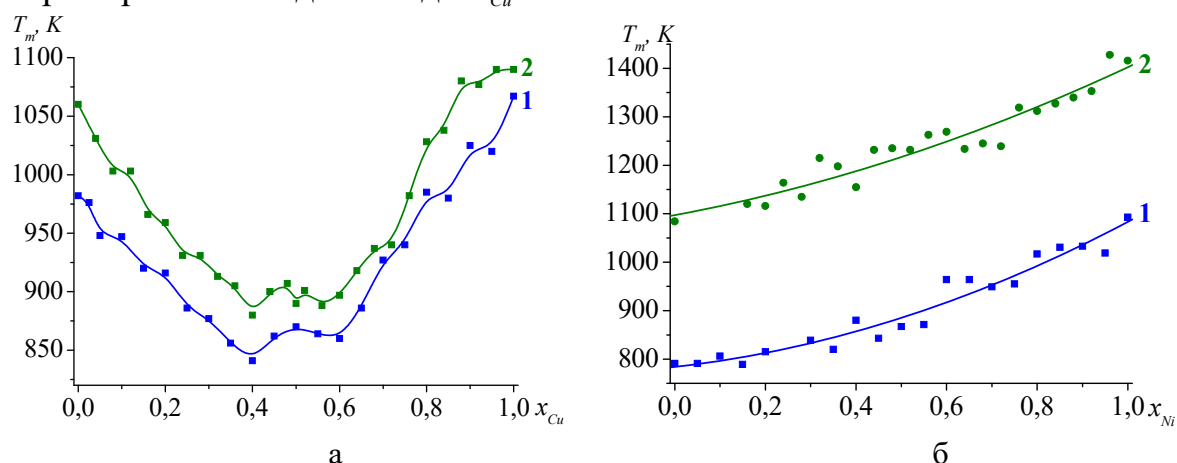


Рис. 1. Два паттерна фазовой диаграммы для бинарных металлических наночастиц: а – зависимость $T_m(x_{Cu})$ для наночастиц $Ag-Cu$, содержащих 2000 (кривая 1) и 5000 атомов (кривая 2), б – зависимость $T_m(x_{Ni})$ для наночастиц Ni , содержащих 2000 (кривая 1) и 5000 атомов (кривая 2).

Согласно рис. 1 а, наночастицы $Cu-Ag$ ведут себя как эвтектическая система, т.е. зависимость $T_m(x_{Cu})$ имеет выраженный минимум, отвечающий $x_{Cu}^{(e)} = 0,4$, и это значение совпадает со значением $x_{Cu}^{(e)}$, отвечающим экспериментальной фазовой диаграмме для объёмного сплава $CuAg$ [28]. Вместе с тем, эвтектическая температура $T_m(x_{Cu}^{(e)})$ уменьшается с уменьшением размера наночастиц. Что же касается наносплава $Ni-Cu$, то рис. 1 б демонстрирует монотонный (с некоторыми колебаниями) рост значений $T_m(x_{Cu})$ с ростом содержания в наночастицах Ni , что также согласуется с фазовой диаграммой для соответствующего объёмного сплава. Таким образом, мы убедились в том, что МПА и выбранные параметризации адекватно воспроизводят оба паттерна фазовых диаграмм.

Как видно из рис. 2, представляющего результаты МД моделирования сегрегации в наносплаве $Ag-Cu$ ($N = 2000$, $x_{Cu} = x_{Cu}^{(e)} = 0,4$), в данной системе имеет место поверхностная сегрегация Ag , т.е. тенденция к формированию наноструктуры ядро-оболочка $Cu@Ag$. Как уже отмечалось в разделе 2, исходные кристаллические наночастицы с

однородным, в некотором приближении, распределением компонентов (см. рис. 2 а) сначала нагревались от 300 К до 1400 К, т.е. до температуры, заведомо превышающей температуру плавления, затем охлаждались в течение 10 нс до выбранной конечной температуры 1000 К и релаксировали (отжигались) при данной температуре в течение 100 нс, т.е. достаточно большого для МД экспериментов промежутка времени. Следует отметить, что конечное состояние наночастицы, показанной на рис. 2 б, является жидким, поскольку температура $T = 1000$ К на 100 К превышает эвтектическую температуру $T_e = 900$ К для наночастиц $Ag - Cu$ данного размера (см. рис. 1).

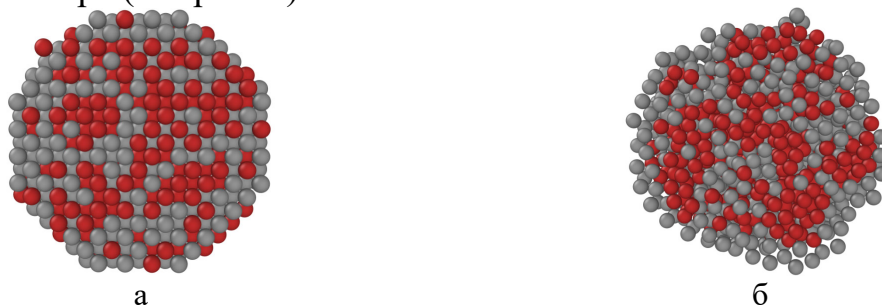


Рис. 2. Центральные сечения исходной (а) и конечной (б) конфигураций наночастицы $Ag - Cu$ после плавления, охлаждения до 1000 К и отжига при данной температуре. Атомы Cu представлены красными сферами, атомы Ag – серыми.

Жидкоподобное состояние конечной конфигурации подтверждает анализ ближайших соседей (*common neighbor analysis*), осуществленный с использованием программы Ovito [29]. Для конфигурации, показанной на рис 2 б результаты анализа ближайших соседей не выявили ни одного атома, имеющего локальное кристаллическое окружение. Вместе с тем, рис. 2 б демонстрирует выраженную поверхностную сегрегацию Ag , тогда как центральная область наночастицы обогащена атомами Cu . Однако, центральная область наночастицы содержит и атомы Ag , т.е., как для объемного эвтектического сплава, так и для наносплава, сегрегация не является абсолютной, хотя поверхностный монослой представлен только атомами Ag . Примечательно также, что рис. 2 а демонстрирует тенденцию к сегрегации компонентов и в центральной части (ядре) наночастицы. Иными словами, атомы Ag и Cu группируются в некоторые нанокластеры в ядре наночастицы.

4. Заключение

Данную работу можно рассматривать как вклад в решение проблемы распространения понятия фазовой диаграммы на бинарные наносплавы. Постановка и решение такой проблемы вполне резонны и востребованы, поскольку знание фазового состояния наночастиц в зависимости от температуры и состава имеет принципиальное значение для любых

применений наночастиц и наноструктурированных материалов. Вместе с тем, данная проблема является сложной и дискуссионной и, разумеется, в данной работе мы не претендуем на ее исчерпывающее решение. Вполне резонным представляется и использование кривой плавления, т.е. концентрационной зависимости температуры плавления, в качестве линии ликвидуса, поскольку равновесная температура кристаллизации, определяемая при нахождении фазовой диаграммы для объемного сплава, совпадает с температурой плавления сплава.

С использованием результатов МД экспериментов нами построены кривые плавления для наносплавов $Ag-Cu$ и $Cu-Ni$. В первом случае линия ликвидуса соответствует простой эвтектике, а во втором – фазовой диаграмме сплава с неограниченной взаимной растворимостью компонентов, что согласуется с фазовыми диаграммами для соответствующих объемных сплавов. Эти результаты представляют интерес и с точки зрения характеристики указанных объектов исследования, и с точки зрения подтверждения адекватности применения МД моделирования, включая использование выбранного силового поля (МПА) для прогнозирования свойств бинарных наносплавов.

В бинарных наночастицах $Cu-Ni$ в наших МД экспериментах [12] и в МД экспериментах [30] наблюдалась поверхностная сегрегация Cu . В [12] также приведены ссылки на экспериментальные данные по поверхностной сегрегации Cu на поверхности объемного сплава $Cu-Ni$. Однако, как фазовая диаграмма для наносплава, представленная на рис. 1 б, так и фазовая диаграмма для объемного сплава $Cu-Ni$ [28] отвечают не простой эвтектике, а фазовой диаграмме сплава с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Таким образом, сегрегация одного из компонентов сплава и наносплава на его поверхности не всегда сопровождается тенденцией к сегрегации компонентов в объемной фазе и в центральной области (ядре) бинарной наночастицы. Иными словами, поверхностная сегрегация одного из компонентов является необходимым условием эвтектического типа фазовой диаграммы, но не является достаточным условием.

Проведенный нами анализ имеющихся экспериментальных данных, включая данные по структуре эвтектического сплава $Ag-Cu$, позволяет сделать вывод о том, что интерпретации эвтектического сплава $A-B$ как механической смеси компонентов и как поликристалла не являются вполне корректными. Адекватнее интерпретировать объемную эвтектику как результат сегрегации компонентов A и B с формированием тонкой ламеллярной структуры. Для сплава $Ag-Cu$ ламеллы можно рассматривать как 2D-фазы, наноразмерные по толщине (100 нм).

В соответствующем наносплаве, включая бинарные наночастицы

Ag – Cu, проявляется, прежде всего, тенденция к поверхностной сегрегации одного из компонентов (*Cu* для наночастиц *Cu – Ni*). Однако в центральной области (ядре) наночастиц *Ag – Cu* также может проявляться тенденция к сегрегации компонентов, т.е. к формированию кластеров, состоящих из атомов только одного из компонентов. В дальнейшем было бы целесообразным исследовать такую тенденцию на количественном уровне.

Работа выполнена при поддержке Министерств науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Библиографический список

1. **Жуховицкий, А.А.** Физическая химия / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман; – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
2. **Барыбин, А.А.** Электроника и микроэлектроника / А.А. Барыбин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 424 с.
3. **Kawecki, A.** Fabrication, properties and microstructures of high strength and high conductivity copper-silver wires / A. Kawecki, T. Knych, E. Sieja-Smaga et. al. // Archives of Metallurgy and Materials. – 2012. – V. 57. – I. 4. – P. 1261-1270. DOI: 10.2478/v10172-012-0141-1.
4. **Qin, Q.Y.** Solidification behavior and microstructure of Ag–Cu eutectic alloy at different sub-rapid cooling rates / Q.Y. Qin, J.F. Li, L. Yang et. al. // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – V. 311. – Art. № 128521. – 8 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128521.
5. **Taylor, S.L.** An investigation of the mechanical and physical properties of copper-silver alloys and the use of these alloys in pre-Columbian America / S.L. Taylor. Doctoral dissertation. – Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2013. – 105 p.
6. **Xu, J.** Cu nanowires and nanoporous Ag matrix fabricated through directional solidification and selective dissolution of Ag–Cu eutectic alloys / J. Xu, J. Gao, H. Qin et. al. // Materials. – 2022. – V. 15. – I. 22. – Art. № 8189. – 13 p. DOI: 10.3390/ma15228189.
7. **Chowdhury, S.** Silver-copper alloy nanoparticles for metal enhanced luminescence / S. Chowdhury, V.R. Bhethanabotla, R. Sen // Applied Physics Letters. – 2009. – V. 95. – I. 13. – Art. № 131115. – 3 p. DOI: 10.1063/1.3242007.
8. **Bronner, S.W.** Surface segregation in a dilute copper-silver alloy / S.W. Bronner, P. Wynblatt // Journal of Materials Research. – 1986. – V. 1. – I. 5. – P. 646-651. DOI: 10.1557/JMR.1986.0646.
9. **Langenohl, L.** Atomic-resolution observations of silver segregation in a [111] tilt grain boundary in copper / L. Langenohl, T. Brink, G. Richter et. al. // Physical Review B. – 2023. – V. 107. – I. 13. – Art. № 134112. – 14 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.107.134112.
10. **Bochicchio, D.** Structures and segregation patterns of Ag–Cu and Ag–Ni nanoalloys adsorbed on MgO (001) / D. Bochicchio, R. Ferrando, E. Panizon et. al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. V. 28. – I. 6. – Art. № 064005 – 13 p. DOI: 10.1088/0953-8984/28/6/064005.
11. **van der Walt, C.** A study of diffusion, atom migration and segregation in Cu and Ag alloy bulk-and nanocrystals / C. van der Walt, J.J. Terblans, H.C. Swart // AIP Advances. – 2017. – V. 7. – I. 5. – Art. № 055102. – 22 p. DOI: 10.1063/1.4983083.
12. **Samsonov, V.M.** On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: Molecular dynamics and thermodynamic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, S.A. Vasilyev, M.I. Alymov // Computational Materials Science. – 2021. – V.199. – Art. № 110710. – 11 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110710.
13. **Beck, L.** Silver surface enrichment of silver–copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques / L. Beck, S. Bosonnet, S. Réveillon, et. al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2004. – V. 226. – I. 1-2. – P. 153-162. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.06.044.
14. **Талызин, И.В.** О фазовой диаграмме наносплава Au-Si: молекулярно-динамическое и термодинамическое моделирование / И.В. Талызин, А.Ю. Картошкин, С.А. Васильев и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 364-373. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.364.
15. **Samsonov, V.M.** On phase diagrams for Au-Si nanosystems: thermodynamic and atomistic simulations /

- V.M. Samsonov, A.Y. Kartoshkin, I.V. Talyzin et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. V. 1658. – I. 1. – Art. № 012047. – 9 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012047.
16. **Bogatyrenko, S.I.** Effect of size on the formation of solid solutions in Ag–Cu nanoparticles / S.I. Bogatyrenko, A.P. Kryshthal, A. Kruk // The Journal of Physical Chemistry C. – 2023. V. 127. – I. 5. – P. 2569-2580. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c07132.
17. **Жданов, Г. С.** Кинетика плавления и кристаллизации островковых металлических пленок / Г. С. Жданов // Известия АН СССР, серия физическая. – 1977. – Т. 41. – Вып. 5. – С. 1004-1008.
18. **Скрипов, В.П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда; – М.: Наука, 1984. – 230 с.
19. **Kofman, R.** Melting of clusters approaching 0D / R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereah, A. Stella // The European Physical Journal D: Atomic, molecular and optical physics. – 1999. – V. 9. – I. 1. – P. 441-444. DOI: 10.1007/978-3-642-88188-6_88.
20. **Самсонов, В. М.** Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В. М. Самсонов, С. С. Харечкин, С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер // Кристаллография. – 2009. Т. 54. – № 3. – С. 563-569.
21. **Самсонов, В.М.** О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, Ю.А. Рыжков // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 103. – Вып. 2. – С. 100-105. DOI: 10.7868/S0370274X16020041.
22. **Thompson, A.P.** LAMMPS—a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales / A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger et al. // Computer Physics Communications. – 2022. – V. 271. – Art. № 108171. – 34 p. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
23. **Verlet, L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // Physical Review. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
24. **Nosé, S.A.** Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble / S.A. Nosé // Molecular Physics. – 1984. – V. 52. – I. 2. – P. 255-268. DOI: 10.1080/00268978400101201.
25. **Zhou, X.W.** Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers / X.W. Zhou, R.A. Johnson, H.N.G. Wadley // Physical Review B. – 2004. V. 69. – I. 14. – Art. № 144113. – 10 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.144113.
26. **Samsonov, V.** Puzzles of surface segregation in binary Pt–Pd nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulations / V. Samsonov, A. Romanov, I. Talyzin et al. // Metals. – 2023. V. 13. – I. 7. – Art. № 1269. – 20 p. DOI: 10.3390/met13071269.
27. **Samsonov, V.M.** Surface segregation in binary metallic nanoparticles: atomistic simulation and thermodynamic modeling / V.M. Samsonov, A.A. Romanov, I.V. Talyzin et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2024. – V. 88. – I. 5. – P. 739-744. DOI: 10.1134/S1062873824706512.
28. **Дриц, М.Е.** Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Л.С. Гузей и др.; отв. ред. Н.Х. Абрикосов – М.: Наука, 1979. – 248 с.
29. **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. – 2009. V. 18. – I. 1. – Art. № 015012. – 7 p. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
30. **Романовский, В.И.** Особенности синтеза наночастиц Cu–Ni: эксперимент и компьютерное моделирование / В.И. Романовский, А.Ю. Колосов, А.А. Хорт и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2000. – Вып. 12. – С. 293-309. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.293.

References

1. Zhukhovitskiy A.A., Shvartsman L.A. *Fizicheskaya khimiya [Physical Chemistry]*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 688 p. (In Russian).
2. Barybin A.A. *Elektronika i microelektronika [Electronics and microelectronics]*. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2006, 424 p. (In Russian).
3. Kawecki A., Knych T., Sieja-Smaga E. et al. Fabrication, properties and microstructures of high strength and high conductivity copper-silver wires, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2012, vol. 57, issue 4, pp. 1261-1270. DOI: 10.2478/v10172-012-0141-1.
4. Qin Q.Y., Li J.F., Yang L. et al. Solidification behavior and microstructure of Ag–Cu eutectic alloy at different sub-rapid cooling rates, *Materials Chemistry and Physics*, 2024, vol. 311, art. no. 128521, 8 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128521.
5. Taylor S.L. *An investigation of the mechanical and physical properties of copper-silver alloys and the use of these alloys in pre-Columbian America*, Dr. diss. Cambridge, Massachusetts Institute of Technology, 2013,

105 p.

6. Xu J., Gao J., Qin H. et al. Cu nanowires and nanoporous Ag matrix fabricated through directional solidification and selective dissolution of Ag–Cu eutectic alloys, *Materials*, 2022, vol. 15, issue 22, art. no. 8189, 13 p. DOI: 10.3390/ma15228189.
7. Chowdhury S., Bhethanabotla V.R., Sen R. Silver-copper alloy nanoparticles for metal enhanced luminescence, *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 95, issue 13, art. no. 131115, 3 p. DOI: 10.1063/1.3242007.
8. Bronner S.W., Wynblatt P. Surface segregation in a dilute copper-silver alloy, *Journal of Materials Research*, 1986, vol. 1, issue 5, pp. 646-651. DOI: 10.1557/JMR.1986.0646.
9. Langenohl L., Brink T., Richter G. et al. Atomic-resolution observations of silver segregation in a [111] tilt grain boundary in copper, *Physical Review B*, 2023, vol. 107, issue 13, art. no. 134112, 14 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.107.134112.
10. Bochicchio D., Ferrando R., Panizon E. et al. Structures and segregation patterns of Ag–Cu and Ag–Ni nanoalloys adsorbed on MgO (001), *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, vol. 28, issue 6, art. no. 064005, 13 p. DOI: 10.1088/0953-8984/28/6/064005.
11. van der Walt C., Terblans J.J., Swart H.C. A study of diffusion, atom migration and segregation in Cu and Ag alloy bulk-and nanocrystals, *AIP Advances*, 2017, vol. 7, issue 5, art. no. 055102, 22 p. DOI: 10.1063/1.4983083.
12. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Vasilyev S.A. et al. On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: Molecular dynamics and thermodynamic simulations, *Computational Materials Science*, 2021, vol. 199, art. no. 110710, 11 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110710.
13. Beck L., Bosonnet S., Réveillon S. et al. Silver surface enrichment of silver–copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2004, vol. 226, issue. 1-2, pp. 153-162. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.06.044.
14. Talyzin I.V., Kartoshkin A.Y., Vasilyev S.A. et al. O fazovoy diagramme nanosplava Au-Si: molekulyarno-dinamicheskoe i termodinamicheskoe modelirovanie [On phase diagram of Au-Si nanoalloy: molecular dynamics and thermodynamic simulation], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 364-373. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.364. (In Russian).
15. Samsonov V.M., Kartoshkin A.Y., Talyzin I.V. et al. On phase diagrams for Au-Si nanosystems: thermodynamic and atomistic simulations, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1658, issue 1, art. no. 012047, 9 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012047.
16. Bogatyrenko S.I., Kryshchal A.P., Kruk A. Effect of size on the formation of solid solutions in Ag–Cu nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, vol. 127, issue 5, pp. 2569-2580. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c07132.
17. Zhdanov G.S. Kinetika plavleniya i kristallizatsii ostrovkovykh metallicheskiy plenok [Kinetics of melting and crystallization of metal film islands], *Izvestiya AN SSSR. Seriya fizicheskaya [Proceedings of the USSR Academy of Sciences]*, 1977, vol. 41, issue 5, pp. 1004-1008. (In Russian).
18. Skripov V.P., Koverda V.P. *Spontannaya kristallizatsiya pereochlazhdennykh zhidkostey [Spontaneous crystallization of periodic liquids]*. Moscow, Nauka Publ., 1984, 230 p. (In Russian).
19. Kofman R., Cheyssac P., Lereah Y. et al. Melting of clusters approaching 0D, *The European Physical Journal D: Atomic, molecular and optical physics*, 1999, vol. 9, issue 1, pp. 441-444. DOI: 10.1007/978-3-642-88188-6_88.
20. Samsonov V.M., Kharechkin S.S., Gafner S.L., Redel' L.V., Gafner Yu.Ya. Molecular dynamics study of the melting and crystallization of nanoparticles, *Crystallography Reports*, 2009, vol. 54, issue 3, pp. 526-531. DOI: 10.1134/S1063774509030250.
21. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Talyzin I.V. et al. O prichinakh gisterezisa plavleniya i kristallizatsii nanochastits [On reasons for the hysteresis of melting and crystallization of nanoparticles], *Pisma v zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki [Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters]*, 2016, vol. 103, issue 2, pp. 100-105. DOI: 10.7868/S0370274X16020041. (In Russian).
22. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R. et al. LAMMPS—a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Computer Physics Communications*, 2022, vol. 271, art. no. 108171, 34 p. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
23. Verlet L. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Physical Review*, 1967, vol. 159, issue 1, pp. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
24. Nosé S.A. Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Molecular Physics*, 1984, vol. 52, issue 2, pp. 255-268. DOI: 10.1080/00268978400101201.
25. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited

- CoFe/NiFe multilayers, *Physical Review B*, 2004, vol. 69, issue 14, art. no. 144113, 10 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.144113.
26. Samsonov V., Romanov A., Talyzin I. et al. Puzzles of surface segregation in binary Pt–Pd nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulations, *Metals*, 2023, vol. 13, issue 7, art. no. 1269, 20 p. DOI: 10.3390/met13071269.
27. Samsonov V.M., Romanov A.A., Talyzin I.V. et al. Surface segregation in binary metallic nanoparticles: atomistic simulation and thermodynamic modeling, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2024, vol. 88, issue 5, pp. 739-744. DOI: 10.1134/S1062873824706512.
28. Drits M.E., Bochvar N.R., Guzej L.S. et al. *Dvoynye i mnogokomponentnye sistemy na osnove medi [Dual and multicomponent copper-based systems]*, ed. by N.Kh. Abrikosov. Moscow, Nauka Publ., 1979, 248 p. (In Russian).
29. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2009, vol. 18, issue 1, art. no. 015012, 7 p. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
30. Romanovskii V.I., Kolosov A.Yu., Khort A.A. et al. Osobennosti sinteza nanochastits Cu–Ni: eksperiment i komp'yuternoe modelirovanie [Features of Cu – Ni nanoparticle synthesis: experiment and computer simulation], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 293-309. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.293. (In Russian).

Original paper

Segregation of components as a necessary condition for the eutectic nature of an alloy and nanoalloy

V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, D.V. Zhigunov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.387

Abstract: Employing results of our molecular dynamics experiments performed by using the LAMMPS program and embedded atom method, phase diagrams for binary *Ag-Cu* and *Cu-Ni* nanoalloys (binary nanoparticles containing 2000 and 5000 atoms) were constructed and analyzed. The concentration dependence of the melting temperature of nanoparticles was interpreted as the liquidus line. It was found that for the *Ag-Cu* nanoalloy, the phase diagram corresponds to the simple eutectic, and for the *Cu-Ni* nanoalloy, it corresponds to the phase diagram of an alloy with unlimited mutual solubility of components. The above results agree with the phase diagrams for the corresponding bulk alloys. It was found that the eutectic temperature decreases with decreasing nanoparticle size; and the value of the mole fraction corresponding to the eutectic point and equal to 0,4 coincides with the value corresponding to the bulk alloy. A hypothesis is put forward about the relationship between the surface segregation of one of the components of the binary alloy/nanoalloy and the eutectic type of the phase diagram. It is concluded that the surface segregation effect is a necessary condition for the eutectic behavior, but is not the sufficient condition.

Keywords: binary *Ag-Cu* and *Cu-Ni* nanoparticles, phase diagram, segregation of component, molecular dynamics.

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

Талызин Игорь Владимирович – к.ф.-м.н., научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Жигунов Дмитрий Владиславович – аспирант 4 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

Igor V. Talyzin – Ph. D., Researcher, Management of Scientific Research, Tver State University

Dmitry V. Zhigunov – 4th year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 05.09.2024; после рецензирования/ revised: 30.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.