

На правах рукописи

Богданов Сергей Сергеевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИНАРНЫХ
НАНОЧАСТИЦАХ ГЦК МЕТАЛЛОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ
ВОЗДЕЙСТВИИ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Тверь – 2023

Работа выполнена на кафедре общей физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет»

Научный руководитель кандидат физико-математических наук, доцент,
Сдобняков Николай Юрьевич

Официальные оппоненты: Лернер Марат Израильевич
доктор технических наук, ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения» Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией физикохимии высокодисперсных материалов

Рогачев Александр Сергеевич
доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова» Российской академии наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией «Динамики микрогетерогенных процессов»

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Защита состоится «26» мая 2023 года в 15:00 час. на заседании диссертационного совета 24.2.411.03 (Д 212.263.09) при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, д. 16/31 и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан «___»_____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационной работы. На протяжении последнего десятилетия большой интерес проявляется к биметаллическим наночастицам, т.е. к бинарным наночастицам с двумя достаточно четко разделенными нанофазами, каждая из которых полностью или преимущественно представлена одним из двух металлов [1]. В первую очередь, речь идет о наноструктурах ядро-оболочка, в которых центральная часть (ядро) сферической формы в той или иной степени представлена одним из компонентов наносплава $A-B$, а оболочка – другим. В дальнейшем для таких структур будут использоваться обозначения $A@B$ и $B@A$, где первый символ соответствует ядру частицы, а второй – ее оболочке. В Янус-структурах A/B одна сторона (например, полусфера) представлена одним металлом, а вторая – другим. Возможны и более сложные типы биметаллических наноструктур, например, сложные оболочечные структуры (onion-like structures) или полое ядро-оболочка (hollow core-shell). Вариативность структур позволяет получать композиции, обладающие специфическими физико-химическими свойствами, а изучение закономерностей и механизмов структурообразования в таких наносистемах является актуальной задачей. Биметаллическую наноструктуру $A@B$ можно рассматривать как предельный случай выраженной поверхностной сегрегации компонента B в бинарной наночастице $A-B$, хотя, насколько нам известно, на сегодняшний день поверхностная сегрегация не используется как метод получения оболочечных наноструктур. Обычно сначала получают сферическую монометаллическую наночастицу в растворе или газовой среде, а затем ее покрывают оболочкой из атомов второго компонента [2] или используется явление избирательной коррозии, когда один из компонентов постепенно удаляется из поверхностного слоя бинарной наночастицы $A-B$, например, электрохимическим методом [3]. Кроме того, отметим, что проблема стабильности/нестабильности наночастиц не имеет даже четкой постановки и, соответственно, исчерпывающего решения, несмотря на ее значимость с фундаментальной и прикладной точек зрения. Стабильность/нестабильность наночастиц $A@B$ и $B@A$, с одной стороны, должна зависеть от метода их получения, но, с другой стороны, более важными факторами являются состав, структура, размер, температурный интервал, внешнее давление и другие параметры.

Степень разработанности темы диссертации. В последнее десятилетие компьютерный эксперимент активно используется для моделирования структурных и фазовых превращений в наноразмерных системах, в частности, два основных альтернативных подхода: метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло. Как уже было отмечено, формирование структур «ядро-оболочка» можно рассматривать как предельный случай сегрегации, отвечающий полному разделению компонентов бинарной системы. При этом лишь отдельные научные группы исследуют различные способы формирования оболочечных наноструктур, но в этих случаях сегрегационный аспект не рассматривается или подробно не анализируется. Отметим один из таких способов – избирательную коррозию

(dealloying), дословно обозначающую явление противоположное легированию. При этом остается не ясным, способствует ли такой способ спонтанной сегрегации, противодействует ли тенденции к сегрегации другого компонента или же обеспечивает сегрегацию в системе, для которой спонтанная сегрегация вообще не характерна. В сложившихся условиях даже качественные методы прогнозирования структурных превращений, в том числе сегрегации в наночастицах, представляют технологический интерес. Таким образом, данное исследование посвящено выяснению закономерностей и механизмов структурных превращений в бинарных металлических наночастицах, состоящих из компонентов с разными физическими свойствами (температурами и теплотами фазовых переходов и т.д.), а также имеющих различное распределение компонентов. Изучение закономерностей и механизмов указанных процессов, а также способов управления ими можно рассматривать как развитие технологии порошковой нанометаллургии.

Объекты исследования. В качестве объектов моделирования нами рассматривались бинарные нанокластеры на основе золота, платины, кобальта, серебра, меди, алюминия, никеля различного размера и состава.

Предмет исследования. Описание закономерностей и механизмов структурных превращений в бинарных наносплавах (с различным размерным несоответствием компонентов), идентификация процессов структурообразования, в том числе поверхностной сегрегации, оценка стабильности/нестабильности наночастиц.

Цели и задачи диссертационной работы. Целью данной диссертационной работы является исследование закономерностей и механизмов структурообразования, в том числе сегрегационных явлений в бинарных металлических наночастицах, в частности, формирование структур типа «ядро-оболочка».

Основные задачи исследования:

1. Построение начальных конфигураций бинарных нанокластеров $Au - Ag$, $Co - Au$, $Ni - Al$, $Ni - Cu$, $Cu - Pt$, $Ni - Pt$, выбор параметров потенциала сильной связи для монометаллических компонентов и определение перекрёстных параметров.

2. Проведение серий компьютерных экспериментов по атомистическому моделированию структурных превращений в бинарных наночастицах $Au - Ag$ и $Co - Au$ различного состава и различного процентного соотношения компонентов.

3. Анализ факторов, влияющих на процесс кристаллизации в бинарных наночастицах $Co - Au$: внешнего давления, размерного несоответствия атомов, размерного эффекта, т.е. рассматриваемого размера наночастиц.

4. Изучение закономерностей, механизмов и условий спонтанного образования структур типа «ядро-оболочка» в процессе закалки на примере биметаллических наночастиц $Ni - Al$, а также идентификация наноструктур ядро-оболочка по радиальным распределениям локальной плотности компонентов.

5. Апробация и изучение компьютерных моделей различных вариантов

технологии получения биметаллических наночастиц, в частности структур типа «ядро-оболочка», с использованием процессов коалесценции (для систем $Co-Au$, $Ni-Al$, $Ni-Cu$) и избирательной коррозии (для систем $Cu-Pt$, $Ni-Pt$).

6. Сопоставление полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными и данными компьютерного моделирования.

Научная новизна работы:

1. Для исследования отдельных термодинамических и структурных характеристик бинарных наночастиц систематически использовался комплексный подход, сочетающий использование двух альтернативных методов компьютерного моделирования: метода молекулярной динамики и метода Монте-Карло – с целью выявления специфических особенностей, исключения артефактов при реализации различных сценариев эволюции структуры бинарных наночастиц.

2. Описано влияние внешнего давления на процессы формирования фазового состава в бинарных металлических наноструктурах.

3. Показано, что сочетание размерного эффекта и величины внешнего давления позволяет получать бинарные металлические наноструктуры различного фазового состава, обладающие различными физико-химическими характеристиками. Понимание процессов, происходящих под действием высокого давления в бинарных металлических наночастицах, позволяет расширить наши представления о механизмах структурных и фазовых превращений [9].

4. Установлено влияние размерного несоответствия атомов, входящих в бинарную систему $Co-Au$ различного состава, а также внешнего давления на конечные конфигурации, охлажденные до температуры 100 К.

5. Впервые два альтернативных метода компьютерного моделирования (метод молекулярной динамики (МД) и метод Монте-Карло (МК)) были использованы для моделирования процесса избирательной коррозии в бинарных наночастицах на основе платины ($Cu-Pt$ и $Ni-Pt$), т.е. апробировалась методика синтеза наночастиц $Cu-Pt$ и $Ni-Pt$ с необходимой/контролируемой структурой.

6. Установлена условность понятий стабильности и нестабильности одной из наноструктур $A@B$ или $B@A$. Так, до определённой температуры стабильными могут быть обе структуры – $A@B$ и $B@A$, при увеличении температуры возможны различные сценарии потери стабильности (распад, формирование структуры с равномерным распределением компонент). В данной работе проведена более детальная верификация сформулированной в [6, 10] гипотезы (о стабильности одной из двух наноструктур $A@B$ или $B@A$, оболочка которой соответствует компоненте, которая спонтанно сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц $A-B$), включая выявление возможных отклонений от нее и поиск альтернативных сценариев проявления нестабильности структур ядро-оболочка.

7. Выявлены факторы, способствующие самосборке наноструктур ядро-оболочка на примере биметаллических наночастиц $Ni-Al$: спонтанная сегрегация одного из компонентов, оптимальные значения температуры отжига и скорости

закалки должны определить конечную структуру биметаллических наночастиц, полученных не только закалкой бинарных металлических наночастиц с исходным однородным распределением компонентов, но и биметаллических наночастиц, полученных другими экспериментальными способами [11].

8. Описаны результаты моделирования двух технологических процессов – коалесценции и избирательной коррозии, результатом которых является получение биметаллических наночастиц со структурой ядро-оболочка. Показано, что характер коалесценции во многом определяется способностью к поверхностной сегрегации одного из компонентов, а в результате избирательной коррозии можно получить нанопористую структуру ядро-оболочка.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Установлены закономерности процесса структурообразования на примере бинарной металлической наносистемы $Au-Ag$ эквиатомного состава при различных внешних давлениях. Установлено, что на процесс образования локальной ОЦК фазы внешнее давление влияет слабо, также как и размерный фактор. При этом соотношение между ГЦК, ГПУ и икосаэдрической фазами может существенно меняться как под влиянием внешнего давления, так и размерного фактора.

2. Выбор бинарной металлической наносистемы с определённым соотношением атомных радиусов в сочетании с регулированием величины внешнего давления позволяет получать бинарные металлические наносплавы различной структуры и фазового состава. Соответственно, получаемые наночастицы будут обладать различными структурными и физическими характеристиками. Для наносистемы $Au-Co$ определены основные структурные мотивы.

3. Два альтернативных метода атомистического моделирования (МК и МД) адекватно воспроизводят процесс избирательной коррозии в бинарных наночастицах на основе платины $Cu-Pt/Ni-Pt$. Показано, что избирательная коррозия не должна заметным образом менять состав центральной части частицы, а ее ядро отчасти сохраняет структуру бинарного наносплава. По мере удаления атомов Cu/Ni возрастает степень дефектности частицы, которая в целом приобретает поверхностную структуру, отличную от структуры наночастиц того же размера, не подвергавшихся избирательной коррозии.

4. С целью преодоления условности понятий стабильности и нестабильности одной из наноструктур, $A@B$ или $B@A$, предложено считать менее стабильной или просто нестабильной ту из двух инверсных структур, которая теряет стабильность при более низкой температуре. При этом возможны различные сценарии потери стабильности (переход структуры ядро-оболочка в бинарную наночастицу с равномерным распределением компонентов; переход наноструктуры $A@B$ в Янус-структуру; распад наночастицы $A@B$ на нанокластеры меньшего размера).

5. По результатам МД экспериментов с использованием потенциала сильной связи установлено, что в результате быстрого охлаждения (закалки)

биметаллических наночастиц $Ni-Al$ образуются биметаллические наноструктуры с оболочкой из атомов Al . Определено оптимальное значение начальной температуры ($T_0=1000$ К) для процесса закалки. Использование данного значения T_0 позволяет обнаружить как выраженную поверхностную сегрегацию атомов Al , так и высокую скорость структурной перестройки наночастиц с исходным однородным распределением компонентов. При этом выбор более высокой температуры привел бы к уменьшению эффекта поверхностной сегрегации на этапе отжига, а более низкой – к замедлению процесса сегрегации как на стадии отжига, так и на стадии закалки.

6. Результаты компьютерных экспериментов с использованием альтернативных методов (МК и МД) позволяют рекомендовать использование процессов коалесценции и избирательной коррозии как способов получения биметаллических наночастиц со структурой ядро-оболочка. При этом процесс избирательной коррозии позволяет также контролировать степень пористости таких наночастиц.

Методология и методы исследования. Предлагаемый подход к компьютерному моделированию бинарных металлических наночастиц заключается в использовании альтернативных подходов к атомистическому моделированию (МД и МК), тщательным анализом и отбором параметров многочастичных потенциалов с учетом результатов *ab initio* и имеющихся экспериментальных данных по однокомпонентным и бинарным металлическим наночастицам.

Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов обуславливается как корректностью постановки задач исследования, так и апробированным потенциалом межатомных взаимодействий – потенциалом сильной связи. Кроме того, для решения поставленных задач исследования использовались две независимо разработанных нами компьютерные программы, основывающиеся на применении метода изотермической молекулярной динамики и метода Монте-Карло. Представленные результаты усреднялись по серии расчетов, погрешность которых находится в пределах 3%. Полученные результаты проходили комплексный анализ: использовались ресурсы зарегистрированных программ, в том числе собственных, а также стороннего ПО Ovito [7].

Все проведенные расчеты в рамках компьютерного эксперимента являются воспроизводимыми, используемая модель применительно к исследуемым задачам адекватна и тщательно апробирована. Результаты исследований были получены в рамках выполнения работ диссертантом по гранту РФФИ № 20-33-9029 «Сегрегационные явления в биметаллических нанокластерах и наноструктурированных материалах: атомистическое моделирование» (исполнитель проекта) и получили положительную оценку в ходе научной экспертизы. Тематика диссертации соответствует тематикам государственного задания в сфере научной деятельности (проекты № 0817-2020-0007 и № 0817-2023-0006). Также ряд результатов наших компьютерных экспериментов и

следствия из них согласуются с имеющимися экспериментальными данными, результатами компьютерного моделирования альтернативными методами, проведенного другими авторами, а также теоретическими результатами.

Личный вклад автора. Все основные результаты диссертационной работы получены при активном и непосредственном участии автора. Лично автором получены и проанализированы результаты моделирования процессов структурообразования в бинарных металлических наночастицах, самостоятельно проведены расчеты и анализ соответствующих термодинамических и структурных характеристик. Установлены и описаны параметры, управляющие процессами структурообразования в бинарных металлических нанокластерах. Изучены закономерности механизмов и условий спонтанного образования структур типа «ядро-оболочка», а также закономерности и механизмы процессов коалесценции и избирательной коррозии, их взаимосвязи с закономерностями и механизмами спонтанной сегрегации. Совместно с научным руководителем Н.Ю. Сдобняковым и сотрудниками кафедры общей физики ТвГУ были подготовлены и оформлены рукописи статей, список опубликованных работ представлен далее. Автор неоднократно представлял результаты диссертационной работы на международных и всероссийских конференциях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Управляющим параметром при формировании внутренней структуры бинарных металлических наночастиц $Co-Au$ является не только температура или скорость ее изменения, но и внешнее давление.

2. В результате быстрого охлаждения (заковки) бинарных металлических наночастиц $Ni-Al$ с равномерным исходным распределением компонентов образуются биметаллические наноструктуры с оболочкой из атомов Al . Показано, что данный процесс чувствителен к выбору начальной температуры.

3. Использование радиальных распределений плотностей компонентов (на примере структур ядро-оболочка $Ni@Al$) позволило разработать подход к идентификации мезоскопической и интегральной структуры бинарных металлических наночастиц.

4. Оба альтернативных типа созданных наноструктур ядро-оболочка $A@B$ и $B@A$ могут быть стабильными в определенном интервале температур. Используя критерий термической стабильности, нестабильной предлагается считать ту из двух альтернативных структур, которая теряет стабильность при более низкой температуре.

5. Процессы коалесценции и избирательной коррозии могут быть использованы как эффективные способы получения биметаллических наночастиц со структурой ядро-оболочка и нанопористых структур.

Апробация работы. Основные результаты были представлены на конференциях: VI Всероссийская конференции молодых ученых (Томск, 11-13 мая 2016 г.), VIII, X Международные научно-технические конференции (Нальчик, 30 мая - 4 июня 2016, 3-8 июня 2019 г.), XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния (Екатеринбург, 15-22 ноября

2016 г.), Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC–2016» (Москва, 21-25 ноября 2016 г.), 4-ая Международная научно-практическая конференция (Курск, 23-25 мая 2017 г.), 20-ый Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах ОМА-20 (Ростов-на-Дону – пос. Южный, 10-15 сентября 2017 г.), IX Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», (Тверь, 20-24 мая 2019 г.), Конференция с международным участием «Электронно-лучевые технологии» КЭЛТ (30 сентября - 3 октября 2019 г.), X Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», (Великий Новгород, 25-29 мая 2020 г.), Первый междисциплинарный научный конгресс «Фазовые переходы и Новые материалы» PT&NM (1-10 сентября 2020 г.), XI Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 17-21 мая 2021 г.), X Международная школа, посвященная 10-летию лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» (Тольятти, 13-17 сентября 2021 г.), XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 24 сентября - 4 октября 2021 г.), XII Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 31 мая - 5 июня 2021 г.), XVI Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург, 25-27 марта 2022 г.), 60-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 10-20 апреля 2022 г.), XXIII международная конференция по химической термодинамике (Казань, 22-27 августа 2022 г.), XII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 16-20 мая 2022 г.), XXXIV симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 16-25 сентября 2022 г.).

Основное содержание диссертации представлено в 12 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК или индексируемых в МБД Web of Science и Scopus, получены 3 свидетельства о государственной регистрации программ на ЭВМ.

Благодарности. Автор выражает признательность научному руководителю доценту кафедры общей физики, к. ф.-м. н. Н.Ю. Сдобнякову, совместно с которым проводились исследования и подготовлен ряд публикаций по теме данной диссертационной работы. Автор также благодарен коллегам за обсуждение результатов работы на научных конференциях и семинарах. Автор и его научный руководитель выражают признательность за плодотворное сотрудничество проф. В.М. Самсонову, н.с. В.С. Мясниченко, к.ф.-м.н. А.Ю. Колосову, к.ф.-м.н. Д.Н. Соколову и к.ф.-м.н. И.В. Талызину. Также автор выражает признательность д.ф.-м.н. П.В. Комарову за внимание к работе и ряд ценных замечаний.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния:

1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и

гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств, упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности.

5. Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения.

Структура и объём работы. Данная диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, а также списка цитируемой литературы, включающего 196 наименований. Объём работы составляет 195 страниц, включая 71 иллюстрацию и 7 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы диссертации, приведен краткий обзор статей, описывающий как современное состояние исследуемой области, так и конкретное место, которое данная работа занимает в ней. Сформулированы цели и задачи, продемонстрирована их научно-практическая ценность, показана их обоснованность и достоверность, а также приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор основных литературных источников, позволяющий оценить современное состояние исследований структурных и термодинамических характеристик бинарных металлических наночастиц. В частности, рассмотрены особенности структурных превращений, размерные эффекты и способы получения бинарных металлических наночастиц, описаны процессы с их участием, приведены некоторые закономерности структурообразования в процессе охлаждения бинарных металлических наночастиц, рассмотрен аспект проявления стабильности/нестабильности для таких объектов исследования.

Во второй главе описана методика проведения компьютерного эксперимента с участием бинарных металлических наночастиц. Рассмотрены вопросы применения потенциала сильной связи для описания взаимодействия в бинарных металлических наночастицах, особенности проведения компьютерного эксперимента при моделировании процесса избирательной коррозии, а также учета внешнего давления и его влияния на процессы структурообразования в бинарных металлических наночастицах. Обсуждены некоторые аспекты изучения температурных областей вблизи фазовых переходов, отвечающих плавлению и кристаллизации в металлических наночастицах и идентификации локальной структуры бинарных металлических наночастиц.

Третья глава занимает центральное место в диссертации и посвящена изучению закономерностей структурообразования в бинарных металлических наночастицах. В [8] отмечается несколько факторов, определяющих поверхностную сегрегацию в бинарных металлических наносплавах. На наш

взгляд, главными критериями будут являться следующие: особенности потенциала межатомного взаимодействия и, в частности, соотношения между значениями «прямых» и «перекрёстных» межатомных связей; соотношения атомных размеров компонентов и их поверхностная энергия. На примере бинарной металлической наносистемы $Au-Ag$ описаны результаты изучения закономерностей структурообразования в бинарных наночастицах с разной температурой кристаллизации. Результаты данного исследования опубликованы нами в [A9]. Наносистема $Au-Ag$ интересна тем, что она практически идеально отвечает случаю отсутствия размерного несоответствия атомов. В качестве объектов исследования выступали бинарные наночастицы $Au-Ag$, содержащие $N=200, 400, 800, 1520$ и 3000 атомов. При этом детально процесс кристаллизации был изучен для размеров 400 и 800 атомов. Рассматривались следующие процентные соотношения компонентов в составе бинарных металлических наночастиц: $0-100, 25-75, 50-50, 75-25, 100-0$. В качестве метода моделирования использовался метод МД. Исследуемые бинарные металлические наночастицы нагревались до температуры на 50 К выше температуры плавления более тугоплавкого металла в системе (с учетом размерной зависимости [A5]), а затем охлаждались до $0,1$ К со скоростью $0,6$ К/пс. Шаг по времени в МД эксперименте составлял 1 фс. Здесь и далее для моделирования межатомного взаимодействия использовался многочастичный потенциал сильной связи [9]. Перекрестные параметры были рассчитаны с использованием модифицированного правила Лоренца-Бертло [10]. Температура кристаллизации определялась по скачку на калорических зависимостях потенциальной части удельной внутренней энергии. Кроме того, с целью более точного определения температуры кристаллизации использовался программный комплекс OVITO [7] и проводился анализ наличия кристаллических фаз методом сопоставления полиэдрических шаблонов.

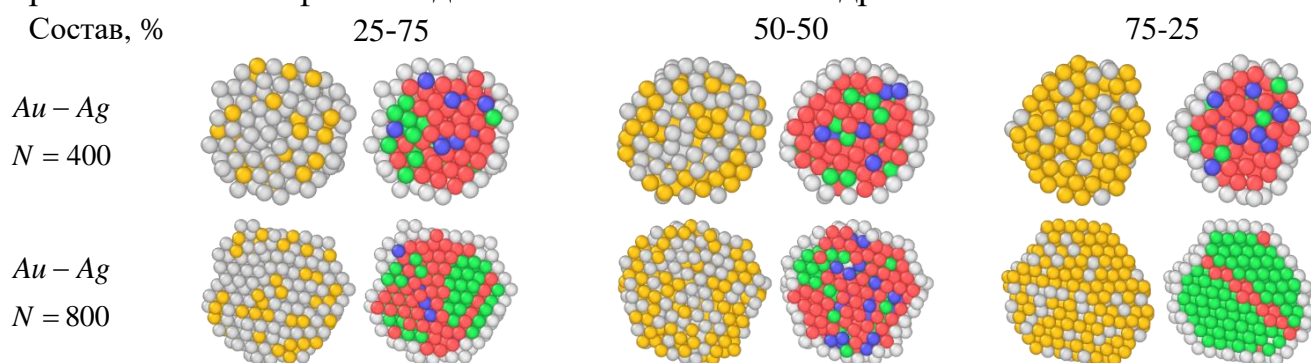


Рис. 1. Формирование бинарных наночастиц $Au-Ag$ (желтые атомы – золото, серые – серебро), полученные путем кристаллизации из расплава. Слева для каждой пары представлено распределение по составу компонент, справа – распределение по составу фаз локального окружения (зеленые – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые – нераспознанные).

На рис. 1 представлены экваториальные сечения конечных конфигураций бинарных наночастиц $Au-Ag$, содержащих $N=400, 800$. Для бинарных наночастиц $Au-Ag$ с увеличением содержания атомов золота характерно, что они более активно замещают атомы серебра на поверхности. С увеличением размера

системы доминирование ГПУ фазы сменяется на ГЦК фазой. При $N=800$ в составах 25% Au -75% Ag и 75% Au -25% Ag наблюдается фазовая сегрегация, т.е. формирование зон, в которых идентифицируются преимущественно атомы одной фазы.

Для оценки стабильности бинарных металлических наночастиц различного размера и состава можно находить энергию смешения E_{mix} [11]

$$E_{mix} = E_{tot} - xE_A - (1-x)E_B, \quad (1)$$

где E_{tot} – полная энергия бинарной наночастицы A_xB_{1-x} , E_A, E_B – полные энергии соответствующих элементов (все величины в расчете на атом). На рис. 2 представлен график зависимости энергии смешения E_{mix} от состава бинарных наночастиц Au–Ag. Анализ рис. 2 показывает, что с увеличением размера наночастиц энергия смешения увеличивается и вогнутость её графика существенно уменьшается. Асимметрия графика для системы Au–Ag при размере $N=800$ может говорить об особенностях структурных превращений, присущих данному размерному диапазону. Такая особенность может являться следствием того, что золото и серебро принадлежат одной подгруппе элементов и при минимальном размерном несоответствии образуют непрерывную серию кубических твёрдых растворов. На рис. 3 представлены зависимости температуры кристаллизации T_c от состава бинарных наночастиц Au–Ag. Нами были рассмотрены близкие размеры $N=400, 800$. На примере бинарной наносистемы Ag–Au можно увидеть две типичные концентрационные зависимости температуры кристаллизации: зависимость с ярко выраженным минимумом и монотонно изменяющаяся зависимость. Также отметим, что температурный интервал $\Delta T = T_c(N=800) - T_c(N=400)$ для всех рассмотренных бинарных наносистем составляет не более 60 К.

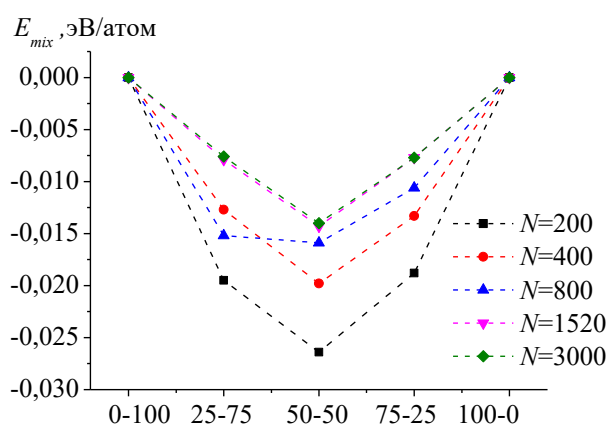


Рис. 2. Зависимость энергии смешения E_{mix} от состава бинарных наночастиц Au–Ag (левая точка – монометаллическая наночастица серебра, правая – золота).

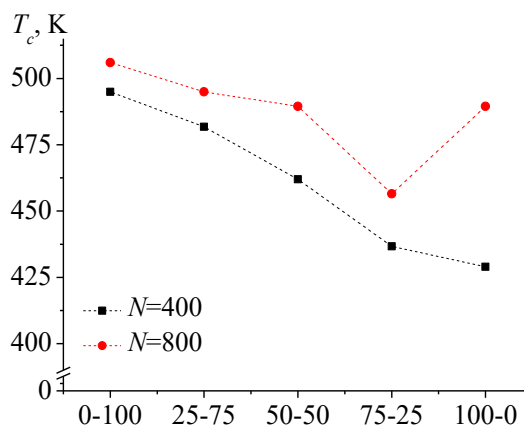


Рис. 3. Зависимость температуры кристаллизации T_c от состава бинарных наночастиц Au–Ag (левая точка – монометаллическая наночастица серебра, правая – золота).

Исследование структурных превращений в процессе кристаллизации при наличии внешнего давления и при условии различного размерного несоответствия

компонентов было рассмотрено на примере бинарных наночастиц $Au-Co$ стехиометрических составов A_3B, AB, AB_3 с общим числом атомов 200. Компьютерный эксперимент заключался в охлаждении начальной конфигурации от 1000 К до 100 К со скоростью изменения температуры 10 К/пс. Далее повторяли эксперимент при наличии внешнего давления от 2 ГПа до 10 ГПа. Затем выполнялась идентификация ИК фазы, а также кристаллических ГЦК, ГПУ и ОЦК фаз [7]. На рис. 4 и 5 приведены графики удельной (на атом) потенциальной энергии бинарной наночастицы $Co-Au$ при различных значениях внешнего давления P и коэффициента (фактора) размерного несоответствия $\xi = r_o(Au)/r_o(Co)$. Были использованы следующие коэффициенты размерного несоответствия: 1,03; 1,09; 1,15; 1,21. Рассчитанные значения усреднялись по пяти конечным конфигурациям в каждой серии при 100 К. Одна серия соответствует одной точке на графике. Установлено, что для эквиатомного состава удельная потенциальная энергия увеличивается с ростом внешнего давления по закону близкому к линейному (см. рис. 4) на интервале до 10 ГПа.

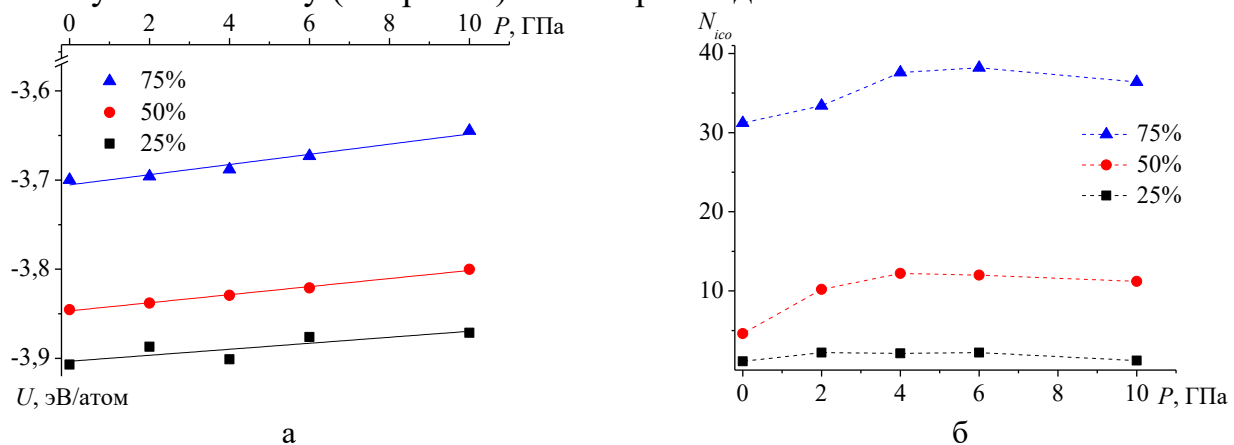


Рис. 4. Зависимость от внешнего давления P удельной потенциальной энергии (а) и среднего числа ИК атомов (б) для бинарных наносплавов $Co-Au$. Указана доля атомов Au .

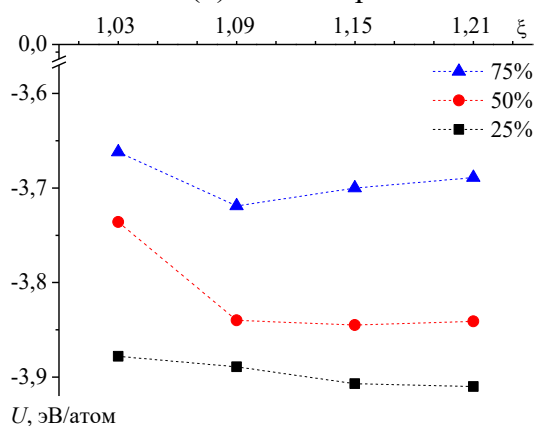


Рис. 5. Зависимость удельной потенциальной энергии бинарных наночастиц $Co-Au$ различного состава от коэффициента размерного несоответствия ξ при нулевом внешнем давлении. Указана доля атомов Au .

С ростом доли атомов Au зависимость удельной потенциальной энергии от внешнего давления проявляет несколько нелинейный характер. Увеличение доли атомов Au при каждом фиксированном значении давления нелинейно увеличивает удельную потенциальную энергию. Зависимость удельной потенциальной энергии бинарной частицы $Co-Au$ различного состава (см. рис. 5) от коэффициента размерного несоответствия ξ носит более сложный характер.

Таким образом, при формировании структурно-фазового состава в бинарных

металлических наносистемах внешнее давление можно рассматривать как управляющий параметр, сравнимый по доступности, например, со скоростью изменения температуры. Для системы $Au-Co$ характерны три основных структурных мотива: простой икосаэдр с единым ядром, цепочки икосаэдров и структура с фазами Лавеса.

Далее для описания структурных превращений исследовались бинарные наночастицы $Au-Co$, содержащие $N = 100, 200, 400, 800, 1520$ и 3000 атомов. Для исследования использовались следующие процентные соотношения компонентов в составе бинарных наночастиц: $0-100, 25-75, 50-50, 75-25, 100-0$. Исследуемые бинарные наночастицы нагревались до температуры плавления Co как более тугоплавкого металла (с учетом размерной зависимости), а затем охлаждались до $0,1$ К со скоростями $0,3-0,6$ К/пс. Шаг по времени в МД эксперименте составлял 1 фс. Коэффициент размерного несоответствия (size mismatch coefficient) между решётками золота и кобальта составлял $1,142$. Установлено (см. рис. 6), что сценарии структурообразования во всех исследованных составах бинарных наночастиц $Au-Co$ имеют как схожие черты, так и принципиальные различия.

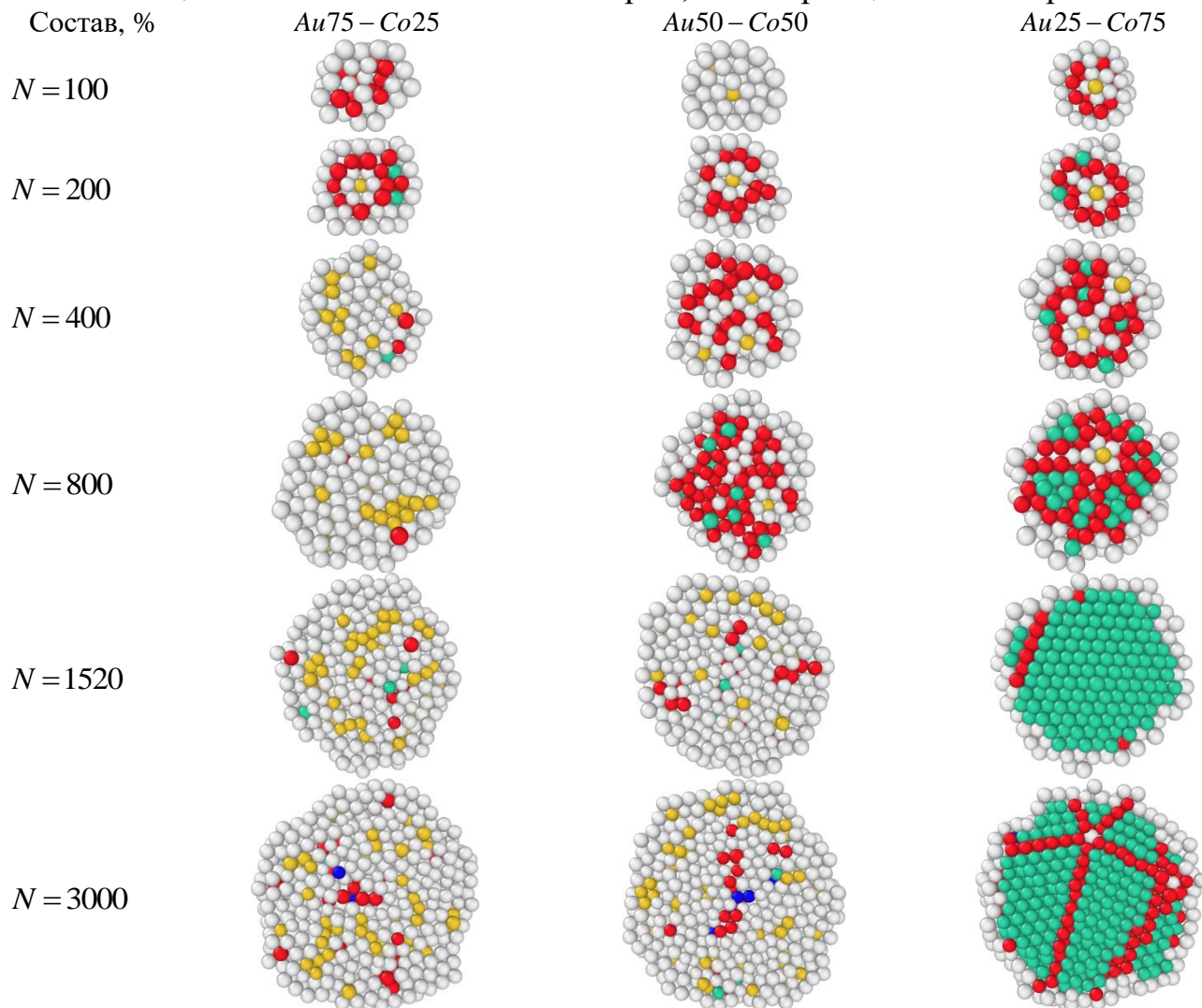


Рис. 6. Бинарные наночастицы $Au-Co$ различного размера в сечении плоскостью. Цветовое обозначение атомов соответствует соотносённым им упорядоченным фазам: зеленые – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые – нераспознанные.

Определено, что в составах с 50- и 75-процентным содержанием Au образуются множественные малые ядра икосаэдрической симметрии, а также цепочки из них. Такие локальные ядра состоят из центрального атома, чаще всего Co , и 12 его соседей. В составе $Co-25 \text{ ат.}\% Au$ с увеличением размера частиц доминирующей фазой становится ГЦК фаза. Начиная с размера $N=400$, может образовываться структура из пересекающихся плоскостей атомов ГПУ фазы без преобладания кристаллических зёрен. В [12] для такого типа атомного упорядочения был предложен термин «multiple core materials coated by a single shell material». С увеличением доли атомов Co и размеров системы число упорядоченных фаз, фиксируемых в наночастице, увеличивается. Появляются единичные атомы, распознаваемые как ОЦК фаза. В целом, как и предсказывала экспериментальная работа [13], бинарная наносистема $Au-Co$ демонстрирует разнообразие конечных конфигураций наночастиц, полученных при кристаллизации, а значит можно ожидать и различных физических характеристик, проявляющихся при сочетании определенного размера и состава бинарной металлической наночастицы. С целью определения наиболее термически стабильных составов для бинарных наночастиц $Au-Co$ нами были построены графики зависимости энергии смешения E_{mix} (см. рис. 7). Наблюдается асимметричность графика. Можно отметить, что для состава $Co-25 \text{ ат.}\% Au$ энергии смешения для всех рассматриваемых размеров достаточно близки, при этом оставаясь отрицательными. Возможно, это является следствием того, что значительная часть внутренних атомов наночастицы участвует в процессе образования множественных ядер икосаэдрической симметрии. К таким относятся не только атомы, обозначенные жёлтым цветом на рис. 6, но и их ближайшие соседи. При использовании уменьшенного коэффициента размерного несоответствия, когда поверхностная сегрегация становится не столь выгодной, мы получали увеличение энергии смешения в наночастицах того же размера.

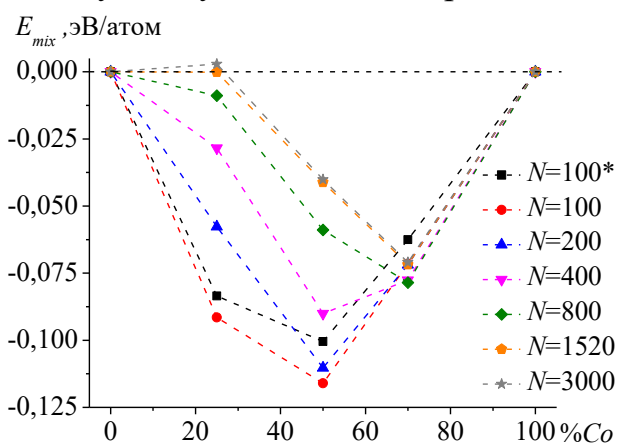


Рис. 7. Зависимость энергии смешения E_{mix} от состава бинарных наночастиц $Au-Co$. * - применен коэффициент размерного несоответствия компонент сплава 1,03.

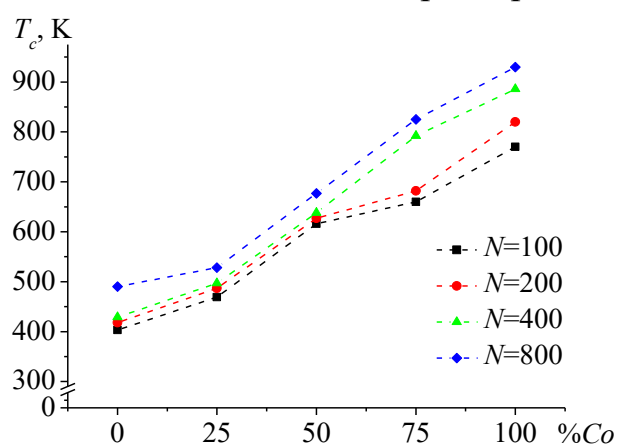


Рис. 8. Зависимость температуры кристаллизации T_c от состава бинарных наночастиц $Au-Co$.

На рис. 8 представлены результаты расчетов температуры T_c бинарных наночастиц $Au-Co$. При изменении размера как моно-, так и бинарных

металлических наночастиц наблюдается умеренный рост для всех исследованных составов. Концентрационные зависимости для малых размеров наночастиц по сравнению со средними размерами ведут себя по-разному именно для состава с 75ат.%*Co* (вогнутый участок меняется на выпуклый). По-видимому, этот факт сказывается и на особенностях структурообразования, которые отмечены на рис. 6: с ростом размера системы в конечной конфигурации доминирует ГЦК фаза. Отметим, что эквиатомный состав и состав *Au-25ат.%Co* бинарных наночастиц характеризуются достаточно близкими значениями температуры кристаллизации, т.е. размерный эффект для данных составов проявляется слабее.

Далее в МД экспериментах воспроизводился процесс закалки, т.е. быстрого охлаждения наночастиц *Ni-Al* с исходным однородным распределением компонентов. В качестве основного объекта исследований выступали наночастицы эквиатомного состава, содержащие 5000 атомов, т.е. 2500 атомов *Ni* и 2500 атомов *Al*. Эквиатомное соотношение компонентов отвечает стабильной объёмной фазе и, вместе с тем, не отвечает областям фазовой диаграммы, где возможно образование других фаз, помимо гомогенной фазы *Ni-Al*. Соотношение компонентов 1:1 или близкие к нему соотношения часто используются в нехимических (сухих) методах синтеза бинарных металлических наночастиц, например, в методе электровзрыва проволок [14]. Достаточно очевидно, что результаты закалки, т.е. быстрого охлаждения, будут зависеть от исходной температуры наночастиц. Выбранная нами температура предварительной релаксации (отжига), равная 1000 К, ниже макроскопической температуры плавления никеля (1727 К), но выше точки плавления алюминия (933,5 К). Время предварительной релаксации составляло 10 пс. При исходных температурах ниже температуры плавления обоих компонентов закалка не приводит к заметному изменению первоначальной структуры бинарных наночастиц с исходным однородным распределением атомов *Ni* и *Al*. Рис. 9 демонстрирует внешний вид и центральное сечение конечной конфигурации, полученной охлаждением исходной наночастицы кубической формы со случайным распределением компонентов. Охлаждение от 1000 К до 0,01 К осуществлялось со скоростью 0,06 К/пс. Из рис. 9 видно, что в результате закалки образовалась достаточно совершенная с точки зрения степени сегрегации компонентов наноструктура *Ni@Al*, оболочка которой представлена двумя-тремя монослоями из атомов *Al*.

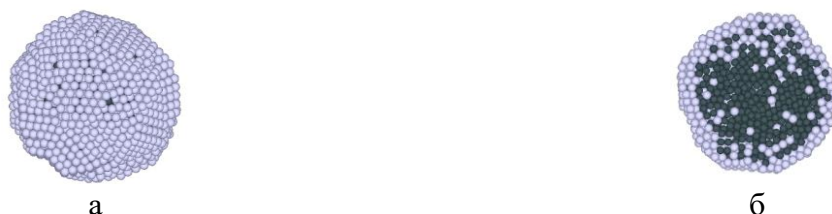


Рис. 9. Внешний вид (а) и центральное сечение (б) биметаллической наноструктуры $Ni_{2500}@Al_{2500}$, полученной в МД эксперименте закалкой наночастиц *Ni-Al* с исходным случайным распределением компонентов. Атомы *Al* – светло-серые, *Ni* – тёмно-серые.

Для сравнения на рис. 10 и 11 представлены конфигурации обрезанного

октаэдра (ГЦК-структура) и икосаэдра соответственно, полученные непродолжительной (10 пс) релаксацией исходных наноструктур $Ni@Al$, имеющих форму указанных многогранников. Как видно из рис. 10 б и 11 б, в отрелаксированных наноструктурах ядра полностью представлены атомами Ni .

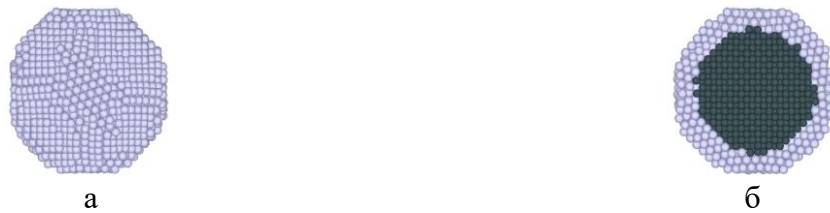


Рис. 10. Наноструктура $Ni_{2500}@Al_{2500}$, полученная МД релаксацией наночастиц $Ni_{2500}@Al_{2500}$ в форме в форме усеченного кубооктаэдра (ГЦК-структура) в течение 10 пс.

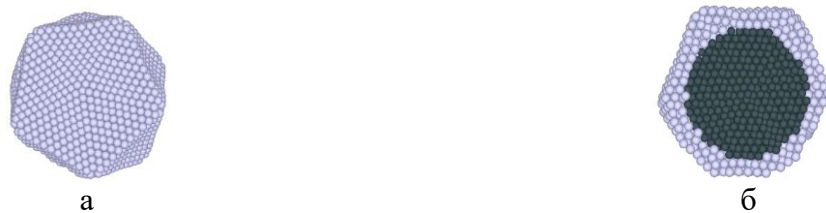


Рис 11. Наночастица $Ni_{2500}@Al_{2500}$, полученная МД релаксацией наночастиц $Ni_{2500}@Al_{2500}$ в форме икосаэдра в течение 10 пс.

На рис. 12 а представлены радиальные распределения компонентов в исходной сферической наночастице с однородным распределением компонентов. На рис. 12 б представлено распределение плотностей компонентов в наночастице после завершения процесса закалки. Также приведены значения радиуса инерции R_{gyr} . МД моделирование с использованием потенциала сильной связи предсказывает выраженное разделение компонентов между центральной частью наночастицы (ядром), представленным преимущественно атомами Ni , и оболочкой, состоящей из атомов Al . На рис. 12 пунктирными линиями отмечены значения средней плотности в центральной части (ядре) наночастицы. После релаксации и закалки плотность ядра уменьшается до $78,4 \text{ нм}^{-3}$ (см. рис. 12 б). Уменьшение плотности в ядре наночастицы сопровождается ее ростом в окружающей ядро оболочке. Развиваемая нами концепция о том, что анализ радиальных распределений плотностей отвечает наиболее адекватной идентификации наноструктур ядро-оболочка и представляет интерес для анализа структур, получаемых в прямых (лабораторных) экспериментах. В частности, аналогами распределений $\rho_i(r)$ являются распределения интенсивностей, построенных по данным энергодисперсионного анализа при воздействии электронного пучка на образцы наночастиц $Ni-Al$ [A11]. Экспериментальные результаты, описанные в [A12], подтверждают сегрегацию атомов Al к поверхности синтезированных наночастиц $Ni-Al$, но четко дифференцируемая структура $Ni@Al$ не образуется. Полученные данные позволяют предположить, что наноструктуры, получаемые методом электровзрыва проволок, также не являются равновесными.

Наноструктуры $Co@Au$ и $Au@Co$ отвечают случаю, когда компоненты биметаллических наночастиц заметно различаются по энергиям связи и,

соответственно, по поверхностным натяжениям как в жидком, так и в твердом состояниях. Интерес представляет изучение условий стабильности/нестабильности таких инверсных систем. На рис. 13 показаны результаты экспериментов методом МК, согласно которым заметно, что для системы $Au_{2500}@Co_{2500}$, для которой атомы золота, разрушая оболочку из атомов кобальта, сегрегируют к поверхности. Полученные нами результатами для наночастиц $Co_{2500}@Au_{2500}$ и $Au_{2500}@Co_{2500}$ находятся в хорошем согласии с работой [15] по изучению фазовой сегрегации биметаллических наночастиц на основе золота МД методом с использованием метода погруженного атома. Так вне зависимости от концентрации атомов золота они образуют на поверхности оболочку в один монослой, а с увеличением концентрации атомов золота до почти равномерного распределения (доля 0,53) распределение атомов золота внутри частицы качественно совпадает с результатами, представленными на рис. 13.

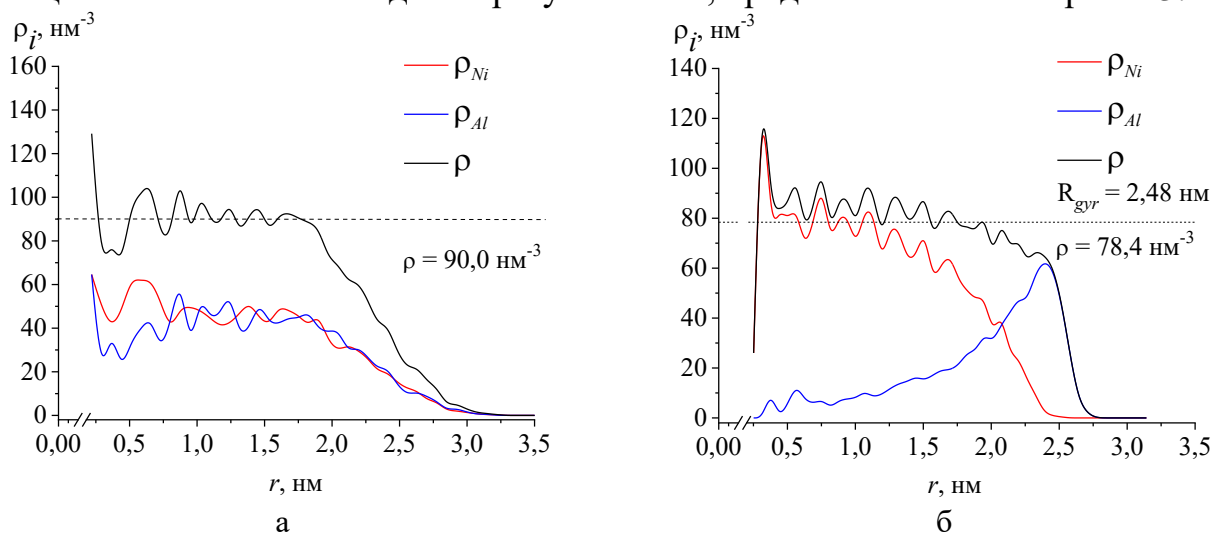


Рис. 12. Эволюция радиальных распределений плотности компонентов (Ni и Al) в результате кратковременной релаксации и последующей закалки бинарных наночастиц $Ni - Al$ с исходным однородным распределением компонентов: а – распределение компонентов в начальной конфигурации, б – конечные распределения плотностей Ni и Al , найденные с использованием потенциала сильной связи.



Рис. 13. Финальные конфигурации (в разрезе) наночастиц с начальной конфигурацией $Co_{2500}@Au_{2500}$ (а) и $Au_{2500}@Co_{2500}$ (б), полученные при моделировании по методу МК ($T = 1800 \text{ K}$) при увеличении МК-шагов (серым цветом показаны атомы кобальта, желтым цветом – золота).

Четвертая глава, несмотря на свое вспомогательное значение, содержит важные результаты по описанию процессов коалесценции и избирательной коррозии, которые могут быть использованы для синтеза биметаллических наноструктур заданной конфигурации. Описана эволюция процесса коалесценции

в процессе нагревания и последующего процесса структурообразования в процессе охлаждения для бинарных металлических наночастиц $Ni-Al$, $Ni-Cu$, $Co-Au$. Начальные конфигурации для вышеперечисленных систем представляли собой соприкасающиеся монометаллические наночастицы, состоящие из $N=2500$ атомов каждая. Температурный интервал, который выбирался для каждой из систем, соответствовал интервалу, примененному в Главе 3: для $Ni-Al$ – от 300 до 1000 К, $Ni-Cu$ – от 300 до 1500 К, $Co-Au$ – от 300 до 1500 К. На рис. 14-16 показаны конечные конфигурации при $T=300$ К, полученные после процесса коалесценции и последующего охлаждения. Таким образом, результаты моделирования процесса коалесценции наночастиц $Ni-Al$, $Ni-Cu$, $Co-Au$ двумя альтернативными методами показывают, что после процесса формирования манжеты, в которой происходит смешение компонентов, при охлаждении формируются наночастицы со структурой ядро-оболочка.

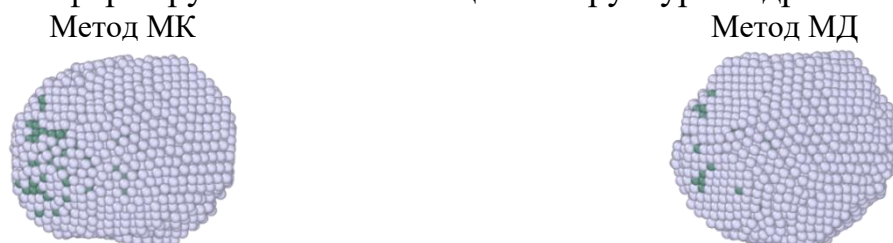


Рис. 14. Конечные конфигурации биметаллической наночастицы $Ni-Al$, полученные в процессе кристаллизации после нагревания и коалесценции монометаллических наночастиц: серым цветом показаны атомы алюминия, темно-зеленым цветом – никеля.

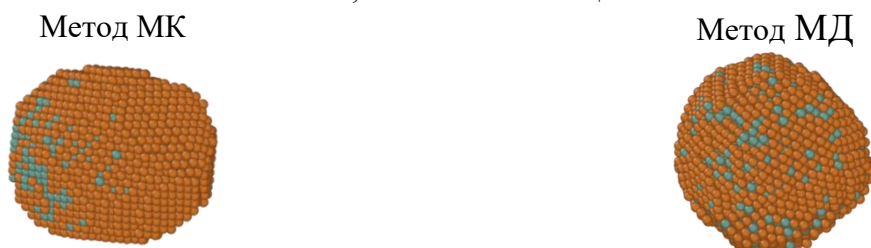


Рис. 15. То же для биметаллической наночастицы $Ni-Cu$: коричневым цветом показаны атомы меди, темно-зеленым цветом – никеля.



Рис. 16. То же для биметаллической наночастицы $Au-Co$: серым цветом показаны атомы кобальта, желтым цветом – золота.

Для воспроизведения процесса избирательной коррозии использовался следующий алгоритм. На каждом шаге итеративного процесса удаляется атом с наименьшим значением потенциальной энергии, однако для удаления может быть выбран и атом с низкой координацией. Начальные конфигурации наночастиц $Cu-Pt$ и $Ni-Pt$ содержали 1500 атомов Cu и 1500 атомов Pt . В начальных конфигурациях атомы Cu , Pt и Ni , Pt были равномерно распределены по всему объему частицы. В процессе, моделирующем процесс избирательной коррозии,

постепенно удалялись атомы Cu (Ni) до максимального количества удаленных атомов $N_{del} = 1200$. После завершения процесса удаления атомов производилась релаксация наночастиц. Анализ конфигураций, представленных на рис. 17, фиксирует образование структуры ядро-оболочка, в том числе нанопористой структуры. Показано, что избирательная коррозия не должна заметно изменять состав центральной части частицы (сердцевины частицы), а сердцевина частично сохраняет исходную структуру бинарного наносплава. В то же время с удалением атомов Cu (Ni) степень дефектности частицы возрастает в результате значительного изменения поверхности, наиболее подверженной удалению. По-видимому, это основной фактор, приводящий к пористости более крупных частиц во время процесса избирательной коррозии в лабораторных экспериментах. В некоторых случаях, например при использовании наночастиц в качестве катализаторов, пористость может быть желательным фактором (контролируемый процесс деградации), т.е. избирательная коррозия может быть рекомендована в качестве способа получения бинарных пористых наночастиц с поверхностными слоями, обогащенными одним из металлов.

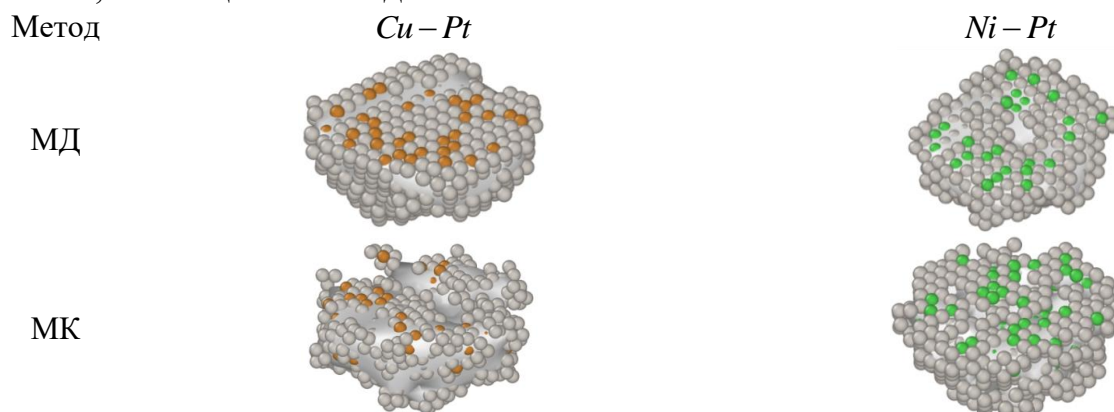


Рис. 17. Сравнение внутренних дефектов наночастиц $Cu - Pt$ и $Ni - Pt$ при количестве удаленных атомов $N_{del} = 1200$. Частицы представлены в экваториальном разрезе. Зеленые атомы – никель, серые – платина, оранжевые – медь.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. На примере бинарной металлической наносистемы $Au - Ag$ (т.е. системы с малым размерным несоответствием атомов) показано, что вид концентрационных зависимостей энергии смешения (найденной на основе энергий конечных конфигураций с наименьшей энергией, полученных при кристаллизации) позволяет прогнозировать составы и размеры бинарных металлических наночастиц, которые могут проявлять нестабильность. Предсказаны два различных сценария поведения концентрационных зависимостей температуры кристаллизации: зависимость с ярко выраженным минимумом и монотонно изменяющаяся зависимость.

2. На примере бинарной металлической наносистемы $Au - Co$ установлено, что наряду с температурой или скоростью ее изменения внешнее давление можно рассматривать как один из основных параметров, управляющих процессом формирования структурно-фазового состава. Выбор бинарной системы с определённым соотношением атомных радиусов в сочетании с регулированием

величины внешнего давления позволяет получать бинарные наносплавы различной структуры и фазового состава.

3. В бинарных наночастицах $Au-Co$ различного размера и состава было установлено, что выбранная бинарная наносистема демонстрирует большое разнообразие конечных конфигураций наночастиц, полученных при кристаллизации, а значит, можно ожидать и различных физических характеристик, проявляющихся при сочетании определенного размера и состава бинарной металлической наночастицы. На основе комплексного анализа размерных и концентрационных зависимостей температуры кристаллизации T_c были определены составы, для которых размерный эффект температуры кристаллизации не является выраженным.

4. На примере наноструктур $Co@Au$ и $Au@Co$ исследованы условия их термической стабильности. Показано, что до определённой температуры стабильными могут быть обе структуры. В качестве критерия стабильности предлагается использовать критерий термической стабильности, т.е. менее стабильной или просто нестабильной является та из двух инверсных структур, которая теряет стабильность при более низкой температуре.

5. Показано, что в результате быстрого охлаждения (закалки) бинарных наночастиц $Ni-Al$ образуются биметаллические наноструктуры с оболочкой из атомов Al и с практически полностью разделёнными компонентами. Выбор исходной температуры для кратковременной релаксации (отжига) и дальнейшей закалки определяется тем, что ей отвечают как выраженная поверхностная сегрегация Al , так и высокая скорость структурной перестройки наночастиц с исходным однородным распределением компонентов. Кроме того, была апробирована методика использования радиальных плотностей компонентов для анализа и идентификации мезоскопической и интегральной структуры биметаллических наносплавов на примере наночастиц $Ni-Al$ со структурой ядро-оболочка.

6. Показано, что одним из эффективных способов создания наноструктуры ядро-оболочка может быть процесс коалесценции. Результаты моделирования процесса коалесценции в наносистемах $Ni-Al, Ni-Cu, Co-Au$ свидетельствуют о том, что основными механизмами данного процесса являются поверхностная и межзеренная диффузии.

7. Два альтернативных метода компьютерного моделирования (МК и МД) адекватно воспроизводят процесс избирательной коррозии в бинарных наночастицах $Cu-Pt$ и $Ni-Pt$. Показано, что избирательная коррозия может быть эффективным методом синтеза наноструктур ядро-оболочка и даже более сложных наноструктур, например, структуры полое ядро-оболочка, имеющих развитую поверхность или обладающих высокой пористостью.

Основное содержание опубликовано в работах:

Статьи по теме диссертации в журналах из перечня ВАК или индексируемых в МБД Web of Science и Scopus:

A1. Kolosov A.Yu., Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Komarov P.V., **Bogdanov S.S.**,

Bogatov A.A., Myasnichenko V.S. Estimation of the dihedral angle between metal nanoparticles during their coalescence // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – V. 9. – № 5. – P. 05042-1 - 05042-4.

A2. Ершов П.М., Колосов А.Ю., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Хорт А.А., **Богданов С.С.**, Шиманская А.Н., Сдобняков Н.Ю. Исследование размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации и удельной избыточной поверхностной энергии наночастиц никеля вблизи фазового перехода плавление/кристаллизация // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. –2018. – Вып. 10. – С. 242-251.

A3. Колосов А.Ю., Мясниченко В.С., **Богданов С.С.**, Романовский В.И., Непша Н.И., Щербатых К.Р., Сдобняков Н.Ю. О закономерностях формирования моно- и биметаллических наночастиц в процессе коалесценции // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. –2018. – Вып. 10. – С. 359-367.

A4. Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., **Богданов С.С.**, Соколов Д.Н., Колосов А.Ю., Акимова Ю.Н. Выбор оптимального потенциала для моделирования плавления и кристаллизации наночастиц никеля // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2019. – Т. IX. – № 4. – С. 5-9.

A5. **Богданов С.С.**, Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Акимова Ю.Н., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю. Особенности процесса кристаллизации в биметаллических наноструктурах под внешним давлением // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. –2019. – Вып. 11. – С. 422-430.

A6. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S., Savina K.G., Vasilyev S.A., Ershov P.M., Grigoryev R.E., **Bogdanov S.S.**, Sokolov D.N. Computer simulation of dealloying in Cu-Pt nanoparticles // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1658. – Art. № 012048. – 6 p.

A7. Мясниченко В.С., Ершов П.М., **Богданов С.С.**, Савина К.Г., Матренин П.В., Сдобняков Н.Ю. Кристаллизация биметаллических наночастиц: влияние размерного несоответствия атомов и внешнего давления // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 274-283.

A8. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Васильев С.А., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Веселов А.Д., **Богданов С.С.** О факторах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка // Известия РАН. Серия физическая. – 2021. – Т. 85. – № 9. – С. 1239-1244. (Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A., Myasnichenko V.S., Sokolov D.N., Savina K.G., Veselov A.D., **Bogdanov S.S.** Factors of the stability/instability of bimetallic core–shell nanostructures // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2021. – V. 85. – I. 9. – P. 950-954).

A9. Мясниченко В.С., Ершов П.М., Савина К.Г., Веселов А.Д., **Богданов С.С.**, Сдобняков Н.Ю. Закономерности структурообразования в биметаллических

наночастицах с разной температурой кристаллизации // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 568-579.

A10. Сдобняков Н.Ю., **Богданов С.С.**, Веселов А.Д. и др. Влияние размерного эффекта на закономерности структурообразования в биметаллических наночастицах Au-Co // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 612-623.

A11. **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. – V. 57. – I. 28. – P.13467-13480.

A12. Талызин И.В., **Богданов С.С.**, Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Григорьев Р.Е., Первиков А.В., Мишаков И.В. Идентификация сложных наноструктур ядро-оболочка по радиальным распределениям локальной плотности компонентов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 307-320.

Свидетельства о регистрации программ на ЭВМ:

V1. Свидетельство № 2019661915 РФ. Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – 1 с.

V2. Свидетельство № 2021613406 РФ. NanoDiffusion / А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, Д.Н. Соколов, П.М. Ершов, С.С. Богданов, К.Р. Щербатых; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет». – № 2021612618; заявл. 04.03.2021; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 09.03.2021. – 1 с.

V3. Свидетельство № 2021613522 РФ. DihAngle / А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, Д.Н. Соколов, А.Д. Веселов, С.С. Богданов, Е.М. Давыденкова; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет». – № 2021612603; заявл. 04.03.2021; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 10.03.2021. – 1 с.

Список цитируемой литературы:

1. **Gilroy, K.D.** Bimetallic nanocrystals: syntheses, properties, and applications / K.D. Gilroy, A. Ruditskiy, D. Qin, Y. Xia // Chemical Reviews. – 2016. – V. 116. – I. 18. – P. 10414-10472.

2. **Calagua, A.** Synthesis and characterization of bimetallic gold-silver core-shell nanoparticles: a green approach / A. Calagua, H. Alarcon, F. Paraguay, J. Rodriguez // Advances in Nanoparticles. – 2015. – V. 4. – P. 116-121.

3. **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.

4. **Васильев, Л.С.** Методы исследования структурно-фазовых превращений в наноматериалах, деформируемых под давлением / Л.С. Васильев, Л.С. Ломаев // Вестник Пермского национального исследовательского университета. Механика.

– 2019. – № 2. – С. 63-85.

5. **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.

6. **Pervikov, A.V.** Synthesis and structure of NiCu and NiAl electroexplosive nanoparticles for production of carbon nanofibers / A.V. Pervikov, A.V. Pustovalov, S.D. Afonnikova et al // *Powder Technology*. – 2023. – V. 415. – Art № 118164. – 12 p.

7. **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.

8. **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.

9. **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.

10. **Paz Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz Borbón // *Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom*. – Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2011. – 155 с.

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

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

13. **Palomares-Baez, J.-P.** Nanoscale effects on phase separation / J.-P. Palomares-Baez, E. Panizon, R. Ferrando // *Nano Letters*. – 2017. – V. 17. – I. 9. – P. 5394-5401.

14. **Pervikov, A.** Synthesis of core-shell and Janus-like nanoparticles by non-synchronous electrical explosion of two intertwined wires from immiscible metals / A. Pervikov, A. Lozhkomoev, O. Bakina, M. Lerner // *Solid State Sciences*. – 2019. – V. 87. – P. 146-149.

15. **Chen, X.-W.** Phase segregation in bimetallic nanodroplets / X.-W. Chen, R. Huang, Y.-H. Wen // *Journal of Materials Science*. – 2022. – V. 57. – I. 43. – P. 20259-20267.

Подписано в печать 23.03.2023. Формат 60 x 84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № 61.

Издательство Тверского государственного университета.

170100, г. Тверь, Студенческий пер., 12, корпус Б.

Тел. (4822) 35-60-63.