

УДК 539.21 : 536.912

Оригинальная статья

О проблеме устойчивости/неустойчивости в тернарных наночастицах Cu-Fe-Ni типа ядро-оболочка

Н.И. Непша, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Р.Е. Григорьев,
Н.Ю. Сдобняков

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.517

Аннотация. Статья посвящена исследованию стабильности тернарных наночастиц Cu-Fe-Ni (состоящих из 5400 атомов) с типом структуры ядро-оболочка и ее взаимосвязи с поверхностной сегрегацией. Основное внимание уделяется моделированию их структурообразования с помощью программного обеспечения LAMMPS. Авторы проверяют гипотезу о том, что устойчивость наночастиц зависит от спонтанного выделения одного из компонентов на поверхность. Рассматриваются три конфигурации с различным распределением атомов (конфигурация $Cu_{45}Fe_{45}Ni_{10}$ со случайным распределением атомов, а также конфигурации – $Cu_{25}Fe_{25}@Ni_{50}$ и $Fe_{25}Ni_{25}@Cu_{50}$), и для каждой выполнено численное моделирование с применением метода молекулярной динамики, а также с использованием потенциалов сильной связи и метода погруженного атома. Анализ показал, что медь склонна к поверхностной сегрегации, а никель концентрируется в ядре, что значительно влияет на механические свойства наночастиц. Выявлены закономерности образования дефектов и их влияние на прочность наноструктур. В статье отмечается, что правильный выбор оболочки и ядра может как стабилизировать, так и дестабилизировать наночастицы, что открывает перспективы для практического применения этих материалов.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, LAMMPS, потенциал погруженного атома, потенциал сильной связи, метод сопоставления полиэдрических шаблонов, тернарные наночастицы, никель, медь, железо, структурообразование, калорические кривые.

1. Введение

Тернарные наносплавы Cu - Fe - Ni обладают рядом важных физико-химических свойств, что делает их перспективными для промышленного применения. В частности, они используются в катализе, литье, сварке, производстве магнитных сенсоров. Например, в статье [1] рассматривается простой и быстрый метод синтеза триметаллических магнитных наночастиц (НЧ) $Cu@FeNi$ (структура ядро-оболочка $A@B$, где A – ядро, B – оболочка). Эти НЧ состоят из кристаллической медной сердцевины и аморфной оболочки из железа и никеля. Катализатор $Cu_{0.4}@Fe_{0.1}Ni_{0.5}$ демонстрирует наилучшую активность при дегидрогенировании аммиак-борана, достигая низкой энергии активации в 32,9 кДж/моль, что значительно ниже большинства известных аналогов. Также он демонстрирует высокую каталитическую активность по сравнению с моно- и биметаллическими аналогами и хорошую стабильность при переработке. Важной особенностью является простота магнитной сепарации

катализатора для повторного использования, что делает этот метод перспективным для практического применения. Катализаторы на основе НЧ $Cu - Fe - Ni$, нанесённых на Al_2O_3 , продемонстрировали высокую эффективность при низких температурах, сравнимую с платиновыми катализаторами, сохраняя устойчивость к окислительным условиям, при этом добавление Fe к $Cu - Ni$ улучшило окисление пропилена и увеличило скорость восстановления оксида азота (II) [2]. В другом исследовании были синтезированы НЧ медь-допированного никелевого феррита, которые демонстрируют высокую эффективность в окислении ацетальдегида, авторы статьи считают их альтернативой дорогим металлам в каталитических процессах [3].

Сплавы $Cu - Fe - Ni$ применяются в производстве композитных материалов, лент и соединений. В работе [4] изучены ленты из сплавов $Cu - Ni - M$ ($M = Fe, Cr, V$), которые обладают высокой механической прочностью и термостабильностью. Исследования [5] показывают, что интерслои на основе $Fe - Ni$ позволяют улучшить прочность соединений нитрида кремния с металлами, упрощая технику их изготовления и предотвращая образование хрупких соединений. В [6] исследуется анодное поведение материалов $Cu_{65}Ni_{20}Fe_{15}$ при электролизе алюминия, где формирование оксидных слоёв на поверхности сплава снижает долговечность анодов, что требует дальнейших исследований.

Исследования поверхностных свойств тернарных сплавов также играют важную роль. В статье [7] изучается поверхностное натяжение для жидких тройных сплавов $Cu - Fe - Ni$, где установлено, что оно изменяется линейно с температурой и зависит от содержания меди. В работе [8] показано, что поверхностное натяжение можно точно предсказать с использованием уравнения Батлера. Эти результаты согласуются с данными по морфологии НЧ [9], где увеличение плотности тока при электрохимическом осаждении приводило к уменьшению размера частиц и снижению шероховатости поверхности.

Переходя к аспектам моделирования, молекулярная динамика (МД), метод Монте-Карло и теория функционала плотности (DFT – density functional theory) активно используются для изучения механизмов формирования и роста НЧ в сплавах. В работе [10] исследуется влияние никеля на осаждение меди в тройных сплавах $Cu - Fe - Ni$ с помощью МД и DFT методов. Было показано, что никель способствует объединению мелких медных кластеров в более крупные, что стабилизирует систему. Результаты моделирования согласуются с экспериментальными данными и подчеркивают важную роль никеля в снижении диффузионной активности меди, что улучшает механические свойства материалов. Метод кинетического Монте-Карло (в литературе принято сокращение kMC),

использованный в работе [11], также подтвердил, что никель улучшает стабильность медных кластеров и снижает риск образования трещин. Это особенно важно для разработки материалов с улучшенными механическими свойствами, таких как низколегированные стали. В работе [12] анализируется влияние охлаждения на образование обогащенных медью кластеров, что приводит к снижению предела текучести и увеличению хрупкости материала. Исследования показывают, что добавление никеля оказывает значительное влияние на процессы диффузии и сегрегации меди. В [13] было установлено, что при высоком содержании вакансий (более 1%) эффект никеля на диффузию меди снижается, что имеет значение для процессов старения сталей, используемых в ядерных реакторах.

Таким образом, исследования *Cu - Fe - Ni* сплавов демонстрируют их важность для промышленности. Контроль процессов диффузии и сегрегации позволяет улучшать свойства материалов и расширять их применение. Несмотря на значительные успехи в исследовании тернарных наносплавов *Cu - Fe - Ni*, наносплавы с высоким содержанием *Cu* и *Ni* остаются малоизученным.

2. Постановка задачи и методика эксперимента

В данной работе проведено исследование влияния поверхностной сегрегации на стабильность тернарных НЧ *Cu - Fe - Ni* и проверке гипотезы [14] о том, что устойчивость одной из двух альтернативных наноструктур ядро-оболочка зависит от спонтанного выделения одного из компонентов на поверхность. В качестве объекта исследования выбрана наноструктура $Cu_{45}Fe_{45}Ni_{10}$ со случайным распределением атомов, а после – две другие конфигурации: $Cu_{25}Fe_{25}@Ni_{50}$ и $Fe_{25}Ni_{25}@Cu_{50}$. Во всех случаях рассматривается система, содержащая 5400 атомов. Данное количество было выбрано таким образом, чтобы диаметр любой НЧ был в диапазоне от 5 нм до 6 нм. Построение начальных конфигураций осуществлялось при помощи ПО AtomsK [15], которое позволяет генерировать различные кристаллические решетки и поддерживает множество форматов файлов для других научных инструментов. В качестве первоначальной структуры была выбрана ГЦК решетка. Пример начальных конфигураций представлен на рис. 1. Для реализации поставленных целей использовалось ПО LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [16]. ПО LAMMPS – это мощное программное обеспечение для моделирования материалов на атомном и молекулярном уровнях, позволяющее проводить расчеты методом МД, моделируя движение атомов и молекул в системе, для изучения поведения частиц в широком спектре систем, включая твердые тела, жидкости и

гранулированные материалы. ПО LAMMPS [16] поддерживает большое количество моделей взаимодействий между частицами, что делает его гибким для использования в различных областях материаловедения, биофизики и нанотехнологий. ПО LAMMPS [16] используется для моделирования процессов деформации, теплопередачи, химических реакций и других явлений.

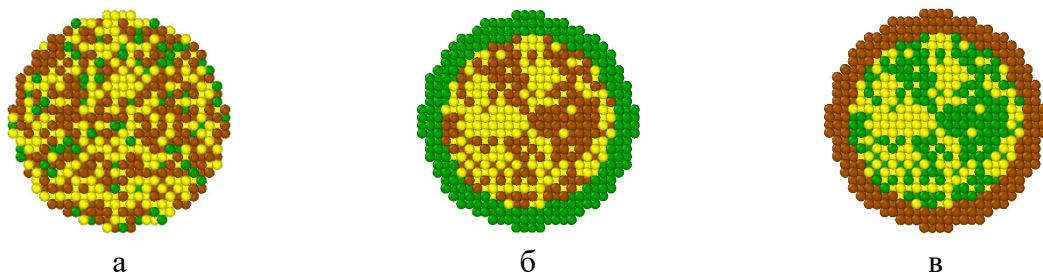


Рис. 1. Пример начальных конфигураций системы $Cu-Fe-Ni$. Здесь и далее: коричневые – атомы меди, желтые – атомы железа, зеленые – атомы никеля: а – $Cu_{45}Fe_{45}Ni_{10}$, б – $Cu_{25}Fe_{25}@Ni_{50}$, в – $Fe_{25}Ni_{25}@Cu_{50}$.

Системы стремятся к состоянию минимальной энергии, так как это состояние соответствует стабильной конфигурации. Для оптимизации наших систем использовался метод сопряженных градиентов. Например, в МД минимизация энергии помогает устранить неблагоприятные перекрытия атомов и улучшить начальные структуры для последующих симуляций, что критически важно для корректного моделирования физических и химических свойств материалов. Было выбрано две модели межатомного взаимодействия: потенциал сильной связи (second-moment approximation of the tight-binding scheme) и модель погруженного атома (embedded atom model).

Для краткости назовем данные потенциалы по фамилии их создателей: Cleri потенциал [17] и Bonny потенциал [18] соответственно. Параметры для смешанных взаимодействий в потенциале Cleri [17] рассчитывались по правилу Лоренца-Бертло: энергетические параметры определялись как среднее геометрическое значений компонентов, а пространственные параметры – как среднее арифметическое. В расчетах использовалось значение радиуса обрезки равное $7,55 \text{ \AA}$, что соответствует пятой координационной сфере. Начальные скорости задавались максвелловским распределением при 300 К. Шаг моделирования по времени был равен $dt=1 \text{ фс}$, применялся термостат Нозе-Гувера [19], жесткость термостатирования равна $100 \cdot dt$. Размеры расчетной коробки ($20 \text{ нм} \times 20 \text{ нм} \times 20 \text{ нм}$) были много больше размеров НЧ, непериодические граничные условия. Для решения дифференциальных уравнений движения Ньютона, чтобы предсказать положение частицы на основе её предыдущих и текущих положений, применялся алгоритм Верле [20]. Нагрев осуществлялся до температуры 1500 К, охлаждение до 300 К, скорости

нагрева/охлаждения были равны 0,1 К/пс. Время релаксации в каждой из точек 300 К, 1500 К и 300 К было равно 1 нс.

После охлаждения и релаксации визуализация конечных конфигураций производилась в специализированном ПО Ovito (Open Visualization Tool) [21, 22]. Полученные НЧ анализировались на наличие поверхностной сегрегации, сложных структур типа: ядро-оболочка (core-shell structure), луковичная (onion-like structure), Янус-структура (Janus structure) и т.п. Присутствие кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК) и аморфных ядер определялось с помощью метода сопоставления полиэдральных шаблонов (PTM – polyhedral template matching) [23], который идентифицирует локальные кристаллические структуры. Данный метод сравнивает локальную окрестность атома с геометрическими шаблонами идеальных структур. Если шаблон совпадает, вычисляется среднеквадратичное отклонение (RMSD – root mean square deviation), показывающее степень расхождения с идеальной структурой. Пороговое значение RMSD в данном случае установлено на 0,155. Для качественного описания сегрегации могут быть найдены локальные распределения плотностей отдельных элементов и всех атомов в целом. Данная задача была реализована в нашем ПО Metropolis [24].

3.1. Закономерности поверхностной и структурной сегрегации

Результаты последовательного нагрева и охлаждения начальной системы $Cu_{45}Fe_{45}Ni_{10}$ (см. рис 1 а) с использованием силового поля Cleri [17] указывают на наличие поверхностной сегрегации меди после плавления НЧ, при этом атомы железа занимают приповерхностные области, а атомы никеля концентрируются в центре НЧ (см. рис. 2 б), структуру можно идентифицировать как $CuFeNi@CuFe@Cu$. Один из типичных дефектов структуры – это образование пятизеренного дефектного ГЦК нанокристалла (penta twinned structure), у которого в границах зерен присутствуют атомы с локальной ГПУ структурой (см. рис. 2 в). Такие дефекты повышают плотность упаковки атомов и могут значительно увеличивать механическую прочность НЧ. Силовое поле Bonny [18] аналогично предсказывает монослой меди на поверхности после плавления первоначальной конфигурации со случайным распределением атомов. Отличие заключается во внутреннем строении полученного расплава: образуется так называемая псевдо-Янус структура (см. рис. 2 д) с четким разделением кристаллических фаз, а именно ГЦК и ГПУ структуры относятся к области с повышенным содержанием меди, а ОЦК – к области с повышенным содержанием железа (см. рис. 2 е). Атомы никеля распределены по всему объему НЧ за исключением поверхности. Название псевдо-Янус обусловлено бóльшим объёмом железа и меньшим объёмом

меди, что подтверждается рис. 5 б: кривая концентрации Fe лежит выше концентрации Cu , хотя кривые располагаются рядом в интервале 10-20 Å.

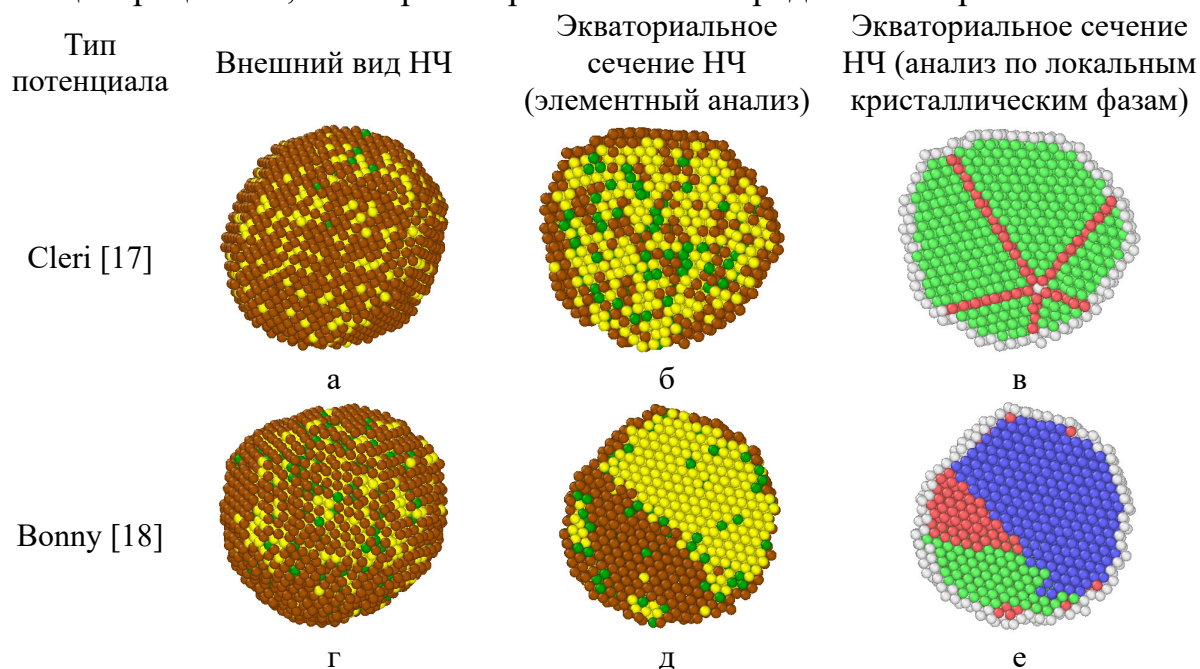


Рис. 2. Пример конечных конфигураций тернарных систем $Cu_{45}Fe_{45}Ni_{10}$. Здесь и далее: зелёные – атомы ГЦК структуры, красные – атомы ГПУ структуры, синие – атомы ОЦК структуры, желтые – ИК ядра, серые – атомы нераспознанных структур.

Оценив, какой элемент склонен к поверхностной сегрегации, можно теперь выбрать оболочку таким образом, что НЧ может быть как стабильной, так и нестабильной. В первом случае выберем никелевую оболочку $Cu_{25}Fe_{25}@Ni_{50}$ (см. рис. 1 б) и воспользуемся методикой, описанной выше. Потенциал Cleri [17] показывает аналогичный порядок расположения элементов, как для $Cu_{45}Fe_{45}Ni_{10}$ – структура $CuFeNi@CuFe@Cu$ (см. рис. 3 б), причем ядро преимущественно состоит из никеля. Кристаллическая структура – penta twinned structure, ось симметрии которой располагается ближе к геометрическому центру НЧ, а не к периферии (см. рис. 3 в). В [25] использовали метод горения в растворе (SCS – Solution combustion synthesis) с топливом, состоящим из гексаметилентетрамина и лимонной кислоты. В качестве источников металлических ионов использовались нитрат железа (III) и нитрат никеля (II). Рентгеновская дифрактометрия показала, что в полученном материале присутствуют две фазы: интерметаллид $FeNi_3$ (46%) с кубической кристаллической структурой (пространственная группа $Pm-3m$) и оксид железа Fe_3O_4 (54%) с кубической структурой (пространственная группа $Fd-3m$). Добавление меди и её поверхностная сегрегация могли бы сократить процент содержания нежелательного оксида железа.

Абсолютно другую картину дает потенциал Bonny [18]: медь по-

прежнему покрывает НЧ одним монослоем, однако приповерхностный слой состоит из никеля, ядро состоит из сегрегированных кластеров железа и отдельных вкраплений меди в матрице из никеля (см. рис. 3 д). Данный наносплав является аморфным (см. рис. 3 е) (металлическое стекло). Такая структура была рассмотрена в работе [1], только в этом случае $FeNi$ был оболочкой, а не ядром в НЧ.

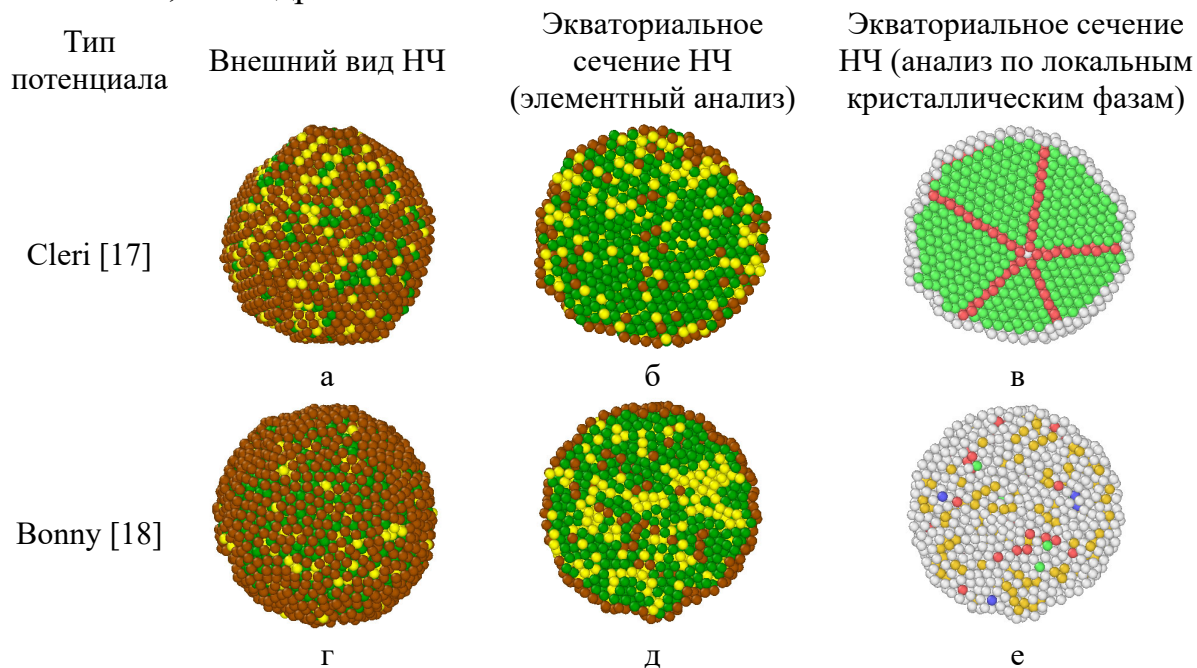


Рис. 3. Пример конечных конфигураций тернарных систем $Cu_{25}Fe_{25}@Ni_{50}$.

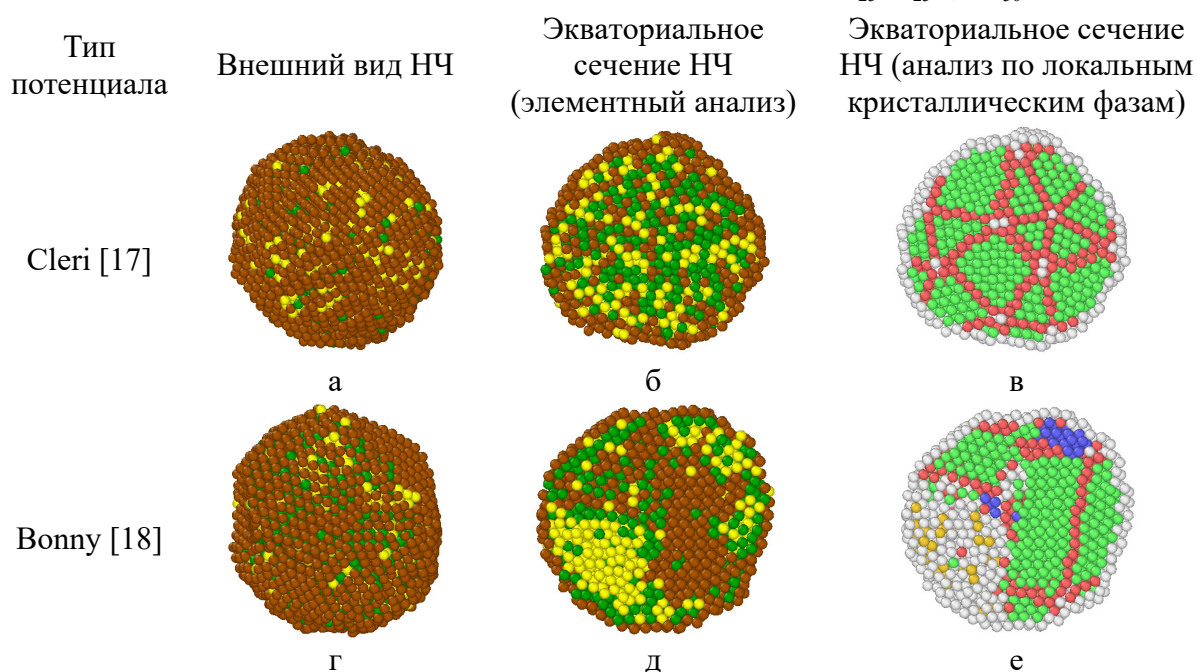


Рис. 4. Пример конечных конфигураций тернарных систем $Fe_{25}Ni_{25}@Cu_{50}$.

Далее выбираем начальную конфигурацию, оболочка которой состоит из меди $Fe_{25}Ni_{25}@Cu_{50}$ (см. рис. 1 в). Потенциал Cleri [17]

предсказывает ту же структуру, как и во всех остальных случаях: $CuFeNi@CuFe@Cu$. Данную структуру можно видеть на рис. 5 д, взгляд с правого края налево: сначала виден пик концентрации сегрегированной на поверхность меди, затем резкий рост концентрации железа, далее центральная часть НЧ, обогащенная никелем. Кристаллическая структура соответствует структурному дефекту Icosahedra [26, 27]. Потенциал Bonny [18] предсказывает такую же структуру, как в статье [1]: кристаллическая медная сердцевина и аморфная $FeNi$ периферия, с сегрегированной на поверхность медью в качестве исключения (см. рис. 4 д, е и рис. 5 е).

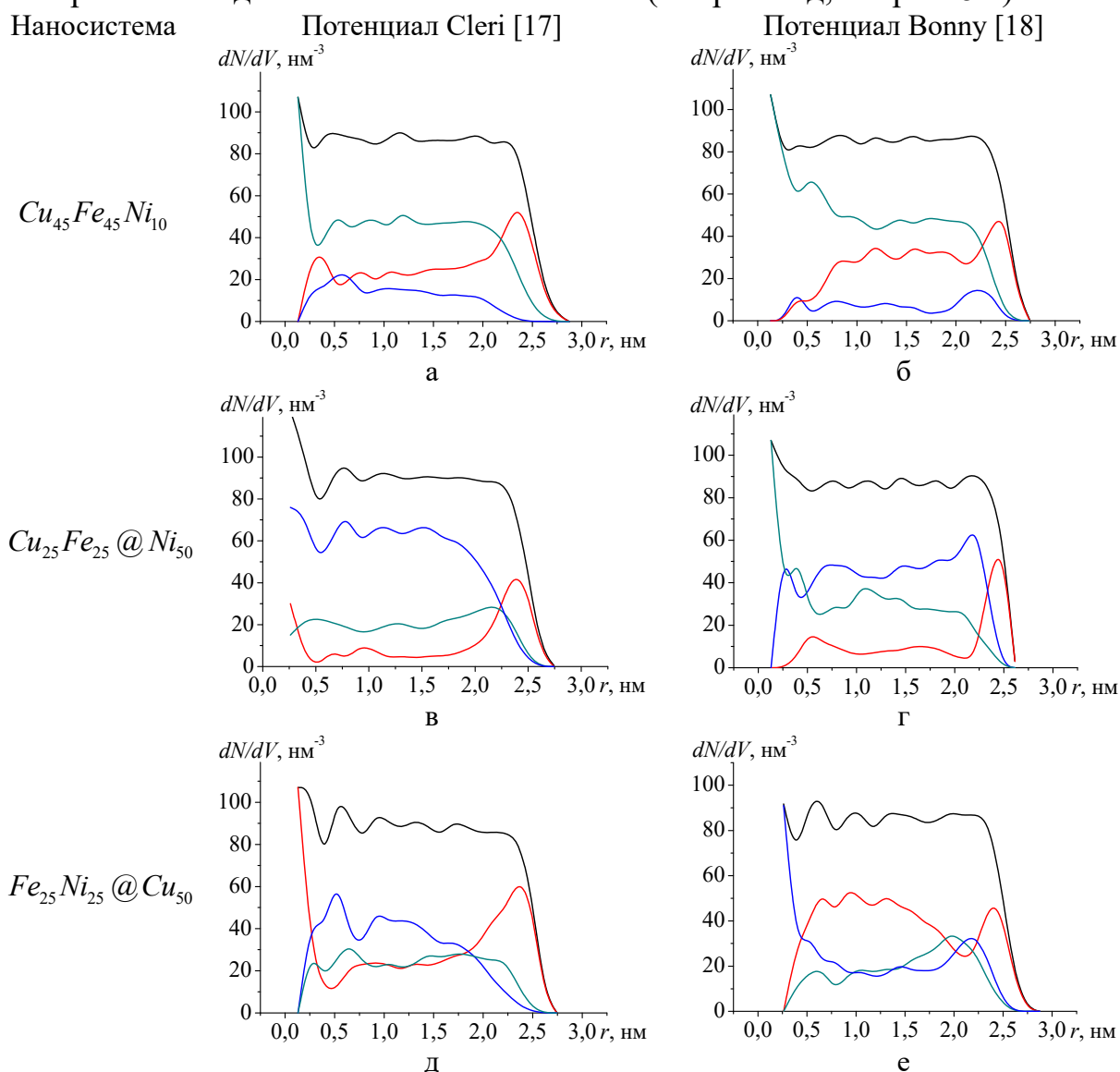


Рис. 5. Примеры зависимости концентрации атомов в сферических слоях dN / dV от расстояния до центра НЧ. Красная линия – концентрация меди, зелёная – концентрация железа, синяя – концентрация никеля, черная линия – общая концентрация.

Визуальные данные, представленные на рис. 2-4, подтверждаются при изучении локальных распределений плотностей компонентов в тернарной НЧ и всех атомов в НЧ (см. рис. 5). Такие зависимости

позволяют получить более детальную информацию об интегральной структуре тернарных НЧ. Для расчета находится минимальное расстояние атома от центра масс НЧ и максимальное расстояние, затем этот интервал делится на заданное число отрезков (в нашем случае это 20 отрезков). Далее рассчитывается локальная плотность $dN / dV(r)$ (где r — радиальная координата, соответствующая разбиению сфероподобной частицы на сферические слои с центром в её центре масс). Поведение зависимостей локальных распределений плотностей вблизи центра НЧ могут являться артефактами алгоритма расчета, поэтому не требует обсуждения.

3.2. Закономерности фазовых переходов

Для определения температур плавления и кристаллизации тернарные НЧ *Cu - Fe - Ni* нагревались до температуры, превышающей температуру плавления, а затем охлаждали ниже температуры кристаллизации. На графике потенциальной части удельной внутренней энергии может наблюдаться гистерезис в том случае, если начальная и конечная конфигурация имеют некоторую схожесть друг с другом (см. рис. 6 а, д, е). Напротив, если начальные и конечные конфигурации сильно отличаются по распределению атомов, можно наблюдать довольно сильный разрыв между началом нагрева u_s и концом охлаждения u_f (для краткости назовем $\Delta u = u_f - u_s$). Отметим, что вид гистерезиса (характер поведения зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии в процессе фазовых переходов и в температурной области вблизи них) различен для исследуемых систем даже при использовании одного вида силового поля. Различия при использовании потенциалов Cleri [17] и Bonny [18] особенно заметны при анализе калорических зависимостей, отвечающих охлаждению и соответственно кристаллизации НЧ. В этой связи вопрос идентификации фазового перехода только на основании данных по этим зависимостям может быть весьма затруднителен.

Например, на рис. 6 б разница составляет $\Delta u = -0,1$ эВ/атом, в то время как рис. 6 а — $\Delta u = -0,03$ эВ/атом. Такая разница объясняется тем, что на рис. 2 б ядро НЧ имеет смешанный состав, такой же, как и первоначальная конфигурация, а на рис. 2 д видна четкая сегрегация меди и железа. Форма начальной конфигурации может существенно влиять на вид калорической кривой. Так, если оболочка НЧ состоит из элемента, который спонтанно не выделяется на поверхность (в нашем случае это никель), то при плавлении происходит прорыв оболочки и заполнение поверхности атомами меди, что приводит к падению потенциальной энергии при нагревании до тех пор, пока поверхность НЧ полностью не заполнится выделившимся элементом (см. рис. 6 в, г). Тернарный наносплав *Cu - Fe - Ni*, состоящий из медной оболочки имеет другой вид калорических кривых. При нагреве в области

температур 1200 К можно видеть (см. рис. 6 д, е) изменение угла наклона кривых, отвечающих нагреванию, что может указывать на плавление оболочки и на кристаллическое ядро. Потенциальная энергия начальных конфигураций на рис. 6 д, е меньше, чем у конечных $\Delta u = 0,025$ эВ/атом, что является признаком устойчивости начальной конфигурации.

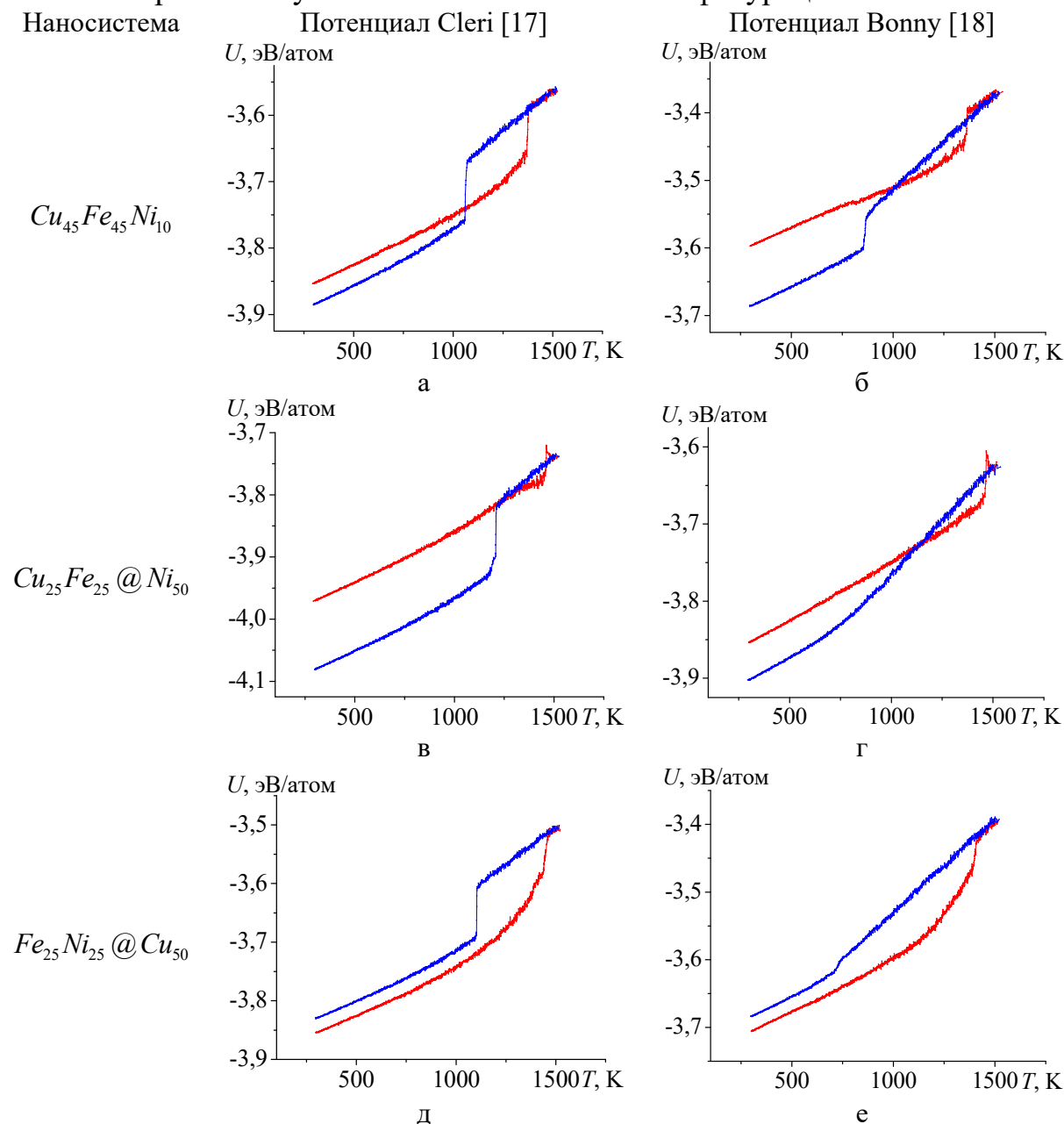


Рис. 6. Пример калорических кривых потенциальной части удельной внутренней энергии на атом в зависимости от температуры. Красная линия соответствует нагреву, синяя – охлаждению.

4. Заключение

В результате проведенного исследования были выявлены закономерности структурообразования и поверхностной сегрегации в

тернарных НЧ $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Ni}$ типа ядро-оболочка. Моделирование показало, что при плавлении НЧ происходит сегрегация меди на поверхность, тогда как атомы никеля и железа преимущественно остаются в центре и приповерхностных областях соответственно. Было установлено, что такая конфигурация приводит к образованию устойчивых кристаллических структур с дефектами, что улучшает механические свойства материалов, в частности прочность. При использовании потенциала Cleri [17] наблюдается формирование структуры типа «penta twinned structure», где атомы железа образуют приповерхностные кластеры. Потенциал Bonny [18] предсказал наличие псевдо-Янус структуры (pseudo-Janus structure [28]) с четким разделением кристаллических фаз меди и железа.

Результаты также продемонстрировали, что выбор материала для оболочки и ядра существенно влияет на стабильность НЧ. Например, оболочка из меди способствует повышению стабильности системы, в то время как никелевая оболочка может приводить к разрыву оболочки при нагреве и сегрегации меди на поверхность. Анализ калорических кривых подтвердил различия в поведении НЧ при нагреве и охлаждении в зависимости от начальной конфигурации.

В целом, проведенное исследование демонстрирует важность контроля процессов поверхностной сегрегации и выбора материалов для создания стабильных многокомпонентных НЧ с улучшенными механическими свойствами. В частности, особый интерес представляют тернарные НЧ, в которых один из элементов выступает в качестве допанта [29-31], или многокомпонентные НЧ, для сортов атомов которых могут быть характерны различные типы сегрегационного поведения [32, 33]: проявление тенденции к поверхностной сегрегации, формирование ядра и/или периферийных областей НЧ, индифферентное отношение к процессу сегрегации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00039, <https://rscf.ru/en/project/24-23-00039/>).

Библиографический список:

1. **Wang, H.-L.** One-step synthesis of $\text{Cu}@\text{FeNi}$ core-shell nanoparticles: Highly active catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane / H.-L. Wang, J.-M. Yan, Z.-L. Wang, Q. Jiang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – I. 13. – P. 10229-10235. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.007.
2. **Asakura, H.** Fe-modified CuNi alloy catalyst as a nonprecious metal catalyst for three-way catalysis / H. Asakura, M. Kirihara, K. Fujita et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2020. – V. 59. – I. 45 – P. 19907-19917. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c03389.
3. **Khalaf, M.M.** A facile chemical synthesis of $\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles as a nonprecious ferrite material for electrocatalytic oxidation of acetaldehyde / M.M. Khalaf, H.M. Abd el-Lateef, A.O. Alnajjar, I.M.A. Mohamed // Scientific Reports. – 2020. – V. 10. – Art. № 2761 – 14 p. DOI: 10.1038/s41598-020-59655-3.
4. **Khlebnikova, Yu. V.** Creation of a sharp cube texture in ribbon substrates of $\text{Cu}-40\% \text{Ni}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}$) ternary alloys for high-temperature second generation superconductors / Yu.V. Khlebnikova, D.P. Rodionov,

- I.V. Gervas'eva et al. // The Physics of Metals and Metallography. – 2016. – V. 117. – I. 11 – P. 1129-1137. DOI: 10.1134/S0031918X16110077.
5. **Fang, F.** Bonding of silicon nitride ceramics using Fe–Ni/Cu/Ni/Cu/Fe–Ni interlayers / F. Fang, C. Zheng, H.Q. Lou, R. Sui // Materials Letters. – 2001. – V. 47. – I. 3. – P. 178-181. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00232-9.
6. **Goupil, G.** Anodic behavior of mechanically alloyed Cu–Ni–Fe and Cu–Ni–Fe–O electrodes for aluminum electrolysis in low-temperature KF–AlF₃ electrolyte / G. Goupil, S. Helle, B. Davis et al. // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 112. – P. 176-182. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.157.
7. **Arslan, H.** Determination of surface tension of liquid ternary Ni–Cu–Fe and sub-binary alloys / H. Arslan, A. Dogan // Philosophical Magazine. – 2019. – V. 99. – I. 10 – P. 1206-1224. DOI: 10.1080/14786435.2019.1576937.
8. **Brillo, J.** Density and surface tension of liquid ternary Ni–Cu–Fe alloys / J. Brillo, I. Egry, T. Matsushita // International Journal of Thermophysics. – 2006. – V. 27. – I. 6. – P. 1778-1791. DOI: 10.1007/s10765-006-0121-7.
9. **Sarac, U.** Differences observed in the surface morphology and microstructure of Ni–Fe–Cu ternary thin films electrochemically deposited at low and high applied current densities / U. Sarac, M. Kaya, M. C. Baykul // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 766. – Art. № 012025. – 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/766/1/012025.
10. **Zhu, L.-S.** Influence of Ni on Cu precipitation in Fe–Cu–Ni ternary alloy by an atomic study / L.-S. Zhu, S.-J. Zhao // Chinese Physics B. – 2014. – V. 23. – № 6 – Art. № 063601. – 6 p. DOI: 10.1088/1674-1056/23/6/063601.
11. **Wang, Y.** Precipitation kinetics in binary Fe–Cu and ternary Fe–Cu–Ni alloys via kMC method / Y. Wang, J. Yin, X. Liu et al. // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – V. 27. – I. 4. – P. 460-466. DOI: 10.1016/j.pnsc.2017.06.005.
12. **You, L.-J.** Influence of Cu precipitation on tensile properties of Fe–Cu–Ni ternary alloy at different temperatures by molecular dynamics simulation / L.-J. You, L.-J. Hu, Y.-P. Xie, S.-J. Zhao // Computational Materials Science. – 2016. – V. 118. – P. 236-244. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.03.018.
13. **Liu, K.** Effect of Ni and vacancy concentration on initial formation of Cu precipitate in Fe–Cu–Ni ternary alloys by molecular dynamics simulation / K. Liu, L.-J. Hu, Q.-F. Zhang et al. // Chinese Physics B. – 2017. – V. 26. – № 8. – Art. № 083601. – 7 p. DOI: 10.1088/1674-1056/26/8/083601.
14. **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, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev et al. // Computational Materials Science. – 2021. – V. 199. – Art. №110710. – 11 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110710.
15. AtomsK. – Режим доступа: [www.url: https://atomsK.univ-lille.fr](http://atomsK.univ-lille.fr). – 01.09.2024.
16. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. – Режим доступа: [www.url: http://lammps.sandia.gov](http://lammps.sandia.gov). – 02.09.2024.
17. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
18. **Bonny, G.** Ternary Fe–Cu–Ni many-body potential to model reactor pressure vessel steels: First validation by simulated thermal annealing. / G. Bonny, R.C. Pasianot, N. Castin, L. Malerba // Philosophical Magazine. – 2009. – V. 89. – I. 34-36. – P. 3531-3546. DOI: 10.1080/14786430903299824.
19. **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.
20. **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.
21. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
22. OVITO Open Visualization Tool. – Режим доступа: [www.url: http://www.ovito.org](http://www.ovito.org). – 25.08.2024.
23. **Larsen, P.M.** Robust structural identification via polyhedral template matching / P.M. Larsen, S. Schmidt, J. Schiøtz // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 24. – № 5. – Art. № 055007. 18 p. DOI: 10.1088/0965-0393/24/5/055007.
24. **Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis** / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – 1 с.
25. **Khorth, A.** Solution combustion synthesis of single-phase bimetallic nanomaterials / A. Khorth, S. Roslyakov, P. Loginov // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2021. – V. 26. – Art. № 100727. – 5 p. DOI:

10.1016/j.nanoso.2021.100727.

26. Celino, M. Role of defective icosahedra in undercooled copper / M. Celino, V. Rosato, A. Di Cicco // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75. – I. 17. – P. 174210-1-174210-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.174210.

27. Самсонов, В.М. Поверхностное плавление в наночастицах и наносистемах. 2. Научные и нанотехнологические аспекты роли поверхностного плавления в наночастицах и наносистемах / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, В.В. Пуйтов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 571-588. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.571.

28. Hu, B. Pseudo-Janus Zn/Al-based nanocomposites for Cr(VI) sorption/remediation and evolved photocatalytic functionality / B. Hu, W. Liu, W. Gao et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 277. – P. 150-158. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.104.

29. Непша, Н.И. Сценарии структурообразования в тернарных наночастицах на основе Pd-Pt при наличии допанта Ni / Н.И. Непша, Д.Н. Соколов, Е.С. Митинев, А.А. Тактаров, Н.Ю. Сдобняков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 507-519. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.507.

30. Sdobnyakov, N.Yu. Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, C.-H. San et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 238. – Art. № 121895. – 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.

31. Sdobnyakov, N.Yu. Effect of cooling rate on structural transformations in Ti-Al-V nanoalloy: molecular dynamics study / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, V.S. Myasnichenko et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – V. 2052. – Art. № 012038. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/2052/1/012038.

32. Вересов, С.А. К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах / С.А. Вересов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371.

33. Сдобняков, Н.Ю. Комплексный подход к моделированию плавления и кристаллизации в пятикомпонентных металлических наночастицах: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589.

References:

1. Wang H.-L., Yan J.-M., Wang Z.-L., Jiang Q. One-step synthesis of Cu@FeNi core-shell nanoparticles: Highly active catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, issue 13, pp. 10229-10235. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.007.

2. Asakura H., Kirihaara M., Fujita K. et al. Fe-modified CuNi alloy catalyst as a nonprecious metal catalyst for three-way catalysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, vol. 59, issue 45, pp. 19907-19917. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c03389.

3. Khalaf M.M., Abd el-Lateef H.M., Alnajjar A.O., Mohamed I.M.A. A facile chemical synthesis of Cu_xNi_(1-x)Fe₂O₄ nanoparticles as a nonprecious ferrite material for electrocatalytic oxidation of acetaldehyde, *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, art. no. 2761, 14 p. DOI: 10.1038/s41598-020-59655-3.

4. Khlebnikova Yu.V., Rodionov D.P., Gervas'eva I.V., Suaridze T. R., Egorova L. Yu. Creation of a sharp cube texture in ribbon substrates of Cu–40% Ni–M (M = Fe, Cr, V) ternary alloys for high-temperature second generation superconductors, *The Physics of Metals and Metallography*, 2016, vol. 117, issue 11, pp. 1129-1137. DOI: 10.1134/S0031918X16110077.

5. Fang F., Zheng C., Lou H.Q., Sui R. Bonding of silicon nitride ceramics using Fe–Ni/Cu/Ni/Cu/Fe–Ni interlayers, *Materials Letters*, 2001, vol. 47, issue 3, pp. 178-181. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00232-9.

6. Goupil G., Helle S., Davis B. et al. Anodic behavior of mechanically alloyed Cu–Ni–Fe and Cu–Ni–Fe–O electrodes for aluminum electrolysis in low-temperature KF–AlF₃ electrolyte, *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 112, pp. 176-182. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.157.

7. Arslan H., Dogan A. Determination of surface tension of liquid ternary Ni–Cu–Fe and sub-binary alloys, *Philosophical Magazine*, 2019, vol. 99, issue 10, pp. 1206-1224. DOI: 10.1080/14786435.2019.1576937.

8. Brillo J., Egry I., Matsushita T. Density and surface tension of liquid ternary Ni–Cu–Fe alloys, *International Journal of Thermophysics*, 2006, vol. 27, issue 6, pp. 1778-1791. DOI: 10.1007/s10765-006-0121-7.

9. Sarac U., Kaya M., Baykul M. C. Differences observed in the surface morphology and microstructure of Ni–Fe–Cu ternary thin films electrochemically deposited at low and high applied current densities, *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 766, art. no 012025, 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/766/1/012025.

10. Zhu L.-S., Zhao S.-J. Influence of Ni on Cu precipitation in Fe–Cu–Ni ternary alloy by an atomic study,

- Chinese Physics B*, 2014, vol. 23, no. 6, art. no. 063601, 6 p. DOI: 10.1088/1674-1056/23/6/063601.
11. Wang Y., Yin J., Liu X. et al. Precipitation kinetics in binary Fe–Cu and ternary Fe–Cu–Ni alloys via kMC method, *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, vol. 27, issue 4, pp. 460-466. DOI: 10.1016/j.pnsc.2017.06.005.
12. You L.-J., Hu L.-J., Xie Y.-P., Zhao S.-J. Influence of Cu precipitation on tensile properties of Fe–Cu–Ni ternary alloy at different temperatures by molecular dynamics simulation, *Computational Materials Science*, 2016, vol. 118, pp. 236-244. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.03.018.
13. Liu K., Hu L.-J., Zhang Q.-F. et al. Effect of Ni and vacancy concentration on initial formation of Cu precipitate in Fe–Cu–Ni ternary alloys by molecular dynamics simulation, *Chinese Physics B*, 2017, vol. 26, no. 8, art. no. 083601, 7 p. DOI: 10.1088/1674-1056/26/8/083601.
14. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu. 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.
15. Atomsk. Available at: [www.url: https://atomsk.univ-lille.fr](http://www.url:https://atomsk.univ-lille.fr) (accessed 01.09.2024).
16. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. Available at: [www.url: http://lammps.sandia.gov](http://www.url:http://lammps.sandia.gov). (accessed 02.09.2024).
17. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
18. Bonny G., Pasianot R.C., Castin N., Malerba L. Ternary Fe-Cu-Ni many-body potential to model reactor pressure vessel steels: First validation by simulated thermal annealing, *Philosophical Magazine*, 2009, vol. 89, issue 34-36, pp. 3531-3546. DOI: 10.1080/14786430903299824.
19. 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.
20. 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.
21. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, issue 1, pp. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
22. OVITO *Open Visualization Tool*. Available at: [www.url: http://www.ovito.org](http://www.url:http://www.ovito.org). (accessed 25.08.2024).
23. Larsen P.M., Schmidt S., Schiøtz J. Robust structural identification via polyhedral template matching, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 24, no. 5, art. 055007, 18 pp. DOI: 10.1088/0965-0393/24/5/055007.
24. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Ershov P.M., Bogdanov S.S. Metropolis. Certificate RF, no. 2019661915, 2019. (In Russian).
25. Khort A., Roslyakov S., Loginov P. Solution combustion synthesis of single-phase bimetallic nanomaterials, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2021, vol. 26, art. no. 100727, 5 p. DOI: 10.1016/j.nanoso.2021.100727.
26. Celino M., Rosato V., Di Cicco A. Role of defective icosahedra in undercooled copper, *Physical Review B*, 2007, vol. 75, issue 17, pp. 174210-1-174210-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.174210.
27. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Talyzin I.V., Puitov V.V. Surface melting in nanoparticles and nanosystems. 2. Scientific and nanotechnological aspects of the role of surface melting in nanoparticles and nanosystems, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 571-588. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.571. (In Russian).
28. Hu B., Liu W., Gao W. et al. Pseudo-Janus Zn/Al-based nanocomposites for Cr(VI) sorption/remediation and evolved photocatalytic functionality, *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 277, pp. 150-158. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.104.
29. Nepsha N.I., Sokolov D.N., Mitinev E.S., Taktarov A.A., Sdobnyakov N.Yu. Stsenarii strukturoobrazovaniya v ternarnykh nanochastitsakh na osnove Pd-Pt pri nalichii dopanta Ni [Scenarios of structure formation in ternary nanoparticles based on Pd-Pt in the presence of Ni dopant], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 507-519. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.507. (In Russian).
30. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., San C.-H., et al. Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 238, art. no 121895, 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.
31. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Myasnichenko V.S. et al. Effect of cooling rate on structural transformations in Ti-Al-V nanoalloy: molecular dynamics study, *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2052, art. no. 012038, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/2052/1/012038.
32. Veresov S.A., Savina K.G., Veselov A.D. et al. K voprosu izucheniya protsessov strukturoobrazovaniya v

chetyrekhkomponentnykh nanochastitsakh [To the problem of investigating the processes of structure formation in four-component nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371. (In Russian).

33. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Sokolov D.N. et al. Kompleksnyj podkhod k modelirovaniyu plavleniya i kristallizatsii v pyatikomponentnykh metallicheskih nanochastitsakh: molekulyarnaya dinamika i metod Monte-Karlo [Complex approach to the simulation of melting and crystallization in five-component metallic nanoparticles: molecular dynamics and the Monte Carlo method], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2023, issue 15, pp. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589. (In Russian).

Original paper

On the problem of stability/instability in core-shell ternary Cu-Fe-Ni nanoparticles

N.I. Nepsha, D.N. Sokolov, A.Yu. Kolosov, K.G. Savina, R.E. Grigoryev, N.Yu. Sdobnyakov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.517

Abstract: The article is devoted to the study of stability of ternary *Cu-Fe-Ni* nanoparticles (consisting of 5400 atoms) with a core-shell structure and its relationship with the surface segregation. The main focus is on modeling their structural formation using the LAMMPS software. The authors test the hypothesis that stability of nanoparticles depends on the spontaneous segregation of one of the components to the surface. Three configurations with different atomic distributions (configuration $Cu_{45}Fe_{45}Ni_{10}$ with random distribution of atoms, as well as configurations – $Cu_{25}Fe_{25}@Ni_{50}$ and $Fe_{25}Ni_{25}@Cu_{50}$) are considered, and numerical modeling is performed for each of them using molecular dynamics methods and applying the tight-binding and embedded atom method potentials. The analysis showed that copper tends to segregate to the surface, while nickel concentrates in the core, significantly affecting mechanical properties of the nanoparticles. Patterns of the defect formation and their impact on the strength of nanostructures were identified. The article emphasizes that the correct choice of shell and core can both stabilize and destabilize the nanoparticles, providing prospects for the practical application of these materials.

Keywords: *molecular dynamics method, LAMMPS, embedded atom model, tight-binding potential, polyhedral template matching method, ternary nanoparticles, nickel, copper, iron, structural formation, caloric curves.*

Непша Никита Игоревич – аспирант 4 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

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

Савина Ксения Геннадьевна – аспирант 2 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Григорьев Роман Евгеньевич – аспирант 3 года обучения кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

Nikita I. Nepsha – 4th year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

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

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

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

Roman E. Grigoryev – 3rd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Nickolay Yu. Sdobnyakov – Dr. Sc., Docent, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 25.08.2024; после рецензирования/revised: 04.10.2024; принята/accepted 06.10.2024.