

Анализ термической устойчивости внутреннего строения наночастиц Ag-Cu

А.А. Череповская, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер, Д.А. Рыжкова
ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова»
655017, Россия, Республика Хакасия, Абакан, просп. Ленина, 90
arina.cherepovskaya@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.557

Аннотация: Бинарные наночастицы сплава меди и серебра представляют большой практический интерес в связи с возможностью тонкой настройки имеющихся в них физико-химических свойств посредством изменения состава, размера, формы и структуры наночастиц. Методом молекулярной динамики были изучены процессы формирования внутреннего строения наночастиц Ag-Cu диаметром от 2,0 до 8,0 нм при их кристаллизации с тремя различными темпами отвода тепловой энергии. Были найдены особенности данного процесса в зависимости от целевого химического состава наночастиц, их размера и интенсивности отвода термической энергии. Реальный внешний вид и структура изучаемых наночастиц определялись при помощи визуализаторов OVITO и xmakemol. Было показано, что в результате кристаллизации из расплава бинарных наночастиц Ag-Cu происходит захват достаточно устойчивых при комнатной температуре (300 К) метастабильных состояний, а также была проведена оценка устойчивости таких состояний после отжига при температуре 600 К.
Ключевые слова: бинарные сплавы, медь, серебро, наночастицы, структура, кристаллизация, метастабильные состояния, компьютерное моделирование, сильная связь.

Анализ различного строения бинарных наночастиц и определение, как наиболее устойчивых, структур с минимально возможным значением потенциальной энергии показывают [1], что в Ag – Cu наночастицах (НЧ) с большим содержанием серебра наиболее вероятной структурой является ядро-оболочечная со смещенным центром. В этом образце ядро Cu асимметрично размещается в наночастице, покрытой с одной стороны очень тонким слоем Ag, что часто называется морфологией квази-Януса. То есть данные компьютерного моделирования предсказывают для Ag – Cu НЧ ядро-оболочечную морфологию с медным ядром как наиболее стабильную при различных целевых составах.

Однако наночастицы бинарного сплава Ag – Cu часто наблюдались и в явном метастабильном состоянии [2,3], отличающемся совершенно иным внутренним строением по отношению к структурам с минимальным значением энергии. Характерной особенностью такого состояния является то, что метастабильные Ag – Cu НЧ могли наблюдаться длительное время в широком интервале температур.

Понимание и контроль условий метастабильности в наноразмерных системах имеет решающее значение для разработки технологических применений таких материалов. Фактически, наночастицы очень часто

производятся в сильно неравновесных условиях, что особенно характерно для физических методик синтеза. Это приводит к образованию кинетически захваченных метастабильных структур в качестве конечного результата процесса синтеза [4]. Однако можно предположить, что с течением времени они будут переходить к термодинамическому равновесию, и поэтому свойства, в том числе и структурные, могут измениться. То есть определение технологических условий получения метастабильных конфигураций наночастиц и нахождения границ их устойчивости имеет большое практическое значение, но экспериментальные исследования данной проблематики практически отсутствуют.

Поэтому целью данной работы стало исследование методами компьютерного моделирования процессов формирования внутреннего строения наночастиц сплава $Ag - Cu$ при их кристаллизации в зависимости от целевого химического состава, размера и интенсивности отвода термической энергии, а также определение термической устойчивости полученного внешнего и внутреннего строений НЧ.

Часто экспериментальное определение внутренней структуры наночастиц связано со значительными трудностями, так как, например, при размерах частиц меньше 5,0 нм дифракция на рентгеновских лучах перестает выдавать физически адекватные результаты. Использование электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии также редко позволяет решить данную проблему. Поэтому при исследовании нанокластеров часто применяют компьютерное моделирование [5-6].

На наш взгляд наиболее адекватной методикой исследования может стать молекулярно-динамический подход, в основе которого лежит расчет классических траекторий движения объекта в фазовом пространстве координат и импульсов его атомов. Этот метод позволяет достаточно точно определить структурные и термодинамические свойства НЧ, а также проследить динамику атомов наночастиц при изменении различных внешних факторов, таких как температура, давление и т.д.

Для моделирования термического воздействия на $Ag - Cu$ наночастицы методом молекулярной динамики была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, University of Duisburg, Germany. Силы межатомного взаимодействия вычислялись с использованием потенциала сильной связи TB-SMA на основе параметров, рассчитанных в [7]. Компьютерный анализ протекающих процессов проводился в микроканоническом NVE ансамбле. Температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле с шагом по времени $h = 1$ фс.

Модельные наночастицы были получены при вырезании из идеальной кристаллической решетки Ag , в которых часть атомов серебра была случайным образом заменена атомами меди в интересующем нас целевом процентном соотношении. На первом этапе моделируемые системы были плавно нагреты до 1200 К и выдержаны при этой температуре в течении 2,0 нс для полного исчезновения остатков кристаллического строения. Далее на основе термостата Андерсена была произведена процедура плавного охлаждения $Ag-Cu$ НЧ к комнатной температуре с тремя различными скоростями отвода тепловой энергии. После этого при помощи визуализаторов OVITO и xmakemol находился реальный внешний вид и структура изучаемых наночастиц.

В качестве модели синтеза бинарных наночастиц $Ag-Cu$ нами была выбрана методика вакуумно-термического испарения [8, 9], поэтому первичные НЧ были в расплавленном (аморфном) состоянии с наличием максимально возможной сферической формы. Для оценки получаемого при кристаллизации строения были выбраны бинарные наночастицы $Ag-Cu$ диаметром $2,0 \leq D \leq 8,0$ нм с процентным содержанием атомов меди в них в пределах 10-50 %. Далее эти первичные НЧ подвергались процедуре охлаждения к комнатной температуре ($T = 300$ К) с разным темпом отвода тепловой энергии, соответствующим времени охлаждения $\tau = 0,5$; 1,5 и 2,5 нс. Полученные на первом этапе моделирования результаты показали, что независимо от процентного содержания атомов меди в бинарных наночастицах $Ag-Cu$ и их размера при двух наибольших скоростях охлаждения ($\tau = 0,5$ и 1,5 нс) в подавляющем большинстве случаев фиксировались НЧ с разупорядоченным (аморфным) строением. Если рассматривать более детально модельные НЧ на конечной стадии термической эволюции, то все же можно заметить ожидаемую сегрегацию по ядро-оболочечному сценарию, характерной особенностью которой, в нашем случае, является незавершенность данного процесса. Действительно, атомы Ag выдавливались из центра $Ag-Cu$ НЧ на поверхность, но явного медного ядра обнаружить не удалось. То есть при высоких скоростях охлаждения ($\tau = 0,5$ и 1,5 нс) кристаллизация $Ag-Cu$ НЧ диаметром $2,0 \leq D \leq 8,0$ нм и с содержанием в них менее 50% атомов меди практически всегда приводит к захвату явных метастабильных состояний, не наблюдаемых при анализе структур на основе минимума их потенциальной энергии.

Изучим далее данные, полученные нами при времени охлаждения $\tau = 2,5$ нс. Здесь был обнаружен ряд интересных особенностей, но только при условии минимального легирования НЧ серебра атомами меди ($\approx 10\%$). При остальных целевых составах, с более высоким процентным

содержанием атомов меди, внешний и внутренний вид $Ag-Cu$ НЧ, был полностью аналогичен случаям более высокой скорости кристаллизации.

Полученные результаты имеют явно выраженный размерный эффект. Так для ансамбля $Ag-Cu$ НЧ диаметром $D=2,0$ нм около 30% наночастиц обладали икосаэдрической структурой. Остальные НЧ ($\approx 70\%$) были найдены с аморфным строением. С увеличением диаметра НЧ до 4,0 нм количество наночастиц с аморфным строением уменьшилось до 40%. Из наночастиц, имевших выраженное кристаллическое строение, примерно 30% было с пятичастичной симметрией (Ih , Dh), оставшиеся – обладали ГЦК строением. При $D=6,0$ нм $Ag-Cu$ НЧ в аморфном состоянии найдено не было. То есть все моделируемые нами наночастицы данного размера и целевого состава при таких условиях кристаллизации уже успевали произвести перестройку в направлении образования либо икосаэдрической модификации ($\approx 20\%$), либо в направлении ГЦК фазы ($\approx 80\%$). В последнем изученном ансамбле бинарных наночастиц $Ag-Cu$ диаметром $D=8,0$ нм все НЧ на конечной стадии моделирования обладали в преимущественной мере ГЦК строением, однако наблюдались достаточно большие аморфные области. Отметим, что и здесь выраженное медное ядро обнаружено не было. Возможные причины такого структурного поведения бинарных наночастиц $Ag-Cu$ были подробно рассмотрены нами на основе эвтектического подхода в работе [5].

На втором этапе компьютерного моделирования была произведена оценка устойчивости фиксируемых нами метастабильных состояний. Для этого все полученные при кристаллизации $Ag-Cu$ НЧ были подвержены процедуре термического отжига при температуре $T=600$ К в течение нескольких нс с целью фиксации возможного изменения внутреннего или внешнего строения.

Рассмотрение полученных результатов начнем с наночастиц наименьшего диаметра ($D=2,0$ нм). При минимальном уровне легирования медью (10%) было найдено, что НЧ с имевшимся первичным аморфным строением эволюционировали в направлении достаточно правильного икосаэдрического расположения атомов (см. рис.1), но также без формирования медного ядра, наночастицы, имевшие до отжига икосаэдрическое построение атомов сохраняли его без каких-либо существенных изменений. Однако при увеличении процентного содержания атомов меди в бинарной наночастице (от 20% до 40%), никаких структурных переходов зафиксировано уже не было. То есть в таких наночастицах первоначальное аморфное строение даже при условии достаточно сильного нагрева в течение нескольких наносекунд осталось стабильным. Интересным исключением из найденной тенденции стал

целевой состав с 50% содержанием Cu . Здесь структурная эволюция происходила сразу по нескольким сценариям. Часть наночастиц с аморфным начальным строением так в нем и осталась, несмотря на существенное воздействие кинетических факторов. Другая часть начала эволюционировать в направлении образования икосаэдра. Если же первичная наночастица после завершения процесса кристаллизации обладала хоть каким-то зародышем кристаллической фазы, то такой переход происходил уже более уверенно. То есть можно предположить, что данный целевой состав, по всей видимости, является неким граничным случаем, начиная с которого вероятность структурного перехода к икосаэдрической фазе начинает вновь повышаться.

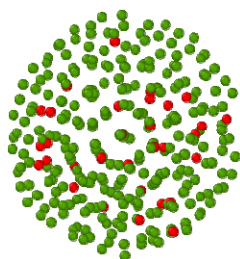


Рис. 1. Наночастица сплава $Ag_{90}Cu_{10}$ диаметром $D=2,0$ нм после отжига при $T=600$ К. Строение икосаэдрическое. Зеленым цветом показаны атомы серебра, красным – атомы меди.

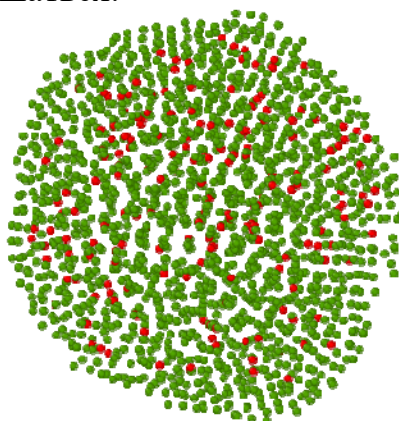


Рис. 2. Наночастица сплава $Ag_{90}Cu_{10}$ диаметром $D=4,0$ нм после отжига при $T=600$ К. Строение икосаэдрическое. Цветовые обозначения соответствуют рис. 1.

Рассмотрим теперь, как повлияет на приведенные выше результаты увеличение диаметра моделируемых бинарных наночастиц до $D=4,0$ нм. Наночастицы с целевым содержанием меди от 20% до 50% даже в условиях длительного нагрева до достаточно высоких температур ($T=600$ К, $t=4$ нс) сохранили первоначальное аморфное строение без наличия даже какого-то подобия медного ядра. И только минимальный уровень легирования (10% Cu) позволил провести в НЧ некоторые изменения ее внутреннего строения. Если после завершения процесса кристаллизации наночастицы все же обладали какой-либо кристаллической модификацией внутреннего строения (Ih или ГЦК), то она оказывалась термически устойчивой и уже не изменялась. Если же начальная структура была аморфной, то наблюдался уже отмеченный ранее переход к достаточно правильному икосаэдрическому построению атомов (см. рис. 2). Во всех модельных случаях ядро-оболочечное строение бинарных наночастиц $Ag-Cu$ зафиксировано не было.

Рассмотрим результаты, полученные для ансамбля наночастиц

диаметром $D = 6,0$ нм. Для анализа был выбран целевой состав с 10% добавкой меди в серебро, как обладающий наиболее интересными свойствами с точки зрения возможного атомного упорядочения. Весь ансамбль наночастиц также был отожжен при $T = 600$ К, но уже в течении большего времени ($t = 6$ нс). В ходе проведенного анализа данных был сделан вывод о том, что если после завершения процесса кристаллизации НЧ обладала дефектным икосаэдрическим строением, отжиг не привел к изменению порядка расположения атомов в направлении ГЦК фазы, характерной для объемных образцов. Икосаэдрическая политипная модификация сохранялась, и даже иногда наблюдалось улучшение первично дефектного икосаэдра. Однако, если перед процессом отжига начальное строение НЧ было ГЦК с наличием фрагментов разупорядочения, то возможных сценариев термически обусловленной эволюции внутреннего строения было уже несколько. Так, в ряде случаев наблюдался переход от дефектной ГЦК фазы к икосаэдрической, причем иногда даже достаточно хорошего качества. Такой переход происходил примерно в половине модельных случаев. Остальные наночастицы после прохождения процедуры отжига примерно в равном соотношении формировали либо ГЦК строение, либо декаэдрическое. Все это еще раз доказывает близость энергетических состояний для данных структурных модификаций в случае бинарных наночастиц $Ag-Cu$ с малым уровнем легирования, в нашем случае это 10% Cu . Образования ядро-оболочечного вида $Ag-Cu$ НЧ по-прежнему зафиксировано не было.

Таким образом, на основании проведенного компьютерного моделирования процесса кристаллизации $Ag-Cu$ наночастиц с несколькими различными темпами отвода термической энергии можно сделать вывод, что при процессах физического синтеза $Ag-Cu$ НЧ, например, при создании SERS подложек [8, 9] или при производстве наночастиц из высокотемпературной газовой среды [10], реальное внутреннее строение таких бинарных наночастиц кардинально отличается от строения $Ag-Cu$ НЧ полученных в условиях термодинамического равновесия, т.е. на основе анализа структур с минимально возможным значением энергии. Следовательно, в результате кристаллизации из расплава бинарных наночастиц $Ag-Cu$ вследствие интенсивно протекающих кинетических явлений происходит захват метастабильных состояний, отличающихся отсутствием ядро-оболочечного строения.

Также результаты проведенного моделирования по отжигу бинарных наночастиц $Ag-Cu$, полученных в результате имитации физических методик синтеза и их дальнейшей кристаллизации, убедительно подтверждают предположение [8], что оптимизация химического

упорядочения для $Ag-Cu$ НЧ, ожидаемая в [3, 4] в виде четко выраженной ядро-оболочечной строения, при реально возможных темпах отвода тепловой энергии, в подавляющем большинстве случаев не может привести к такому результату из-за захвата устойчивых высокоэнергетических метастабильных состояний, возникающих в процессе термического воздействия.

Исследование выполнено за счет гранта Министерства образования и науки Республики Хакасия (Соглашение №92 от 13.12.2022).

Библиографический список:

1. **Bochicchio, D.** Structures and segregation patterns of Ag-Cu and Ag-Ni nanoalloys adsorbed on MgO(001) / D. Bochicchio, R. Ferrando, E. Panizon, G. Rossi // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2016. – V. 28. – № 5. – Art. № 064005. – 13 p. DOI: 10.1088/0953-8984/28/6/064005.
2. **Nelli, D.** Two-steps versus one-step solidification pathways of binary metallic nanodroplets / D. Nelli, El Yakout El Koraychy, M. Cerbelaud et. al. // *ACS Nano*. – 2023. – V. 17. – I. 1. – P. 587-596. DOI: 10.1021/acsnano.2c09741.
3. **Rapetti, D.** Optimizing the shape and chemical ordering of nanoalloys with specialized walkers / D. Rapetti, C. Roncaglia, R. Ferrando // *Advanced Theory and Simulations*. – 2023. – V. 6. – I. 9. – Art №2300268. – 13 p. DOI: 10.1002/adts.202300268.
4. **Nelli, D.** Core-shell vs. multi-shell formation in nanoalloy evolution from disordered configurations / D. Nelli, R. Ferrando // *Nanoscale*. – 2019. – V. 11. – I. 27. – P. 13040-13050. DOI: 10.1039/C9NR02963J.
5. **Ryzhkova, D.A.** Use of eutectic effects in the possible creation of phase-change memory cells based on Ag-Cu nanoclusters / D.A. Ryzhkova, S.L. Gafner, Yu.Ya. Gafner // *Physics of Metals and Metallography*. – 2023. – V. 124. – I. 10. – P. 1041-1048. DOI: 10.1134/S0031918X23601634.
6. **Gafner, Yu.** Dual structural transition in small nanoparticles of Cu-Au alloy / Yu. Gafner, S. Gafner, L. Redel, I. Zamulin // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2018. – V. 20. – № 2. – Art. № 51. – 14 p. DOI: 10.1007/s11051-018-4161-2.
7. **Rapallo, A.** Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems / A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando et al. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 122. – I. 19. – P. 194308-1-194308-13. DOI: 10.1063/1.1898223.
8. **Dubkov, S.V.** SERS in red spectrum region through array of Ag-Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation / S.V. Dubkov, A.I. Savitskiy, A. Yu Trifonov et.al. // *Optical Materials: X*. – 2020. – V. 7. – Art. № 100055. – 9 p. DOI: 10.1016/j.omx.2020.100055.
9. **Gromov, D.G.** Optimization of nanostructures based on Au, Ag, Au-Ag nanoparticles formed by thermal evaporation in vacuum for SERS applications / D.G. Gromov, S.V. Dubkov, A.I. Savitskiy et. al. // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 489. – P. 701-707. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.286.
10. **Gafner, Yu. Ya.** The role of gold atom concentration in the processes of formation of Cu-Au nanoparticles from the gas phase / Yu.Ya. Gafner, S. L. Gafner, D. A. Ryzhkova, A. V. Nomoev // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2021. – V. 12. – P. 72-81. DOI: 10.3762/bjnano.12.6

References:

1. Bochicchio D., Ferrando R., Panizon E., Rossi G. Structures and segregation patterns of Ag-Cu and Ag-Ni nanoalloys adsorbed on MgO(001), *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, vol. 28, no. 5, art.no. 064005, 13 p. DOI: 10.1088/0953-8984/28/6/064005.
2. Nelli D., El Yakout El Koraychy, Cerbelaud M. et. al. Two-steps versus one-step solidification pathways of binary metallic nanodroplets, *ACS Nano*, 2023, vol. 17, issue 1, pp. 587-596. DOI: 10.1088/0953-8984/28/6/064005.
3. Rapetti D., Roncaglia C., Ferrando R. Optimizing the shape and chemical ordering of nanoalloys with specialized walkers, *Advanced Theory and Simulations*, 2023, vol. 6, issue 9, art.no. 2300268, 13 p. DOI: 10.1002/adts.202300268.
4. Nelli D., Ferrando R. Core-shell vs. multi-shell formation in nanoalloy evolution from disordered configurations, *Nanoscale*, 2019, vol. 11, issue 27, pp. 13040-13050. DOI: 10.1039/C9NR02963J.

5. Ryzhkova D.A., Gafner S.L., Gafner Yu.Ya. Use of eutectic effects in the possible creation of phase-change memory cells based on Ag-Cu nanoclusters, *Physics of Metals and Metallography*, 2023, vol. 124, issue 10, pp. 1041-1048. DOI: 10.1134/S0031918X23601634.
6. Gafner Yu., Gafner S., Redel L., Zamulin I. Dual structural transition in small nanoparticles of Cu-Au alloy, *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, vol. 20, no. 2, art.no. 51,14 p. DOI: 10.1007/s11051-018-4161-2.
7. Rapallo A., Rossi G., Ferrando R. et al. Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems, *The Journal of Chemical Physics*, 2005, vol. 122, issue 19, pp. 194308-1-194308-13. DOI: 10.1063/1.1898223.
8. Dubkov S.V., Savitskiy A.I., Trifonov A.Yu. et.al. SERS in red spectrum region through array of Ag-Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation, *Optical Materials: X*, 2020, vol. 7, art.no. 100055, 9 p. DOI: 10.1016/j.omx.2020.100055.
9. Gromov D.G., Dubkov S.V., Savitskiy A.I. et. al. Optimization of nanostructures based on Au, Ag, Au-Ag nanoparticles formed by thermal evaporation in vacuum for SERS applications, *Applied Surface Science*, 2019, vol. 489, pp. 701-707. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.286.
10. Gafner Yu.Ya., Gafner S.L., Ryzhkova D.A., Nomoev A.V. The role of gold atom concentration in the processes of formation of Cu-Au nanoparticles from the gas phase, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2021, vol. 12, pp. 72-81. DOI: 10.3762/bjnano.12.6.

Short Communication

Analysis of thermal stability of the internal structure of Ag-Cu nanoparticles

A.A. Cherepovskaya, S.L. Gafner, Yu.Ya. Gafner, D.A. Ryzhkova

Khakass State University, Abakan, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.557

Abstract: Binary nanoparticles of the copper-silver alloy of are of great practical interest due to the possibility of fine-tuning their physical and chemical properties by changing the composition, size, shape and structure of nanoparticles. The processes of formation of the internal structure of *Ag-Cu* nanoparticles with a diameter from 2.0 to 8.0 nm during their crystallization with three different rates of thermal energy dissipation were studied by the molecular dynamics method. The features of this process were found to be dependent on the target chemical composition of nanoparticles, their size and the intensity of the thermal energy dissipation. The actual appearance and structure of the studied nanoparticles were determined using OVITO and xmakemol visualizers. It was shown that as a result of crystallization from the melt of binary *Ag-Cu* nanoparticles, metastable states that are sufficiently stable at room temperature (300 K), and the stability of such states after annealing at a temperature of 600 K is also evaluated.

Keywords: binary alloys, copper, silver, nanoparticles, structure, crystallization, metastable states, computer modeling, strong coupling.

Череповская Арина Александровна – студент магистратуры 2 года обучения направления подготовки «Современные цифровые технологии в образовании» ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Гафнер Светлана Леонидовна – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Гафнер Юрий Яковлевич – д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Рыжкова Дарья Антоновна – аспирант 4 года обучения, старший преподаватель кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Arina A. Cherepovskaya – 2nd year graduate student of specialty «Modern digital technologies in education», Khakass State University

Svetlana L. Gafner – Dr. Sc., Docent, Professor of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Khakass State University

Yury Ya. Gafner – Dr. Sc., Professor, Chief of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Khakass State University

Daria A. Ryzhkova – 4th year postgraduate student, Senior Lecturer, Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Khakass State University

Поступила в редакцию/received: 01.06.2024; после рецензирования/revised: 29.06.2024; принята/accepted: 05.07.2024.