

Определение размерной границы устойчивости ГЦК фазы наночастиц серебра

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.457

Аннотация: Основной задачей проведенного исследования являлось нахождение размерной границы, при которой нанокластеры серебра, обладающие различной начальной морфологией, самопроизвольно изменяют свое строение на ГЦК структуру, характерную для объемного материала. Для этого в работе были изучены данные высокоразрешающей электронной микроскопии исходных и отожженных наночастиц серебра, сформированных на углеродной подложке вакуумно-термическим испарением. Установлено, что в результате отжига число малых наночастиц ($D < 3,5$ нм) уменьшается приблизительно в 2 раза, а доля наночастиц с икосаэдрической и декаэдрической огранками растет примерно в 1,5 раза. Для оценки полученных результатов методом молекулярной динамики на основе модифицированного потенциала сильной связи было произведено дополнительное исследование границ устойчивости структурных модификаций нанокластеров серебра аналогичных диаметров ($D = 2-10$ нм) с целью определения размерной границы возможного термически индуцированного структурного перехода от исходной аморфной морфологии к ГЦК фазе. Полученные данные сравнивались с результатами для наночастиц Ag с начальным ГЦК строением. Было показано, что размерной границе, при которой нанокластеры изменяли начальное аморфное строение на ГЦК структуру, соответствует диаметр частиц 8-10 нм.

Ключевые слова: нанокластеры, серебро, кристаллизация, структура, компьютерное моделирование, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.

1. Введение

Рассмотрим некоторые особенности применения металлических наночастиц в плазмонике. Хотя существует множество разновидностей плазмонных металлических наноструктур, все они могут быть разделены на две основные группы по отношению к плазмонному эффекту, который они в основном поддерживают. Это или локализованные поверхностные плазмоны (LSP – local surface plasmon), или распространяющиеся поверхностные плазмоны (PSP – propagating surface plasmon). В LSP переменное электрическое поле, связанное со световой волной, оказывает силовое воздействие на газ электронов в зоне проводимости металла, заставляя их совместно колебаться. При определенной частоте возбуждения эти колебания попадают в резонанс с частотой падающего света, что приводит к сильному колебанию поверхностных электронов, широко известному как локализованный поверхностный плазмонный резонанс (LSPR – localized surface plasmon resonance) и именно данный случай является характерным для нанокластеров [1]. В результате LSPR

наночастицы могут излучать длины волн определенного цвета в видимой области электромагнитного спектра.

Традиционными материалами для плазмонных приложений являются Ag , Au и Cu , хотя используются также Li и Al . Однако на массивах наночастиц Cu усиление сигнала в целом оказалось значительно ниже, что может быть связано с быстрым окислением нанокластеров меди. Имеются сообщения, что окисление Cu до CuO или Cu_2O приводит к деградации плазмонных свойств [2], по всей видимости, похожие проблемы имеются и у наночастиц Al . Поскольку в последнее время на основе химических методов удалось добиться устойчивого синтеза широкого спектра наноструктур только для Au и Ag , то именно эти химические элементы и являются наиболее перспективными для использования в плазмонике материалами.

Другим важным аспектом применения того или иного металла в плазмонных приложениях является его стоимость, и здесь серебро имеет явное преимущество. Кроме этого очень важным является легкость, с которой плазмонные материалы могут быть подготовленные в виде наночастиц с контролируемым размером и формой. Но самое главное достоинство Ag состоит в том, что именно нанокластеры данного металла дают наибольшее усиление сигнала при использовании света в диапазоне от синего до ультрафиолетового [2].

При этом стало ясно, что именно симметрия наночастиц может значительно влиять на величину рассеяния и поглощения световой волны, так как без образования сильного диполя рассеяние и поглощение света наночастицами будет несущественным. Таким образом, на основе контроля размера, формы и внутреннего строения наночастиц, светом можно эффективно управлять с беспрецедентной точностью и поэтому определение морфологии отдельных наночастиц серебра представляет большой интерес для исследования их возможного оптического отклика.

2. Экспериментальная процедура

Подробную информацию о структуре отдельной наночастицы можно получить с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВПЭМ). Метод ВПЭМ применялся для изучения строения наночастиц серебра, сформированных вакуумно-термическим испарением [3] на поверхности тонкой пленки аморфного углерода.

Данная методика дает прекрасные результаты при анализе внутреннего строения достаточно больших наночастиц, имея ограничения при рассмотрении морфологии малых нанокластеров. Так в ходе регистрации высокоразрешающих изображений было замечено, что наночастицы размером больше 5 нм оставались стабильными при

непродолжительном воздействии на них пучком электронов. Наночастицы небольших размеров были нестабильны уже после нескольких секунд воздействия на них высокоэнергетическими электронами.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время экспериментальные методики не могут дать нам адекватную картину строения малых кластеров, особенно при условии термического воздействия на них, в лучшем случае нам будет доступно лишь изображение конечной стадии эволюции наночастиц. Поэтому, на наш взгляд, для подробного изучения структуры и процессов диффузионного перемещения атомов серебра под действием тепловой энергии экспериментальные результаты необходимо дополнить данными компьютерного моделирования.

Для моделирования процессов термического воздействия на Ag наночастицы методом молекулярной динамики (МД) была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, University Duisburg Germany. Силы межатомного взаимодействия вычислялись с использованием модифицированного потенциала сильной связи (TB-SMA – second moment approximation of tight-binding) с радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере включительно [4].

Компьютерный анализ протекающих процессов проводился в каноническом NVT ансамбле. Температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле с шагом по времени $h=1$ фс. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов, а также функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры.

3. Результаты и обсуждение

Наночастицы серебра изучались во многих работах, как теоретического, так и экспериментального характера, перечислить которые просто не представляется возможным. В ходе проведенных исследований было найдено многообразие возможных геометрических форм, среди которых наиболее часто встречаются усеченный октаэдр, икосаэдр и декаэдр. В наших более ранних работах по данной тематике [5, 6] проводился анализ термической стабильности ряда размеров малых нанокластеров серебра диаметром до 2 нм при условии начальной ГЦК фазы. Результаты компьютерного эксперимента показали формирование у Ag нанокластеров подобия сферической формы, часто обладающей икосаэдрическим или декаэдрическим строением. Данный результат мы считаем достаточно важным, так как симметрия частиц в явном виде влияет на величину рассеяния и поглощения световой волны.

В объёмном состоянии серебро имеет гранецентрированную кубическую решётку, но конкуренция между объёмной и поверхностной энергиями в нанометровом диапазоне может привести к формированию сразу нескольких различных изомеров. Одна из причин появления различных структурных модификаций заключается в очень близких значениях энергии связи, рассчитанных у разных структур. Именно поэтому у малых наночастиц металлов, в том числе и у серебра, возможно наличие самого различного внутреннего строения.

Ранее считалось, что при малых размерах металлических кластеров они, в большинстве случаев, должны обладать структурой с наличием пятичастичной симметрии, так как именно такая морфология дает выигрыш в поверхностной энергии. Следовательно, основной задачей было нахождение размерной границы, при которой металлический кластер изменяет свое строение с икосаэдрического на структуру, соответствующую строению объемного материала. Однако, как было найдено нами в [5, 6], такое представление является слишком упрощенным и, по крайней мере, для наночастиц серебра необходимо более подробно изучать вопросы термической стабильности кластерного строения.

Анализ полученных результатов показал, что при размере Ag наночастиц более 200 атомов спонтанной перестройки кластерной структуры не происходит, т.е. начальное ГЦК строение таких кластеров оказывается термически устойчивым вплоть до температуры плавления. Однако для Ag наночастиц меньшего размера ситуация оказывается намного более сложной и наблюдались многочисленные случаи термически индуцированного изменения кластерной структуры, часто происходящие по разным сценариям, по всей видимости, с учетом влияния различного рода геометрических и электронных «магических» чисел.

В связи с представленными выше результатами возникают два важных вопроса: являются ли обнаруженные структурные переходы специфическим, т.е. присущим только кластерам Ag ; являются ли полученные результаты артефактами, обусловленными использованием конкретного потенциала – модифицированного потенциала сильной связи или особенностями конкретной компьютерной программы.

Для ответа на первый из указанных вопросов нами было проведено моделирование малых кластеров некоторых других ГЦК металлов (Ni, Cu, Au) [7-9]. В случае никеля структурные переходы также наблюдались только для частиц содержащих менее 200 атомов. Так для кластера Ni_{201} ($D \approx 1,6$ нм) с ростом температуры фиксировалось обычное плавное увеличение потенциальной энергии, при этом ГЦК структура сохранялась вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь с поверхности кластера.

У малых кластеров меди также происходил политипный переход из ГЦК фазы в икосаэдрическую модификацию, но при более низких температурах, по сравнению с кластерами никеля аналогичных размеров. При $N=201$ было замечено очень сильное смещение температуры перестройки кластерной структуры практически к температуре плавления. Анализируя изменение внутреннего строения нанокластера Cu_{201} при нагревании, было установлено, что при увеличении температуры до 750 К моделируемая система сохраняла первоначальную идеальную ГЦК структуру. Но при $T=752$ К осуществлялся спонтанный переход к икосаэдрической фазе, которая сохраняется с последующим повышением температуры. Полное разрушение структурной конфигурации в нанокластере Cu_{201} происходило только при $T=791$ К, т.е. в результате перехода в жидкое состояние.

В случае наночастиц золота ситуация оказалась более сложной из-за особенностей его межатомного взаимодействия. Например, для кластера Au_{201} ($D=1,6$ нм) вблизи точки плавления наблюдались значительные скачки потенциальной энергии, которые соответствовали переходу кластера из состояния с плотной упаковкой (ГЦК) в состояние с икосаэдрическим строением.

Очевидно, что существует некий критический размер, выше которого пентагональные модификации становятся менее стабильными, чем ГЦК или ГПУ конфигурации. Максимальную величину кластера, в котором возможны замеченные нами структурные переходы, можно связать с количеством поверхностных атомов. Так для кластера с $N=135$ число поверхностных атомов составляет порядка 70%, при $N=201$ – порядка 65%, а при $N=369$ только 52%. Поэтому для кластеров с небольшим числом атомов в целом наиболее устойчивой может считаться структура икосаэдра, обладающая минимальной поверхностной энергией, что и позволяет объяснить структурные переходы ГЦК – икосаэдр для наночастиц диаметром менее 1,6 нм.

Для ответа на второй вопрос проводились независимые молекулярно-динамические исследования структурных превращений в леннард-джонсовских кластерах с использованием другой компьютерной программы [7]. В конечном итоге, на основании всех проведенных нами ранее опытов методами компьютерного моделирования, был сделан вывод о том, что размер металлического кластера в 200-250 атомов ($D=2$ нм), по всей видимости, является тем естественным пределом, выше которого исходная ГЦК фаза является термически стабильной, при полном отсутствии появления пятичастичных модификаций строения (Ih и Dh).

Рассмотрим теперь экспериментальные результаты по исследованию наночастиц серебра, полученные методом вакуумно-термического

испарения [3]. Анализируя полученные экспериментальные данные можно сделать два основных вывода.

Первое: значительная часть синтезированных *Ag* наночастиц диаметром $D = 2,0-3,5$ нм имела практически идеальное ГЦК строение и ярко выраженную фасетную форму. Этот результат не вызывает удивления и полностью согласуется с проведенными нами молекулярно-динамическими опытами (см. рис. 1). Кластеры большего диаметра несколько теряют ГЦК идеальность, пытаясь образовать сферу для минимизации поверхностной энергии, что при таких размерах и условии высокой температуры отжига сделать достаточно сложно.

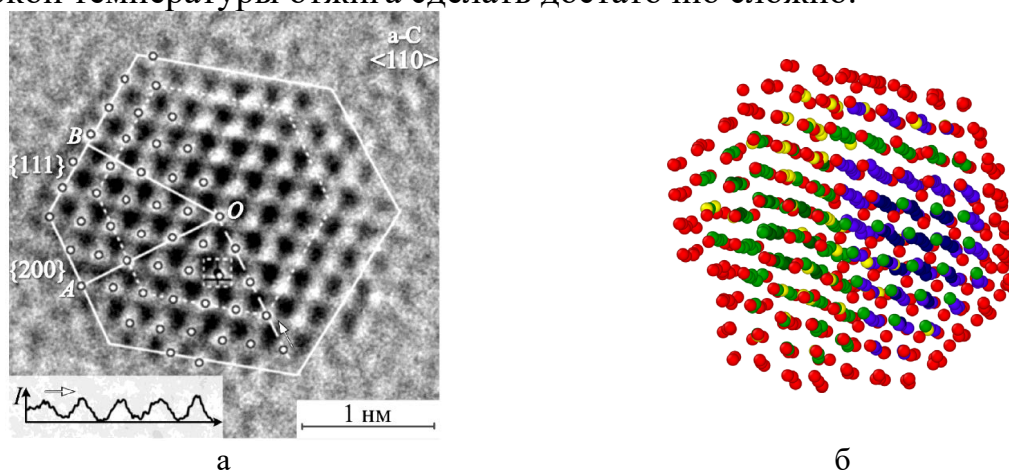


Рис. 1. ВПЭМ-изображение наночастицы серебра диаметром 3,0 нм (а) [3]; нанокластер серебра диаметром 3,0 нм, полученный при МД моделировании отжига аморфной структуры (б). Обе частицы прошли процедуру термической релаксации при $T \approx 600$ К. Цвет атомов является следствием проведенного СНА анализа [10] и имеет следующий характер: синие и зеленые атомы имеют локальное ГЦК или ГПУ окружение. Атомы желтого цвета не имеют какого-либо определенного структурного окружения, несмотря на то, что их координационное число $Z = 12$. Атомами красного цвета указаны атомы с координационным числом $Z \neq 12$.

Второе: в диапазоне фиксируемых размеров ($D = 2-10$ нм) имеется большой процент наночастиц с пятичастичной симметрией, т.е. икосаэдрического и декаэдрического строения. Так в исходном состоянии примерно половина наночастиц наблюдалось именно в этом структурном состоянии. В результате отжига при $T \approx 600$ К количество *Ih* и *Dh* частиц увеличилось до 80% [3]. Исходя из указанных выше результатов, попытаемся найти методом МД моделирования размерную границу, при которой нанокластеры серебра, обладающие начальной аморфной морфологией, самопроизвольно изменяют свое строение на ГЦК структуру, характерную для объемного материала.

Создание модельных нанокластеров с исходной аморфной морфологией проходило в несколько этапов. Первичные частицы были получены путем вырезания из идеальной ГЦК решетки. Далее они были

подвергнуты ступенчатому нагреву до полного разрушения дальнего порядка в них, а затем – резкому охлаждению до температуры $T = 20$ К с целью «замораживания» разупорядоченной фазы. Дополнительно была произведена выборка для исключения остаточных зародышей кристаллической фазы в частицах. После процесса формирования массива нанокластеров серебра с первичным аморфным строением они подверглись повторной процедуре ступенчатого нагрева до температуры 1000 К.

Анализируя результаты проведенного моделирования, можно увидеть две основных тенденции. Первая связана с ожидаемым увеличением доли ГЦК/ГПУ структур с ростом размеров нанокластеров. Вторая – с параллельным уменьшением вероятности возникновения Ih или Dh конфигураций с пиком Ih морфологии для частиц с размерами около 3,8 нм. Рассмотрим данные тенденции более подробно.

Начнем с нанокластера Ag , содержащего 791 атом ($D \approx 3$ нм). В этом случае мы видим явную конкуренцию между Ih и Dh структурами, что в целом подтверждает тенденцию, наблюдавшуюся ранее для частиц, размером от 100 до 200 атомов [11]. Однако здесь же впервые возникает смешанное ГЦК/ГПУ строение. Говоря о нем, нужно сказать, что для исследуемого ансамбля частиц сложно получить какую-либо структуру в идеальном «чистом» виде. Исследуемые нанокластеры обычно представляют собой различного рода комбинации в форме двойникования или слоистых структур (см. рис. 2).

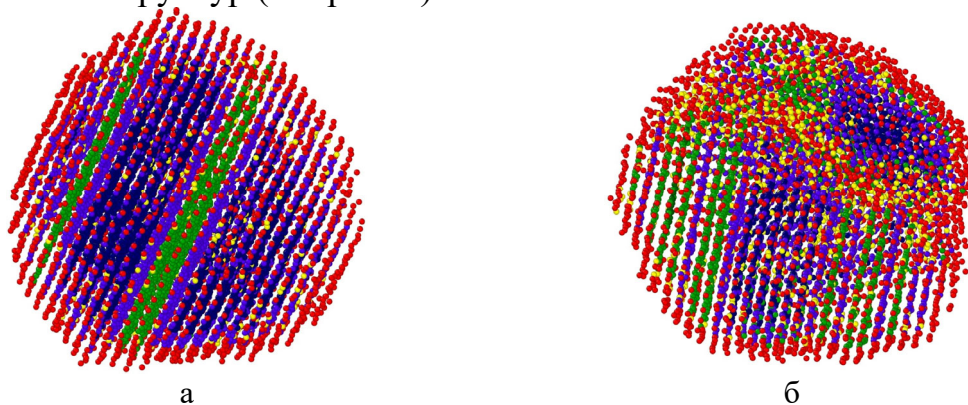


Рис. 2. Нанокластеры серебра, полученные при МД моделировании отжига аморфной структуры при $T \approx 600$ К: а – $D \approx 6$ нм, б – $D \approx 7$ нм. Цветовое обозначение соответствует рис. 1.

При переходе к нанокластеру, содержащему 1553 атома ($D \approx 3,8$ нм) наблюдается резкий скачок доли Ih конфигураций. Для следующего ансамбля частиц, состоящих из 3055 атомов ($D \approx 4,8$ нм) доля ГЦК/ГПУ структур составляет уже 50%, конкурируя с Dh конфигурацией. При этом Dh частицы относительно крупного размера ($D \approx 6$ нм) характеризуются достаточно «правильным» строением, в то время как ГЦК/ГПУ структуры

аналогичного размера могут обладать наличием вкраплений аморфной фазы или двойниковых границ (см. рис. 3).

При достижении нанокластерами размеров порядка 7 нм ($N = 10005$ атомов) происходит формирование ГЦК/ГПУ структуры уже в подавляющем большинстве случаев. Первые зародыши ГЦК фазы формируются в приповерхностном слое при $T = 100$ К, постепенно увеличиваясь и проникая вглубь нанокластера до достижения некоторого критического значения, когда в интервале температур от 200 до 300 К происходит переход «аморфное» строение – «кристаллическое». При этом нанокластеры могут характеризоваться различной степенью дефектности, которая постепенно уменьшается в процессе дальнейшего нагрева до температур примерно 600 К.

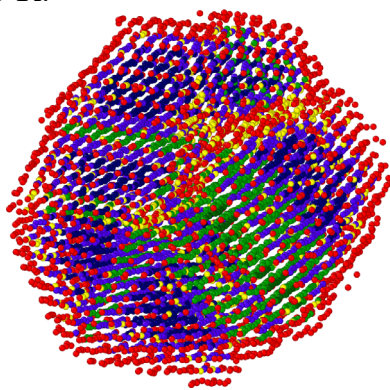


Рис. 3. ГЦК нанокластер серебра, полученный при МД моделировании отжига аморфной структуры при $T \approx 600$ К: $D \approx 6,3$ нм. Цветовое обозначение соответствует рис. 1.

Таким образом, в случае начальной аморфной морфологии можно выделить две группы нанокластеров серебра в зависимости от их размера. Первая группа характеризуется конкурированием между собой Ih и Dh структур ($D \approx 2-4$ нм), вторая – преобладанием смешенной ГЦК/ГПУ фазы, с полным переходом к ней при диаметре частиц более 10 нм. Проведенное далее МД моделирование для Ag наночастиц диаметром 10 нм появления пятичастичной симметрии в них уже не фиксировало, даже при условии начальной аморфной фазы.

4. Заключение

Нанокластеры обладают рядом уникальных физико-химических свойств, которые обеспечивают им широкий спектр применений в электронике, катализе, плазмонных приложениях, медицине и т.д. Управлять данными свойствами можно изменяя их характеристики, например, размеры или внутреннее строение [12-16]. При этом хорошо известно, что с уменьшением диаметра нанокластеров вклад поверхности в полную энергию увеличивается, что приводит к изменению формы частиц. Так в случае нанокластеров ГЦК металлов это может привести к

возникновению кубоктаэдрической, икосаэдрической или декаэдрической модификации. При этом из-за флуктуации поверхностных атомов, колебания которых менее ограничены ближайшими соседями в сравнении с внутренними атомами, с течением времени может произойти релаксация нанокластеров и изменение их геометрии. Другим фактором, оказывающим влияние на структуру, являются различного рода термические воздействия, которые в процессе эксплуатации наночастиц могут оказать критическое влияние на их свойства.

Далее нами проводились сравнительные исследования изученного набора кластеров, исходная структура которых была изменена с ГЦК на аморфную. Было показано, что начальное строение наночастиц оказывает значительное влияние на характер будущей термической эволюции. Для этого методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи исследовались нанокластеры *Ag*, обладающие начальным аморфным строением, диаметрами от 2 до 10 нм. Было показано, что размерной границе, при которой исследуемые нанокластеры изменяли начальное аморфное строение на структуру свойственную объемному серебру, соответствует диаметр частиц более 10 нм.

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

Библиографический список:

1. **Velázquez, J.J.** Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host. / J.J. Velázquez, V.K. Tikhomirov, L.F. Chibotaru et al. // Optics Express. – 2012. – V. 20. – I. 12. – P. 13582-13591. DOI: 10.1364/OE.20.013582.
2. **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. – 19 p. DOI: 10.1016/j.omx.2020.100055.
3. **Grishina, Ya.S.** Electron microscopy study of silver nanoparticles obtained by thermal evaporation / Ya.S. Grishina, N.I. Borgardt, R.L. Volkov, D.G. Gromov, A.I. Savitskiy // Semiconductors. – 2019. – V. 53. – I. 15. – P. 1986-1991. DOI: 10.1134/S1063782619150089.
4. **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.
5. **Gafner, Y.** On measuring the structure stability for small silver clusters to use them in plasmonics / Y. Gafner, S. Gafner, D. Bashkova // Journal of Nanoparticle Research. – 2019. – V. 21. – Art. № 243. – 15 p. DOI: 10.1007/s11051-019-4691-2.
6. **Редель, Л.В.** Роль «магических» чисел при формировании структуры в малых нанокластерах серебра / Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – Вып. 15. – С. 2061-2070.
7. **Гафнер, С.Л.** Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько и др. // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 89. – Вып. 7. – С. 425-431.
8. **Гафнер, С.Л.** Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 135. – Вып. 5. – С. 899-916.
9. **Гафнер, Ю.Я.** Формирование структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации / Ю.Я. Гафнер, Ж.В. Головенько, С.Л. Гафнер // Журнал экспериментальной и теоретической физики.

– 2013. – Т. 143. – Вып. 2. – С. 288-305.

10. **Honeycutt, J.D.** Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters / J.D. Honeycutt, H.C. Andersen // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – V. 91. – I. 19. – P. 4950-4963. DOI: 10.1021/j100303a014

11. **Рыжкова, Д.А.** Молекулярно-динамическое исследование размерной границы перехода нанокластеров серебра с начальной аморфной структурой к ГЦК фазе / Д.А. Рыжкова, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер, А.А. Череповская // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 490-498. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.490.

12. **Baletto, F.** Structural properties of sub-nanometer metallic clusters / F. Baletto // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2019. – V. 31. – Art. № 113001. – 42 p. DOI: 10.1088/1361-648X/aaf989.

13 **Pavan, L.** Metallic nanoparticles meet metadynamics / L. Pavan, K. Rossi, F. Baletto // *Journal of Chemical Physics*. – 2015. – V. 143. – I. 18. – P. 184304-1-184304-6. DOI: 10.1063/1.4935272.

14. **Gould, A.** Influence of composition and chemical arrangement on the kinetic stability of 147-atom Au–Ag bimetallic nanoclusters / A. Gould, A.J. Logsdail, C.R.A. Catlow // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – I. 1. – P. 23685-23697. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03577.

15. **Gould, A.L.** Controlling structural transitions in AuAg nanoparticles through precise compositional design / A.L. Gould, K. Rossi, C.R.A. Catlow et al. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – V. 7. – I. 21. – P. 4414-4419. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b02181

16. **Rossi, K.** The effect of size and composition on structural transitions in monometallic nanoparticles / K. Rossi, L. Pavan, Y.Y. Soon, F. Baletto // *The European Physical Journal B*. – 2018. – V. 91. – Art. № 33. – 8 p. DOI: 10.1140/epjb/e2017-80281-6.

References

1. Velázquez J.J., Tikhomirov V.K., Chibotaru L.F. et al. Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host, *Optics Express*, 2012, vol. 20, issue 12, pp. 13582-13591. DOI: 10.1364/OE.20.013582.

2. 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, 19 p. DOI: 10.1016/j.omx.2020.100055.

3. Grishina Ya.S., Borgardt N.I., Volkov R.L., Gromov D.G., Savitskiy A.I. electron microscopy study of silver nanoparticles obtained by thermal evaporation, *Semiconductors*, 2019, vol. 53, issue 15, pp. 1986-1991. DOI: 10.1134/S1063782619150089.

4. 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.

5. Gafner Y., Gafner S., Bashkova D. On measuring the structure stability for small silver clusters to use them in plasmonics, *Journal of Nanoparticle Research*, 2019, vol. 21, art. № 243, 15 p. DOI: 10.1007/s11051-019-4691-2.

6. Redel L.V., Gafner Yu.Ya., Gafner S.L. Role of «magic» numbers in structure formation in small silver nanoclusters, *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, issue 10, pp. 2117-2125. DOI: 10.1134/S106378341510025X.

7. Gafner S.L., Redel' L.V., Goloven'ko Zh.V. et al. Structural transitions in small nickel clusters, *JETP Letters*, 2009, vol. 89, issue 7, pp. 364-369. DOI: 10.1134/S0021364009070121.

8. Gafner S.L., Redel L.V., Gafner Yu.Ya. Simulation of the processes of structuring of copper nanoclusters in terms of the tight-binding potential, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2009, vol. 108, issue 5, pp. 784-799. DOI: 10.1134/S1063776109050070.

9. Gafner Yu.Ya., Goloven'ko Zh.V., Gafner S.L. Formation of the structure of gold nanoclusters during crystallization, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2013, vol. 116, issue 2, pp. 252-265. DOI: 10.1134/S106377611302009X.

10. Honeycutt J.D., Andersen H.C. *Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters*, *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, vol. 91, issue 19, pp. 4950-4963. DOI: 10.1021/j100303a014.

11. Ryzhkova D.A., Gafner S.L., Gafner Yu.Ya., Cherepovskaya A.A. Молекулярно-динамическое исследование размерной границы перехода нанокластеров серебра с начальной аморфной структурой к ГЦК фазе [Molecular dynamics study of the size limit of the transition of silver nanoclusters with an initial amorphous substructure into FCC phase], *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов* [*Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*], 2022, issue 14, pp. 490-498. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.490. (In Russian).

12. Baletto F. Structural properties of sub-nanometer metallic clusters, *Journal of Physics: Condensed Matter*,

2019, vol. 31, art. no. 113001, 42 p. DOI: 10.1088/1361-648X/aaf989.

13. Pavan L., Rossi K., Baletto F. Metallic nanoparticles meet metadynamics, *Journal of Chemical Physics*, 2015, vol. 143, issue 18, pp. 184304-1-184304-6. DOI: 10.1063/1.4935272

14. Gould A., Logsdail A.J., Catlow C.R.A. Influence of composition and chemical arrangement on the kinetic stability of 147-atom Au–Ag bimetallic nanoclusters, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, issue 1, pp 23685-23697. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b03577

15. Gould A.L., Rossi K., Catlow C.R.A. et al. Controlling structural transitions in AuAg nanoparticles through precise compositional design, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, vol. 7, issue 21, pp. 4414-4419. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b02181.

16. Rossi K., Pavan L., Soon Y.Y., Baletto F. The effect of size and composition on structural transitions in monometallic nanoparticles, *The European Physical Journal B*, 2018, vol. 91, art. no 33, 8 p. DOI: 10.1140/epjb/e2017-80281-6.

Original paper

Determination of the size limit of stability of the fcc phase of Ag nanoparticles

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

Khakass State University, Abakan, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.457

Abstract: The main objective of the study was to find the size limit at which silver nanoclusters with different initial morphology spontaneously change their structure to the fcc structure inherent to the bulk silver. For this purpose, we have examined the data of high-resolution electron microscopy of the initial and annealed silver nanoparticles formed on a carbon substrate by vacuum-thermal evaporation. It was found that as a result of annealing, the number of small nanoparticles ($D < 3.5$ nm) approximately twice decreased, and the proportion of nanoparticles with icosahedral and decahedral facets increased approximately 1.5 times. To evaluate the obtained results by the molecular dynamics method based on the second moment approximation of the tight-binding potential, an additional study of the stability limits of structural modifications of silver nanoclusters of similar diameters ($D = 2-10$ nm) was carried out in order to determine the size limit of a possible thermally induced structural transition from the initial amorphous morphology to the fcc phase. The obtained data were compared with the results for Ag nanoparticles with the initial fcc structure. It was shown that the size limit at which the nanoclusters changed their initial amorphous structure to the fcc structure corresponds to a particle diameter of 8-10 nm.

Keywords: *nanoclusters, silver, crystallization, structure, computer simulation, high-resolution transmission electron microscopy.*

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»

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию/received: 31.07.2024; после рецензирования/revised: 20.08.2024; принята/accepted 22.08.2024.