

01,10

## Анализ методик управления внутренним строением бинарных наночастиц Ag-Cu

© С.Л. Гафнер<sup>1</sup>, Ю.Я. Гафнер<sup>1</sup>, Г.М. Полетаев<sup>1,2</sup>, Д.А. Рыжкова<sup>1</sup>, А.А. Череповская<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, Абакан, Россия

<sup>2</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

E-mail: sgafner@rambler.ru

Поступила в Редакцию 26 января 2024 г.

В окончательной редакции 1 февраля 2024 г.

Принята к публикации 4 февраля 2024 г.

Изучены бинарные наночастицы сплава меди и серебра, представляющие 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 2.0–8.0 nm при их кристаллизации. Были найдены особенности данного процесса в зависимости от целевого химического состава наночастиц, их размера и интенсивности отвода термической энергии. По результатам анализа имеющихся экспериментальных данных и результатов проведенного компьютерного моделирования был сделан вывод о возможности управления внутренней структурой и формой Ag-Cu-наночастиц. В частности было показано, что в результате кристаллизации из расплава бинарных наночастиц Ag-Cu происходит захват достаточно устойчивых при комнатной температуре метастабильных состояний.

**Ключевые слова:** бинарные сплавы, медь, серебро, наночастицы, строение, молекулярная динамика, сильная связь.

DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57474.10

### 1. Введение

Благодаря своим достаточно необычным каталитическим, оптическим, магнитным, электрическим и механическим свойствам биметаллические наночастицы (НЧ) начинают играть очень важную роль в различных современных технологических приложениях [1]. Особенно активно они применяются при катализе и в ряде случаев именно биметаллические наночастицы имеют намного более высокую активность по сравнению с макрочастицами обычного сплава [2].

Помимо повышенной каталитической активности бинарные НЧ обладают широким спектром и других интересных особенностей [3]. Добавление в наночастицу второго металла приводит к существенному изменению ее физико-химических свойств, что часто выражается и в изменении ее внутреннего строения. При этом наносплавы могут представлять и более разнообразный спектр внешнего строения, включая и неправильную морфологию (треугольные, шестиугольные, квазиудлиненные пластины и т.д.) [4].

Также наносплавы могут иметь большое разнообразие моделей сегрегации (химического упорядочения), которые могут быть смешанными или фазово-разделенными. Среди наночастиц с предельно возможным фазовым разделением выделяют структуры „ядро-оболочка“, в которых ядро одного атомного сорта покрыто оболочкой

второго вида, и структуры типа Януса, в которых металлы разделяются в двух половинах наночастицы. Модели сегрегации реальных систем могут иметь промежуточные черты между этими крайними типами.

Особенно важной считается возможность тонкой настройки свойств таких наночастиц не только целенаправленным изменением их размера или формы, но также и их целевого химического состава. Отметим также, что структура этих наночастиц является одной из важных характеристик, определяющих их физико-химические свойства.

Из всего множества химических соединений, используемых сейчас в нанотехнологиях, сконцентрируем внимание только на наносплаве Ag-Cu, являющимся одним из широко изучаемых бинарных систем. Так экспериментально было показано, что наночастицы Ag-Cu являются лучшими катализаторами реакций восстановления кислорода [5], чем соответствующие чистые наночастицы. Наночастицы Ag-Cu находят применение также в качестве легкоплавких припоев [6], плазмонных частиц и т.д.

Недавние эксперименты и расчеты [3] показали, что в Ag-Cu НЧ химическое упорядочение в значительной мере зависит от целевого состава. Для композиций с большим содержанием атомов Ag, предпочтительным вариантом является ядро-оболочечная структура 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. Морфологии Януса и квази-Януса являются общими для различных бинарных металлических систем, однако прогнозируемым исключением из этого поведения являются икосаэдрические кластеры Ag сплавов вследствие особого характера сил межатомного взаимодействия. Более того в некоторых работах было показано, что наночастицы Ag-Cu, наблюдаемые при синтезе из газовой фазы, представляют собой именно различные некристаллические структуры, в основном относящиеся к икосаэдрическому типу с химическим упорядочением типа „ядро-оболочка“ [7].

Помимо этого, наночастицы бинарного сплава Ag-Cu часто наблюдались и в явном метастабильном состоянии [8,9], отличающемся совершенно иным внутренним строением по отношению к оптимизированным структурам с минимальным значением энергии. Характерной особенностью такого состояния является его термическая устойчивость, в результате которой 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 [10,11], что наблюдалось экспериментально как для чистых металлов (Ag, Au, Fe [12–15]), так и для ряда бинарных металлических наночастиц [16–21].

Однако можно предположить, что с течением времени метастабильные структуры будут развиваться в направлении термодинамического равновесия, и поэтому их свойства, в том числе и структурные, могут измениться. Поэтому определение технологических условий получения метастабильных конфигураций наночастиц имеет большое практическое значение, но экспериментальные исследования данной проблематики практически отсутствуют.

С точки зрения компьютерного моделирования наносистемы Ag-Cu эта проблема решалась с помощью методик Монте-Карло [22] и молекулярной динамики (МД) [8–10]. Моделирование [22] изучило полную эволюцию кубооктаэдрической формы от исходной химически неупорядоченной конфигурации до равновесного химического упорядочения Cu@Ag. МД-моделирование [8–10] проводилось только для строго определенных химических композиций и размеров, что все же является недостаточным технологическим базисом для выявления путей создания метастабильных конфигураций.

Таким образом, бинарные наночастицы сплава меди и серебра представляют большой практический интерес в связи с возможностью тонкой настройки их физико-химических свойств путем изменения состава, размера,

формы и структуры наночастиц. Поэтому целью настоящей работы стало исследование методами компьютерного моделирования процессов формирования внутреннего строения наночастиц сплава AgCu в зависимости от целевого химического состава, размера и интенсивности термического воздействия.

## 2. Модельная система

При экспериментальном определении многих свойств веществ в нанометровом диапазоне часто может помочь компьютерное моделирование, которое играет ключевую роль в подробном описании характеристик этих систем. Действительно, такое моделирование имеет много преимуществ. Прежде всего, оно способно исследовать наночастицу на атомном уровне и в очень коротких временных масштабах, что не всегда возможно при проведении реальных экспериментов. Кроме этого, имеющихся сейчас экспериментальных методик явно недостаточно для понимания особенностей механизмов атомного перемещения, которые и определяют результирующие свойства кластеров, особенно структурные. В этом отношении компьютерный анализ протекающих в наночастицах процессов является очень полезным, поскольку он может предоставить информацию, позволяющую глубоко понять данные механизмы [9].

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

МД-моделирование также дает преимущество создания полностью физических траекторий атомов вместо несколько искусственной динамики схем Монте-Карло [10]. Более того, такое моделирование распространяется на достаточно длительные временные масштабы, поскольку большинство моделей в нашей работе имеют длительность в десятки наносекунд. Такого временного масштаба достаточно для изучения процессов возникновения значительных структурных изменений в наночастицах исследуемого нами размера при их затвердевании из расплава и завершения структурной эволюции при комнатных температурах.

Для моделирования термического воздействия на Ag-Cu наночастицы методом молекулярной динамики была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, University Duisburg Germany. Силы межатомного взаимодействия вычислялись с использованием потенциала сильной связи TB-SMA на основе параметров, рассчитанных в [23]. Выбор этого потенциала основан на предположении,

что большая группа свойств переходных металлов и их сплавов может быть полностью определена из плотности состояний внешних  $d$  — электронов.

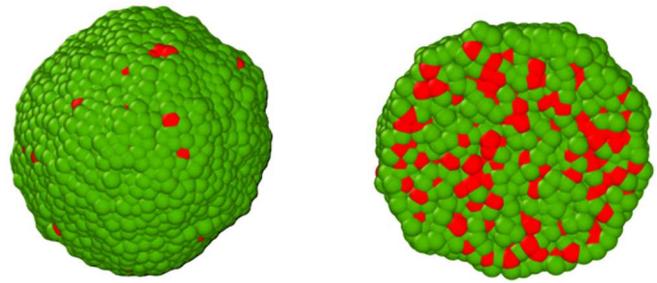
Компьютерный анализ протекающих процессов проводился в микрочисленном NVE-ансамбле. Температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле с шагом по времени  $h = 1$  fs. В качестве начальных объектов были использованы сферические кластеры, получаемые 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 первичном этапе моделируемые системы были плавно нагреты до 1200 К и выдержаны при этой температуре в течении 1.0 ns для полного исчезновения остатков кристаллического строения. Верхний предел в 1200 К является достаточным, для того, чтобы расплавить моделируемые частицы, так как температура плавления для кластеров Ag значительно понижается с уменьшением размера частицы по сравнению с объемным материалом ( $T_{пл} = 1235.1$  К).

Далее на основе термостата Андерсена была произведена процедура плавного охлаждения Ag-Cu НЧ к комнатной температуре с тремя различными скоростями отвода термической энергии. Возникающие при этом возможные структурные переходы определялись при помощи функции радиального распределения и графика температурного изменения потенциальной энергии. Для определения наиболее устойчивого кластерного строения был взят ансамбль наночастиц одинакового размера. Далее при помощи визуализаторов OVITO и xtkmol находился реальный внешний вид и структура изучаемых наночастиц.

### 3. Результаты и обсуждение

Процессы кристаллизации имеют первостепенное значение во многих методиках синтеза материалов, которые часто первоначально готовятся при высокой температуре в жидкой фазе, а затем охлаждаются для достижения рабочих температур, что особенно характерно для получения наноразмерных объектов физическими методиками. Однако, несмотря на их важность, процессы кристаллизации на наноуровне изучены недостаточно. В частности, очень мало известно о кристаллизации бинарных металлических наночастиц. В таких частицах на вид химического упорядочения, помимо термодинамических факторов, могут сильно влиять условия процесса охлаждения, то есть кинетические особенности поведения системы, и поэтому изучение кристаллизации бинарных наночастиц становится еще более важным, чем в наночастицах чистых металлов.



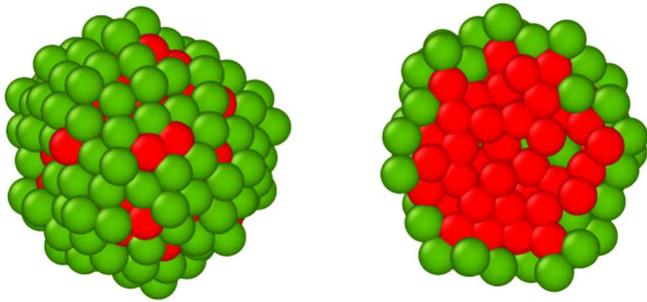
**Рис. 1.** Наночастица сплава  $Ag_{70}Cu_{30}$  диаметром  $D = 6.0$  nm, полученная при охлаждении из расплава до комнатной температуры за время  $\tau = 0.5$  ns. Зеленым цветом показаны атомы серебра, красным — атомы меди. Строение аморфное. Справа наночастица показана в разрезе.

Определение путей наномасштабной кристаллизации на экспериментальном уровне чрезвычайно сложно из-за малых временных масштабов протекающих процессов и, как правило, высоких температур. По этой причине данные компьютерного моделирования могут оказаться очень полезным, поскольку именно оно способно воспроизводить соответствующие механизмы на атомном уровне [8].

Перейдем теперь к вопросу определения внутреннего строения Ag-Cu НЧ, полученных при нашем МД-моделировании. Для анализа были выбраны бинарные наночастицы Ag-Cu диаметром  $2.0 \leq D \leq 8.0$  nm с процентным содержанием атомов меди в них в пределах 10–50%. Так как имитировалась методика вакуумно-термического формирования Ag-Cu НЧ [24,25], то первичные НЧ были в расплавленном (аморфном) состоянии с наличием максимально возможной сферической формы. Далее эти первичные НЧ подвергались процедуре охлаждения к комнатной температуре с разным темпом отвода термической энергии, соответствующим времени охлаждения  $\tau = 0.5; 1.5$  и  $2.5$  ns.

Проведенный анализ показал, что независимо от процентного содержания атомов меди (10–50%) в бинарных наночастицах Ag-Cu и их размера ( $2.0 \leq D \leq 8.0$  nm) при двух наибольших скоростях охлаждения ( $\tau = 0.5$  и  $1.5$  ns) всегда фиксировались НЧ только с разупорядоченным строением (рис. 1).

Если рассматривать более детально поведение НЧ на разных стадиях термической эволюции, то можно заметить ожидаемое разделение химических элементов (сегрегацию) по ядро-оболочечному сценарию. Однако характерной особенностью именно данного бинарного сплава являлась незавершенность такого процесса. Действительно, атомы Ag выдавливались из центра Ag-Cu НЧ, преимущественно к ее поверхности, но явного медного ядра Ag-Cu НЧ все же не наблюдалось (рис. 1). Вместо этого в центральной части Ag-Cu НЧ в пределах достаточно широкого объема, фиксировалась смесь атомов различного сорта.



**Рис. 2.** Наночастица сплава  $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$  диаметром  $D = 2.0 \text{ nm}$ , полученная при охлаждении из расплава до комнатной температуры за время  $\tau = 1.5 \text{ ns}$ . Зеленым цветом показаны атомы серебра, красным — атомы меди. Строение аморфное. Справа наночастица показана в разрезе.

Возможно, что если подвергнуть данные наночастицы процедуре высокотермического отжига при температурах порядка  $T = 800\text{--}1000 \text{ K}$  в течение нескольких десятков минут, то в следствии интенсивно протекающих диффузионных процессов удастся получить бинарные Ag-Cu НЧ с намного более сформированным ядро-оболочечным строением. Таким образом, у нас может появиться технологическая возможность управления внутренней структурой в зависимости от необходимости создания того или иного вида строения наночастиц Ag-Cu.

Однако это теоретическое предположение не может быть проверено методами проводимого нами компьютерного МД-моделирования, которое ограничено наносекундным диапазоном реального времени, и нуждается в дополнительном экспериментальном исследовании. В качестве подтверждения нашей гипотезы можно привести данные по самым малым из исследуемых нами НЧ ( $D = 2.0 \text{ nm}$ ) с целевым составом  $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$ . Только в этом предельном случае нам удалось получить выраженное ядрооболочечное строение (рис. 2).

Но даже такое поведение было найдено только в 20% проведенных компьютерных имитаций и только при  $\tau = 1.5 \text{ ns}$ . При  $\tau = 0.5 \text{ ns}$  медное ядро в Ag-Cu НЧ не наблюдалось. Если же провести охлаждение из расплава НЧ диаметром  $D = 2.0 \text{ nm}$  с тем же целевым составом  $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$  за  $\tau = 2.5 \text{ ns}$ , то процент появления ядро-оболочечного строения повышался до 30%, что указывает на правильность выдвинутого нами предположения.

Таким образом, можно сделать вывод, что при высоких скоростях охлаждения ( $\tau = 0.5$  и  $1.5 \text{ ns}$ ) кристаллизация Ag-Cu НЧ диаметром  $2.0 \leq D \leq 8.0 \text{ nm}$  и с содержанием в них менее 50% атомов меди практически всегда приводит к захвату явных метастабильных состояний, которые, по всей видимости, могут существовать достаточно длительное время.

Далее проведем сравнительный анализ данных нашего компьютерного моделирования с имеющимися результатами, изложенными в других работах. Так в [3] было

показано, что в модельных наночастицах Ag-Cu с общим числом в 100–300 атомов, для композиций с большим содержанием Ag, предпочтительным вариантом является ядро-оболочечная структура с возможным наличием икосаэдрического строения. Отметим, что такое строение было получено авторами [3] при условии термодинамического равновесия (минимальное значение энергии кластера), то есть в достаточно идеализированных условиях, которых может и не быть при реальной кристаллизации НЧ.

Результаты, полученные в [3], представляются нам достаточно понятными. Действительно, при таких размерах бинарных НЧ эффект вытеснения более крупных атомов на поверхность в ходе температурно-обусловленной диффузии являлся ожидаемым. Нами он фиксировался в наночастицах сплава Au-Cu [26]. Так в [26] было найдено, что в ходе нагрева нанокластеров Au-Cu происходят типичные изменения в его структуре, в результате которых атомы начинают постепенно вырываться из узлов кристаллической решетки  $L1_2$  и занимать более выгодные с энергетической точки зрения позиции, что носит название перехода „порядок-беспорядок“.

Однако в [26] нами было показано, что с дальнейшим ростом температуры первоначально однородный химический состав наночастиц Au-Cu начинает изменяться вследствие процесса вытеснения атомов Au в поверхностной слой, причем скорость процесса сегрегации увеличивается с температурой. Поэтому кластер Cu-Au после процедуры термической релаксации фактически представлял собой частицу с медным центром и поверхностью обогащенной атомами золота.

Если на все эти процессы еще наложить условие малого размера нанокластера ( $N < 300$  атомов) то возможно и образование икосаэдрического строения, обладающего при этом минимумом поверхностной энергии по сравнению с другими политипными модификациями. Здесь можно также отметить, что наличие в одном нанокластере атомов с существенным различием эффективного диаметра взаимодействия может значительно облегчить процессы диффузионной перестройки строения НЧ, что и может привести к формированию икосаэдрической фазы.

Действительно, бинарный сплав Ag-Cu характеризуется очень слабой смешиваемостью в объемном состоянии и несоответствием решеток более 10%, при этом элемент с более крупным атомным размером (Ag) также имеет более низкую поверхностную энергию. Эти особенности являются движущей силой фазового разделения в Ag-Cu наночастицах, что приводит к поверхностной сегрегации Ag и, в конечном итоге, к образованию  $\text{Cu@Ag}$  [10]. Такие структуры будут находиться в равновесии, если состав НЧ достаточно богат оболочечным элементом, чтобы полностью покрыть ядро. Однако в экспериментах наблюдались другие типы структур, такие как структуры со смешанным

химическим упорядочением, с перевернутым расположением ядро-оболочка или многооболочным строением. Эти структуры, вероятно, находятся вне равновесия [27] и действительно, было явно показано, что смешанные структуры часто метастабильны при экспериментальном отжиге [10], что было подтверждено и нашим МД имитационным анализом.

Рассмотрим далее данные, полученным нами при уменьшении скорости отвода термической энергии (время охлаждения  $\tau = 2.5$  ns). В этом случае 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 ( $\geq 20\%$ ), внешний и внутренний вид Ag-Cu НЧ, полностью согласовался с рассмотренными выше случаями более высокой скорости кристаллизации. Т.е. на конечном этапе данного процесса при комнатной температуре  $T = 300$  К наблюдались бинарные наночастицы примерно сферичной формы в аморфном структурном состоянии без завершеного ядро-оболочечного строения.

Прежде чем перейти к нашим результатам, приведем данные [28]. Так, для более крупных Ag-Cu НЧ ( $D = 3-5$  nm) также методами компьютерного моделирования в [28] было найдено, что очень низкие уровни легирования могут вызывать резкую реструктуризацию металлических наночастиц. Т.е. введение примесей с малым атомным радиусом в матрицу более крупных атомов вызывает структурный переход от ГЦК-кристаллитов к икосаэдрам. Стабилизация неожиданно больших по размеру икосаэдров означает, что вероятность наличия такого пятичастичного строения может быть значительно увеличена в наносплавах по сравнению с наночастицами из одного металла. Данные [28] также были получены при условии минимальной энергии бинарной НЧ.

Экспериментально такой факт был замечен еще в 1984 г. будущим Нобелевским лауреатом Д. Шехтманом (Daniel Shechtman) при изучении сплава Al с 10–14 at.% Mn, Fe или Cr [29]. Им было найдено, что при условии очень быстрого охлаждения даже в достаточно больших образцах размером до  $2 \mu\text{m}$  возможно формирование четко выраженного пятичастичного строения в форме икосаэдра.

Стабилизацию Ih-фазы можно объяснить соединением в сплав элементов с различным размером атомов, поскольку это несоответствие может компенсировать имеющуюся деформацию в икосаэдрических оболочках из-за возрастающей разницы между атомными расстояниями вдоль радиального и тангенциального направлений.

Таким образом, с точки зрения теории, идеальный Ih-кластер бинарного сплава Ag-Cu должен обладать обогащенным медным ядром и поверхностью с преимущественным размещением атомов серебра. Это согласуется с тем фактом, что ядро икосаэдра испытывает сжатие, из-за чего более мелким атомам энергетически выгодней размещаться там. Соответственно поверхность

Ih НЧ испытывает растяжение, так что расположение там мелких атомов является нецелесообразным.

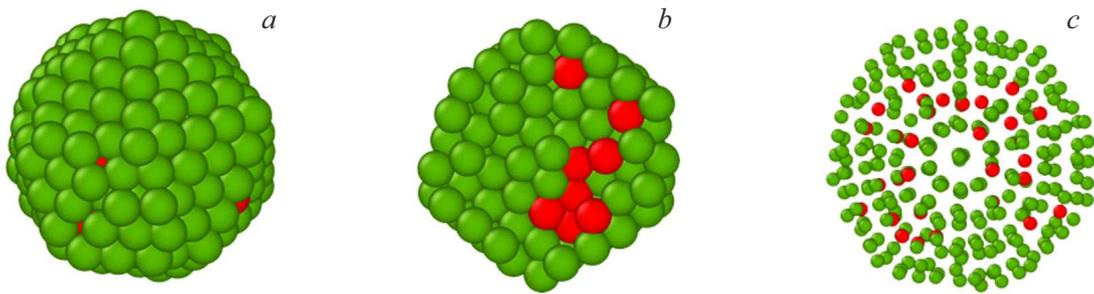
Другим важным моментом может являться заданный темп отвода термической энергии. В наших более ранних исследованиях процессов кристаллизации нанокластеров чистых химических элементов (Cu, Ni) было найдено, что при разной скорости охлаждения наблюдалось преимущественное формирование либо ГЦК-структуры, либо икосаэдрического строения [30–32]. То есть кинетические факторы могут играть определяющую роль при определении порядка расположения атомов, возникающего в результате процесса кристаллизации, что может приводить и к захвату устойчивых метастабильных состояний.

Аналогичные результаты были обнаружены и при наших МД опытах, имея явно выраженный размерный эффект. Так для ансамбля Ag-Cu НЧ диаметром  $D = 2.0$  nm около 30% наночастиц действительно обладали икосаэдрической структурой (рис. 3).

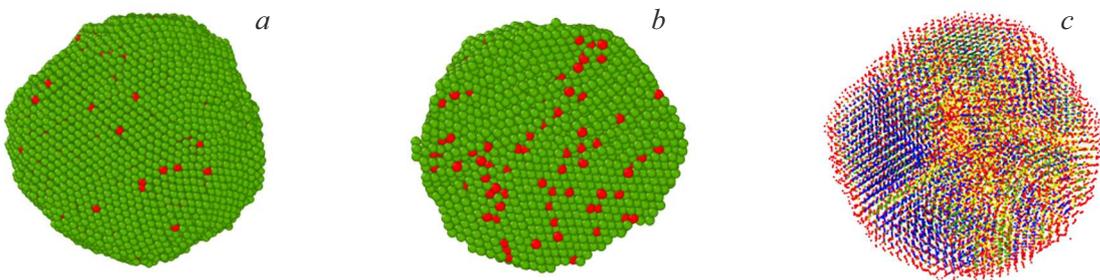
Остальные НЧ ( $\approx 70\%$ ) были найдены с разупорядоченным строением. С увеличением диаметра НЧ до 4.0 nm произошло значительное уменьшение наночастиц находящихся в аморфном или квазиаморфном состоянии ( $\approx 40\%$ ). Из НЧ, имевших какое-либо четко выраженное кристаллическое строение, примерно 30% было с пятичастичной симметрией (Ih, Dh), оставшиеся — обладали ГЦК-строением, характерным для очень быстро охлажденных макроскопических образцов сплава Ag-Cu. При  $D = 6.0$  nm Ag-Cu НЧ в аморфном состоянии найдено не было. Т.е. все моделируемые нами наночастицы данного размера и целевого состава при таких условиях кристаллизации (время охлаждения  $\tau = 2.5$  ns) уже успевали произвести перестройку в направлении образования либо икосаэдрической модификации ( $\approx 20\%$ ), либо в направлении ГЦК-фазы. В последнем изученном ансамбле бинарных наночастиц Ag-Cu диаметром  $D = 8.0$  nm все НЧ на конечной стадии моделирования ( $T = 300$  К) обладали в преимущественной мере ГЦК-строением (на рис. 4 показано синим цветом), хотя и с наличием достаточно больших аморфных областей (на рис. 4 выделены желтым цветом).

Таким образом, на основании проведенного компьютерного моделирования процесса кристаллизации Ag-Cu НЧ с несколькими различными темпами отвода термической энергии можно сделать вывод, что при процессах физического синтеза Ag-Cu НЧ, например при создании SERS подложек [24,25] или при производстве наночастиц из высокотемпературной газовой среды [33,34], реальное внутреннее строение таких бинарных наночастиц кардинально отличается от строения НЧ Ag-Cu 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



**Рис. 3.** Наночастица сплава  $\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{10}$  диаметром  $D = 2.0 \text{ nm}$ , полученная при охлаждении из расплава к комнатной температуре за время  $\tau = 2.5 \text{ ps}$ . Строение икосаэдрическое. Зеленым цветом показаны атомы серебра, красным — атомы меди. *a* — общий вид НЧ; *b* — наночастица в разрезе; *c* — атомы НЧ показаны в плоской проекции и с уменьшенным размером.



**Рис. 4.** Наночастица сплава  $\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{10}$  диаметром  $D = 8.0 \text{ nm}$ , полученная при охлаждении из расплава к комнатной температуре за время  $\tau = 2.5 \text{ ps}$ . Зеленым цветом показаны атомы серебра, красным — атомы меди. *a* — общий вид НЧ; *b* — наночастица в разрезе; *c* — атомы НЧ показаны в плоской проекции с уменьшенным размером на основе стандартной CNA методики (common neighbors analyze).

захват достаточно устойчивых при комнатной температуре метастабильных состояний. Однако при малых уровнях легирования медью в Ag-Cu НЧ размером до  $8.0 \text{ nm}$  и медленном течении процесса кристаллизации все же возможно образование пятичастичной симметрии или ГЦК-строения даже в условиях отсутствия явного термодинамического равновесия. Диаметр  $D = 8.0 \text{ nm}$  для Ag-Cu НЧ видимо является тем пределом, начиная с которого проявляется эффект практически полной стабилизации не свойственной для эвтектического сплава Ag-Cu политипной ГЦК-модификации.

#### 4. Заключение

Металлические наноматериалы уже широко используются в многочисленных областях науки и техники из-за наличия особенных каталитических, магнитных, оптических и механических свойств. Одним из наиболее интересных сфер их приложения может считаться нанооптика, а именно использование явления локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR), что представляет широкий простор их техническому применению. Однако эти особенности поведения металлических наночастиц сильно зависят от формы, размера, внутреннего строения, состава и химической стабильности.

Бинарные наночастицы сплава меди и серебра представляют здесь большой практический интерес в связи с возможностью LSPR настройки через изменение состава, размера, формы и структуры наночастиц. В представленной работе было проведено исследование методами МД-моделирования процессов формирования внутреннего строения наночастиц сплава Ag-Cu в зависимости от целевого химического состава, размера и интенсивности термического воздействия.

По результатам компьютерного анализа было найдено, что модельные частицы Ag-Cu диаметром до  $8.0 \text{ nm}$  включительно, независимо от целевого химического состава, в большинстве случаев демонстрировали на конечной стадии термической эволюции аморфное строение с достаточно широким распределением атомов Cu в центральной области бинарной наночастицы и с частичным выдавливанием атомов Ag преимущественно к ее поверхности. Отметим, что такое вытеснение атомов Ag к поверхности способствует защите атомов Cu от атмосферного окисления, что приводит к сохранению плазмонных эффектов.

Помимо этого в ходе проведенного моделирования было найдено, что при малых уровнях легирования медью в Ag-Cu НЧ все же возможно образование пятичастичной симметрии и были зафиксированы условия возникновения данного эффекта. Также было определе-

но, что  $D = 8.0$  nm для Ag-Cu НЧ по всей видимости является тем размерным пределом, начиная с которого проявляется макроскопический эффект стабилизации ГЦК-строения эвтектического сплава при условии очень быстрой закалки образца.

Таким образом, по результатам анализа имеющихся экспериментальных данных и данных проведенного компьютерного моделирования был сделан вывод о возможности управления внутренней структурой и формой Ag-Cu НЧ в зависимости от технической необходимости создания того или иного вида строения.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-12-20003, <https://rscf.ru/project/23-12-20003/> при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.

### Список литературы

- [1] R. Ferrando, A. Fortunelli, G. Rossi. *Phys. Rev. B* **72**, 085449 (2005).
- [2] Zh. Lia, X. Yanga, Ch. Liua, J. Wang, G. Li. *Prog. Nature Sci.: Mater. Int.* **26**, 477 (2016).
- [3] D. Bochicchio, R. Ferrando, E. Panizon, G. Rossi. *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 064005 (2016).
- [4] M. Khan, Kh. Al-hamoud, Z. Liaqat, M.R. Shaik, S.F. Adil, M. Kuniyil, H.Z. Alkathlan, A. Al-Warthan, M. Rafiq H. Siddiqui, M. Mondeshki, W. Tremel, M. Khan, M.N. Tahir. *Nanomaterials* **10**, 1885 (2020).
- [5] K. Shin, D.H. Kim, S.C. Yeo, H.M. Lee. *Catal. Today* **185**, 94 (2012).
- [6] S.J. Kim, E.A. Stach, C.A. Handwerker. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 144101 (2010).
- [7] E. Panizon, D. Bochicchio, G. Rossi, R. Ferrando. *Chem. Mater* **26**, 3354 (2014).
- [8] D. Nelli, El Yakout El Koraychy, M. Cerbelaud, B. Crespini, A. Videcoq, A. Giacomello, R. Ferrando. *ACS Nano* **17**, 587 (2023).
- [9] D. Rapetti, C. Roncaglia, R. Ferrando. *Adv. Theory Simul.* **6**, 2300268 (2023).
- [10] D. Nelli, R. Ferrando. *Nanoscale* **11**, 13040 (2019).
- [11] И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев. *ФТТ* **61**, 2462 (2019).
- [12] D.M. Wells, G. Rossi, R. Ferrando, R.E. Palmer. *Nanoscale* **7**, 6498 (2015).
- [13] Y. Xia, X. Xia, H.-C. Peng. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7947 (2015).
- [14] J. Zhao, E. Baibuz, J. Vernieres, P. Grammatikopoulos, V. Jansson, M. Nagel, S. Steinhauer, M. Sowwan, A. Kuronen, K. Nordlund, F. Djurabekova. *ACS Nano* **10**, 4684 (2016).
- [15] D.M. Foster, R. Ferrando, R.E. Palmer. *Nature. Commun.* **9**, 1323 (2018).
- [16] T. Wen, K.M. Krishnan. *J. Phys. Chem. C* **114**, 14838 (2010).
- [17] P. Andreazza, C. Mottet, C. Andreazza-Vignolle, J. Penuelas, H. Tolentino, M.D. Santis, R. Felici, N. Bouet. *Phys. Rev. B* **82**, 155453 (2010).
- [18] S. Liu, Z. Sun, Q. Liu, L. Wu, Y. Huang, T. Yao, J. Zhang, T. Hu, M. Ge, F. Hu, Z. Xie, G. Pan, S. Wei. *ACS Nano* **8**, 1886 (2014).
- [19] V. Dupuis, A. Hillion, A. Robert, O. Loiselet, G. Khadra, P. Capiod, C. Albin, O. Boisson, D. Le Roy, L. Bardotti, F. Tournus, A. Tamion. *J. Nanopart. Res.* **20**, 128 (2018).
- [20] M. Schnedlitz, M. Lasserus, R. Meyer, D. Knez, F. Hofer, W.E. Ernst, A.W. Hauser. *Chem. Mater.* **30**, 1113 (2018).
- [21] T.-W. Liao, A. Yadav, K.-J. Hu, J. van der Tol, S. Cosentino, F. D'Acapito, R.E. Palmer, C. Lenardi, R. Ferrando, D. Grandjean, P. Lievens. *Nanoscale* **10**, 6684 (2018).
- [22] F. Berthier, A. Tadjine, B. Legrand. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 28193 (2015).
- [23] A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando, A. Fortunelli, B.C. Curley, L.D. Lloyd, R.L. Johnston. *J. Chem. Phys.* **122**, 19, 194308 (2005).
- [24] S.V. Dubkov, A.I. Savitskiy, A.Yu. Trifonov, G.S. Yeritsyan, Yu.P. Shaman, E.P. Kitsyuk, A. Tarasov, O. Shtyka, R. Ciesielski, D.G. Gromov. *Opt. Mater. X* **7**, 100055 (2020).
- [25] D.G. Gromov, S.V. Dubkov, A.I. Savitskiy, Yu.P. Shaman, A.A. Polokhin, I.A. Belogorokhov, A.Yu. Trifonov. *Appl. Surf. Sci.* **489**, 701 (2019).
- [26] Y. Gafner, S. Gafner, L. Redel, I. Zamulin. *J. Nanopart. Res.* **20**, 2, 51 (2018).
- [27] A.Yu. Stroeve, O.I. Gorbatov, Yu.N. Gornostyrev, P.A. Korzhavi. *Comput. Mater. Sci.* **218**, 111912 (2023).
- [28] E. Panizon, D. Bochicchio, G. Rossi, R. Ferrando. *Chem. Mater* **26**, 3354 (2014).
- [29] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
- [30] С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер. *ЖЭТФ* **134**, 4(10), 831 (2008).
- [31] Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, П. Энтель. *ФТТ* **46**, 7, 1287 (2004).
- [32] С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер. *ФММ* **104**, 2, 189 (2007).
- [33] Y.Ya. Gafner, S.L. Gafner, D.A. Ryzkova, A.V. Nomoev. *Beilstein J. Nanotechnology* **12**, 72 (2021).
- [34] I.V. Chepkasov, Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner. *J. Aerosol Sci.* **91**, 33 (2016).

*Редактор Ю.Э. Кумаев*