

08,10,11

## Адсорбционное взаимодействие серебряных наночастиц с кремниевой подложкой

© С.Ш. Рехвиашвили, М.М. Бухурова

Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН,  
Нальчик, Россия

E-mail: rsergo@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 августа 2024 г.

В окончательной редакции 28 декабря 2024 г.

Принята к публикации 4 января 2025 г.

Рассматриваются серебряные наночастицы сферической формы, нанесенные на атомарно гладкую поверхность кремния (физическая адсорбция). С использованием межатомного потенциала Сазерленда и континуального приближения выведены формулы для потенциала взаимодействия наночастиц между собой и с толстой подложкой. Формулы позволяют рассчитать наиболее важные физические параметры покрытия из наночастиц. К таким параметрам, прежде всего, относятся энергии связи „частица–частица“ и „частица–подложка“, а также удельная работа адгезии. В рамках использованного теоретического подхода решена задача о гомогенной нуклеации наночастицы и вычислен радиус критического зародыша. Численные расчеты удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** серебряные наночастицы, кремниевая подложка, гибридные наноматериалы, потенциал взаимодействия, удельная работа адгезии, адсорбция.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59785.224

### 1. Введение

Суперструктуры из наночастиц серебра на поверхности кремния представляют большой интерес для оптоэлектроники, поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии и различных биомедицинских технологий. Причем в тех или иных практических приложениях кремний может использоваться не только как массивный или пористый материал [1–7], но и в виде нанопилар или нанонитей [5,8]. Образующиеся ультрамалые серебряные кластеры на поверхности монокристаллического кремния имеют фиксированную ориентацию и упорядоченную и структуру относительно подложки [9], что свидетельствует о проявлении межатомных сил взаимодействия.

Теоретически серебряные наночастицы исследовались, например, в [10–13]. Было показано [10], что температура плавления, а вместе с ней, разумеется, и термическая прочность наночастиц зависят от их формы, причем сферической форме отвечает самая низкая температура плавления. Энергия взаимодействия между двумя наночастицами в работе [10] рассчитывалась методом суммирования по отдельным атомам, т.е. в явном виде формулы получены не были. В [11] проводилось моделирование взаимодействия серебряных наночастиц с подложкой из диоксида кремния методом Монте-Карло, а также была отмечена важная роль сил Ван-дер-Ваальса. Численно рассчитывались энергии адсорбции и адгезии. При этом использовался потенциал Леннарда–Джонса, параметры которого оценивались методом функционала электронной плотности.

Самостоятельный интерес представляют тепловые эффекты, которые наблюдаются при уменьшении размеров частиц. Так, быстрый нагрев за счет импульсивного лазерного воздействия на наночастицы серебра приводит к возникновению в них полостей, что было выявлено с помощью молекулярно-динамического моделирования в работе [12]. Внутренняя полость образуется при высокой температуре и медленном охлаждении наночастиц. Метод молекулярной динамики позволяет, кроме того, проследить за процессом спекания серебряных наночастиц при высоких температурах [13]. В данном случае обнаруживаются следующие интересные особенности процесса: добавление мелких частиц к крупным частицам способствует уменьшению пористости структуры; мелкие частицы спекаются быстрее, чем крупные вследствие повышенной скорости поверхностной диффузии атомов при нагревании; применение наночастиц позволяет значительно сократить время и температуру спекания по сравнению с массивными фазами.

В целом, анализ многочисленной литературы показывает, что теоретические исследования свойств серебряных наночастиц на поверхности кремния проводились только с помощью компьютерных экспериментов методом молекулярно-динамического моделирования. Какие-либо аналитические методы не применялись. Настоящая статья устраняет этот пробел. Для описания серебряных наночастиц на кремниевой подложке в статье предлагается использовать континуальное приближение. Потенциальная энергия взаимодействия вычисляется интегрированием парного межатомного потенциала по объемам и поверхностям тел [14]. Применение прибли-

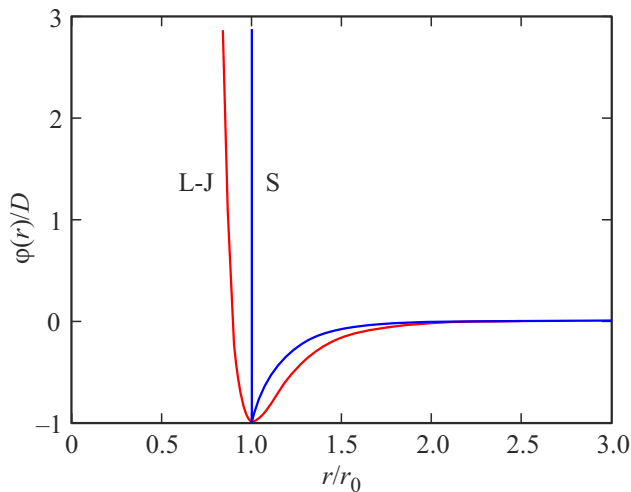


**Рис. 1.** Парные потенциалы взаимодействия: (L–J) — Леннарда–Джонса; (S) — Сазерленда.

жения обосновывается тем, что наночастицы металла размером 1–100 nm с точки зрения термодинамики вполне можно считать твердыми макроскопическими фазами [15]. Предполагается, что отсутствуют химическое связывание и взаимное растворение материалов. Это фактически означает, что рассматриваются достаточно низкие температуры, которые, во всяком случае, ниже температуры Дебая. Считается также, что межатомное взаимодействие не создает деформации наночастиц и подложки. Потенциал межатомного взаимодействия выбирается в форме Сазерленда ([16], с. 206) (рис. 1):

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0, \\ -D \left(\frac{r_0}{r}\right)^6, & r \geq r_0, \end{cases} \quad (1)$$

где  $r$  — расстояние между атомами,  $D$  и  $r_0$  — глубина потенциальной ямы и равновесное расстояние. Данный выбор продиктован отказом в предлагаемой теоретической модели от учета „мягкости“ сил отталкивания в пользу возможности получить простые выражения для энергий взаимодействия между наночастицами и подложкой. Еще одно преимущество заключается в том, что в (1) правильно учитываются дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса. По этой причине потенциал Сазерленда особенно часто используется при построении статистических моделей термодинамических свойств веществ.

## 2. Теоретическая модель

По своим специфическим особенностям на поверхностях твердых тел различают адгезию жидкостей, пленок и твердых частиц [17]. Нами рассматриваются серебряные наночастицы со средним радиусом  $R$ , которые взаимодействуют между собой и с поверхностью толстой кремниевой подложки. Концентрации атомов взаимодействующих тел считаются постоянными:

$n_1 = n(\text{Ag}) = 58.5 \text{ nm}^{-3}$  и  $n_2 = n(\text{Si}) = 50.0 \text{ nm}^{-3}$  ([18], с. 55).

Вычислим сначала потенциал взаимодействия стороннего атома со сплошной сферической наночастицей. Для этого проинтегрируем (1) по объему наночастицы

$$u = n_1 \int \varphi(r) dV, \quad (2)$$

где  $r$  — расстояние между атомом и некоторой точкой в объеме наночастицы. В сферической системе координат выражение (2) принимает вид

$$u(z) = 2\pi n_1 \int_{-1}^1 \int_0^R \varphi(\sqrt{z^2 + \rho^2 - 2\rho z x}) \rho^2 d\rho dx, \quad (3)$$

где  $z$  — расстояние от атома до центра наночастицы. Подставляя (1) в (3) и выполняя интегрирование, находим

$$u(z) = -\frac{4\pi R^3 D n_1 r_0^6}{3(z^2 - R^2)^3}. \quad (4)$$

Равновесное расстояние между атомом и наночастицей, очевидно, равно  $z_0 = R + r_0$ . Учитывая это расстояние в формуле (4) и разлагая эту формулу в ряд по степеням  $r_0$ , при естественном условии  $R \gg r_0$  находим энергию связи атома с наночастицей

$$u_0 = u(z_0) \approx -\frac{1}{6} \pi D n_1 r_0^3, \quad (5)$$

причем оказывается, что эта энергия в первом приближении не зависит от  $R$ .

Вычислим теперь потенциалы взаимодействия наночастицы с толстой подложкой и с наночастицей такого же радиуса. Проинтегрируем (4) по бесконечному полупространству и объему сферы

$$U_A(z) = 2\pi n_2 \int_z^\infty u(\rho) (\rho^2 - \rho z) d\rho, \quad (6)$$

$$U_B(z) = 2\pi n_2 \int_{-1}^1 \int_0^R u(\sqrt{z^2 + \rho^2 - 2\rho z x}) \rho^2 d\rho dx, \quad (7)$$

где  $z$  означает уже расстояние от центра наночастицы до поверхности подложки в формуле (6) и расстояние между центрами наночастиц в формуле (7). Подставляя (4) в (6), (7) и осуществляя интегрирование, получаем искомые потенциалы

$$U_A(z) = -\frac{\pi^2 D n_1 n_2 r_0^6}{6} \left[ \frac{2Rz}{z^2 - R^2} + \ln \left( \frac{z - R}{z + R} \right) \right], \quad (8)$$

$$U_B(z) = -\frac{\pi^2 D n_1 n_2 r_0^6}{6} \times \left[ \left( \frac{z^2 - 2R^2}{z^2 - 4R^2} \right) \left( \frac{2R}{z} \right)^2 + \ln \left( 1 - \left( \frac{2R}{z} \right)^2 \right) \right]. \quad (9)$$

Формулы (8) и (9) имеют одинаковые множители с размерностью энергии, а безразмерные функции в квадратных скобках определяют зависимости потенциалов от расстояния (см. рис. 2). Для (8) и (9) равновесные расстояния равны соответственно  $z_0 = R + r_0$  и  $z_0 = 2R + r_0$ . С учетом этого при  $R \gg r_0$  из формул (8) и (9) путем их разложения в ряд по степеням  $r_0$  находим выражения для энергий связи наночастицы с толстой подложкой и с равной по размеру наночастицей

$$U_{A0} = U_A(z_0) \approx -\frac{1}{6} \pi^2 n_1 n_2 D R r_0^5 = \pi n_2 R r_0^2 u_0, \quad (10)$$

$$U_{B0} = U_B(z_0) \approx \frac{U_{A0}}{2}. \quad (11)$$

Стало быть, при одинаковых значениях всех физических параметров энергия связи наночастицы с толстой подложкой в два раза превышает энергию связи двух наночастиц. Этот вывод согласуется с результатами Гамакера и Дерягина ([19], с. 50–53), однако формулы (8)–(11) принципиально отличаются тем, что учитывают равновесное расстояние между телами  $r_0$ . При умножении (10) и (11) на требуемое количество связей, определяются нормальная и латеральная энергетические прочностные покрытия из наночастиц на поверхности твердого тела. Отметим, что такие покрытия в экспериментах формируются в виде квазиодномерных и квазидвумерных плотноупакованных структур [20].

Найдем далее максимальную удельную работу адгезии монослойного покрытия из наночастиц серебра на поверхности кремния. Для этого рассмотрим гексагональную плотную упаковку наночастиц. Минимальное расстояние между наночастицами радиусом  $R$ , как указано выше, равно  $z_0 = 2R + r_0$ . Площадь элементарного гексагона, составленного из наночастиц, равна  $S = 3\sqrt{3}(2R + r_0)^2/2$ . Число наночастиц, приходящееся на один гексагон, есть  $N = 3$ . Следовательно, для удельной работы адгезии при  $R \gg r_0$  имеем

$$W = -\frac{NU_A(z_0)}{S} = -\frac{2U_A(z_0)}{\sqrt{3}(2R + r_0)^2} \approx \frac{\sqrt{3}\pi^2 n_1 n_2 D r_0^5}{36R}. \quad (12)$$

Обратим внимание, что формула (12) характеризует размерный эффект:  $W \propto 1/R$ . Вместе с (12) приведем известную формулу Жирифалько–Гуда для удельной работы адгезии толстой сплошной пленки ([21], с. 453):

$$W = 2\sqrt{\sigma_1 \sigma_2}, \quad (13)$$

где  $\sigma_1 = 1.14 \text{ J/m}^2$  — поверхностное натяжение твердого серебра [22],  $\sigma_2 = 1.23 \text{ J/m}^2$  — поверхностная энергия Si (111) [23].

Атомы серебра и кремния без участия кислорода не образуют химическое соединение, поэтому между ними в основном действуют силы Ван-дер-Ваальса. Чтобы в (12) согласованно задать численные значения  $D$  и

Параметры взаимодействующих атомов

| Элемент | $r_w, \text{nm}$ | $\alpha, \text{a.u.}$ | $N$ |
|---------|------------------|-----------------------|-----|
| Si      | 0.210            | 37.3                  | 4   |
| Ag      | 0.172            | 55                    | 1   |

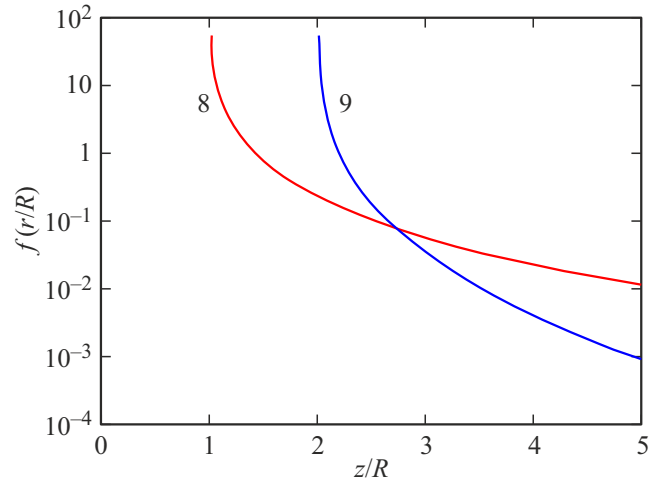


Рис. 2. Графики функций, которые определяют зависимости потенциалов „наночастица–подложка“ (8) и „наночастица–наночастица“ (9) от расстояния. Использован полулогарифмический масштаб.

$r_0$ , воспользуемся формулой Слэтера–Кирквуда для константы дисперсионного взаимодействия [19], с. 36:

$$C_6 = D r_0^6 = \frac{3}{2} \hbar \sqrt{\frac{e^2}{m}} \frac{\alpha_a \alpha_b}{\sqrt{\alpha_a/N_a} + \sqrt{\alpha_b/N_b}}, \quad (14)$$

где  $\alpha_{a,b}$  и  $N_{a,b}$  — статические поляризуемости и валентности атомов,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона. В качестве  $r_0$  берется сумма радиусов Ван-дер-Ваальса  $r_w$  взаимодействующих атомов. Данные для расчета по (14) взяты из [24,25] и приведены в таблице. Найденные значения параметров парного межатомного взаимодействия Ag–Si:  $D = 0.057 \text{ eV}$  и  $r_0 = 0.382 \text{ nm}$ . Из (12) при  $R = 1 \text{ nm}$  и (13) получаются следующие значения удельной работы адгезии  $0.034 \text{ J/m}^2$  и  $2.37 \text{ J/m}^2$ . Таким образом, приходим к ключевому выводу, что удельная работа адгезии сплошной пленки серебра на кремниевой подложке более чем на порядок превышает удельную работу адгезии покрытия из серебряных наночастиц минимального размера на аналогичной подложке. Это объясняется наличием свободного объема на границе раздела „покрытие–подложка“, т. е., по существу, тем, что физический контакт создается не по всей площади границы, а лишь в отдельных ее точках.

Настоящая теоретическая модель дает возможность количественно описать гомогенную нуклеацию наночастиц серебра. Изменение энергии Гиббса в изобарно-изотермических условиях обусловлено поверхностной и

объемной составляющими

$$\Delta G = 4\pi R^2 \sigma_1 + 4\pi n_1 \int_{R+r_0}^{\infty} u(\rho) \rho^2 d\rho, \quad (15)$$

где  $u(\rho)$  — энергия взаимодействия атома с наночастицей. Подставляя (4) в (15) и выполняя интегрирование, получаем

$$\Delta G = 4\pi R^2 \sigma_1 - \frac{1}{3} (4\pi n_1)^2 (Rr_0)^3 D. \quad (16)$$

Радиус критического зародыша, как обычно, определяется из условия

$$\left( \frac{d\Delta G}{dR} \right)_{R=R_c} = 0. \quad (17)$$

Из (16), (17) с учетом соотношения  $n_1 = 1/r_0^3$  находим

$$R_c = \frac{3\pi\sigma_1 r_0^3}{2D}. \quad (18)$$

Чтобы корректно учесть свойства критического зародыша, параметры парного межатомного взаимодействия Ag–Ag рассчитаем по температуре плавления  $T_m$  и атомному радиусу  $r_A$  для серебра:

$$D = \frac{k_B T_m}{e} = 0.1 \text{ eV}, \quad r_0 = 2r_A = 0.32 \text{ nm}.$$

Для радиуса критического зародыша получается оценка  $R_c \sim 1 \text{ nm}$ , которая практически совпадает с наименьшими значениями размеров серебряных наночастиц, получаемыми экспериментально различными методами [26–29].

### 3. Заключение

Наночастицы серебра перспективны для электроники, фармацевтики и катализа [30]. Так, проводящие полимерные композиты и чернила на основе наночастиц серебра активно внедряются в современные технологии гибкой электроники. Серебряные наночастицы, нанесенные на поверхность кремния, обладают уникальными оптическими свойствами, поскольку на определенных длинах волн возникает сильное поглощение или рассеивание падающего света вследствие плазмонного резонанса. Такие структуры могут использоваться в качестве оптических датчиков и детекторов. Слои наночастиц серебра на поверхностях функциональных кремниевых структур действуют как своеобразные оптические антенны, поэтому могут найти эффективное применение в солнечной энергетике.

В настоящей работе в рамках подхода [14] выведены новые формулы (10) и (11) для равновесной энергии связи наночастиц с подложкой и между собой. Вычислена удельная работа адгезии плотноупакованного покрытия из наночастиц на поверхности твердого тела

(формула (12)). Показано, что удельная работа адгезии покрытия из наночастиц серебра на кремниевой подложке более чем на порядок меньше удельной работы адгезии сплошной серебряной пленки на такой же подложке. Выведена формула (18) для радиуса критического зародыша. Численные расчеты по (18) показывают, что экстремальное значение радиуса наночастицы серебра составляет  $\sim 1 \text{ nm}$ ; наночастицы с меньшими размерами, по-видимому, термодинамически неустойчивы.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Ю.Ж. Тулеушев, В.Н. Володин, Е.А. Жаканбаев, М.В. Здоровец. Письма в ЖТФ **39**, 22, 26 (2013).
- [2] К.В. Гирель, А.В. Бондаренко. Доклады БГУИР **8**, 5 (2014).
- [3] M.S. Martin, N.D. Theodore, Chao-Chen Wei, Lin Shao. Sci. Rep. **4**, 1, 6744 (2014).
- [4] Р.И. Баталов, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, В.В. Воробьев, Ю.Н. Осин, Д.В. Лебедев, А.А. Бухараев, А.Л. Степанов. Известия вузов. Материалы электронной техники, **17**, 4, 278 (2014).
- [5] Ю.А. Жарова, В.А. Толмачев, А.И. Бедная, С.И. Павлов. ФТП **52**, 3, 333 (2018).
- [6] В.Л. Кошевой, А.О. Белорус, Л.Б. Матюшкин, И.М. Плешанов, П.В. Середин, С.А. Ивков, А.С. Леньшин. Конденсированные среды и межфазные границы **21**, 3, 390 (2019).
- [7] Tran Cao Dao, Truc Quynh Ngan Luong. RSC Adv. **10**, 67, 40940 (2020).
- [8] S. Bai, Y. Du, C. Wang, J. Wu, K. Sugioka. Nanomaterials **9**, 11, 1531 (2019).
- [9] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.С. Фараджев. ЖТФ **67**, 12, 62 (1997).
- [10] K.A. Jayalatha, J.B.B. Rayappan. J. Comput. Theor. Nanosci. **11**, 3, 568 (2014).
- [11] A.C. Ngandjong, C. Mottet, J. Puibasset. J. Phys. Chem. C **121**, 6, 3615 (2017).
- [12] C. Jiang, Y. Mo, H. Wang, R. Li, M. Huang, S. Jiang. Comput. Mater. Sci. **196**, 110545 (2021).
- [13] P. Liang, Z. Pan, L. Tang, G. Zhang, D. Yang, S. He, H. Yan. Materials **15**, 6, 2232 (2022).
- [14] С.Ш. Рехвиашвили, М.М. Бухурова. ФТП **55**, 7, 592 (2021).
- [15] И.П. Суздальев. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. URSS, М. (2019). 592 с.
- [16] И.Г. Каплан. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. БИНОМ. Лаборатория знаний, М. (2012). 397 с.
- [17] А.Д. Зимон. Адгезия пленок и покрытий. Химия, М. (1977). 352 с.
- [18] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [19] Ю.С. Бараш. Силы Ван-дер-Ваальса. Наука, М. (1988). 344 с.
- [20] C. Hao, D. Wang, W. Zheng, Q. Peng. J. Mater. Res. **24**, 2, 352 (2009).

- [21] A.W. Adamson, A.P. Gast. Physical chemistry of surfaces. Wiley, NY. (1997). 808 p.
- [22] E.R. Funk, H. Udin, J. Wulff. JOM **3**, 12, 1206 (1951).
- [23] R.J. Jaccodine. J. Electrochem. Soc. **110**, 6, 524 (1963).
- [24] A. Bondi. J. Phys. Chem. **68**, 3, 441 (1964).
- [25] P. Schwerdtfeger, J.K. Nagle. Molecular Physics **117**, 9–12, 1200 (2019).
- [26] S. Iravani, H. Korbekandi, S.V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari. Res. Pharm. Sci. **9**, 6, 385 (2014).
- [27] А.Д. Шафигулина, А.А. Ревина, Н.П. Платонова, С.А. Боровикова, А.К. Буряк. Коллоидный журнал **81**, 3, 360 (2019).
- [28] J.E. Castaneda-Aude, J.R. Morones-Ramirez, D.A. De Haro-Del Rio, A. Leon-Buitimea, E.D. Barriga-Castro, C.E. Escarcega-Gonzalez. Antibiotics **12**, 3, 574 (2023).
- [29] M. Liu, H. Huang, C. An, X. Feng, Z. Wang. Nanomaterials **14**, 13, 1095 (2024).
- [30] S. Agrawal, M. Bhatt, S.K. Rai, A. Bhatt, P. Dangwal, P.K. Agrawal. J. Pharmacogn. Phytochem. **7**, 2, 930 (2018).

Редактор Ю.Э. Кутаев