

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ Ag–Au

С. Л. Гафнер*, Ю. Я. Гафнер, Л. В. Редель, Ж. В. Головенько

*Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова
655017, Абакан, Россия*

Поступила в редакцию 28 июля 2023 г.,
после переработки 14 ноября 2023 г.
Принята к публикации 15 ноября 2023 г.

При производстве SERS-подложек используют два основных подхода к формированию массива плазмонных наночастиц: фотолитографию и химические методы, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Возможен еще способ термического испарения в вакууме, который и был выбран для анализа методом компьютерного моделирования. Для этого применялась молекулярно-динамическая имитация процессов кристаллизации массива бинарных наночастиц Ag–Au, позволяющих плавно регулировать длину волны плазмонного резонанса. Было создано три массива наночастиц Ag–Au диаметром 2.0, 4.0 и 6.0 нм различного целевого состава от Ag₉₀Au₁₀ до Ag₅₀Au₅₀, которые подвергались процедуре охлаждения из расплава с различным темпом отвода термической энергии. В ходе моделирования формирования внутреннего строения наночастиц Ag–Au были сделаны выводы о зависимости данных процессов от целевого состава, размера и уровня термического воздействия. На основе полученных закономерностей были предложены корректировки технологического процесса создания SERS-подложек с использованием бинарных наночастиц Ag–Au.

DOI: 10.31857/S0044451024040060

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящий момент металлические наноматериалы различного вида уже широко используются в многочисленных областях науки и техники из-за наличия особенных, по отношению к соответствующим объемным телам, каталитических, магнитных, оптических и механических свойств. Рассмотрим только одну из возможных сфер их приложения, а именно применение в нанооптике. Здесь наночастицы ряда металлов из-за явления локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR) могут служить в качестве своеобразных антенн для передачи энергии электромагнитных волн [1, 2], что представляет самый широкий простор их техническому применению [3]. Другим хорошо известным способом использования плазмонных наноструктур считается поверхностное комбинационное рассеяние света (SERS) [1]. При этом увеличение чувстви-

тельности SERS-структуры может быть достигнуто за счет роста энергии падающей электромагнитной волны благодаря усилению поля вблизи поверхностей наночастиц также из-за локализованного плазмонного резонанса. Однако эти особенности поведения металлических наночастиц сильно зависят от способа синтеза наноматериалов, поскольку именно он определяет их окончательную форму, размер, внутреннее строение, состав и химическую стабильность.

Сконцентрируемся далее на вопросе строения получаемых в ходе различного вида синтеза наночастиц. Предполагается, что монометаллические наночастицы имеют три основные структурные формы: декаэдрическую (Dh), кубооктаэдрическую (ОЦК, ГЦК или ГПУ) и икосаэдрическую (Ih). В икосаэдре основной упор делается на формировании плоскостей (111), что приводит к самой низкой поверхностной энергии, но подразумевает большую внутреннюю деформацию ядра наночастицы. В случае кубооктаэдрона такой деформации ядра нет, а значительная большая поверхностная энергия частицы наблюдается в основном из-за образования плоскостей (111) и (100). Декаэдр имеет умерен-

* E-mail: sgafner@rambler.ru

ную внутреннюю деформацию и меньшие по размеру фасеты также из плоскостей (111) и (100), являясь фактически промежуточной формой между икосаэдром и структурой, характерной для объемной фазы. Таким образом, в случае монометаллических наночастиц наблюдается следующее явное соотношение между поверхностными энергиями γ : $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$.

Добавление в наночастицу второго металла приводит к существенному изменению ее физико-химических свойств, что выражается и в изменении ее морфологии. Экспериментальные и теоретические данные демонстрируют значительные флуктуации в термодинамике и процессах структурообразования малых нанокластеров даже в случае добавления в них только одного примесного атома. При этом наносплавы могут представлять более разнообразный спектр внутреннего строения, включая и неправильную морфологию (треугольные, шестиугольные, квазиудлиненные пластины и т. д.) [4, 5]. Также оно может быть смешанного или разделенного по химической фазе типа [6], например, представлять собой структуру ядро-оболочечного вида, в которой ядро одного атомного сорта покрыто оболочкой второго химического элемента [7, 8]. Могут быть сформированы и янус-подобные частицы, где разные металлы сплава разделены в двух половинках единой наночастицы. Кроме того, наночастицы, синтезированные физическими методиками, в основном при вариации конденсации из газовой фазы, часто представляют собой множество некристаллических структур. В целом можно сказать, что с точки зрения строения и формы о биметаллических наночастицах все же известно сравнительно мало.

Нанокристаллы благородных металлов (Au, Ag) привлекли большое научное внимание в нанооптике из-за уникальных характеристик локализованного поверхностного плазмонного резонанса, демонстрируя LSPR-полосу в видимой области спектра. При этом их коэффициент экстинкции оказался как минимум на три-четыре порядка выше, чем у любой органической молекулы. Следовательно, данные наноматериалы представляют собой привлекательные преобразователи, например, для разработки колориметрических биосенсоров [9].

Сейчас именно наночастицы золота (Au НЧ) получили наибольшее распространение благодаря их хорошо освоенному синтезу, высокой химической стабильности и биосовместимости. Однако, по сравнению с Au НЧ, наночастицы серебра (Ag НЧ) того же размера имеют гораздо более высокий коэф-

фициент экстинкции и их использование, таким образом, может значительно улучшить чувствительность наночастиц. До сих пор огромный потенциал наночастиц серебра использовался недостаточно, в основном из-за легкого химического разложения в результате окисления и плохой коллоидной стабильности в отсутствие органического покрытия [10]. Однако эти покрытия не подходят для сенсорных приложений, поскольку они изолируют металлическое ядро от окружающей среды, что предотвращает сдвиг полосы LSPR, который обычно используется для обнаружения присутствия аналита. Поэтому одним из путей решения данной проблемы может стать формирование бинарных наночастиц Ag–Au, которые ожидаемо должны обладать большей химической стабильностью за счет присутствия атомов золота на поверхности.

Отметим, что на величину локализованного поверхностного плазмонного резонанса влияет множество факторов. В первую очередь это, конечно, размер. Так, при увеличении средней величины частиц в массиве максимальное положение LSPR-пика смещается в сторону длинных волн [11]. Но материал наночастиц воздействует на положение LSPR-максимума даже в большей степени. Изменение среднего диаметра частиц от $D = 7$ нм до $D = 60$ нм позволяет варьировать положение LSPR-максимума в диапазоне порядка 50 нм. Однако при плавном изменении состава наночастиц сплава Ag–Au от Ag к Au его можно варьировать уже в пределах порядка 120 нм [1]. Теоретическое моделирование [12] показывает, что λ_{max} в спектрах поглощения сферических наночастиц Ag–Au практически линейно зависит от их состава, т. е. от молярного соотношения металлов в частице.

Таким образом, бинарные наночастицы сплава золота и серебра представляют большой практический интерес в связи с возможностью настройки спектрального положения и амплитуды LSPR путем изменения состава, размера, формы, структуры и диэлектрического окружения наночастиц. Корректировка целевого химического состава наносплава открывает дополнительный путь для управления оптоэлектронными свойствами, а также может улучшить практически важные характеристики наночастиц. Поскольку система Ag–Au представляет собой ряд непрерывных твердых растворов, появляется возможность плавного изменения положения LSPR-максимума в диапазоне длин волн, соответствующих чистому Ag и чистому Au, путем выбора процентного соотношения компонентов [2].

Помимо этого, при плазмонных эффектах огромную роль играет качество и вид строения наночастицы. Достижение конкретной морфологии частиц зависит исключительно от правильного сочетания прекурсоров, а также подходящего подбора температуры [13]. Таким образом, целью данной работы было исследование методами компьютерного моделирования процессов формирования внутреннего строения наночастиц бинарного сплава Ag–Au в зависимости от их целевого состава, размера и уровня термического воздействия в ходе имитации некоторых методик физического синтеза.

2. КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Для физически корректного решения поставленной задачи необходимо, прежде всего, определить методику исследования. Несомненно, результаты реальных экспериментов являются именно тем фактором, который позволяет проверить наши предположения и гипотезы. Но в случае анализа термической эволюции малых наночастиц (нанокластеров) не все так однозначно. В конечном итоге экспериментально было зафиксировано, что внутреннее упорядочение наночастиц даже при комнатной температуре является очень сложным процессом, зависящим от размера частиц и свойств окружающей среды.

На наш взгляд, наиболее подходящим способом получения интересующей нас информации может стать компьютерное моделирование. Данная методика позволяет варьировать в самых широких пределах целый ряд как внутренних, так и внешних параметров нанокластеров (размер, форму, начальное строение, температуру, темп подвода/отвода термической энергии и т.д.), что дает нам широкий простор для возможных модельных опытов, часто недоступный при проведении реальных экспериментов. В качестве основы моделирования был выбран метод молекулярной динамики (МД), который является достаточно адекватным с точки зрения определения структур металлических наночастиц с интересующим нас размером.

Другим важным моментом моделирования реальных систем является выбор правильной формы межатомного взаимодействия. Как показала практика, применение EAM-потенциала (метод погруженного атома) при имитации малых металлических наночастиц не может считаться особо успешным в силу базовых особенностей построения такого рода взаимодействия. В случае достаточно боль-

ших частиц такой метод способен дать адекватные результаты, но при анализе изучаемых нами малых нанокластеров полученные на его основе данные перестают быть физически корректными.

Поэтому в представленной работе компьютерное моделирование наночастиц Ag–Au проводилось с использованием модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA [14], хорошо зарекомендовавшего себя при исследовании внутреннего строения нанокластеров различных химических элементов. Метод основан на том, что большая группа свойств переходных металлов может быть полностью определена из плотности состояний внешних d -электронов. Вторым моментом плотности состояния есть μ_2 и экспериментально установлено, что энергия когезии металлов пропорциональна ширине плотности состояний, которая в приближении вторых моментов есть просто $\sqrt{\mu_2}$. Если принимаются во внимание только $dd\sigma$ -, $dd\pi$ - и $dd\delta$ -орбитали, то, согласно данной модели, зонная энергия атома i может быть записана как функция

$$E_B^i = - \left(\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

которая зависит только от расстояния между атомами i и j , т.е. r_{ij} , и формально является тем же самым, что и функция погружения в методе погруженного атома. Кроме того, модель имеет слагаемое, отвечающее за отталкивающее взаимодействие, в виде суммы борн-майеровских парных ионных потенциалов:

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)}, \quad (2)$$

где α и β — различные типы атомов. Таким образом, полная энергия системы имеет вид

$$E_C = \sum_j (E_R^i + E_B^i). \quad (3)$$

Значения величин $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ и $r_0^{\alpha\beta}$, а также радиус обрезания потенциала r_c , определяют параметры элементов системы и взяты непосредственно из работы [14]. Величины $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$ и $q_{\alpha\beta}$ находятся подгонкой к экспериментальным значениям энергии когезии, параметру решетки, объемному модулю B и упругим постоянным C_{44} и C' .

Потенциалы, разработанные в [14], очень хорошо зарекомендовали себя при моделировании систем в кристаллическом состоянии и прошли по-

дробную успешную проверку по многим показателям. В частности, было проведено сравнение с экспериментальными данными ряда параметров точечных дефектов (вакансий, междоузлий и их малых комплексов), ряда термодинамических свойств металлов (температуры плавления, теплоты перехода, теплоемкости, коэффициента теплового расширения, константы Грюнайзена и т. д.), а также фоновых спектров. Отметим, что рассчитанные в [14] характеристики в сравнении с экспериментальными результатами имеют расхождение не более 3–5%.

Температура системы определялась посредством средней кинетической энергии атомов, рассчитанной при помощи скоростного алгоритма Верле [15] с шагом по времени 1.0 фс. 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 золота в интересующем нас целевом процентном соотношении.

Также важным аспектом моделирования является взаимодействие системы с тепловым резервуаром. Для метода молекулярной динамики естественным является микроканонический (NVE) ансамбль, для которого постоянной величиной является энергия. Для подобных целей был предложен и развит целый ряд специальных методик, и в частности термостат Андерсена, который использовался нами при вычислениях.

Данный термостат применяется для моделирования процесса плавного изменения температуры с заданной скоростью. Для решения такой задачи атомы НЧ Ag–Au испытывают случайные столкновения с некими виртуальными объектами, имитирующими атомы холодного инертного газа. Эффект столкновений проявляется в том, что скорость НЧ Ag–Au понижается случайным образом по сравнению с распределением Максвелла–Больцмана при предыдущей температуре. В нашем случае скорость охлаждения атомов рассматриваемого металла контролируется частотой их столкновений с атомами теплового резервуара. Далее на основе термостата Андерсена была проведена процедура плавного охлаждения НЧ Ag–Au к комнатной температуре с тремя различными темпами отвода термической энергии. Диапазон имитируемых скоростей термического воздействия составлял от $0.25 \cdot 10^{12}$ К/с до $1.25 \cdot 10^{12}$ К/с, что соответствовало времени моделирования 2.5 нс и 0.5 нс соответственно. Данный диапазон скоростей является типичным для рассматриваемых в работе задач, что подтверждается, к при-

меру, исследованием [16].

Моделирование проводилось с использованием компьютерной программы MDNTP, разработанной Dr. Ralf Meyer, University Duisburg Germany. Далее при помощи визуализаторов OVITO и xmakemol определялись реальный внешний вид и структура изучаемых наночастиц.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В последние несколько десятилетий большое количество исследований было посвящено контролируемому синтезу наночастиц благородных металлов с однородной морфологией и размером. Так, были существенно развиты следующие методы производства: сольвотермический [17–19], электрохимический [20, 21] и фотохимический [22], позволяющие получать металлические НЧ с различным правильным внутренним строением. Например, Миркин и др. провели трансформацию нанокристаллов серебра из сферических в икосаэдрические [23]. Ян и др. успешно получили разветвленные нанокристаллы золота с настраиваемыми характеристиками локального поверхностного плазмонного резонанса (LSPR) и использовали полученные Au НЧ в качестве субстрата для количественного определения концентрации гема в цитозоле эритроцитов человека [24]. При этом структура синтезированных наночастиц исследовалась методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской абсорбционной спектроскопии тонкой структуры (EXAFS) и рентгеновской дифракции.

Если же рассматривать подготовку SERS-подложек, то здесь существует два основных подхода. Первый является наиболее точным и предполагает использование методов фотолитографии. Он позволяет формировать высокоупорядоченные нанобъекты, расположенные на поверхности с заданными одинаковыми размерами НЧ и определенными расстояниями между ними. Естественно, такие структуры имеют высокий SERS-эффект и наилучшую воспроизводимость результатов измерений. Единственным недостатком таких SERS-подложек является большая трудоемкость изготовления и неизбежно высокая стоимость. Второй подход заключается в формировании наночастиц из растворов химическими методами, что является самым простым и дешевым способом. Данный метод позволяет достаточно хорошо контролировать размер частиц, однако перенос этих частиц на поверхность твердого тела с образовани-

ем упорядоченного массива плохо воспроизводим. Часто наночастицы бесконтрольно хаотично накапливаются в агломераты, что делает невозможным воспроизведение результатов измерений на таких поверхностях [1].

Однако упорядоченные массивы НЧ на SERS-подложках можно формировать и физическим методом термического испарения в вакууме. Частицы в таких массивах имеют разный диаметр, но их распределение является гауссовым, при этом средний размер частиц хорошо контролируется и воспроизводится [1, 2], так же как и расстояние между ними. Этот способ занимает промежуточное положение по сравнению с двумя указанными выше методиками. Он значительно дешевле и менее трудоемок по сравнению с литографическим методом, более точен и воспроизводим, чем химический.

Так как для моделирования процессов формирования строения бинарных наночастиц Ag–Au был выбран именно данный вариант подготовки SERS-подложки [1, 2], то рассмотрим его более подробно. Исходный конденсат из атомов Ag и Au получался в результате испарения серебряной и золотой навесок и далее сформированные из газовой фазы частицы осаждались на инертную поверхность. Испаренные в вакуум из точечного источника атомы сохраняли высокую температуру, поскольку траектории их движения являются расходящимися, а концентрация атомов в вакууме мала. Все это делает обмен энергией между ними маловероятным [2]. Объединение атомов в димеры также приводит к резкому росту кинетической энергии в системе, что дает аналогичный резкий рост температуры. То есть когда два отдельных атома сталкиваются с образованием устойчивой связи между ними, часть энергии связи трансформируется в кинетические степени свободы, что и вызывает рост температуры [25, 26]. По этой причине при конденсации методом [1, 2] мы фактически имеем дело с воздействием горячего потока из наночастиц на поверхность осаждения. Данный момент синтеза представляется нам достаточно важным, так как на подложку наносятся бинарные наночастицы Ag–Au именно в разупорядоченном, аморфном состоянии.

Как было показано в [2], начальный конденсат в этом случае представлял собой массив небольших отдельно расположенных частиц довольно сложной формы, не являющейся сферической. Далее полученные образцы были подвергнуты отжигу в вакууме при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-5}$ Торр в течение 60 мин, что привело к трансформации массива частиц произвольного внешнего вида в массив НЧ с

формой, близкой к сферической [2], который затем и охлаждался к комнатной температуре. Подобный результат фиксировался и в других опытах [27, 28].

Для компьютерной имитации указанных выше процессов нами были созданы три первичных массива НЧ Ag–Au с идеальным ГЦК-строением диаметром 2.0, 4.0 и 6.0 нм различного целевого состава от $Ag_{90}Au_{10}$ до $Ag_{50}Au_{50}$. Затем наночастицы бинарного соединения Ag–Au были нагреты с целью полного разрушения дальнего порядка в них до температур $T = 1500$ К, что исключало наличие остаточных зародышей кристаллической фазы в НЧ. После процесса формирования массива НЧ Ag–Au с первичным аморфным строением он подвергался процедуре плавного охлаждения с регулируемым темпом отвода тепловой энергии до температуры 300 К.

Проведенное моделирование показало, что даже при незначительном добавлении в Ag-кластер примеси золота, результат может достаточно сильно отличаться от случая химически чистого металла. Приведем вначале наши данные для Ag НЧ, подвергнутых точно такой же компьютерной имитации [29]. Здесь была исследована зависимость процентного соотношения появления аморфных и кристаллических структур от размера кластера и скорости вывода тепла из модельной системы. Анализ результатов, полученных при охлаждении нанокластеров серебра различного диаметра из расплавленного состояния, показал, что существует явная зависимость процесса формирования кристаллической или аморфной структуры от скорости отвода термической энергии. Ограничимся здесь рассмотрением только двух предельных имитировавшихся скоростей охлаждения. При низком темпе отвода тепловой энергии, соответствующем времени охлаждения $\tau = 2.0\text{--}2.5$ нс, все Ag НЧ ($D = 2.0\text{--}10.0$ нм) обладали явно выраженной кристаллической структурой (Ih, Dh, ГЦК/ГПУ). При уменьшении времени охлаждения до 0.5 нс наблюдалось существенное снижение процента возникновения кристаллических модификаций. Так, при диаметре Ag НЧ $D = 2.0$ нм аморфным строением обладало примерно 30% наночастиц, при $D = 4.0$ нм — уже порядка 40%, а НЧ с $D = 6.0$ нм давали всплеск вероятности появления аморфных структур в 80–90%. Однако даже при такой высокой скорости отвода тепловой энергии лишь при диаметре кластера $D = 10.0$ нм все исследуемые кластеры стабильно обладали разупорядоченным строением.

В табл. 1–3 представлены результаты проведенного моделирования уже для бинарных частиц Ag–Au диаметрами 2.0, 4.0 и 6.0 нм соответственно.

Таблица 1. Результаты моделирования процесса кристаллизации нанокластеров Ag–Au различного целевого состава диаметром 2.0 нм в зависимости от времени охлаждения. Проценты фиксации структур даны с округлением

Целевой состав	Ag ₅₀ Au ₅₀			Ag ₆₀ Au ₄₀			Ag ₇₀ Au ₃₀			Ag ₈₀ Au ₂₀			Ag ₉₀ Au ₁₀		
Время охлаждения, нс	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5
Доля аморфных кластеров, %	90	70	70	100	70	60	100	90	70	70	90	40	50	50	10
Доля кристаллических кластеров, %															
Ih	10	–	10	–	10	30	–	–	20	10	10	50	40	30	80
Dh	–	20	20	–	–	10	–	10	–	20	–	–	10	10	–
ГЦК/ГПУ	–	10	–	–	20	–	–	–	10	–	–	10	–	10	10

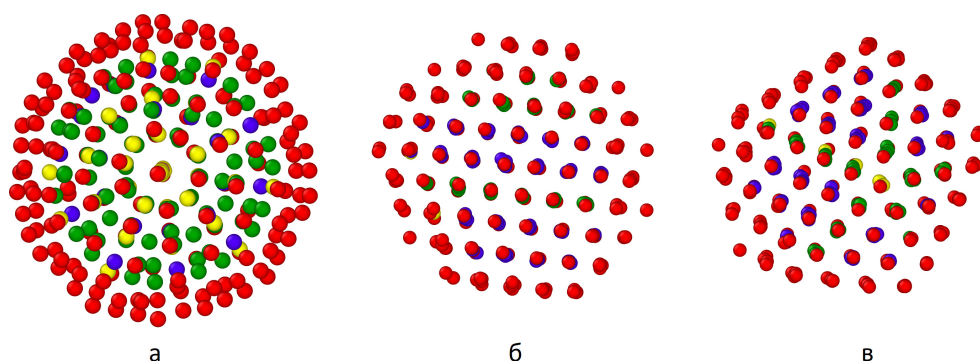


Рис. 1. (В цвете онлайн) Примеры кристаллических структур нанокластеров Ag₉₀Au₁₀ диаметром 2.0 нм, полученные в ходе охлаждения из расплава: Ih (а), ГЦК/ГПУ (б), Dh (в). Разный цвет атомов серебра определяется стандартной CNA-методикой (common neighbors analyze), анализирующей число связей каждого атома в первой, второй и третьей координационных сферах. Так, атом красного цвета обозначает, что его координационное число в первой сфере меньше 12, атом желтого цвета — что его координационное число в первой сфере равно 12, но во второй меньше значения, характерного для плотноупакованных структур (ГЦК, ГПУ). Атомы синего цвета показывают, что их координационные числа в первой, второй и третьей координационных сферах соответствуют ГЦК-структуре, а зеленого — ГПУ

Видно, что добавление атомов золота в Ag НЧ при времени охлаждения из расплава $\tau = 2.5$ нс повлияло только на самые малые НЧ Ag–Au диаметром $D = 2.0$ нм, где с ростом процентного содержания атомов золота наблюдался аналогичный рост вероятности появления аморфной фазы, доходящий до своего максимального значения в 60–70%. При $D = 4.0$ и 6.0 нм аналогично Ag НЧ аморфная фаза при этой скорости отвода тепловой энергии не фиксировалась, несмотря на то, что целевой состав менялся до своего максимального значения Ag₅₀Au₅₀.

При времени охлаждения $\tau = 0.5$ нс влияние добавки второго химического элемента оказалось уже более существенным. Так, в случае Ag НЧ с $D = 2.0$ нм аморфная фаза наблюдалась в 30%, а для бинарной наночастицы Ag–Au в 50–100% модельных опы-

тов, плавно увеличивая вероятность своего появления с возрастанием процентного содержания атомов золота. С ростом размера НЧ Ag–Au тенденция сохранялась, но уже с ростом минимального процента фиксации аморфной фазы. То есть при такой высокой скорости отвода тепловой энергии добавление в Ag НЧ атомов золота привело к практически линейному увеличению вероятности появления аморфного строения.

Попробуем объяснить полученный результат. Для этого проанализируем поведение Au НЧ при тех же условиях компьютерного эксперимента [30]. Как и ожидалось, процесс формирования структуры Au НЧ также сильно зависел от скорости охлаждения. Основной тенденцией было увеличение процента появления аморфных структур с ростом

Таблица 2. Результаты моделирования охлаждения нанокластеров Ag–Au из расплава различного целевого состава диаметром 4.0 нм в зависимости от времени охлаждения. Проценты фиксации структур даны с округлением

Целевой состав	Ag ₅₀ Au ₅₀			Ag ₆₀ Au ₄₀			Ag ₇₀ Au ₃₀			Ag ₈₀ Au ₂₀			Ag ₉₀ Au ₁₀		
	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5
Доля аморфных кластеров, %	100	80	–	100	100	–	90	80	–	80	50	–	60	10	–
Доля кристаллических кластеров, %															
Ih	–	–	30	–	–	30	–	–	20	–	–	20	10	10	40
Dh	–	10	30	–	–	20	–	–	20	–	20	50	–	30	50
ГЦК/ГПУ	–	10	40	–	–	50	10	20	60	20	30	30	30	50	10

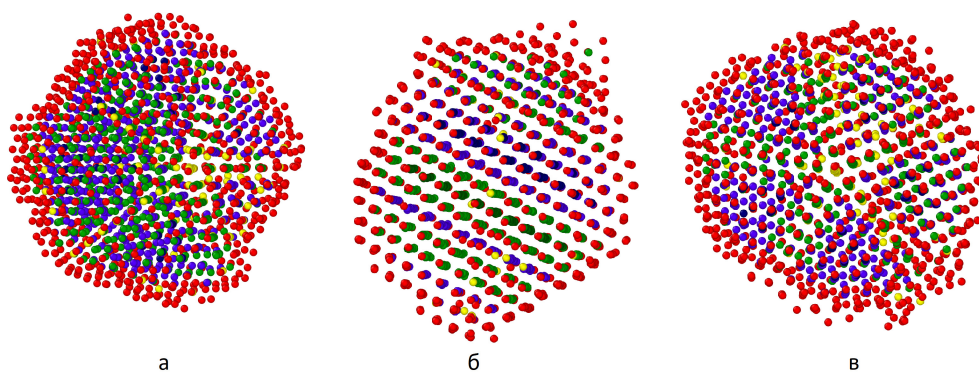


Рис. 2. (В цвете онлайн) Примеры кристаллических структур нанокластеров Ag₅₀Au₅₀ диаметром 4.0 нм, полученные в ходе охлаждения из расплава: Ih (а), ГЦК/ГПУ (б), Dh (в). Разный цвет атомов серебра определяется стандартной СНА-методикой, анализирующей число связей каждого атома в первой, второй и третьей координационных сферах. Так, атом красного цвета обозначает, что его координационное число в первой сфере меньше 12, атом желтого цвета — что его координационное число в первой сфере равно 12, но во второй меньше значения, характерного для плотноупакованных структур (ГЦК, ГПУ). Атомы синего цвета показывают, что их координационные числа в первой, второй и третьей координационных сферах соответствуют ГЦК-структуре, а зеленого — ГПУ

темпа охлаждения. Причем если для кластеров с диаметром до 2.4 нм этот процент был относительно не высок ($\approx 10\%$), то для частиц размером 2.5–3.4 нм он колебался уже в интервале от 40% до 60%, а у более крупных кластеров ($D = 4\text{--}5$ нм) увеличивался до $\approx 80\%$ ($\tau = 0.5$ нс). Данный результат объясняется, прежде всего, тем, что системам с большим числом атомов оказывается недостаточно времени для формирования определенной кристаллической структуры, из-за чего и наблюдается такой большой процент фиксации разупорядоченных частиц.

Таким образом, можно прийти к выводу, что внедрение атомов золота в Ag НЧ оказывает явное дестабилизирующее воздействие на создание упорядоченного внутреннего строения в бинарной нано-

частице Ag–Au [31, 32]. Но так как атомарная перестройка имеет здесь диффузионный характер, сильно зависящий от температуры, то в случае проведенного нами моделирования кристаллизации бинарных частиц Ag–Au из расплава времени охлаждения может не хватить для завершения данного процесса, из-за чего и наблюдается «заморозка» аморфной фазы. Также очевидно, что чем больше процент атомов золота, тем более вероятным будет именно разупорядоченное состояние, по крайней мере, при высоком темпе отвода термической энергии. Следовательно, для того чтобы НЧ Ag–Au на SERS-подложке были в упорядоченном кристаллографическом состоянии при любом целевом составе, необходимо использовать наночастицы диаметром $D > 2\text{--}3$ нм и добиваться медленного охлажде-

Таблица 3. Результаты моделирования охлаждения нанокластеров Ag–Au из расплава различного целевого состава диаметром 6.0 нм в зависимости от скорости охлаждения. Проценты фиксации структур даны с округлением

Целевой состав	Ag ₅₀ Au ₅₀			Ag ₆₀ Au ₄₀			Ag ₇₀ Au ₃₀			Ag ₈₀ Au ₂₀			Ag ₉₀ Au ₁₀		
	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5
Доля аморфных кластеров, %	100	90	–	100	70	–	100	100	–	100	50	–	70	10	–
Доля кристаллических кластеров, %															
Ih	–	–	10	–	–	–	–	–	10	–	–	10	–	–	10
Dh	–	–	20	–	–	10	–	–	–	–	–	10	–	–	10
ГЦК/ГПУ	–	10	70	–	30	90	–	–	90	–	50	80	30	90	80

ния системы. Первое условие можно выполнить регулировкой самого процесса вакуумно-термического испарения прекурсоров, меняя расстояние от тигля до мишени и скорости испарения подвесок Ag и Au, а второе — использованием прогреваемой во время кристаллизации НЧ Ag–Au подложки.

Перейдем теперь к вопросу определения конкретного вида кристаллического строения бинарных НЧ Ag–Au, получаемых нами при МД-моделировании. Для пояснения важности такой информации приведем следующие рассуждения. Без образования сильного диполя рассеяние и поглощение света наночастицами будет незначительным. Для высокосимметричных фигур, таких как сферы, кубы и октаэдры, сильный диполь может быть легко сформирован. Разделение заряда на углах куба создаст диполь, потому что углы находятся на противоположных сторонах линии симметрии. По аналогии для сфер разделение заряда происходит в полностью изотропной среде [33]. Однако наноструктуры, не имеющие такой симметрии, например треугольные пластины, не могут образовать сильный диполь, что приводит к слабой абсорбции света. Поэтому именно внутреннее строение и форма НЧ, помимо их размера, может стать одним из определяющих факторов устойчивости и величины плазмонного эффекта. В качестве подтверждения этих слов приведем следующие экспериментальные данные для Ag НЧ [34], являющегося у нас базовым химическим элементом: основной пик резонанса у сферической НЧ фиксируется в диапазоне 320–450 нм, у кубической — 400–480 нм, у декаэдрона резонанс приходится на 350–450 нм, а у октаэдра — на 400–500 нм.

Анализ внутреннего строения нанокластеров Ag–Au показывает (табл. 1), что предпочтительной

кристаллической структурой для диаметра $D = 2.0$ нм является Ih-конфигурация, в некоторых случаях с ней конкурирует Dh-модификация, а ГЦК/ГПУ морфология (рис. 1) встречается заметно реже. Стабилизацию Ih-фазы можно объяснить соединением в сплав элементов с различным размером атомов (ионов), 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–Au должен обладать обогащенным Ag ядром и поверхностью с преимущественным размещением атомов золота. Это согласуется с тем фактом, что ядро икосаэдра испытывает сжатие, из-за чего более мелким атомам (ионам) Ag энергетически выгодней размещаться там, соответственно поверхность НЧ Ih испытывает растяжение, так что расположение там мелких атомов является нецелесообразным.

Однако все это является справедливым только для определенного размера бинарной наночастицы, примерно до диаметра $D = 2.0$ –3.0 нм, даже для сплавов с большим различием по размеру атомов [35]. После этого размера вероятность появления икосаэдрической фазы начинает ощутимо уменьшаться. Причина состоит в общей энергетической нестабильности атомного построения, указанного выше. Так, даже в случае Au НЧ [30] анализ данных показал, что для кластеров, диаметр которых не превышает 3.0 нм, вероятность появления икосаэдрической фазы превалирует над остальными, составляя 50–60%, и практически не зависит от скорости охлаждения. При больших размерах кластеров вероятность появления икосаэдрической мор-

фологии в целом уменьшается, но весьма наглядно прослеживается следующая тенденция: с уменьшением скорости охлаждения доля кластеров с икосаэдрическим построением довольно равномерно увеличивается.

Более подробно рассматривая характер кристаллических структур, получаемых в ходе моделирования, можно увидеть подтверждение найденной нами ранее закономерности. Так, для нанокластеров Ag–Au диаметром $D = 4.0$ нм характерно наличие Ih-фазы именно при максимальном времени кристаллизации $\tau = 2.5$ нс или для частиц с малым содержанием золота (целевой состав $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$). При других условиях икосаэдрическое строение в ходе МД-экспериментов не фиксировалось (табл. 2). Таким образом, можно сделать вывод, что рассмотренный диаметр бинарного кластера Ag–Au, по всей видимости, лежит в той области размеров, в которой, при условии плавной кристаллизации с высокой скоростью, икосаэдрическая структура перестает быть наиболее стабильной и сменяется Dh- или ГЦК-строением. В работе [36] был проанализирован набор 923, 1415, 3871, 10179 атомных кластеров золота трех различных структур (икосаэдрической, дефектной икосаэдрической и аморфной), получаемых из расплава кристаллизацией с разными скоростями, и был сделан вывод, что с точки зрения энергетики наиболее стабильной является дефектная икосаэдрическая конфигурация, что можно видеть на рис. 2.

Что касается вероятности суммарного появления НЧ Ag–Au с пятичастичной симметрией (Ih + Dh), то она являлась максимальной при целевом составе $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ ($\approx 90\%$), уменьшаясь в конечном итоге до 50–60% при составах с наибольшим содержанием атомов золота $\text{Ag}_{60}\text{Au}_{40}$ и $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$. Соответственно при увеличении содержания атомов Au у нас наблюдался постепенный рост ГЦК/ГПУ-фазы с 10% до 50–60%, который являлся лишь следствием сокращения вероятности встретить бинарную наночастицу НЧ Ag–Au именно с пятичастичным строением из-за роста возникающих при этом внутренних напряжений, причина которых была указана выше.

Если же рассматривать поведение наночастиц Ag–Au с увеличением скорости охлаждения, то здесь фиксировался существенный рост нахождения их в аморфном состоянии, так же как и у Au НЧ [30]. При $\tau = 0.5$ нс процент фиксации данной политипной модификации составлял 60–100%, увеличиваясь с ростом процентного содержания атомов золота, что еще раз доказывает дестабилизирующее его действие при формировании упорядоченного строения

бинарных наночастиц Ag–Au. Так, у чистого серебра при тех же условиях кристаллизации аморфная фаза фиксировалась в 40% опытов, при целевом составе $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ — уже в 50%, при составе $\text{Ag}_{80}\text{Au}_{20}$ — в 70%, а при целевом составе $\text{Ag}_{70}\text{Au}_{30}$ и выше — практически в 90–100% опытов.

Перейдем далее к рассмотрению результатов МД-моделирования, полученных для ансамбля бинарных частиц Ag–Au диаметром $D = 6.0$ нм (табл. 3). Видно, что при таком размере аморфная фаза не фиксируется только при максимальном времени охлаждения $\tau = 2.5$ нс, при большем темпе отвода тепла ($\tau = 0.5$ и 1.5 нс) она наблюдается в 100% случаев, начиная с состава $\text{Ag}_{70}\text{Au}_{30}$. Для данного массива также с ростом процентного содержания атомов золота в НЧ Ag–Au имеется и аналогичный рост вероятности разупорядоченного строения. То есть хорошо заметна тенденция к тому, что увеличение среднего размера НЧ в массиве и/или увеличение процентного содержания атомов золота в бинарной наночастице Ag–Au приводит к увеличению вероятности формирования в НЧ аморфного строения, причем такой рост часто имеет практически линейный характер. Также определяющее влияние на процесс формирования внутреннего строения оказывает темп отвода тепловой энергии. Так, даже для таких относительно больших частиц ($D = 6.0$ нм) при времени охлаждения $\tau = 2.5$ нс аморфная фаза не фиксируется вообще, а при $\tau = 1.5$ нс она наблюдается уже почти в 100%.

Таким образом, по результатам проведенного моделирования можно сделать несколько основных выводов. Во-первых, внедрение атомов золота в нанокластер серебра оказывает дестабилизирующее воздействие на процессы внутреннего упорядочения структуры. Во-вторых, с ростом процентного содержания атомов золота в бинарной наночастице Ag–Au наблюдается увеличение вероятности формирования аморфного строения, причем такой рост часто имеет практически линейный характер. В-третьих, в малых нанокластерах Ag–Au диаметром менее $D < 2 - 3$ нм при любом целевом составе очень трудно добиться образования строго кристаллического строения. В-четвертых, средний размер массива наночастиц Ag–Au в 4.0 нм является наиболее подходящим для образования плотноупакованных структур при относительно небольшом темпе отвода термической энергии. В-пятых, с ростом среднего размера вероятность формирования пятичастичной симметрии в бинарных частицах Ag–Au ощутимо уменьшается.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хорошо известно, что золото и серебро взаимно растворяются друг в друге в любых пропорциях, формируя непрерывный ряд твердых растворов. При этом растворение примеси в металле (Au в Ag или Ag в Au) локально деформирует кристаллическую решетку и вызывает в ней нарушение периодичности, что в случае наноразмеров может приводить к самому различному виду внешней формы и внутреннего строения НЧ. Данные процессы могут приводить к сокращению длины свободного пробега электрона и, как следствие, к увеличению частоты его рассеяния, что влияет на интенсивность SERS-эффекта по сравнению с чистыми элементами. Но в то же время бинарные наночастицы Ag–Au дают и возможность настройки спектрального положения и амплитуды LSPR путем изменения целевого состава, размера, формы и структуры.

Так, спектры пропускания, полученные в работе [2], демонстрировали наличие SERS-пика для НЧ Ag приблизительно на длине волны 440 нм, для НЧ Au приблизительно на длине волны 580 нм, а для НЧ Ag–Au приблизительно на длине волны 550 нм. Трансформация массивов в результате отжига приводила к смещению длины SERS-волн всех трех образцов в коротковолновую область спектра и небольшому увеличению интегрального пропускания, а именно: длина SERS-волны для массива НЧ Ag (с преобладающим размером частиц примерно 8 нм) была приблизительно равна 420 нм, для НЧ Au (с преобладающим размером примерно 7 нм) — приблизительно равна 520 нм, а для массива частиц Ag–Au (с преобладающим размером примерно 10 нм) — приблизительно равна 490 нм. Такое смещение положений минимумов для отожженных образцов было связано с изменением формы наночастиц, в частности, с приобретением наночастицами сферической формы [2], а также уменьшением их геометрического поперечного сечения, что, в свою очередь, приводило к сужению резонансов.

То есть экспериментально хорошо подтверждается высокая чувствительность поверхностного плазмонного резонанса к форме наночастиц. В [37] было проведено исследование влияния Au-наностержней и Au-наносфер на SERS-эффект и оказалось, что плазмонное излучение наностержней и наносфер Au достаточно сильно различается, составляя 650 и 520 нм соответственно. Помимо рассмотренных в [37] наностержней и наносфер экспериментально были проанализированы другие плазмонные наноструктуры, такие как нанокубы и нанозвезды. Оказалось,

что благодаря своим острым граням и краям именно эти структуры имеют тенденцию к максимальному улучшению основных свойств плазмонного эффекта. В целом, структуры с острыми углами имеют пики, смещенные в красную область, по сравнению с округлыми структурами аналогичных размеров. Однако усечение углов влияет не только на частоту излучения, но и изменяет электрическое поле вблизи поверхности частицы, приводящее к концентрации света в наноразмерных объемах и резкому увеличению интенсивности свечения в этих областях.

Формирование икосаэдрического строения наночастиц в этом контексте имеет принципиальное значение. Понятно, что наибольшая минимизация объема определяется формированием икосаэдра (Ih) Макея, поверхность которого состоит из 20 равнобедренных треугольников. Икосаэдры Макея большего размера формируются добавлением дальнейших Ih-оболочек, что и приводит к минимизации площади поверхности кластера и, соответственно, выигрышу в поверхностной энергии. Таким образом, образуя правильную икосаэдрическую (декаэдрическую) структуру в наночастицах Ag–Au, мы решаем задачу формирования высокосимметричной фигуры, необходимой для увеличения светимости SERS-подложки.

Финансирование. 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. Gromov, S. V. Dubkov, A. I. Savitskiy, Yu. P. Shaman, A. A. Polokhin, I. A. Belogorokhov, and A. Yu. Trifonov, *App. Surf. Sci.* **489**, 701 (2019).
2. Д. Г. Громов, И. В. Мельников, А. И. Савицкий, А. Ю. Трифонов, Е. Н. Редичев, В. А. Астапенко, *Письма в ЖТФ* **43**, 3 (2017).
3. Z. Ciplak, C. Gokalp, B. Getiren, A. Yildiz, and N. Yildiz, *Green Process Synth.* **7**, 433 (2018).
4. P. C. Lee and D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **86**, 3391 (1982).
5. 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, and M. N. Tahir, *Nanomaterials* **10**, 1885 (2020).

6. Th. J. A. Slater, A. Macedo, S. L. M. Schroeder, M. G. Burke, P. O'Brien, P. H. C. Camargo, and S. J. Haigh, *Nano Lett.* **14**, 1921 (2014).
7. Y. Qin, B. Wang, Y. Wu, J. Wang, X. Zong, and W. Yao, *Crystals* **11**, 769 (2021).
8. J. Haug, M. Dubiel, H. Kruth, and H. Hofmeister, *J. Phys.: Conf. Ser.* **190**, 012124 (2009).
9. M. Retout, I. Jabin, and G. Bruylants, *ACS Omega* **6**, 19675 (2021).
10. В. И. Кукушкин, А. Б. Ваньков, И. В. Кукушкин, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 72 (2013).
11. P. Zhang, Y. Li, D. Wang, and H. Xia, *Part. Part. Syst. Charact.* **33**, 924 (2016).
12. J. Zhu, *Phys.E: Low-Dimens. Syst. Nanostruct.* **27**, 296 (2005).
13. M. Ramos, D. A. Ferrer, R. R. Chianelli, V. Correa, J. Serrano-Matos, and S. Flores, *J. Nanomaterials* **2011**, 374096 (2011).
14. A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando, A. Fortunelli, B. C. Curley, L. D. Lloyd, and R. L. Johnston, *J. Chem. Phys.* **122**, 194308 (2005).
15. L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
16. S. H. Lee, S. S. Han, J. K. Kang, J. H. Ryu, and H. M. Lee, *Surf. Sci.* **602**, 1433 (2008).
17. Y. Qin, W. F. Pan, D. D. Yu, Y. X. Lu, W. H. Wu, and J. G. Zhou, *Chem. Commun.* **54**, 3411 (2018).
18. Y. Z. Qin, Y. X. Lu, D. D. Yu, and J. G. Zhou, *Cryst. Eng. Comm.* **21**, 5602 (2019).
19. L. Litti, J. Reguera, and F. Abajo, *Nanoscale Horiz.* **5**, 102 (2020).
20. N. Tian, Z. Y. Zhou, N. F. Yu, L. Y. Wang, and S. G. Sun, *J. Amer. Chem. Soc.* **132**, 7580 (2010).
21. J. H. Du, T. Sheng, C. Xiao, N. Tian, J. Xiao, A. Xie, S. Liu, Z. Zhou, and S. G. Sun, *Chem. Commun.* **22**, 3236 (2017).
22. G. R. Guillerm, D. N. Pablo, R. Antonio, P. Alejandro, T. Gloria, G. Jesus, B. Luis, L. Pablo, G. M. Luis, A. P. Mauricio et al., *Science* **358**, 640 (2017).
23. M. R. Langille, J. Zhang, M. L. Personick, S. Li, and C. A. Mirkin, *Science* **337**, 954 (2012).
24. Z. Cai, Y. Hu, Y. Sun, Q. Gu, P. Wu, C. Cai, and Z. Yan, *Anal. Chem.* **93**, 1025 (2021).
25. С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер, *ЖЭТФ* **134**, 831 (2008).
26. Y. Ya. Gafner, S. L. Gafner, D. A. Ryzkova, and A. V. Nomoev, *Beilstein J. Nanotechnology* **12**, 72 (2021).
27. G. P. Shevchenko, V. A. Zhuravkov, and G. V. Shishko, *SN Appl. Sci.* **1**, 1192 (2019).
28. Y. Hu, A.-Q. Zhang, H.-J. Li, D.-J. Qian, and M. Chen, *Nanoscale Research Lett.* **11**, 209 (2016).
29. Д. А. Башкова, Ю. Я. Гафнер, С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* **15**, 313 (2018).
30. Ю. Я. Гафнер, Ж. В. Головенько, С. Л. Гафнер, *ЖЭТФ* **143**, 288 (2013).
31. Y. Gafner, S. Gafner, L. Redel, and I. Zamulin, *J. Nanoparticle Research* **20**, 51 (2018).
32. Ю. Я. Гафнер, С. Л. Гафнер, Ж. В. Головенько, *Письма о материалах* **10**, 33 (2020).
33. F. J. Abajo, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1267 (2007).
34. M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, Ch. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, and Y. Xia, *Chem. Rev.* **111**, 3669 (2011).
35. L. R. Owen, H. Y. Playford, H. J. Stone, and M. G. Tucker, *Acta Materialia* **125**, 15 (2017).
36. Y. H. Chui, G. Grochola, I. K. Snook, and S. P. Russo, *Phys. Rev. B* **75**, 033404 (2007).
37. T. Tanaka, Y. Totoki, A. Fujiki, N. Zettsu, Y. Miyake, M. Akai-Kasaya, A. Saito, T. Ogawa, and Y. Kuwahara, *Appl. Phys. Express* **4**, 032105 (2011).