

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 538.911

К ВОПРОСУ СТАБИЛИЗАЦИИ ИКОСАЭДРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ
МАЛЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА
В ХОДЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2022 г. Д. А. Рыжкова^а, С. Л. Гафнер^а, Ю. Я. Гафнер^{а, *}

^аХакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, просп. Ленина, 90, Абакан, 655017 Россия

*e-mail: ygafner@khsu.ru

Поступила в редакцию 30.11.2021 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 02.03.2022 г.

Одним из возможных способов улучшения технических характеристик QLED и OLED светодиодов может стать использование явления поверхностного плазмонного резонанса, возникающее во внедренных в светодиоды наночастицах серебра. В ходе проведенных экспериментов стало понятно, что частота и интенсивность плазмонного резонанса сильно зависят от формы и размера используемых Ag-наночастиц. Следовательно, подгонкой данных параметров плазмонной наноструктуры и ее внутреннего строения можно добиться существенного прогресса в формировании технических решений по созданию новейших светодиодов. Для этого методом молекулярной динамики исследована термическая стабильность строения малых нанокластеров серебра с целью нахождения условий создания устойчивых икосаэдрических структур. Было найдено, что использование Ag-нанокластеров с разупорядоченным начальным строением в большинстве случаев приводило к образованию требуемой пятичастичной симметрии в области рабочих температур светодиода, что является недостижимым при имеющихся сейчас методах синтеза. Предложенные в статье идеи могут быть использованы для создания более стабильного эффекта поверхностного плазмонного резонанса в OLED- и QLED-светодиодах следующего поколения.

Ключевые слова: структурная стабильность, нанокластеры, серебро, компьютерное моделирование, структура, сильная связь

DOI: 10.31857/S0015323022060134

ВВЕДЕНИЕ

Использование наночастиц серебра в высокотехнологичных областях современной промышленности происходит не только благодаря их физико-химическим свойствам [1, 2], а также из-за наличия большого разнообразия методов синтеза, которые позволяют получать частицы требуемых размеров, формы и химического состава. Использование наноматериалов уже сейчас привело к миниатюризации технических устройств и созданию ряда прорывных технологий в биомедицине, оптоэлектронике, фотокатализе и т.д. В качестве наиболее интересного для нас примера рассмотрим современные светодиоды (LED – light-emitting diode), которые фактически произвели революцию в области представления изображений. Обычно такие светодиоды состоят из неорганических полупроводниковых материалов, например, тонких пленок на основе Ga [3]. Для светодиодов с квантовыми точками (QLED – quantum dot light-emitting diode) используются и другие активные материалы,

такие как семейства полупроводников ZnO, CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, ZnS, ZnTe [4–6].

При дальнейшем развитии данных технологий было предложено несколько методов улучшения свойств светодиодов, в основном с применением явления поверхностного плазмонного резонанса (SPR – surface plasmon resonance) металлических наночастиц Ag. Оказалось, что данный эффект не только существенно увеличивает время жизни светодиода, но и повышает его световую эффективность (фотолюминесценцию, проводимость, электролюминесценцию и т.д.) [7].

Однако поверхностный плазмонный резонанс очень чувствителен к форме наночастиц, что, в свою очередь, напрямую влияет на общие свойства светодиодов. В работе [8] было проведено исследование влияния Au-наностержней и Au-наносфер на SPR эффект и показано, что плазмонное излучение наностержней и наносфер Au достаточно сильно различается, составляя 650 и 520 нм соответственно.

Помимо формы плазмонных наночастиц, их размер также влияет на технические характеристики светодиода [9]. В экспериментальных работах [10, 11] сообщают об усилении зеленого излучения в OLED благодаря явлению поверхностного плазмонного резонанса Ag-наночастиц со средним размером 80 нм. Опыты показали увеличение на 30% интенсивности излучения на длине волны 535 нм по сравнению со случаем без включения наночастиц Ag в активный слой. Кроме того, в зависимости от степени покрытия поверхности плазмонными наночастицами Au или Ag наблюдается увеличение плотности тока до двух раз по сравнению с устройством без таких добавок [12, 13].

В исследовании [14] было найдено, что светодиоды с 10%-ным внедрением нанокompозитов из оксида графена – Ag показывали приблизительно 45% улучшение их максимальной яркости и эффективности по току. Таким образом, включение плазмонных наночастиц Ag в проводящий активный слой различной химической композиции продемонстрировало значительное улучшение большинства общих характеристик светодиодов [15–19].

На основе проведенного анализа основных экспериментальных данных по возможному улучшению технических характеристик различных светодиодов (LED, QLED, OLED – organic light-emitting diode) можно сделать вывод о том, что одним из таких путей будет включение в активный слой металлических плазмонных наночастиц для использования их в формировании поверхностного плазмонного резонанса. Следовательно, подгонкой размера, внешнего вида плазмонной наноструктуры и ее внутреннего строения, можно добиться существенного прогресса в формировании технических решений по созданию новейших светодиодов.

Другим важным моментом является выбор металла, который может поддерживать сильный плазмонный эффект с необходимой резонансной длиной волны, и здесь серебро является наиболее подходящим материалом для большинства современных плазмонных технологий. Помимо своих уникальных физико-химических свойств, серебро относительно дешево по сравнению с другими металлами, которые поддерживают плазмонный эффект, кроме этого, очень важным является легкость, с которой серебро может быть подготовлено в виде наноструктур с контролируемым размером и формой.

Таким образом, с точки зрения использования нанокластеров серебра в плазмонных приложениях представляется очень важным определение границ термической и размерной стабильности кристаллической структуры наночастиц. Для ре-

шения такой задачи в работе будут рассмотрены и проанализированы возможные конфигурационные изменения кластеров серебра различного начального строения (ГЦК, аморфное) с числом атомов, соответствующим ГПУ “магическим” числам, в процессе плавного нагрева до температуры плавления и предпринята попытка обозначить размерные границы наночастиц, в которых может происходить структурный переход.

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

В представленной работе были проанализированы процессы возможной перестройки конфигураций атомов в малых кластерах серебра различного начального строения при условии теплового воздействия. Исследования были проведены с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики. В случае *ab-initio* вычислений расчет сил взаимодействия занимает очень много времени, из-за чего использование такой методики позволяет проводить физически обоснованные и точные вычисления только в пикосекундном диапазоне и для сравнительно небольших кластеров. Имеется еще один метод моделирования атомной структуры, метод вариационной квазистатики (или метод молекулярной статики), используемый в основном для определения конфигураций атомов в положении устойчивого или неустойчивого равновесия. Сущность метода состоит в минимизации потенциальной энергии системы взаимодействующих частиц как функции координат для нахождения наиболее стабильной конфигурации. При относительной простоте данного метода возможности его применения ограничены учетом только потенциальной энергии относительных смещений атомов в исследуемой системе. Это возможно при условии, что материал находится при температуре 0 К, когда кинетическая составляющая общей энергии равна нулю. В таком приближении не представляется возможным исследовать динамику структурно-энергетических превращений в материале в зависимости от температуры и времени.

В настоящее время большая часть исследований структурно-энергетических превращений в материалах на атомном уровне, выполняемых с помощью компьютерного моделирования, проводится с использованием метода молекулярной динамики (МД), который и был применен для решения поставленных задач. Метод молекулярной динамики, по сравнению с другими способами компьютерного моделирования, обладает важными преимуществами. Он позволяет решать задачи, касающиеся проблем структурно-энергетических трансформаций как в кристаллических, так и в некристаллических материалах, деформации и аморфизации атомных систем в условиях температурно-силовых воздействий. Метод молекулярной динамики хо-

рошо зарекомендовал себя при проверке выводов различных теорий, в особенности теорий жидкостей и аморфных фаз, исследовании структурно-энергетических трансформаций дефектов и фазовых переходов. Данный подход позволяет рассчитывать широкий спектр свойств системы, как термодинамических, так и кинетических, причем в данном методе имеется возможность соизмерять динамику исследуемых процессов с реальным временем.

Процесс МД-моделирования наноструктур полностью опирается на достаточно подробное описание частиц, входящих в их состав. В молекулярной динамике чаще всего используется классическая точка зрения, согласно которой атомы или молекулы представляются как точечные массы, взаимодействующие посредством сил, зависящих от расстояния между этими объектами. Такие силы при компьютерном анализе рассчитывают при помощи различного рода потенциалов межатомного взаимодействия, и уровень достоверности полученных результатов напрямую определяется выбором используемого потенциала. Поэтому после анализа различных видов представления потенциальной энергии, имитация нанокластеров Ag была проведена с использованием хорошо зарекомендовавших себя потенциалов сильной связи (tight binding second moment approximation – TB-SMA) с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере включительно.

Данные потенциалы, основанные на приближении вторых моментов гамильтониана сильной связи, были разработаны Клери (Cleri) и Розато (Rosato) [20]. Предложенный ими модифицированный метод сильной связи (tight-binding) был успешно использован в целом ряде кластерных исследований. Метод основан на том, что большая группа свойств переходных металлов может быть полностью определена из плотности состояний внешних d -электронов. Второй момент 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

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

которая зависит только от расстояния между атомами i и j , т.е. r_{ij} . Кроме того, модель имеет слагаемое, отвечающее за отталкивающее взаимодействие

в виде суммы борн-майеровских парных ионных потенциалов:

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

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

$$E_c = \sum_i (E_R^i + E_B^i). \quad (3)$$

Величины $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ и $r_0^{\alpha\beta}$, а также радиус обрезания потенциала r_c , определяют параметры элементов системы. 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' . Несмотря на простую функциональную форму, модель сильной связи достаточно хорошо описывает упругие свойства, характеристики дефектов и плавление для широкого круга ГЦК- и ГПУ-металлов. На наш взгляд, она является одной из наиболее подходящих схем для компьютерного анализа малых металлических частиц, состоящих из нескольких сотен атомов.

Потенциалы, разработанные Клери и Розато, хорошо зарекомендовали себя при моделировании металлических систем и прошли подробную успешную проверку по многим показателям. В частности, было произведено сравнение с экспериментальными данными ряда параметров точечных дефектов (вакансий, междоузельных атомов и их малых комплексов), ряда термодинамических свойств металлов (температуры плавления, теплоты перехода, теплоемкости, коэффициента теплового расширения, константы Грюнайзена и т.д.), а также фононных спектров. В целом на основе анализа данных различных авторов можно сделать вывод, что используемые нами потенциалы на качественном и количественном уровне удовлетворительно описывают поведение ряда термодинамических величин металлических кластеров. Отмеченные нами различия по результатам моделирования с использованием других коллективных потенциалов не превысили 3–5%.

Имитация Ag-кластеров проведена в рамках канонического ансамбля с использованием термостата Нозе [21]. В этом случае число частиц N , объем V и температура T остаются постоянными (NVT ансамбль), а полный импульс системы p равен нулю. Температуру в процессе моделирования определяли посредством средней кинетической энергии атомов, которую рассчитывали на основе скоростного алгоритма Верле с шагом по времени $h = 1$ фс. Структурные переходы определяли при помощи визуализаторов, а также функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры.

При проведении компьютерного эксперимента в качестве начальных структур были использованы сферические кластеры серебра. В случае первичной аморфной структуры нанокластеров частицы, вырезанные из идеальной ГЦК-решетки, претерпевали процедуру нагрева до полного разрушения дальнего порядка в них. Далее, с целью фиксации аморфного строения, кластеры подвергали “мгновенной” заморозке до температуры 20 К. Затем для оценки термической устойчивости малых Ag-кластеров моделируемые системы были плавно нагреты до 1000 К с помощью термостата Нозе. Для определения наиболее устойчивой кластерной структуры был взят ансамбль наночастиц одинакового размера. В ходе подвода тепловой энергии температуру ступенчато изменяли с шагом в 20 К, а в области структурных переходов с шагом 5 К и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживали 1.0 нс. Моделирование проводилось с использованием компьютерной программы MDNTP, разработанной Dr. Ralf Meyer, University Duisburg, Germany.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении компьютерного анализа термической стабильности строения наночастиц серебра были выбраны нанокластеры диаметром до 2.0 нм. Основной причиной выбора стал тот факт, что наиболее интересные для нас плазмонные оптические свойства определяются наблюдающимися в нанокластерах Ag квантовыми эффектами, которые наиболее отчетливы при размерах до 2.0 нм [22]. В этом случае можно считать, что нанокластеры серебра обладают уже не объемными, а молекулярно-подобными свойствами, поскольку их размеры сопоставимы с длиной волны Ферми электронов (~0.5 нм для Ag). Поэтому малые кластеры Ag имеют дискретные энергетические электронные уровни, ведущие, например, к сильной флуоресценции [23]. По всей видимости, именно благодаря данному обстоятельству нанокластеры с диаметром 2.0 нм оказались более эффективными при улучшении технических характеристик QLED- и OLED-светодиодов по сравнению с наночастицами большего размера. Другим важным следствием квантовых эффектов является то, что в наночастицах малого размера существенную роль в стабильности строения могут играть так называемые “магические” числа различной природы. Остановимся на технологической стороне этого вопроса чуть более подробно.

Помимо рассмотренных в [8] наностержней и наносфер из серебра, экспериментально были проанализированы другие плазмонные Ag наноструктуры, такие как нанокубы и нанозвезды. Оказалось, что благодаря своим острым граням и краям именно эти структуры имеют тенденцию к максимальному улучшению основных свойства

светодиодов [18, 24–26]. Включение Ag-наночастиц такой формы в активный слой светодиодов привело к увеличению выхода по току в 75 раз, а также к увеличению интенсивности электролюминесценции примерно вдвое [18]. В целом, структуры с острыми углами имеют пики интенсивности излучения, 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 этих областях, что и требуется в QLED- и OLED-технологиях.

В наших ранних работах по данной тематике [27, 28] уже проводили анализ термической стабильности ряда размеров малых нанокластеров серебра при условии их начального ГЦК-строения. На основе проведенных компьютерных экспериментов можно однозначно определить невозможность сохранения кубической формы у таких Ag наночастиц в рабочей области температур светодиода. Причина состоит в огромном проценте поверхностных атомов, которые за счет уменьшения координационного числа являются термически подвижными. Поэтому уже при комнатной температуре происходит явно выраженная диффузионная перестройка наночастиц с целью уменьшения поверхностной энергии. Атомы верхнего слоя буквально скользят по поверхности, пытаясь занять энергетически более выгодные позиции. Результатом является формирование у нанокластера подобия сферической формы, часто обладающей икосаэдрическим или декаэдрическим строением.

Данный результат мы считаем достаточно важным, т.к. симметрия частиц в явном виде влияет на величину рассеяния и поглощения световой волны. 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. Так, 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. Однако наноструктуры, не имеющие такой симметрии, например, треугольные пластины, не могут образовать сильный диполь, что приводит к слабой абсорбции света.

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 равносторонних 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 серебра, мы решаем задачу формирования высокосимметричной фигуры, имеющей, помимо прочего, максимально возможное число острых углов для стока электронов, необходимых для увеличения светимости светодиода.

Данная статья посвящена рассмотрению вопросов получения термически устойчивого икосаэдрического (декаэдрического Dh) строения нанокластеров серебра диаметром до 2.0 нм, у которых в качестве исходной фазы были приняты ГЦК или аморфная конфигурации, что позволяет проследить влияние начальной морфологии Ag -наночастиц на характер возможных структурных переходов.

В работе [29] средствами компьютерного моделирования нами исследована структурная стабильность малых нанокластеров серебра с размерами, соответствующими ряду “магических” чисел ГЦК-строения при условии исходной аморфной конфигурации (Ag_{79} , Ag_{135} и Ag_{201}). Полученные закономерности сравнивали с данными [27, 28] для аналогичного набора частиц с начальной ГЦК-морфологией. Было показано, что характер термически индуцированных структурных переходов исследуемых нанокластеров резко отличается от ранее наблюдаемых: отсутствуют ГЦК- и ГПУ-конфигурации на фоне преобладания Ih модификаций. На основе полученных данных был сделан вывод, что использование разного начального строения малых нанокластеров серебра позволяет в ходе термической эволюции создать кластеры с требуемым внутренним строением, что может быть недостижимо при обычных химических или физических методах синтеза.

Результаты [29] по стабилизации икосаэдрического строения нанокластеров серебра диаметром до 2.0 нм показали нам очень многообещающими, поэтому в данной статье был проведен дальнейший анализ таких вопросов уже с учетом роли “магических” чисел ГПУ-структур для кластеров серебра (Ag_{89} , Ag_{120} , Ag_{153} и Ag_{177}) с начальной аморфной фазой.

Хорошо известно, что кластеры с определенным числом атомов, отвечающим “магическим” числам, гораздо более стабильны по сравнению с кластерами иной величины. При этом степень дефектности поверхности кластеров с “магическими” числами атомов минимальна, в то время как у остальных она может быть весьма значительной, что оказывает существенное влияние на явление поверхностного плазмонного резонанса. Т.е. в случае малых кластеров часто именно “магические” числа различной природы играют решаю-

щую роль в стабилизации того или иного внутреннего строения. Так как нас интересует формирование устойчивой икосаэдрической структуры в нанокластерах серебра, то естественно проверить предельные случаи такой устойчивости, то есть кластеры с “магическими” размерами ГЦК- [29] и ГПУ-фазы.

В объемном состоянии серебро имеет гранецентрированную кубическую решетку, но конкуренция между объемной и поверхностной энергиями в нанометровом диапазоне может привести к формированию сразу нескольких различных изомеров. Одна из причин появления различных структурных модификаций заключается в очень близких значениях энергий связи, рассчитанных у разных структур. Так, различие по этому параметру в случае наночастиц золота при $N = 55$ атомов составило 9.4 мэВ/атом между аморфной и Ih структурами, при $N = 75$ атомов декаэдрическая (Dh) модификация оказалась стабильнее аморфной всего на 5.7 мэВ/атом [30]. Именно поэтому у малых наночастиц металлов, в том числе и у серебра, возможно наличие самого различного внутреннего строения.

В качестве характерного примера роли геометрических “магических” чисел в термической стабильности строения кластеров серебра рассмотрим конфигурационные изменения кластеров Ag размером 89 и 153 атомов, что соответствует ГПУ-структурным “магическим” числам. Выбор именно этой политипной модификации обусловлен тем обстоятельством, что она очень схожа с ГЦК-строением, которое является стандартным для серебра. Так как энергии связи таких структур очень близки, то представляется очевидным, что в случае малых размеров металлические наночастицы под действием имеющейся тепловой энергии будут способны переходить из ГЦК в ГПУ-модификации или в обратном направлении. Поэтому представляет интерес выяснения вопроса, смогут ли геометрические ГПУ “магические” числа стабилизировать ГПУ/ГЦК-строение в ходе подвода тепловой энергии.

Сравнительный анализ начнем с результатов для кластеров Ag_{89} и Ag_{153} начального ГЦК-строения [28]. Кратко опишем полученные особенности поведения данных наночастиц при условии плавного подвода термической энергии. Из данных моделирования видно, что в 80% случаев при нагреве кластера Ag_{89} ($D = 1.48$ нм) его потенциальная энергия резко понижается и уже при $T = 73$ К наночастица пытается осуществить переход из начальной ГЦК-фазы к икосаэдрической модификации. Падение потенциальной энергии составило здесь примерно 0.085 Рид. (13 мэВ/атом), что является очень существенной величиной. Однако термической энергии атомов нанокластера Ag_{89} все же оказывается недостаточно, чтобы осуществ-

ствить диффузионный переход полностью, и атомы в частице образуют не совсем идеальное Ih строение. В остальных 20% проведенных опытов начальная ГЦК-структура кластеров трансформировалась в смесь ГЦК- и ГПУ-фаз. Такой переход также сопровождался понижением потенциальной энергии кластеров в интервале температур от 66 до 78 К, хотя и не таким существенным.

Следовательно, даже в случае достаточно малого кластера наличие геометрического “магического” числа ГПУ-структуры не может гарантировать ее появление в ходе нагрева кластера с ГЦК-строением или как-то стабилизировать исходную ГЦК-фазу. Сравнивая Ag_{89} с кластером Ag_{79} (ГЦК “магическое” число) [27], необходимо отметить, что, несмотря на одинаковое начальное строение и близкое число атомов, для Ag_{89} только в 20% случаев фиксировалась ГЦК/ГПУ-структура, в то время как для кластеров Ag_{79} ГЦК строение оказывалось термически стабильным в 100% модельных опытов. Таким образом, можно отметить, что “магическое” ГПУ-структурное число оказывает дестабилизирующее влияние на исходное ГЦК-строение кластера Ag_{89} .

Данный вывод согласуется с результатами [22], где было показано, что даже при очень низких температурах ГЦК-кластер Ag_{89} является энергетически намного менее стабильным по отношению к кластерам с икосаэдрическим или декаэдрическим строением. Т.е. переход к этим структурам в процессе подвода тепловой энергии может стать энергетически более выгодным, что и было продемонстрировано при нашем моделировании. Однако большой энергетический разрыв между структурами типа Ih, Dh и ГЦК, ГПУ в кластере Ag_{89} в большинстве случаев не позволяет сформировать идеальную пятичастичную структуру во время такого конфигурационного перехода.

Ситуация с Ag_{153} [28] оказывается аналогичной рассмотренному выше случаю Ag_{89} . Так как кластер Ag_{153} обладает большим размером, то начальная ГЦК-конфигурация в ходе нагрева сохранялась намного дольше, примерно до 380–400 К. При таких температурах начинался процесс атомной перестройки в направлении ГПУ-строения, но одновременно с этим происходило и частичное формирование икосаэдрической фазы. В результате резкой конкуренции между ними кластеру Ag_{153} не удалось сформировать ни одну четко определяемую структуру, из-за чего наблюдали его смешанное строение вплоть до температуры плавления.

Далее рассмотрим термическую эволюцию строения нанокластеров серебра Ag_{89} и Ag_{153} , но уже с исходным расположением атомов, соответствующим аморфному строению. Для частиц Ag_{89} наблюдали поведение, аналогичное Ag_{79} [29], только в данном случае имело место увеличение

доли стабильной конечной аморфной структуры с 70 до 90%. Т.е. в подавляющем большинстве случаев эволюция происходила по следующему сценарию: при температуре примерно 300 К наблюдалась небольшая перестройка внутреннего строения, сопровождающаяся слабым уменьшением потенциальной энергии кластера. Точно такое же поведение наблюдали и у Ag_{79} [29] при температуре примерно $T = 250$ К. Далее подвод тепловой энергии приводил при $T = 500–550$ К к достаточно сильному падению потенциальной энергии кластера, примерно на 0.05 Рид., что дает увеличение энергии связи на 7.6 мэВ/атом. Однако какую-либо явно выраженную структуру в кластере Ag_{89} выделить все же не удалось.

В остальных 10% модельных опытов термическая эволюция происходила чуть по иному сценарию. Первичное, также небольшое падение потенциальной энергии наблюдали уже при температуре $T = 150$ К, а не 300 К, как в большинстве случаев. Однако его оказывалось достаточным для формирования не совсем четко выраженного пятичастичного строения.

Таким образом, если для кластера Ag_{79} (ГЦК-“магическое” число) смена исходного строения с ГЦК на аморфное в ходе нагрева привела к значительному росту вероятности формирования икосаэдрической (декаэдрической) структуры [29], то для кластера Ag_{89} (ГПУ-“магическое” число) этого не произошло. В процессе подвода тепловой энергии у кластеров серебра такого размера образования четко выраженных структур не наблюдали. Полученный результат можно объяснить тем обстоятельством, что аморфное строение характеризуется пониженным координационным числом, из-за чего атомы обладают большей свободой для перемещения. В случае кластеров такого малого размера это может привести к достаточно низкому значению поверхностной энергии. ГЦК-кластер же из-за наличия плоских граней таким малым значением поверхностной энергии не обладает. Поэтому может сложиться ситуация, когда разупорядоченное строение может стать энергетически даже более выгодным, чем ГЦК или ГПУ.

Последним рассматриваемым кластером с ГПУ-“магическим” числом был Ag_{153} с начальным аморфным строением. В отличие от случая кластера Ag_{153} с исходной ГЦК-фазой [28], можно сделать вывод о том, что наличие начального аморфного строения явно облегчает формирование пятичастичного строения, которое в той или иной форме фиксировали во всех модельных экспериментах (рис. 1). Причем в 40% опытов после завершения первого этапа структурной перестройки кластер имел декаэдрическое строение, которое затем переходило в Ih модификацию при температурах, близких к точке плавления.

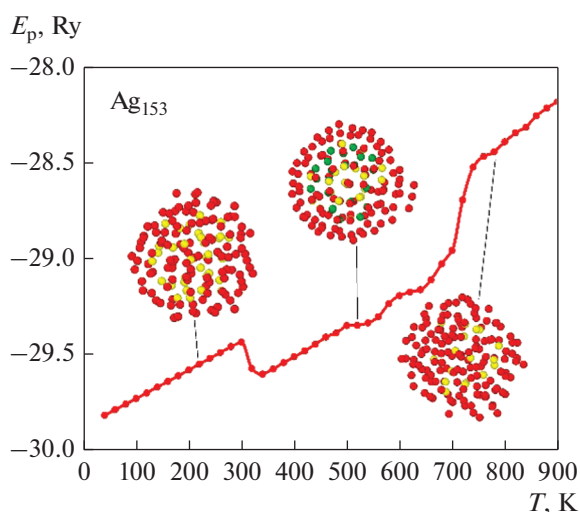


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии кластера Ag ($N = 153$ атома) от температуры. Показан наиболее вероятный вариант термической эволюции.

Следовательно, по результатам проведенных компьютерных экспериментов можно сделать вывод, что даже при учете “магических” геометрических чисел ГЦК- и ГПУ-строения наличие в малых кластерах серебра начальной аморфной фазы приводит к росту вероятности получения в ходе нагрева Ag наночастиц икосаэдрической или декаэдрической структуры.

Для изучения полученных выше закономерностей далее исследовали строение наночастиц серебра с размерами, отличными от структурных “магических” чисел, для чего был взят ансамбль кластеров Ag₁₂₀ ($D = 1.53$ нм) и Ag₁₇₇ ($D = 1.8$ нм). Размеры кластеров были выбраны таким образом, чтобы по возможности уменьшить влияние различного рода “магических” чисел, что позволяет нам определить “свободную” эволюцию кластеров серебра при условии термического воздействия.

Для сравнительного анализа данных моделирования в случаях различного начального строения в качестве первого примера приведем результаты для ансамбля кластеров Ag₁₂₀ с начальной ГЦК-фазой [28]. Данные Ag кластеры демонстрировали так называемое “классическое” поведение, которое заключалось в том, что начальное кристаллическое строение (ГЦК) оказывалось очень неустойчивым и в ходе подвода тепловой энергии достаточно быстро преобразовывалось в структуру, обладающую более низким значением поверхностной энергии (Ih, Dh). Так, при температурах примерно до 200 К кластер Ag₁₂₀ имел исходное ГЦК-строение. Далее происходит диффузионная перестройка атомов с формированием практически правильной икосаэдрической струк-

туры, стабильно существующей вплоть до перехода в расплавленное состояние.

Для кластеров Ag, состоящих из 177 атомов [27], полученные в ходе компьютерного моделирования результаты доказали, что для кластера серебра данного размера и начального ГЦК-строения структурный переход не характерен. С ростом температуры от 20 до 400 К моделируемая система сохраняла первоначальную идеальную ГЦК-фазу, а при дальнейшем нагревании кластера происходила слабая деформация его кристаллической решетки.

Данное поведение нанокластеров Ag₁₇₇ прослеживали в 60% опытов, в остальных 40% экспериментов наблюдали колебания потенциальной энергии вблизи точки плавления, что все же приводило к некоторой перестройке кластерной структуры. Анализируя изменения внутренней структуры нанокластеров Ag₁₇₇ этой группы, был установлен слабый структурный переход от ГЦК-фазы к декаэдрической модификации в области фазового перехода твердое тело—жидкость.

Отметим, что размер $N = 177$ атомов достаточно далек как от различных структурных, так и электронных “магических” чисел. На наш взгляд, именно это обстоятельство определяет вид термической эволюции кластера Ag₁₇₇. В подавляющем большинстве случаев его исходное ГЦК-строение сохранялось практически до температуры плавления, аналогично кластерам Ag₇₉ или Ag₂₀₁ [29]. Но у кластеров данных размеров ГЦК-структура была стабильной вплоть до ее разрушения в результате плавления, и основную роль в этом сыграла стабилизация строения благодаря ГЦК-структурному “магическому” числу. Если же размер кластера такому числу не соответствует ($N = 177$ атомов), то стабилизация структуры будет неполной. Ослабление связей между атомами, наблюдаемое вблизи температуры плавления, позволяет проявиться и другому типу атомного строения с наличием пятичастичной симметрией, что для этого размера наночастиц серебра подтверждается экспериментально [31]. Также можно сделать вывод, что, по всей видимости, размер ГЦК-кластера Ag₁₇₇ является именно той границей, выше которой структурам с пятичастичной симметрией становится очень сложно проявить себя из-за значительного роста в кластере энергии упругих напряжений, нивелирующих возможный выигрыш в поверхностной энергии.

Рассмотрим теперь, как изменение начального внутреннего строения данных кластеров не “магических” размеров повлияло на характер и особенности возможных структурных переходов. В качестве первого примера рассмотрим аморфный кластер Ag₁₂₀. При начальных температурах кла-

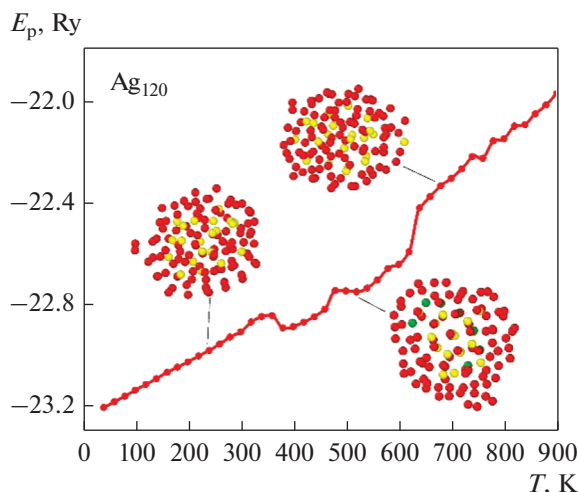


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии кластера Ag ($N = 120$ атомов) от температуры. Показан наиболее вероятный вариант термической эволюции.

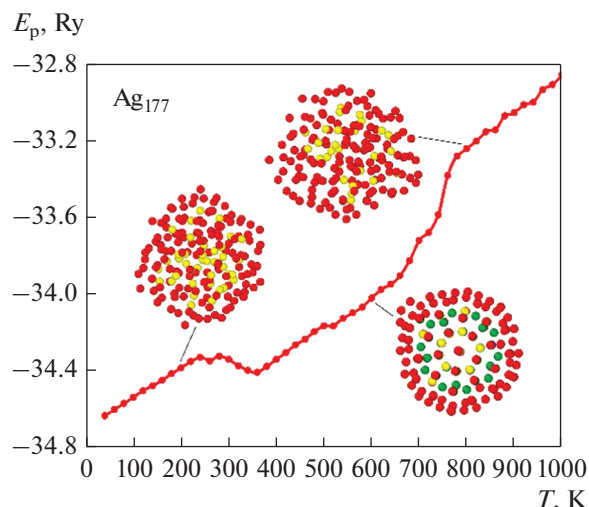


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии кластера Ag ($N = 177$ атомов) от температуры. Показан наиболее вероятный вариант термической эволюции.

стер с ГЦК строением ожидаемо является более устойчивым, обладая энергией $E_p = -23.21$ Рид, в то время как тот же кластер, но с аморфным начальным строением имел $E_p = -23.12$ Рид ($\Delta E_p \approx 0.09$ Рид, или ≈ 0.01 эВ/атом). Подобная ситуация сохранялась до начала структурной перестройки в ГЦК-кластере.

Так, при $T = 200$ К кластер с начальным ГЦК-строением резко изменяет свою структуру на икосаэдрическую, получая при этом дополнительный выигрыш в энергии примерно в 0.15 Рид, а аморфный кластер Ag_{120} по-прежнему сохраняет свое состояние до температур $T = 350$ К и только потом переходит к икосаэдрическому строению (рис. 2). При температуре $T = 450$ К оба кластера Ag_{120} (ГЦК и аморфный) имели примерно одинаковое значение потенциальной энергии, говорящее о примерно одинаковом качестве полученного в ходе перестройки икосаэдра. В пользу этого говорят и равные температуры плавления обеих наночастиц.

Таким образом, кластеры Ag_{120} с разным начальным строением в ходе термического воздействия образовали икосаэдрические структуры примерно одинакового качества, но в кластере с начальным ГЦК-строением это произошло на 150 К раньше. Причина этого, на наш взгляд, очевидна: при температуре $T = 100$ К ГЦК строение давало лишь небольшой выигрыш в энергии $\Delta E_p \approx 0.01$ эВ/атом по отношению к кластеру с начальным аморфным строением, и при сохранении ГЦК структуры уже при $T = 300$ К такой кластер обладал бы уже большим значением энергии $\Delta E_p \approx 0.006$ эВ/атом. В кластере же с начальной аморфной структурой изменения строения происходили плавно, и как

только значения тепловой энергии kT становится достаточным, начинается оптимизация расположения атомов для того, чтобы перевести кластер Ag_{120} в энергетически более выгодное состояние также с формированием икосаэдра.

Последним рассмотренным случаем будет кластер Ag_{177} с начальным аморфным строением. Результаты проведенного нами моделирования показывают, что в случае начального ГЦК-строения в кластерах серебра с размером более 170–180 атомов даже в ходе теплового воздействия невозможно добиться формирования икосаэдрической (декаэдрической) структуры. Характер же поведения нанокластеров Ag_{177} с начальным разупорядоченным расположением атомов претерпевал по отношению к этому случаю значительные изменения. Здесь предпочтительным стал структурный переход к икосаэдру ($\approx 80\%$ опытов), произошедший при температурах порядка 350–400 К (рис. 3). Энергетический выигрыш такого перехода Аморфное \rightarrow Ih составил примерно 0.15 Рид (0.0115 эВ/атом), что делает икосаэдрическое строение нанокластеров Ag_{177} достаточно устойчивым. В нашем случае оно сохранялось вплоть до температуры плавления. В других 20% проведенных нами компьютерных экспериментов был отмечен иной вариант термической эволюции кластеров Ag_{177} с начальной аморфной структурой. При температурах 200–250 К процесс подвода тепловой энергии приводил к падению потенциальной энергии на $\Delta E_p = 0.23$ Рид (0.0177 эВ/атом) с формированием декаэдра. Далее до температур плавления значительных изменений ни по энергии, ни по строению практически не фиксировали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из возможных способов улучшения характеристик OLED- и QLED-светодиодов является использование эффекта поверхностного плазмонного резонанса, возникающего в наночастицах серебра [32]. На основе проведенных исследований был сделан вывод о том, что наиболее эффективными с точки зрения SPR-эффекта должны стать малые высокосимметричные наночастицы, что сразу ставит вопрос о формировании в плазмонных наночастицах икосаэдрического строения. Поэтому в данной работе методом молекулярной динамики исследована термическая стабильность внутреннего строения малых нанокластеров серебра (диаметром до 2.0 нм) с целью нахождения технологических условий создания устойчивых икосаэдрических структур. Было найдено, что применение на начальном этапе термического воздействия Ag нанокластеров с разупорядоченным (аморфным) строением в большинстве исследуемых случаев приводило к образованию в области рабочих температур светодиода требуемой пятичастичной симметрии Ag наночастиц, что является недостижимым использованием имеющихся сейчас методов синтеза, при которых обычно происходит образование ГЦК-строения. Предложенные в статье идеи могут быть использованы для создания более стабильного SPR-эффекта в OLED- и QLED-светодиодах следующего поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-48-190002). Ю.Я. Гафнер также благодарит НОЦ “Енисейская Сибирь” за помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kiss F. D., Miotto R., Ferraz A. Size effects on silver nanoparticles' properties // *Nanotechnology*. 2011. V. 22. Art. № 275708.
2. Luo W., Hu W., Xiao S. Size effect on the thermodynamic properties of silver nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 2359–2369.
3. Nagpal K., Rauwel E., Ducroquet F., Rauwel P. Assessment of the optical and electrical properties of light-emitting diodes containing carbon-based nanostructures and plasmonic nanoparticles: a review // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. V. 12. P. 1078–1092.
4. Lin Q., Song B., Wang H., Zhang F., Chen F., Wang L., Li L.S., Guo F., Shen H. High-Efficiency Deep-Red Quantum-Dot Light-Emitting Diodes with Type-II CdSe/CdTe Core/Shell Quantum Dots as Emissive Layers // *J. Mater. Chem. C*. 2016. V. 4. P. 7223–7229.
5. Jang E.-P., Han C.-Y., Lim S.-W., Jo J.-H., Jo D.-Y., Lee S.-H., Yoon S.-Y., Yang H. Synthesis of Alloyed ZnSeTe Quantum Dots as Bright, Color-Pure Blue Emitters // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. P. 46062–46069.
6. Neves M.C., Martins M.A., Soares-Santos P.C.R., Rauwel P., Ferreira R.A.S., Monteiro T., Carlos L.D., Trindade T. Photoluminescent, transparent and flexible diene-sil hybrid containing CdSe/ZnS quantum dots // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. Art. № 155601.
7. HoonSeo T., Kyoung Kim B., Shin G., Lee C., Jong Kim M., Kim H., Suh E.-K. Graphene-silver nanowire hybrid structure as a transparent and current spreading electrode in ultraviolet light emitting diodes // *Appl. Phys. Letters*. 2013. V. 103. Art. № 051105.
8. Tanaka T., Totoki Y., Fujiki A., Zettsu N., Miyake Y., Akai-Kasaya M., Saito A., Ogawa T., Kuwahara Y. Enhanced Red-Light Emission by Local Plasmon Coupling of Au Nanorods in an Organic Light-Emitting Diode // *Appl. Phys. Express*. 2011. V. 4. Art. № 032105.
9. Jin Y., Li Q., Li G., Chen M., Liu J., Zou Y., Jiang K., Fan S. Enhanced optical output power of blue light-emitting diodes with quasi-aligned gold nanoparticles // *Nanoscale Res. Letters*. 2014. V. 9. Art. № 7.
10. Shin J.B., Baek S.-W., Lee S.M., Kim M., Lee J.-Y., Choi K.C. Efficient Green Organic Light-Emitting Diodes by Plasmonic Silver Nanoparticles // *IEEE Photonics Technol. Letters*. 2016. V. 28. P. 371–374.
11. Choi J., Kim S., Park C.H., Kwack J.H., Park C.H., Hwang H., Im H.-S., Park Y.W., Ju B.-K. Light extraction enhancement in flexible organic light-emitting diodes by a light-scattering layer of dewetted Ag nanoparticles at low temperatures // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. P. 32373–32379.
12. Jesuraj P.J., Jeganathan K., Navaneethan M., Hayakawa Y. Far-field and hole injection enhancement by noble metal nanoparticles in organic light emitting devices // *Synth. Met.* 2016. V. 211. P. 155–160.
13. Feng J., Sun D., Mei S., Shi W., Mei F., Zhou Y., Xu J., Jiang Y., Wu L. Plasmonic-enhanced organic light-emitting diodes based on a graphene oxide/Au nanoparticles composite hole injection layer // *Front. Mater.* 2018. V. 5. Art. № 75.
14. Jung M., Mo Yoon D., Kim M., Kim C., Lee T., Hun Kim J., Lee S., Lim S.-H., Woo D. Enhancement of hole injection and electroluminescence by ordered Ag nanodot array on indium tin oxide anode in organic light emitting diode // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. Art. № 013306.
15. Jayabharathi J., Prabhakaran A., Thanikachalam V., Sundharesan M.J. Hybrid organic-inorganic light emitting diodes: effect of Ag-doped ZnO // *Photochem. Photobiol. A*. 2016. V. 325. P. 88–96.
16. Okamoto K., Niki I., Shvartser A., Narukawa Y., Mukai T., Scherer A. Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells // *Nat. Mater.* 2004. V. 3. P. 601–605.
17. Kwon M.-K., Kim J.-Y., Kim B.-H., Park I.-K., Cho C.-Y., Byeon C.C., Park S.-J. Surface-plasmon-enhanced light-emitting diodes // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 1253–1257.
18. Chen S.-H., Huang C.-L., Yu C.-F., Wu G.-F., Kuan Y.-C., Cheng B.-H., Li Y.-R. Efficacy improvement in polymer LEDs via silver-nanoparticle doping in the emissive layer // *Opt. Letters*. 2017. V. 42. P. 3411–3414.

19. *You J.B., Zhang X.W., Dong J.J., Song X.M., Yin Z.G., Chen N.F., Yan H.* Localized-surface-plasmon enhanced the 357 nm forward emission from ZnMgO films capped by Pt nanoparticles // *Nanoscale Res. Letters*. 2009. V. 4. P. 1121–1125.
20. *Cleri F., Rosato V.* Tight binding potentials for transition metal alloys // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. P. 22–33.
21. *Pang T.* An introduction to computational physics (University Press, Cambridge, 2006).
22. *Akbarzadeh H., Yaghoubi H.* Molecular dynamics simulations of silver nanocluster supported on carbon nanotube // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 418. P. 178–184.
23. *Hua D., Hongtao Y.* A Mini Review on Controlling the Size of Ag Nanoclusters by Changing the Stabilizer to Ag Ratio and by Changing DNA Sequence // *Adv. in Natural Sci.* 2015. V. 8. P. 1–8.
24. *Deng L., Yang J., Zhan N., Yu T., Yu H., Chen S.* High-performance solution-processed white organic light-emitting diodes based on silica-coated silver nanocubes // *Opt. Letters*. 2019. V. 44. P. 983–986.
25. *Munkhbat B., Pöhl H., Denk P., Klar T.A., Scharber M.C., Hrelescu C.* Performance boost of organic light-emitting diodes with plasmonicnanostars // *Adv. Opt. Mater.* 2016. V. 4. P. 772–781.
26. *Yu T., Deng L., Xia P., Lu Y., Zhan N., Chen S.* Ultra-high-performance blue organic light-emitting diodes based on SiO₂ coated Ag nanocubes and its working mechanism // *Org. Electron.* 2019. V. 75. Art. № 105388.
27. *Редель Л.В., Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л.* Роль “магических” чисел при формировании структуры в малых нанокластерах серебра // *ФТТ*. 2015. V. 57. P. 2061–2070.
28. *Gafner Y., Gafner S., Bashkova D.* On measuring the structure stability for small silver clusters to use them in plasmonics // *J. Nanoparticle Research*. 2019. V. 21. Art. № 243.
29. *Рыжкова Д.А., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я.* Влияние “магических” ГЦК чисел на стабильность строения малых нанокластеров серебра // *Письма в ЖЭТФ*. 2021. V. 113. P. 669–677.
30. *Garzon I.L., Michaelian K., Beltran M.R., Posada-Amarillas A., Ordejon P., Artacho E., Sánchez-Portal D., Soler J.M.* Lowest energy structures of gold nanoclusters // *Phys. Rev. Letters*. 1998. V. 81. P. 1600–1603.
31. *Baletto F., Ferrando R.* Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects // *Rev. Mod. Phys.* 2005. V. 77. P. 371–423.
32. *Yang K.Y., Choi K.C., Ahn C.W.* Surface plasmon-enhanced spontaneous emission rate in an organic light-emitting device structure: Cathode structure for plasmonic application // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. Art. № 173301.