

К ВОПРОСУ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ Ag-Cu В ПЛАЗМОНИКЕ

С.Л. Гафнер

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова»
655017, Россия, Республика Хакасия, Абакан, пр. Ленина, 90
sgafner@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.367

Аннотация: Величина локализованного поверхностного плазмонного резонанса (localized surface plasmon resonance – LSPR) металлических наночастиц определяется множеством факторов. Так при увеличении их среднего линейного размера максимальное положение LSPR пика смещается в сторону длинных волн. Однако в большей степени на положение LSPR максимума оказывает влияние материал наночастиц. 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 бинарных наночастиц его можно изменять уже в пределах порядка 120 нм. Следовательно, наночастицы сплава меди и серебра представляют большой практический интерес в связи с возможностью тонкой настройки имеющихся в них плазмонных эффектов посредством вариации состава, размера, формы и структуры наночастиц. По результатам анализа имеющихся экспериментальных данных был сделан вывод о возможности управления внутренней структурой и формой Ag-Cu наночастиц с целью сдвига пика плазмонного резонанса и его усиления.

Ключевые слова: нанокластеры, серебро, медь, кристаллизация, структура, компьютерное моделирование, сильная связь.

1. Введение

Плазмоника металлических наночастиц (НЧ), основанная на явлении локализованного поверхностного плазмонного резонанса (localized surface plasmon resonance – LSPR), является быстрорастущей областью исследований в связи с широкими перспективами ее использования [1-7]. LSPR возникает в случае совпадения частоты падающего электромагнитного излучения и собственной частоты коллективных колебаний электронов проводимости металлических НЧ. В этом случае наличие резонансных колебаний свободных электронов фактически приводит к генерации горячих носителей заряда (электронно-дырочных пар) с энергией 1-3 эВ [8]. При подходящих условиях эти носители заряда могут участвовать в протекании ряда явлений, таких как гигантское комбинационное рассеяние (surface enhanced Raman scattering – SERS) [9], усиление люминесценции [10, 11] или фотокатализ различных химических процессов [12, 13].

Традиционными материалами для плазмонных металлических частиц являются Ag, Au и Cu. Но самое сильное усиление имеют частицы Ag. Однако в нем часто может возникать явление люминесценции, что затрудняет идентификацию рамановского сигнала. Для того, чтобы

избавиться от данного эффекта, можно выбрать другой массив НЧ с соответствующим положением LSPR пика. Для этого используют НЧ *Au*, *Cu* или сплава *Ag–Au*, так как их состав позволяет плавно управлять положением LSPR [14]. Однако при применении частиц *Au*, *Cu* или *Ag–Au* усиление сигнала оказывается заметно слабее [1]. Решением может стать использование других бинарных частиц, и особый интерес здесь представляет наносплав *Ag–Cu* имеющий более стабильный и сильный LSPR эффект [15]. Выбранная нами для анализа система *Ag–Cu* имеет эвтектическую диаграмму фазового равновесия, особенностью которой является то, что эвтектический состав в твердом состоянии состоит из двух высокодисперсных твердых растворов на основе компонентов системы, что не может не оказывать влияния на процессы внутреннего упорядочения в НЧ.

Детальных исследований связи структуры наночастиц *Ag–Cu* с эффектом усиления рамановского сигнала в зависимости от длины волны до сих пор не проводилось, за исключением экспериментальной работы [1], в которой изучалась возможность использования массива *Ag–Cu* НЧ в качестве SERS-активного слоя при различных длинах волн лазерного излучения. Таким образом, бинарные наночастицы сплава меди и серебра представляют большой практический интерес в связи с возможностью настройки спектрального положения и амплитуды LSPR путем изменения состава, размера, формы и структуры наночастиц.

2. Экспериментальная процедура

Наиболее часто наночастицы *Ag–Cu* получают методом химического формирования из растворов [16] или методом лазерной абляции [17]. Однако процесс переноса этих частиц на поверхность подложки для формирования массива воспроизводим плохо. Часто частицы беспорядочно и неконтролируемым образом скапливаются в агломераты, что является неприемлемым для точной настройки LSPR. В связи с этим для анализа был выбран метод термического испарения в вакууме, предложенный в [1]. Хотя частицы, сформированные в таких массивах, имели разные размеры, тем не менее, их распределение по размерам являлось нормальным; статистика по среднему размеру частиц и расстоянию между ними хорошо контролировалась и воспроизводилась. Исходя из этого, рассмотрим методику [1] подробнее.

Формирование массивов наночастиц *Ag–Cu* здесь осуществлялось путем вакуумного термического напыления навесок соответствующего металла на холодную подложку с последующим отжигом полученного конденсата в вакууме. Для формирования ансамблей наночастиц *Ag–Cu*

была использована методика совместного испарения навесок металлов. Выбор соотношения массовых долей Ag и Cu был обусловлен стремлением получить конденсат эвтектического состава ($\sim 39,9$ ат.% Cu). Отжиг полученного конденсата проводили при температуре $300^\circ C$ в течение 30 мин. Для всех вакуумных процессов на стадии формирования наночастиц остаточное давление в камере было не хуже $1 \cdot 10^{-5}$ Торр. Массивы уже охлажденных до комнатной температуры наночастиц $Ag-Cu$ далее изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа, анализ полученных изображений позволил построить гистограмму распределения частиц в зависимости от их размера. С помощью гистограмм был определен средний размер частиц массива и количество частиц на единицу площади.

3. Результаты и обсуждение

На величину локализованного поверхностного плазмонного резонанса в металлических наночастицах 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 [18]. 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, к примеру, при плавном изменении состава наночастиц сплава $Ag-Au$ от Ag к Au его можно варьировать в пределах порядка 120 нм [14].

Схожие результаты были получены и для исследуемого нами бинарного сплава $Ag-Cu$. При этом если для Ag НЧ характерна синяя область свечения, то максимальное усиление для массива частиц $Ag-Cu$ диаметром $D \approx 30$ нм целевого состава $Ag_{60}Cu_{40}$, полученное в [1], смещалось в красную область спектра, но оказывалось заметно выше, чем для массивов чистой меди, демонстрируя заметное усиление рамановского сигнала, близкое по величине к аналогичному массиву наночастиц чистого серебра.

Перейдем теперь к вопросу определения вида кристаллического строения бинарных $Ag-Au$ НЧ. Для пояснения важности такой информации приведем следующие рассуждения. Без образования сильного диполя рассеяние и поглощение света наночастицами будет незначительным. Для высоко-симметричных фигур, таких как сферы, кубы и октаэдры, сильный диполь может быть легко сформирован. Однако наноструктуры, не имеющие такой симметрией, 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.

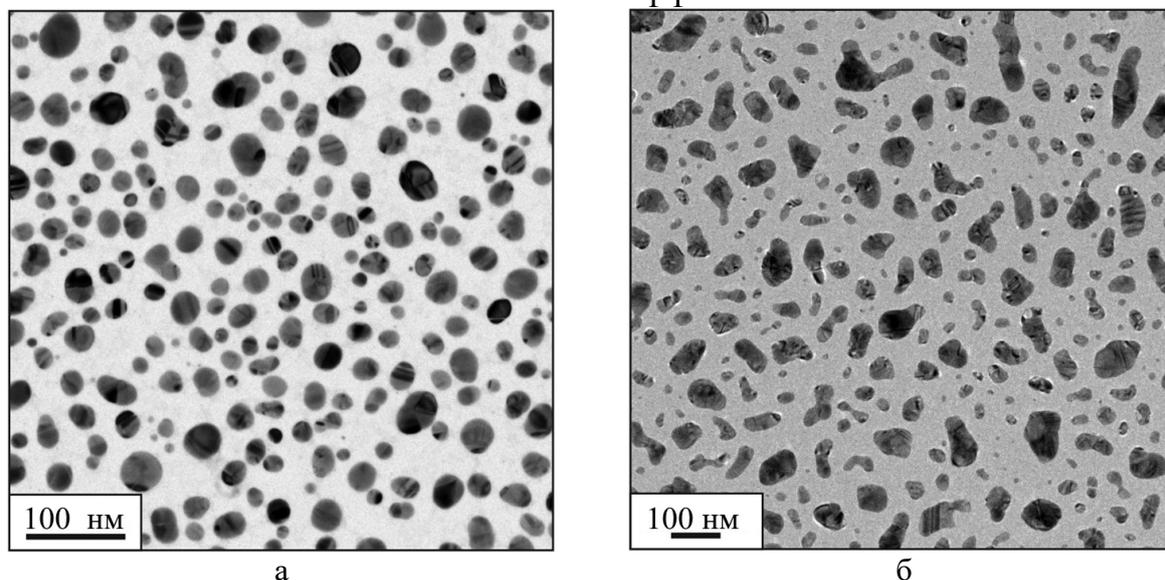


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение кластеров серебра (а) и нанокластеров $Ag-Cu$ (б) [1].

Кратко опишем полученные в [1] результаты, где помимо данных по $Ag-Au$ НЧ были приведены сравнительные данные и для Ag НЧ полученных по аналогичной методике (см. рис. 1). Прежде всего проанализируем внешний вид Ag НЧ и $Ag-Au$ НЧ. Несмотря на то, что оба массива наночастиц имели примерно одинаковый размер (средний диаметр Ag частиц составлял $30,1 \pm 7,7$ нм, средний размер частиц $Ag-Cu$ $34,2 \pm 19,3$ нм), различия по форме НЧ были более чем существенными. Так наночастицы в массиве чистого Ag имели внешний вид близкий к сферическому, в то время как наночастицы в массиве $Ag-Cu$ обладали вытянутой и очень неправильной формой с многочисленными отростками, в том числе и треугольного вида. Такой внешний вид наблюдался нами при рассмотрении металлических наночастиц, полученных методом синтеза из высокотемпературной газовой фазы [19]. Однако в этом случае сложная форма НЧ являлась следствием процессов агломерации, т.е. объединения отдельных частиц между собой при уже не очень высоких температурах.

Ничего подобного в работе [1] не было. Все наночастицы, как чистого серебра, так и сплава $Ag-Cu$, в результате произведенной процедуры вакуумно-термического синтеза были размещены друг от друга на расстояниях сравнимых с линейными размерами самих наночастиц и, следовательно, агломерация не стала причиной сложной, неправильной формы $Ag-Cu$ НЧ.

Таким образом, налицо наличие в научной литературе набора ряда

экспериментальных и теоретических фактов, на первый взгляд, плохо связанных друг с другом. Так работа [20] показала, что в модельных наночастицах $Ag-Cu$, для композиций с большим содержанием Ag , предпочтительным вариантом является ядро-оболочечная структура с возможным наличием икосаэдрического строения. Если рассмотреть полученный результат [20] более подробно, то оказывается, что этот вывод был получен для металлических нанокластеров с числом 100–300 атомов. С ростом процентного содержания в бинарных наночастицах $Ag-Cu$ серебра была найдена следующая последовательность структурных превращений: искаженное ГЦК строение \rightarrow икосаэдр \rightarrow ГЦК строение. Напомним, что все это было найдено для НЧ с $D < 2,0$ нм не обладающих явно выраженным плазмонным эффектом.

С другой стороны, для достаточно больших $Ag-Cu$ НЧ ($D \approx 30$ нм) [1] экспериментальными методами было установлено, что частицы $Ag-Cu$ формируются как композиты: часть серебра – часть меди, причем части Ag и Cu обязательно контактируют друг с другом, что соответствует эвтектической природе соединения $Ag-Cu$. Попробуем на основе этих результатов более подробно описать возможные варианты применения $Ag-Cu$ НЧ в плазмонике.

Результаты, полученные в [20], представляются нам достаточно понятными. Действительно, при таких размерах бинарных НЧ эффект вытеснения более крупных атомов на поверхность в ходе температурно-обусловленной диффузии являлся ожидаемым. Нами он фиксировался в наночастицах сплава $Ag-Cu$ [21]. Так в [21] нами было показано, что с ростом температуры первоначально однородный химический состав наночастиц $Ag-Cu$ начинает изменяться вследствие процесса вытеснения атомов Au в поверхностный слой, причем скорость процесса сегрегации увеличивается с температурой. Поэтому кластер $Cu-Au$ после процедуры термической релаксации фактически будет представлять собой частицу с медным центром и поверхностью обогащенной атомами золота. Если на все эти процессы еще наложить малый размер нанокластера ($N < 300$ атомов) то возможно и образование икосаэдрического строения, обладающего при этом минимумом поверхностной энергии по сравнению с другими политипными модификациями.

Перейдем теперь к более сложному случаю больших $Ag-Cu$ НЧ ($D \approx 30$ нм). В ходе проведения экспериментов [1] была установлена явная композитная природа частиц $Ag-Cu$. То есть при таких размерах $Ag-Cu$ НЧ, в противоположность рассмотренному выше предельному случаю малых частиц, уже не являются единым целым, пусть даже в виде ядро-оболочечной структуры, а представляют собой соединение условно

серебряных и медных частей $Ag-Cu$ НЧ с четко различимым на ПЭМ изображениях границами раздела.

Причина этого заключается в эвтектической природе соединения $Ag-Cu$, из-за чего для макроскопических систем наблюдается ограниченная взаимная растворимость компонентов. Эвтектическая точка этой бинарной системы отвечает содержанию атомов меди 28,5% и температуре 779°C. При этой температуре в серебре растворяется 8,8 вес.% меди (обогащенный серебром α -твердый раствор), а в меди – 8% серебра (обогащенный медью β -твердый раствор).

Целевой состав бинарных частиц $Ag-Cu$ в [1] примерно соответствовал соединению $Ag_{60}Cu_{40}$. Естественно предположить, что реальный состав полученных методом вакуумно-термического испарения наночастиц мог несколько меняться. В любом случае в [1] были сформированы $Ag-Cu$ НЧ как доэвтектического, так и заэвтектического состава. Из-за этого при отжиге при невысоких температурах (300°C) и последующем охлаждении SERS подложки к комнатной температуре в $Ag-Cu$ НЧ произошло выделение α - и β -фаз в виде частей с преобладающим содержанием серебра и с преобладающим содержанием меди. Таким образом, структура практически любой $Ag-Cu$ НЧ в [1] состояла из двух фаз.

Если рассматривать полученные результаты с точки зрения применения $Ag-Cu$ НЧ в плазмонных приложениях, то форма синтезированных НЧ вызывает очень большие сомнения в их идеальности. Как уже говорилось выше, поглощение света наночастицами будет максимальным только при образовании сильного диполя, что возможно в случае высоко-симметричных фигур, таких как сферы, кубы и октаэдры. Однако из-за процесса разделения единой $Ag-Cu$ НЧ на Ag - и Cu -части, возникают вариации внешней формы. На поверхности наночастицы формируются различные выросты и выступы, часто имеющие вид без наличия такой симметрии, что может приводить к более слабой абсорбции света, чем ожидалось при теоретических оценках. Таким образом, оба рассмотренных предельных случая ($D < 2,0$ нм и $D > 30$ нм) не очень хорошо подходят для создания максимально возможного плазмонного эффекта.

4. Заключение

Металлические наноматериалы уже широко используются в многочисленных областях науки и техники из-за наличия особенных каталитических, магнитных, оптических и механических свойств. Одним из наиболее интересных сфер их приложения может считаться нанооптика,

а именно использование явления локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR), что представляет широкий простор их техническому применению. Однако эти особенности поведения металлических наночастиц сильно зависят от формы, размера, внутреннего строения, состава и химической стабильности.

Серебро является традиционным материалом для плазмонных массивов металлических частиц. Однако в нем часто может возникать явление люминесценции и для того, чтобы избавиться от данного эффекта, можно использовать наносплав *Ag–Cu* имеющий более стабильный и сильный LSPR эффект. Следовательно, бинарные наночастицы сплава меди и серебра представляют большой практический интерес в связи с возможностью LSPR настройки через изменение состава, размера, формы и структуры наночастиц.

По результатам анализа имеющихся экспериментальных данных был сделан вывод о возможности управления внутренней структурой и формой *Ag–Cu* НЧ в зависимости от технической необходимости создания того или иного вида строения с целью сдвига LSPR пика в каком либо из направлений видимой части электромагнитного спектра. Все это может позволить как усилить LSPR эффект в этих бинарных наночастицах, так и произвести его более тонкую настройку.

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

Библиографический список:

1. **Dubkov, S.V.** SERS in red spectrum region through array of Ag–Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation / S.V. Dubkov, A.I. Savitskiy, A. Yu. Trifonov et.al. // *Optical Materials: X.* – 2020. – V. 7. – Art. № 100055. DOI: 10.1016/j.omx.2020.100055.
2. **Ferrando, R.** Quantum effects on the structure of pure and binary metallic nanoclusters / R. Ferrando, A. Fortunelli, G. Rossi // *Physical Review B.* – 2005. – V 72. – I. 8. – P. 085449-1-085449-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.085449.
3. **Lia, Zh.** Effects of doping in 25-atom bimetallic nanocluster catalysts for carbon–carbon coupling reaction of iodoanisole and phenylacetylene / Zh. Lia, X. Yanga, Ch. Liu, J. Wang, G. Li // *Progress in Natural Science: Materials International.* – 2016. – V. 26. – I. 5. – P. 477-482. DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.09.007.
4. **Shin, K.** Structural stability of AgCu bimetallic nanoparticles and their application as a catalyst: a DFT study / K. Shin, D.H. Kim, S.C. Yeo, H.M. Lee // *Catalysis Today.* – 2012. – V. 185. – I. 1. – P.94-98. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.09.022.
5. **Kim, S.J.** Fabrication of conductive interconnects by Ag migration in Cu–Ag core-shell nanoparticles / S.J. Kim, E.A. Stach, C.A. Handwerker // *Applied Physics Letters.* – 2010. – V. 96. – I. 14. – P. 144101-1-144101-4. DOI: 10.1063/1.3364132.
6. **Panizon, E.** Tuning the structure of nanoparticles by small concentrations of impurities / E. Panizon, D. Boichichio, G. Rossi, R. Ferrando // *Chemistry of Materials.* – 2014. – V. 26. – I. 11. – P. 3354-3356. DOI: 10.1021/cm501001f.
7. **Shellaiah, M.** Luminescent metal nanoclusters for potential chemosensor applications / M. Shellaiah, K.W. Sun // *Chemosensors.* – 2017. – V. 5. – I. 4. – Art. № 36. 31 p. DOI: 10.3390/chemosensors5040036.
8. **Araujo, T.P.** Understanding plasmonic catalysis with controlled nanomaterials based on catalytic and plasmonic metals / T.P. Araujo, J. Quiroz, E.C.M. Barbosa, P.H.C. Camargo // *Current Opinion in Colloid &*

- Interface Science. – 2019. – V. 39. – P. 110-122. DOI: 10.1016/j.cocis.2019.01.014.
9. **Otto, A.** Surface-enhanced Raman scattering: «classical» and «chemical» origins / A. Otto // In book: Light Scattering in Solids IV. Topics in Applied Physics; ed. by M. Cardona, G. Güntherodt. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1984. – Chapter 6. – P. 289-418. DOI: 10.1007/3-540-11942-6_24.
10. **Mohd Saidi, M.S.A.** Visible light emission from Dy³⁺ doped tellurite glass: role of silver and titania nanoparticles co-embedment / M.S.A. Mohd Saidi, S.K. Ghoshal, K. Hamzah et. al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – V. 502. – P. 198-209. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.012.
11. **Maurya, S.K.** Plasmonic enhancement of upconversion emission in Ag@NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor / S.K. Maurya, S.P. Tiwari, A. Kumar, K. Kumar // Journal of Rare Earths. – 2018. – V. 36. – I. 9. – P. 903-910. DOI: 10.1016/j.jre.2018.03.003.
12. **Qian, K.** Surface plasmon-driven water reduction: gold nanoparticle size matters / K. Qian, B.C. Sweeny, A.C. Johnston-Peck et. al. // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V. 136. – I. 28. – P. 9842-9845. DOI: 10.1021/ja504097v.
13. **da Silva, A.G.M.** The fault in their shapes: investigating the surface-plasmon-resonance-mediated catalytic activities of silver quasi-spheres, cubes, triangular prisms, and wires / A.G.M. da Silva, T.S. Rodrigues, J. Wang et. al. // Langmuir. – 2015. – V. 31. – I. 37. – P. 10272-10278. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b02838.
14. **Gromov, D.G.** Optimization of nanostructures based on Au, Ag, Au-Ag nanoparticles formed by thermal evaporation in vacuum for SERS applications / D.G. Gromov, S.V. Dubkov, A.I. Savitskiy et. al. // Applied Surface Science. – 2019. – V. 489. – P. 701-707. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.286.
15. **Satya Bharati, M.S.** Explosives sensing using Ag-Cu alloy nanoparticles synthesized by femtosecond laser ablation and irradiation / M.S. Satya Bharati, B. Chandu, S.V. Rao // RSC Advances. – 2019. – V. 9. – P. 1517-1525. DOI: 10.1039/C8RA08462A.
16. **Tan, K.S.** Advances of Ag, Cu, and Ag-Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route / K.S. Tan, K.Y. Cheong // Journal of Nanoparticle Research. – 2013. – V. 15. – Art. № 1537. – 29 p. DOI: 10.1007/s11051-013-1537-1.
17. **Malviya, K.D.** Synthesis and mechanism of composition and size dependent morphology selection in nanoparticles of Ag-Cu alloys processed by laser ablation under liquid medium / K.D. Malviya, K. Chattopadhyay // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. – I. 24. – P. 13228-13237. DOI: 10.1021/jp502327c.
18. **Zhang, P.** High-yield production of uniform gold nanoparticles with sizes from 31 to 577 nm via one-pot seeded growth and size-dependent SERS property / P. Zhang, Y. Li, D. Wang, H. Xia // Particle & Particle Systems Characterization. – 2016. – V. 33. – I. 12. – P. 924-932. DOI: 10.1002/ppsc.201600188.
19. **Гафнер, Ю.Я.** Влияние химического состава на размер синтезированных из газовой фазы наночастиц Cu-Au / Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 449-457. DOI: 10.26456/pcasenn/2019.11.449.
20. **Bochicchio, D.** Structures and segregation patterns of Ag-Cu and Ag-Ni nanoalloys adsorbed on MgO(001) / D. Bochicchio, R. Ferrando, E. Panizon, G. Rossi // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. – V. 28. – № 6. – Art. № 064005. 13 pp. DOI: 10.1088/0953-8984/28/6/064005.
21. **Gafner, Yu.** Dual structural transition in small nanoparticles of Cu-Au alloy / Yu. Gafner, S. Gafner, L. Redel, I. Zamulin // Journal of Nanoparticle Research. – 2018. – V. 20. – I. 2. – Art. № 51. – 14 p. DOI: 10.1007/s11051-018-4161-2.

References:

1. Dubkov S.V., Savitskiy A.I., Trifonov A.Yu. et.al. SERS in red spectrum region through array of Ag–Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation, *Optical Materials: X*, 2020, vol. 7, art. no. 100055. DOI: 10.1016/j.omx.2020.100055.
2. Ferrando R., Fortunelli A., Rossi G. Quantum effects on the structure of pure and binary metallic nanoclusters, *Physical Review B*, 2005, vol. 72, issue 8, pp. 085449-1-085449-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.085449.
3. Lia Zh., Yanga X., Liua Ch., Wanga J., Li G. Effects of doping in 25-atom bimetallic nanocluster catalysts for carbon–carbon coupling reaction of iodoanisole and phenylacetylene, *Progress in Natural Science: Materials International*, 2016, vol. 26, issue 5, pp. 477-482. DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.09.007.
4. Shin K., Kim D.H., Yeo S.C., Lee H.M. Structural stability of AgCu bimetallic nanoparticles and their application as a catalyst: a DFT study, *Catalysis Today*, 2012, vol. 185, issue 1, pp. 94-98. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.09.022.
5. Kim S.J., Stach E.A., Handwerker C.A. Fabrication of conductive interconnects by Ag migration in Cu–Ag core-shell nanoparticles, *Applied Physics Letters*, 2010, vol.96, issue 14, pp. 144101-1-144101-4. DOI: 10.1063/1.3364132.

6. Panizon E., Bochicchio D., Rossi G., Ferrando R. Tuning the structure of nanoparticles by small concentrations of impurities, *Chemistry of Materials*, 2014, vol. 26, issue 11, pp. 3354-3356. DOI: 10.1021/cm501001f.
7. Shellaiah M., Sun K.W. Luminescent metal nanoclusters for potential chemosensor applications, *Chemosensors*, 2017, vol. 5, issue 4, art. no. 36, 31 p. DOI: 10.3390/chemosensors5040036.
8. Araujo T.P., Quiroz J., Barbosa E.C.M., Camargo P.H.C. Understanding plasmonic catalysis with controlled nanomaterials based on catalytic and plasmonic metals, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2019, vol. 39, pp. 110-122. DOI: 10.1016/j.cocis.2019.01.014.
9. Otto A. Surface-enhanced Raman scattering: «classical» and «chemical» origins, *Light Scattering in Solids IV. Topics in Applied Physics*, ed. M. Cardona, G. Güntherodt. Berlin, Heidelberg: Springer, 1984, chapter 6, pp. 289-418. DOI: 10.1007/3-540-11942-6_24.
10. Mohd Saidi M.S.A., Ghoshal S.K., Hamzah K. et. al. Visible light emission from Dy³⁺ doped tellurite glass: Role of silver and titania nanoparticles co-embedment, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, vol. 502, pp. 198-209. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.012.
11. Maurya S.K., Tiwari S.P., Kumar A., Kumar K. Plasmonic enhancement of upconversion emission in Ag@NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor, *Journal of Rare Earths*, 2018, vol. 36, issue 9, pp. 903-910. DOI: 10.1016/j.jre.2018.03.003.
12. Qian K., Sweeny B.C., Johnston-Peck A.C. et. al. Surface plasmon-driven water reduction: gold nanoparticle size matters, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, vol. 136, issue 28, pp. 9842-9845. DOI: 10.1021/ja504097v
13. da Silva A.G.M., Rodrigues T.S., Wang J. et. al. The fault in their shapes: investigating the surface-plasmon-resonance-mediated catalytic activities of silver quasi-spheres, cubes, triangular prisms, and wires, *Langmuir*, 2015, vol. 31, issue 37, pp. 10272-10278. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b02838.
14. Gromov D.G., Dubkov S.V., Savitskiy A.I. et. al. Optimization of nanostructures based on Au, Ag, Au-Ag nanoparticles formed by thermal evaporation in vacuum for SERS applications, *Applied Surface Science*, 2019, vol. 489, pp. 701-707. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.286.
15. Satya Bharati M.S., Chandu B., Rao S.V. Explosives sensing using Ag-Cu alloy nanoparticles synthesized by femtosecond laser ablation and irradiation, *RSC Advances*, 2019, vol. 9, issue 3, pp. 1517-1525. DOI: 10.1039/C8RA08462A.
16. Tan K.S., Cheong K.Y. Advances of Ag, Cu, and Ag-Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route, *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, vol. 15, art.no. 1537, 29 p. DOI: 10.1007/s11051-013-1537-1.
17. Malviya K.D., Chattopadhyay K. Synthesis and mechanism of composition and size dependent morphology selection in nanoparticles of Ag-Cu alloys processed by laser ablation under liquid medium, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, issue 24, pp. 13228-13237. DOI: 10.1021/jp502327c
18. Zhang P., Li Y., Wang D., Xia H. High-yield production of uniform gold nanoparticles with sizes from 31 to 577 nm via one-pot seeded growth and size-dependent SERS property, *Particle & Particle Systems Characterization*, 2016, vol. 33, issue 12, pp. 924-932. DOI: 10.1002/ppsc.201600188.
19. Gafner Yu.Ya., Gafner S.L. Vliyanie khimicheskogo sostava na razmer sintezirovannykh iz gazovoj fazy nanochastits Cu-Au [Influence of chemical composition on the size of Cu – Au nanoparticles synthesized from the gas phase], *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 449-457. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.449. (In Russian).
20. Bochicchio D., Ferrando R., Panizon E., Rossi G. Structures and segregation patterns of Ag-Cu and Ag-Ni nanoalloys adsorbed on MgO(001), *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, vol. 28, art. no. 064005, 13 p. DOI: 10.1088/0953-8984/28/6/064005.
21. Gafner Yu., Gafner S., Redel L., Zamulin I. Dual structural transition in small nanoparticles of Cu-Au alloy, *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, vol. 20, issue 2, art. no. 51, 14 p. DOI: 10.1007/s11051-018-4161-2.

Original paper

TO THE PROBLEM OF APPLICATION OF NANOCLUSTERS Ag-Cu IN PLASMONICS

S.L. Gafner

Katanov Khakass State University, Abakan, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.367

Abstract: The magnitude of the localized surface plasmon resonance (LSPR) in metal nanoparticles is determined by many factors. Thus, with an increase in their average linear size, the maximum position of the LSPR peak shifts towards long waves. However, the position of the LSPR maximum is affected

to a greater extent by the material of the nanoparticles. Changing the average particle diameter from $D = 7$ nm to $D = 60$ nm makes it possible to vary the position of the LSPR maximum in the range of about 50 nm. However, with a smooth change in the composition of binary nanoparticles, it can already be varied within about 120 nm. Therefore, copper-silver alloy nanoparticles are of great practical interest due to the possibility of fine-tuning the plasmonic effects present in them by changing the composition, size, shape, and structure of the nanoparticles. Based on the results of the analysis of the available experimental data, it was concluded that it is possible to control the internal structure and shape of *Ag-Cu* nanoparticles in order to shift the plasmon resonance peak and enhance it.

Keywords: nanoclusters, silver, copper, crystallization, structure, computer simulation, tight-binding.

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

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

Поступила в редакцию/received: 20.04.2023; после рецензирования/revise: 19.05.2023; принята/accepted: 24.05.2023.