

## **ОЦЕНКА СТРОЕНИЯ И ФОРМЫ ПОЛУЧАЕМЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО Ag НАНОЧАСТИЦ**

С.Л. Гафнер, Л.В. Редель

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.377

**Аннотация:** Серебро является одним из наиболее перспективных наноматериалов для плазмонных приложений, что обусловлено его низкой стоимостью, а также легкостью, с которой оно может быть подготовлено в виде наночастиц с контролируемым размером и формой. К настоящему времени уже стало понятно, что именно форма и внутренняя симметрия наночастиц может значительно влиять на величину рассеяния и поглощения световой волны, так как без образования сильного диполя данные эффекты в наночастицах будут несущественными. Поэтому основной задачей проведенного исследования был теоретический анализ процессов образования внешнего и внутреннего строения нанокластеров серебра, получаемых некоторыми методиками физического синтеза. Для этого в работе были изучены данные высокоразрешающей электронной микроскопии для исходных и отожженных наночастиц серебра, сформированных на углеродной подложке вакуумно-термическим испарением и имеющие размеры от 2,0 до 10,0 нм. На основе проведенного анализа сделаны выводы о возможных особенностях и механизмах образования различных видов симметрии в синтезированных Ag наночастицах.

*Ключевые слова:* нанокластеры, серебро, кристаллизация, структура, компьютерное моделирование, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.

### **1. Введение**

Нанокolloиды серебра обычно используются в качестве усиливающей подложки при поверхностном комбинационном рассеянии света (surface enhanced Raman scattering – SERS). В работе [1] были получены экспериментальные данные об эффекте SERS в водных дисперсиях наночастиц серебра. В результате анализа результатов был сделан вывод, что наблюдаемое явление явно зависело от размера и формы Ag наночастиц [1, 2]. Точно такие же данные были найдены и в другой экспериментальной работе [3]. Так спектр поглощения в УФ-видимой области обычно регистрировался в диапазоне 210-1100 нм для Ag наночастиц различного внешнего строения. Используя спектр поглощения УФ-видимой области, в [3, 4] были сопоставлены физические и химические свойства наночастиц. Был сделан вывод о том, что оптические свойства Ag наночастиц имеют тенденцию изменяться, когда коллоидные частицы собираются, а проводящие электроны, расположенные ближе к поверхности каждой частицы, перемещаются и распределяются между соседними частицами. Это вызывает изменение поверхностного плазмонного резонанса, которое наблюдается по спектру поглощения [3].

В [5] было проведено систематическое исследование методик производства *Ag* наночастиц различной формы и их влияния на плазмонный (localized surface plasmon resonance – LSPR) эффект. В результате прохождения ряда химических реакций был образован массив сферических наночастиц серебра, который демонстрировал пик острого плазмонного резонанса при  $\lambda \approx 400$  нм в УФ-видимом спектре поглощения. Однако, модифицируя реакционную среду пероксидом, или цитратом, было замечено формирование *Ag* наночастиц в виде плоских пластин (2D структура) с максимумом поглощения уже при  $\approx 560$  нм [5]. Если рассматривать спектры испускания и поглощения единичных наночастиц серебра, то были получены следующие результаты: при одном и том же размере ( $D = 40$  нм) изотропная сфера имела спектры с одним резонансным пиком при  $\lambda \approx 420$  нм; *Ag* наночастица в виде анизотропного куба обладала спектрами с пиком при  $\lambda \approx 520$  нм, в случае круглого диска толщиной 5 нм пик приходился уже на  $\lambda \approx 600$  нм, а для треугольной пластины той же толщины резонансный пик смещался практически до  $\lambda \approx 800$  нм [6]. Следовательно, подгонкой размера, внешнего вида металлической наноструктуры и параметров окружающей среды, можно влиять на формирующуюся световую волну самыми разными способами и неудивительно то, что успехи в синтезе и сборке металлических наноструктур дали новые возможности для точного контроля процессов взаимодействия металлических наночастиц со световой волной и, следовательно, открыли приложения, которые ранее считались невозможными.

## **2. Теоретический анализ экспериментальных результатов**

Рассмотрим результаты по исследованию наночастиц серебра, полученные методом вакуумно-термического испарения [7]. На изображениях, полученных на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ВРЭМ) были обнаружены *Ag* наночастицы в виде: ограненного эллипсоида с поликристаллической структурой; с монокристаллической структурой и двойниками; икосаэдрические и декаэдрические наночастицы с множественным двойникованием; малые монокристаллические наночастицы размером менее 3,5 нм (см. рис.1). Перечисленные виды наночастиц выявлены в исходных и отожженных образцах, однако их процентные соотношения заметно различались. В частности, в исходном образце доля малых монокристаллических и поликристаллических наночастиц была относительно велика. После отжига их число сокращалось примерно в 2 раза, и более чем в 1,5 раза увеличивался процент наночастиц с декаэдрической и икосаэдрической огранками.

Таким образом, результаты исследования методом ВРЭМ исходных и отожженных наночастиц серебра, полученных вакуумно-термическим осаждением на углеродную пленку, показали, что они имеют размеры от 2,0 до 10,0 нм, различную форму и структуру. Для монокристаллических наночастиц размером менее 3,5 нм найдены локальные расстояния между колонками атомов, расположенными в плоскостях (200) и (022). Найденные относительно них средние значения параметра кристаллической решетки и близки друг к другу, имеют небольшое отличие от параметра решетки массивного серебра, что указывает на структурное совершенство наночастиц размером менее 3,5 нм.

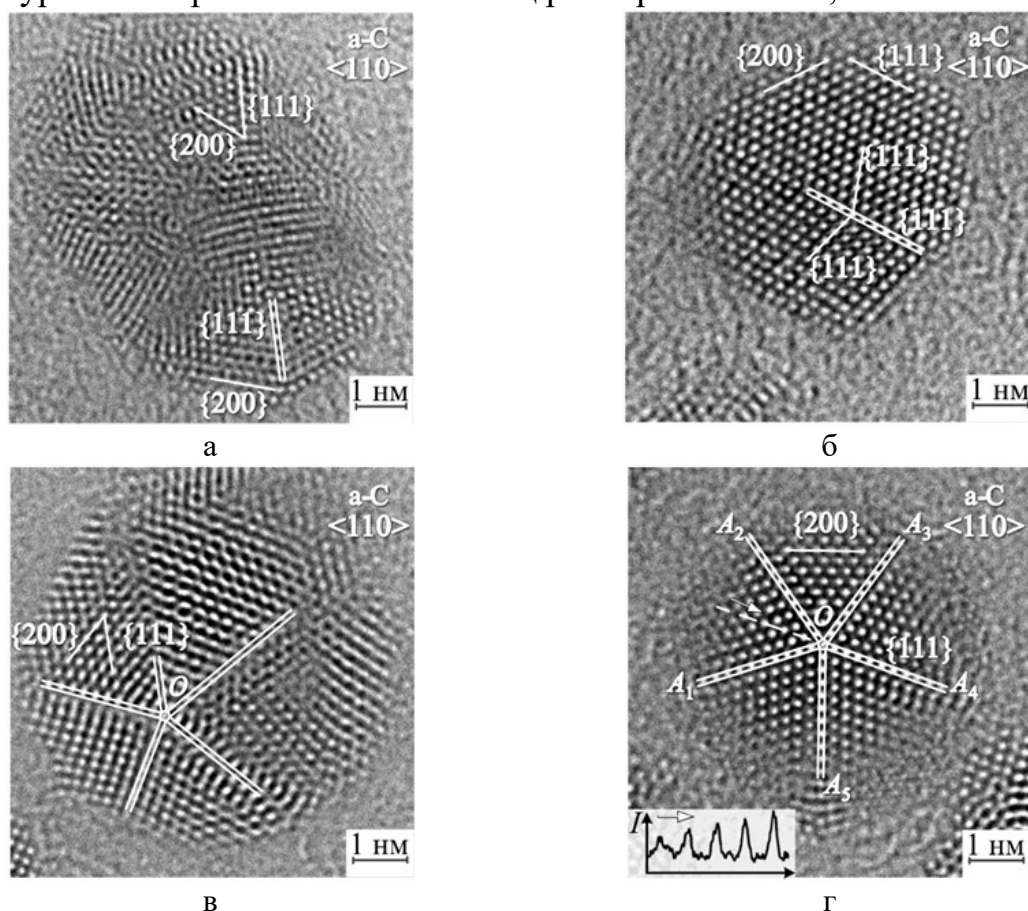


Рис. 1. ВРЭМ-изображения наночастиц серебра (а); монокристаллической структурой и двойниками (б) в исходном образце; с двойниковой структурой и осями симметрии пятого порядка в виде икосаэдра (в) и декаэдра (г) в отожженном образце [7].

Анализируя полученные экспериментальные данные можно сделать два основных вывода. Первое:  $Ag$  наночастицы диаметром  $D = 2,0–3,5$  нм имеют практически идеальное ГЦК строение и ярко выраженную фасетную форму. Этот результат не вызывает удивления и полностью согласуется с проведенными нами молекулярно-динамическими опытами. Кластеры большего диаметра несколько теряют идеальность, пытаясь образовать сферу для минимизации поверхностной энергии, что при таких

размерах и условии высокой температуры отжига сделать достаточно сложно.

Второе: в диапазоне фиксируемых размеров ( $D = 2,0–10$  нм) имеется большой процент наночастиц с пятичастичной симметрией, т.е. икосаэдрического и декаэдрического строения. Так в исходном состоянии примерно половина наночастиц наблюдалось именно в этом структурном состоянии. В результате отжига при  $T \approx 600$  К количество  $Ih$  и  $Dh$  частиц увеличилось до 80% [7]. Такой рост произошел за счет уменьшения доли поликристаллических и монокристаллических наночастиц (ГЦК строение) с 41% до 16%. Также наблюдалось сокращения процента малых нанокластеров ( $D < 3,5$  нм), в результате уменьшения общего числа наночастиц (364 исходных и 280 отожженных кластеров), что выражается в некотором увеличении среднего размера получаемых наночастиц (5,3 и 5,8 нм до и после отжига соответственно) [7].

Таким образом, мы получаем явное противоречие между классической теорией кристаллического строения, запрещающей пятичастичную симметрию в объемных телах, данными молекулярно-динамического (МД) моделирования не подтверждающими наличие такого строения в наночастицах диаметром  $D > 2,0$  нм и проведенными реальными экспериментами [7]. Данные [7] не являются чем-то особо новым, подобные структуры наблюдались и ранее, например, при электроосаждении меди [8], т.е. этот результат не может быть каким-то экспериментальным артефактом. С другой стороны, и данные МД моделирования прошли многократную проверку, доказавшую их состоятельность, и законы кристаллографии также считаются непротиворечивыми.

Попробуем разрешить возникший дисбаланс знаний. Первое, что хочется здесь отметить: и кристаллография и МД эксперименты имеют дело с объектами, обладавшими идеальным начальным ГЦК строением. Действительно, если относительно большой кластер, или объемное тело, первично уже обладали такой кристаллической структурой, то перевести ее в икосаэдрическую или декаэдрическую политипную модификацию путем отжига видимо просто невозможно. Однако совсем другая ситуация складывается в случае термического воздействия на наночастицу находящуюся в аморфном состоянии. Проведенный цикл сравнительных МД экспериментов для нанокластеров  $Ag$  с начальным ГЦК и аморфным строением [9-11] и полученные результаты убедительно свидетельствуют о различной эволюционной траектории внутренней структуры  $Ag$  нанокластеров. Так при условии начального аморфного построения  $Ag$  нанокластер при отжиге уже оказывается способен образовать пятичастичное построение атомов даже при диаметре  $D > 3,5$  нм [12].

Данные результаты ставят перед нами задачу анализа процессов формирования  $Ag$  наночастиц, синтезированных в [7]. Как уже было сказано выше, наночастицы серебра были образованы методом вакуумно-термического испарения. Фактически данная методика синтеза представляет собой один из вариантов конденсации из газовой среды [13-15] особенностью которой является то, что объемные прекурсоры, находящиеся в высокотемпературном состоянии, переводятся в фазу метастабильного перенасыщенного пара, что и ведет к образованию наночастиц.

Одним из основных методов газофазного синтеза является испарение прекурсоров в атмосфере холодного инертного газа, обычно  $He$  или  $Ar$  с малой плотностью (давление порядка 1 mbar). Использование данной методики позволяет в достаточно короткий срок вывести избыточную энергию из системы посредством упругого столкновения частиц инертного газа и атомов металла. Поэтому при такой классической методике синтезированные нанокластеры интенсивно охлаждаются уже в процессе пролета до собирающей поверхности и в момент попадания на нее обычно имеют температуру стенок охлаждаемой реакторной зоны.

Применяемый же в [7] метод имел другие особенности процесса синтеза, а именно отсутствие активного охлаждения реакционной зоны. В работе [16] уже был проведен подробный анализ данных нашего МД моделирования с данными [17] по размерному распределению кластеров  $Cu_3Au$ , полученных способом лазерной депозиции на подложку из аморфного углерода. Так как методики [7] и [17] очень схожи в области формирования наночастиц после завершения процесса испарения прекурсоров, то остановимся на этом вопросе более подробно.

Распределение кластеров  $Cu_3Au$  на подложке и их форма [17] ясно указывает на то, что процессы агломерации в этом случае были подавлены. Причиной могло быть широкое пространственное распределение испаряемых первичных кластерных фрагментов, высокая температура окружающей среды, мешающая объединению полученных кластеров за счет высокого значения кинетической энергии атомов, и, возможно, малое время подлета к подложке. В результате в случае  $Cu_3Au$  были получены хорошо разделенные в пространстве сферические наночастицы со средним распределением по размерам  $1,9 \pm 0,7$  нм, которое фактически сходило к нулю при диаметре частиц 4,0 нм [17].

Далее в [16] был проведен анализ структуры наночастиц  $Cu_3Au$  [17] с целью определения возможной температуры наночастиц в момент их столкновения с подложкой по результатам которого был сделан вывод, что в ходе депозиции фактически была произведена бомбардировка подложки

жидкими каплями наносплава  $Cu_3Au$ . Так как в случае объемного серебра температура плавления более чем на 120 К меньше температур плавления золота и меди, то можно сделать очевидный вывод о том, что при условии вакуумно-термического испарения помещенные на подложку  $Ag$  наночастицы также с высокой вероятностью находились именно в расплавленном состоянии, т.е. обладали первичным аморфным строением.

Рассмотрим сейчас вопрос о строении синтезируемых в [7] наночастиц. Данные [7] дают нам очень интересные результаты. Так для  $Ag$  кластеров диаметром менее 3,5 нм фиксируется практически идеальная ГЦК структура и только при больших размерах наблюдаются многочисленные  $Ag$  наночастицы с икосаэдрической или декаэдрической морфологией. Аналогичные данные были получены и в [17] для наночастиц  $Cu_3Au$  примерно таких же размеров ( $D = 1,9 \pm 0,7$  нм), синтезированных лазерной депозицией на подложку, где также наблюдалось только ГЦК строение бинарных наночастиц  $Cu_3Au$ . Но это полностью противоречит классической теории кристаллографии, согласно которой пятичастичное строение наночастиц может быть только при малых размерах. С их увеличением вероятность встретить  $Ih$  или  $Dh$  структуру должно падать и при некотором критическом диаметре стремиться к нулю. Результаты, полученные в [7, 17] дают нам совершенно противоположную картину. Попробуем объяснить это с точки зрения законов кристаллографии. Рассмотрим вначале данные [17]. Как было показано нами в [16] в ходе депозиции фактически была произведена бомбардировка подложки жидкими каплями наносплава  $Cu_3Au$ . Попав на подложку, они расплывались по ней и принимали округлую форму, что доказывает ВРЭМ изображение плоской  $2D$  наночастицы [17], в результате чего после кристаллизации там была сформирована именно ГЦК структура. Образование ГЦК строения при таком малом размере кластера во всех синтезированных наночастицах  $Cu_3Au$  можно объяснить только тем, что в момент кристаллизации кластеры не имели сферическую  $3D$  форму, соответствующую минимуму поверхностной энергии.

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. Но в случае плоской  $2D$  наночастицы сформировать икосаэдр Макея просто невозможно, он должен быть обязательно трехмерным. Так как различие в энергии связи у ГЦК и пятичастичного строения в случае нанокластеров обычно не велика [18,

19], то пониженной размерности  $Ag$  наночастицы оказывается вполне достаточным для образования именно ГЦК структуры.

Перейдем теперь к результатам [7]. О размерности получаемых  $Ag$  наночастиц здесь напрямую не говорится, но всю необходимую информацию можно получить из другой работы этих авторов [20]. Как можно видеть на соответствующих гистограммах распределения  $Ag$  частиц по размерам, при испарении навески  $\approx 2$  мг (соответствующая расчетная гипотетическая толщина пленки 1,3 нм) преобладает размер кластеров  $\approx 9$  нм, в то время как при испарении более крупной навески  $\approx 11$  мг (гипотетическая толщина пленки 7 нм) преобладает размер  $\approx 35$  нм [19]. Из этого явно видно, что синтезируемые методом вакуумно-термического испарения  $Ag$  наночастицы имеют пониженную высоту  $h$ , по отношению к диаметру  $D$  площади соединения с подложкой. Однако с ростом диаметра наночастиц происходит увеличение и их высоты. Так при размере  $Ag$  кластеров  $\approx 9$  нм предполагаемая высота составляла всего 14,4% от их диаметра, а при размере  $\approx 35$  нм – уже 20 %. Причем речь идет именно о гипотетической высоте [19], в действительности же  $h$  может иметь и большее процентное значение. В качестве подтверждения высказанного предположения можно привести работу [20] в которой были синтезированы  $Ag$  наночастицы с диаметром  $D \approx 2-3$  нм и именно с икосаэдрическим строением, не наблюдаемым в [7, 17]. Причина появления  $Ih$  морфологии на наш взгляд стоит в том, что сборка данных наночастиц происходила химическими методами в жидкой среде, которая позволяла создать 3D форму, соответствующую минимуму поверхностной энергии, чего не было при физических методиках синтеза [7, 17].

#### 4. Заключение

Изменение внутренней структуры нанокластеров, в большинстве случаев, происходит между двумя геометрическими семействами  $Ih$  – ГЦК и  $Dh$  – ГЦК, а при достижении наночастицей достаточно малых размеров становятся возможными сложные многоступенчатые переходы с образованием асимметрий, дефектов и гибридной геометрии, которые обусловлены не только оптимизацией поверхности, но и согласованным движением внутренних атомов. Характер переключения между кристаллическими структурами зависит от размера частиц и их химического состава. В наших предыдущих работах [10-12] подробно исследовались политипные превращения ГЦК нанокластеров серебра диаметром до 2,0 нм, количество атомов в которых соответствовало ряду «магических» чисел. Было показано, что нанокластеры, содержащие более 200 атомов, не претерпевают спонтанной реконфигурации внутреннего строения, т.е. остаются термически стабильными вплоть до температуры

плавления. При меньшем числе атомов, имеют место термически индуцированные изменения структуры кластера, протекающие по различным сценариям, приводящие, главным образом, к образованию  $Ih$ ,  $Dh$ , ГПУ модификаций.

*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. **Filipcak, P.** Surface-enhanced Raman scattering of water in aqueous dispersions of silver nanoparticles / P. Filipczak, K. Hałagan, J. Ulański, M. Kozanecki // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2021. – V. 12. – P. 497-506. DOI: 10.3762/bjnano.12.40.
2. **Rycenga, M.** Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. / M. Rycenga, C.M. Cobley, J. Zeng et al. // Chemical Review. – 2011. – V. 111. – I. 6. – P. 3669-3712. DOI:10.1021/cr100275d.
3. **Misirli, G.M.** A review on nanostructured silver as a basic ingredient in medicine: physicochemical parameters and characterization / G.M. Misirli, K. Sridharan, S.M.P. Abrantes // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2021. – V. 12. – P. 440-461. DOI: 10.3762/bjnano.12.36.
4. **Velázquez, J.J.** Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host / J.J. Velázquez, V.K. Tikhomirov, L.F. Chibotaru et al. // Optics Express. – 2012. – V. 20. – I. 12. – P. 13582-13591. DOI: 10.1364/OE.20.013582.
5. **Zhang, Q.** A systematic study of the synthesis of silver nanoplates: is citrate a «magic» reagent? / Q. Zhang, N. Li, J. Goebel, Z. Lu, Y. Yin // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V. 133. – I. 46. – P. 18931-18939. DOI: 10.1021/ja2080345.
6. **Wiley, B.J.** Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis / B.J. Wiley, S.H. Im, Z.-Y. Li et al. // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110. – I. 32. – P. 15666-15675. DOI: 10.1021/jp0608628.
7. **Grishina, Ya.S.** Electron microscopy study of silver nanoparticles obtained by thermal evaporation / Ya.S. Grishina, N.I. Borgardt, R.L. Volkov, D.G. Gromov, A.I. Savitskiy // Semiconductors. – 2019. – V. 53. – I. 15. – P. 1986-1991. DOI: 10.1134/S1063782619150089.
8. **Викарчук, А.А.** Особенности массо- и теплообмена в микро- и наночастицах, формирующихся при электрокристаллизации меди / А. А. Викарчук, И. С. Ясников // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып. 3. – С. 536-539.
9. **Рыжкова, Д.А.** Влияние «магических» ГЦК чисел на стабильность строения малых нанокластеров серебра / Д.А. Рыжкова, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 113. – Вып. 10. – С. 669-677. DOI: 10.31857/S1234567821100062.
10. **Рыжкова, Д.А.** Оценка влияния икосаэдрических «магических» чисел на термическую стабильность малых нанокластеров серебра / Д.А. Рыжкова, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер // Физика твердого тела – 2022. – Т. 64. – Вып. 3. – С. 313-318. DOI: 10.21883/FTT.2022.03.52091.245.
11. **Рыжкова, Д.А.** К вопросу стабилизации икосаэдрического строения малых нанокластеров серебра в ходе термического воздействия. / Д. А. Рыжкова, С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер // Физика металлов и металловедение – 2022. – Т. 123. – Вып. 6. – С. 604-613. DOI:10.1134/S0031918X22060138.
12. **Рыжкова, Д.А.** Молекулярно-динамическое исследование размерной границы перехода нанокластеров серебра с начальной аморфной структурой к ГЦК фазе / Д.А. Рыжкова, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер, А.А. Череповская // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 490-498. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.490.
13. **Гафнер, С.Л.** Анализ процессов конденсации наночастиц Ni из газовой фазы / С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2008. – Т. 134. – Вып. 4. – С. 831-844.
14. **Chepkasov, I.V.** Changing of the shape and structure of Cu nanoclusters generated from a gas phase: MD simulations. / I.V. Chepkasov, Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner // Journal of Aerosol Science – 2016 – V. 91. – P. 33-42. DOI:10.1016/j.jaerosci.2015.09.004.
15. **Manninen, N.K.** Production and characterization of Ag nanoclusters produced by plasma gas condensation / N.K. Manninen, N.M. Figueiredo, S. Carvalho, A. Cavaleiro // Plasma Processes and Polymers. – 2014. – V. 11.



– I. 7. – P. 629-638. DOI:10.1002/ppap.201300175

16. **Gafner, Yu.Ya.** The role of gold atom concentration in the processes of formation of Cu-Au nanoparticles from the gas phase / Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner, D.A. Ryzhkova, A.V. Nomoev // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2021. – V. 12. – P. 72-81. DOI: 10.3762/bjnano.12.6.

17. **Prunier, H.** New insights into the mixing of gold and copper in a nanoparticle from a structural study of Au-Cu nanoalloys synthesized via a wet chemistry method and pulsed laser deposition / H. Prunier, J. Nelayah, Ch. Ricolleau et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17. – I. 42. – P. 28339-28346. DOI: 10.1039/C5CP01491C.

18. **Garzon, I.L.** Lowest energy structures of gold nanoclusters / I.L. Garzon, K. Michaelian, M.R. Beltran et. al. // *Physical Review Letters*. – 1998. – V. 81. – I. 8. – P. 1600-1603. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.1600.

19. **Громов, Д.Г.** Исследование начальных стадий конденсации Ag и Au на поверхности аморфного углерода при термическом испарении в вакууме / Д.Г. Громов, Л.М. Павлова, А.И. Савицкий, А.Ю. Трифонов // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57. – Вып. 1. – С. 163-169.

20. **Gardea-Torresdey, J.L.** Alfalfa sprouts: A natural source for the synthesis of silver nanoparticles / J.L. Gardea-Torresdey, E. Gomez, J.R. Peralta-Videa et al. // *Langmuir*. – 2003. – V. 19. – I. 4. – P. 1357-1361. DOI: 10.1021/la020835i.

### References:

1. Filipczak P., Hałagan K., Ulański J., Kozanecki M. Surface-enhanced Raman scattering of water in aqueous dispersions of silver nanoparticles, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2021, vol. 12, pp. 497-506. DOI: 10.3762/bjnano.12.40.

2. Rycenga M., Cobley C.M., Zeng J. et al. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications, *Chemical Review*, 2011, vol. 111, issue 6, pp. 3669-3712. DOI:10.1021/cr100275d.

3. Misirli G.M., Sridharan K., Abrantes S.M.P. A review on nanostructured silver as a basic ingredient in medicine: physicochemical parameters and characterization, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2021, vol. 12, pp. 440-461. DOI: 10.3762/bjnano.12.36.

4. Velázquez J.J., Tikhomirov V.K., Chibotaru Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host, *Optics Express*, 2012, vol. 20, issue 12, pp. 13582-13591. DOI: 10.1364/OE.20.013582.

5. Zhang Q., Li N., Goebel J., Lu Z., Yin Y. A systematic study of the synthesis of silver nanoplates: is citrate a «magic» reagent?, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, issue 46, pp. 18931-18939. DOI: 10.1021/ja2080345.

6. Wiley B.J., Im S.H., Li Z.-Y. et al. Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, issue 32, pp. 15666-15675. DOI: 10.1021/jp0608628.

7. Grishina Ya.S., Borgardt N.I., Volkov R.L., Gromov D.G., Savitskiy A.I. Electron microscopy study of silver nanoparticles obtained by thermal evaporation, *Semiconductors*, 2019, vol. 53, issue 15, pp. 1986-1991. DOI: 10.1134/S1063782619150089.

8. Vikarchuk A.A., Yasnikov I.S. Specific features of mass and heat transfer in microparticles and nanoparticles formed upon electrocrystallization of copper, *Physics of the Solid State*, 2006, vol. 48, issue. 3, pp. 577-580. DOI 10.1134/S1063783406030267.

9. Ryzhkova D. A., Gafner S. L., Gafner Yu.Ya. Effect of «magic» fcc numbers on the stability of the structure of small silver nanoclusters, *JETP Letters*, 2021, vol. 113, issue 10, pp. 638-645. DOI: 10.1134/S002136402110009X.

10. Ryzhkova D.A., Gafner S.L., Gafner Yu.Ya. Estimation of the influence of icosahedral «magic» numbers of thermal stability of small silver nanoclusters, *Physics of the Solid State*, 2022, vol. 64, issue 3, pp. 320-325. DOI: 10.21883/FTT.2022.03.52091.245.

11. Ryzhkova D. A., Gafner S. L., Gafner Yu.Ya. On the Stabilization of the Icosahedral Structure of Small Silver Nanoclusters under Thermal Action, *Physics of Metals and Metallography*, 2022, vol. 123, issue 6, pp. 567-575. DOI:10.1134/S0031918X22060138.

12. Ryzhkova D.A., Gafner S.L., Gafner Yu.Ya., Cherepovskaya A.A. Molekulyarno-dinamicheskoe issledovanie razmernoj granitsy perekhoda nanoklasterov serebra s nachal'noj amorfnoj strukturoj k GTsK faze [Molecular dynamics study of the size limit of the transition of silver nanoclusters with an initial amorphous substructure into FCC phase], *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 490-498. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.490. (In Russian).

13. Gafner S.L., Gafner Yu.Ya. Analysis of gas-phase condensation of nickel nanoparticles, *Journal of*

- Experimental and Theoretical Physics*, 2008, vol. 107, issue 4, pp. 712-722. DOI: 10.1134/S1063776108100191.
14. Chepkasov I.V., Gafner Yu. Ya., Gafner S.L. Changing of the shape and structure of Cu nanoclusters generated from a gas phase: MD simulations, *Journal of Aerosol Science*, 2016, vol. 91, pp. 33-42. DOI:10.1016/j.jaerosci.2015.09.004.
15. Manninen N.K., Figueiredo N.M., Carvalho S., Cavaleiro A. Production and characterization of Ag nanoclusters produced by plasma gas condensation, *Plasma Processes and Polymers*, 2014, vol. 11, issue 7, pp. 629-638. DOI:10.1002/ppap.201300175.
16. Gafner Yu. Ya., Gafner S.L., Ryzkova D.A., Nomoev A.V. The role of gold atom concentration in the processes of formation of Cu-Au nanoparticles from the gas phase, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2021, vol. 12, pp. 72-81. DOI: 10.3762/bjnano.12.6.
17. Prunier H., Nelayah J., Ricolleau Ch. et al. New insights into the mixing of gold and copper in a nanoparticle from a structural study of Au-Cu nanoalloys synthesized via a wet chemistry method and pulsed laser deposition, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, vol. 17, issue 42, pp. 28339-28346. DOI: 10.1039/C5CP01491C.
18. Garzon I.L., Michaelian K., Beltran M.R. et al. Lowest energy structures of gold nanoclusters, *Physical Review Letters*, 1998. vol. 81, issue 8, pp. 1600-1603 DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.1600.
19. Gromov D.G., Pavlova L.M., Savitskii A.I., Trifonov A.Y. Investigation of the early stages of condensation of Ag and Au on the amorphous carbon surface during thermal evaporation under vacuum, *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, issue 1, pp. 173-180. DOI: 10.1134/S1063783415010126.
20. Gardea-Torresdey J.L., Gomez E., Peralta-Videa J.R. et al. Alfalfa sprouts: A natural source for the synthesis of silver nanoparticles, *Langmuir*, 2003, vol. 19, issue 4, pp. 1357-1361. DOI: 10.1021/la020835i.

*Original paper*

## **EVALUATION OF THE STRUCTURE AND SHAPE OF THE EXPERIMENTALLY OBTAINED Ag NANOPARTICLES**

S.L. Gafner, L.V. Redel

*Katanov Khakass State University, Abakan, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.377

**Abstract:** Silver is one of the most promising nanomaterials for plasmonic applications due to its low cost as well as the ease with which it can be prepared into nanoparticles with controlled size and shape. By now, it has already become clear that it is the shape and internal symmetry of nanoparticles that can significantly affect the scattering and absorption of a light wave, since without the formation of a strong dipole, these effects in nanoparticles will be insignificant. Therefore, the main objective of the study was a theoretical analysis of the processes of formation of the external and internal structure of silver nanoclusters obtained by some methods of physical synthesis. To do this, we studied high-resolution electron microscopy data for the initial and annealed silver nanoparticles formed on a carbon substrate by vacuum thermal evaporation and having sizes from 2,0 to 10,0 nm. It has been established that, as a result of annealing, the number of small nanoparticles ( $D < 3,5$  nm) decreases by approximately 2 times, and the proportion of nanoparticles with icosahedral and decahedral faceting increases by approximately 1,5 times. Based on the analysis performed, conclusions were drawn about the possible features and mechanisms of formation of various types of symmetry in synthesized Ag nanoparticles.

*Keywords:* nanoclusters, silver, crystallization, structure, computer simulation, high-resolution transmission electron microscopy.

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

*Редель Лариса Витальевна – к.ф.-м.н., доцент, доцент 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*

*Larisa V. Redel – Dr. Sc., Docent, Docent of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Katanov Khakass State University*

Поступила в редакцию/received: 24.04.2023; после рецензирования/revised: 25.05.2023; принята/accepted: 29.05.2023.