

PACS numbers: 02.70.Ns, 34.20.Cf, 36.40.Cg, 36.40.Qv, 36.40.Wa, 61.46.Bc, 61.50.Lt

## Накопление электрического заряда наночастицами меди

А. Б. Шевченко, А. Б. Мельник

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, ГСП, Київ-142, Україна*

На основе методов компьютерного моделирования построен формализм, позволяющий определять энергию и электрический заряд, накапливаемые металлическими наночастицами. Показано, что внешним электрическим полем можно увеличить заряд частицы. Для малых кластеров меди (из  $10^2$ – $10^3$  атомов) получены значения физических характеристик (энергии, заряда, потенциала электрического поля), обуславливающих их стабильность.

На основі метод комп'ютерного моделювання побудовано формалізм, що уможливило визначити енергію і електричний заряд, яких накопичують металеві наночастинки. Показано, що зовнішнім електричним полем можна збільшити заряд частинки. Для малих кластерів міді (із  $10^2$ – $10^3$  атомів) одержано значення фізичних характеристик (енергії, заряду, потенціалу електричного поля), які обумовлюють їхню стабільність.

The formalism for determination of the energy and electrical charge, which are accumulated by the metal nanoparticles, is constructed, using computer modelling techniques. As shown, the particle charge may be increased by the external electric field. The values of the physical characteristics (energy, charge, electric potential) for small clusters of copper (consisting of  $10^2$ – $10^3$  atoms) corresponding to their stability are obtained.

**Ключевые слова:** металлические наночастицы, энергия когезии меди, электрический заряд, кулоновское взаимодействие, электрическое поле.

*(Получено 22 марта 2013 г.; после доработки — 1 мая 2013 р.)*

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование физических свойств малых металлических частиц представляет значительный интерес, как с фундаментальной, так и

прикладной точек зрения (см., например, монографии [1–4] и обзоры [5–9]), что обусловлено широкими возможностями их практического применения в современных нанотехнологиях. В данном контексте актуальным является изучение проблемы накопления электрического заряда металлическими наночастицами (кластерами), характерный размер которых не превышает 10 нм. При этом в отличие от массивных металлов, появление «лишних» электронов на атомах частицы приводит к дополнительной кулоновской энергии, сравнимой с энергией когезии кластера, что в итоге обуславливает деформацию пространственной атомной структуры системы. Данное обстоятельство свидетельствует о важности исследования атомного строения кластера при рассмотрении задачи о накоплении ими электрического заряда.

Нахождение энергетически выгодных атомных конфигураций наночастиц, согласованных с внешними нескомпенсированными электронами, может быть проведено путем компьютерных экспериментов с использованием парного потенциала межатомного взаимодействия и численного метода Монте-Карло. Такой подход позволяет оценить энергию и заряд наночастицы. Получаемые в итоге результаты, должны находиться в соответствии с расчетами по данному вопросу, проведенными на основе методов электродинамики [10, 11] и теории функционала плотности [12–14].

Построению формализма, который позволяет определять как электрический заряд, накапливаемый металлическими кластерами, так и соответствующие им стабильные атомные конфигурации, посвящена предлагаемая работа. Изучение поставленной проблемы проведем на примере кластеров меди, материалах, перспективных для использования в нанoeлектронике и катализе [15].

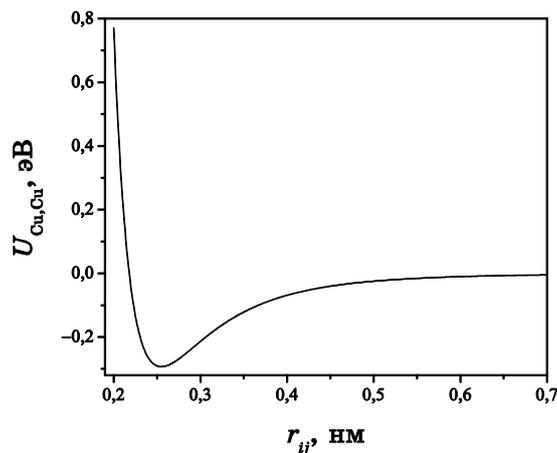
## 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Определим в начале атомные конфигурации нейтральных кластеров меди, обладающих минимальной энергией когезии

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{2N} \sum_{i,j}^N U_{\text{Cu,Cu}}(r_{ij}), \quad (1)$$

где  $U_{\text{Cu,Cu}}(r) = \varepsilon \left\{ \frac{\beta}{\alpha - \beta} \left( \frac{r_0}{r} \right)^\alpha - \frac{\alpha}{\alpha - \beta} \left( \frac{r_0}{r} \right)^\beta \right\}$  — обобщенный парный

потенциал Леннард-Джонса межатомного взаимодействия (см. рис. 1) с параметрами  $\varepsilon = 0,29307$  эВ,  $r_0 = 0,25487$  нм,  $\alpha = 8$ ,  $\beta = 5$ , полученными путем подгонки к экспериментальным физическим характеристикам ГЦК-Cu [16];  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ,  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор, со-



**Рис. 1.** Потенциал парного взаимодействия атомов наночастиц меди  $U_{\text{Cu,Cu}}$ ;  $r_{ij}$  — межатомные расстояния.

ответствующий  $i$ -му атому;  $N$  — количество атомов.

Для решения данной задачи моделируем процесс плавления наночастиц Cu с последующим их охлаждением в кристаллическую фазу. Расчет проводим в рамках  $NVT$ -ансамбля. Атомы (не ограничивая общности рассуждений, полагаем  $N = 10^2 - 10^3$ ) находились в центре большой кубической ячейки, в дальнейшем, их координаты определялись с помощью метода молекулярной динамики. Интегрирование уравнений движения частиц проводилось методом Верле [17] с временным шагом  $\Delta t = 10^{-16}$  с. Обрыв потенциалов взаимодействия осуществлялся при  $r_{ij} = 0,7$  нм. В начальный момент времени атомы размещались хаотически, затем на протяжении  $10^3$  шагов проводилась термическая стабилизация системы. При температуре  $T = 10^3$  К достигалось равновесное состояние. Затем система охлаждалась со скоростью  $1 \text{ пК} \cdot \text{с}^{-1}$  до температуры  $T = 0$  К посредством масштабирования скоростей через каждые 100 шагов. В результате, были определены атомные конфигурации нейтральных кластеров Cu, обладающих минимальной энергией когезии. Далее, рассматривался процесс зарядки найденных структур  $n$  электронами, наличие которых обуславливает дополнительный кулоновский вклад  $E_{\text{coul}}$  в удельную энергию частицы  $E_{\text{total}}$

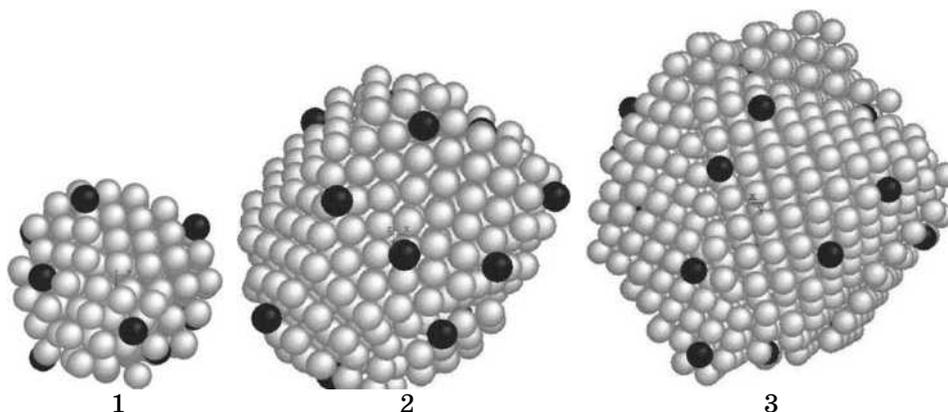
$$E_{\text{total}} = E_{\text{coul}} + E_{\text{coh}}, \quad (2)$$

где  $E_{\text{coul}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0 N} \sum_{i,j}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ ,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость

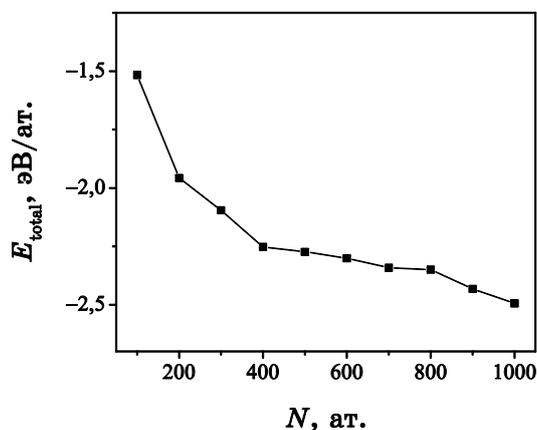
вакуума,  $e$  — заряд электрона;  $E_{\text{coh}}$  определяется выражением (1).

При этом мы полагаем, что каждый «лишний» электрон связан с конкретным атомом посредством энергии сродства  $V = 1,23$  эВ [18] и может перепрыгивать с атома на атом.

Энергетической релаксации частиц соответствует минимизация (2). В таком случае положения атомов и нескомпенсированных электронов в пространстве меняются. Данный процесс моделируем методом Монте-Карло. Атомы перемещаются случайно с шагом в 0,001 нм. Межатомные перескоки электронов также генерируются случайным образом —  $10^2$  на каждое движение атома. Конфигура-



**Рис. 2.** Атомные конфигурации кластеров меди, которые содержат: 1 — 200 атомов и 10 электронов; 2 — 500 атомов и 17 электронов; 3 — 1000 атомов и 23 электрона. Темным цветом выделены атомы с нескомпенсированными электронами.



**Рис. 3.** Зависимость удельной энергии наночастиц меди  $E_{total}$  от числа атомов  $N$  в кластере.

ции, приводящие к уменьшению  $E_{total}$ , фиксировались и служили основой дальнейшего рассмотрения. В результате  $10^6$  перемещений атомов и  $10^8$  перескоков электронов получаем заряженный электронами кластер, обладающий локальным минимумом энергии  $E_{total}$ . Указанная процедура производилась для различного числа электронов на каждой частице. Количество электронов последовательно увеличивалось до тех пор, пока не происходила потеря стабильности кластера, которая проявлялась в отделении заряженных атомов от частицы. Ряд соответствующих конфигураций, а также зависимости  $E_{total}(N)$  и  $n(N)$  приведены на рис. 2–4.

Заметим, что поскольку нами определялись системы, отвечающие минимуму (2), то внешний электрон при  $E_{e,ext_i} > V$  ( $E_{e,ext_i}$  — удельная кулоновская энергия электронов на данном кластере,  $i = 1, 2, \dots, n$ ), очевидно, покидает не только атом, но и саму частицу, уменьшая тем самым энергию  $E_{coul}$ . Поэтому из условия  $E_{e,ext_i} \leq V$  находим  $k$  — количество электронов (см. табл.), накапливаемых кластерами меди при отсутствии внешних, влияющих на исследуемый процесс факторов. Здесь  $d_{\zeta} = 2R_{\zeta}$  — характерный

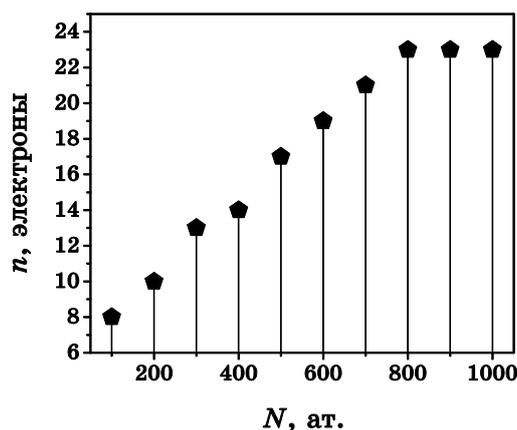


Рис. 4. Зависимость количества внешних электронов  $n$  от числа атомов  $N$  в частице.

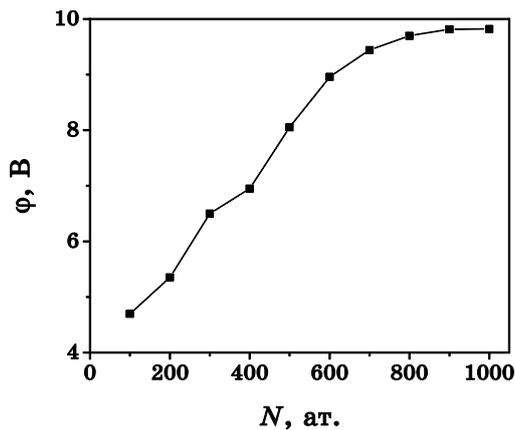
ТАБЛИЦА.

$N$	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
$k$	2	3	3	3	4	4	4	4	4	4
$d_{\zeta}$ , нм	1,24	1,55	1,77	1,94	2,11	2,23	2,34	2,47	2,57	2,66
$d_{max}$ , нм	1,38	1,69	1,88	2,14	2,38	2,55	2,59	2,84	3,14	3,1

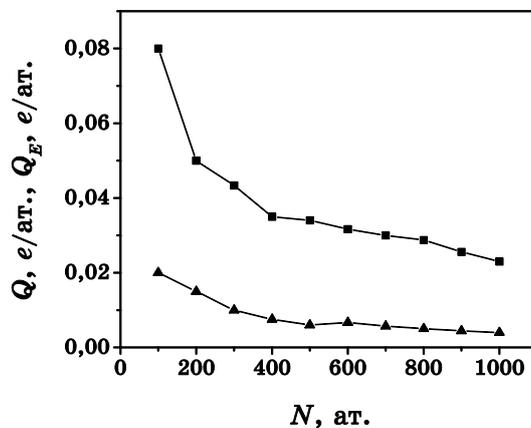
размер кластера, определяемый из соотношения  $d_{\mathfrak{z}} = 2 \left( \frac{5\mathfrak{z}}{\sum_i m_i} \right)^{1/2}$ ,  $m_i$

— масса атома Cu,  $\mathfrak{z} = \sum_i m_i r_i^2$  — момент инерции кластера относительно его центра инерции;  $d_{\max} = 2R_{\max}$  — максимальный размер частицы;  $R_{\mathfrak{z}}$ ,  $R_{\max}$  — эффективные радиусы частиц.

В свою очередь, внешним электрическим полем, можно понизить



**Рис. 5.** Зависимость потенциала внешнего электрического поля  $\varphi$ , прикладываемого к кластерам меди, от количества составляющих их атомов.



**Рис. 6.** Зависимости удельного заряда кластеров меди в электрическом поле  $Q_E$  (■) и вне его  $Q$  (▲) от количества атомов  $N$  в кластере;  $e$  — заряд электрона.

кулоновскую энергию  $E_{e,ext_i}$ , увеличив тем самым количество внешних электронов (см. рис. 4) и, соответственно, заряд наночастицы. Потенциал поля  $\phi$ , обеспечивающий этот эффект, равен (см. рис. 5)

$$\phi = (E_{e,ext,max} - V)/e,$$

где  $E_{e,ext,max}$  — максимальное значение энергии  $E_{e,ext_i}$ .

Результаты расчетов электрического заряда кластеров в поле  $Q_E(N)$  и в его отсутствии  $Q(N)$  приведены на рис. 6.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Важным фактором в построенном нами формализме является количество дополнительных электронов на частице. Поэтому сравним полученные выше значения  $k$  (см. табл.) с аналогичными величинами, получаемыми с помощью подходов развитых ранее: электродинамического и теории функционала плотности.

При электродинамическом рассмотрении кластеры заменяют сплошными сферами радиуса  $R$ . Тогда, исходя из результатов работы [11],  $E_{k'}$  — энергию металлического кластера, содержащего  $k'$  нескомпенсированных электронов, можно записать в виде

$$E_{k'} = E_{k'-1} + W_{int}, \quad (3)$$

где  $k'$  — энергия взаимодействия наночастицы с  $k' - 1$  электронами и свободным электроном вблизи ее поверхности,  $\Phi$  — работа его выхода из металла.

Система устойчива, если при потере электрона имеет место соотношение

$$E_{k'-1} - E_{k'} > 0. \quad (4)$$

Учитывая (4), из (3) определяем  $k'$  число внешних электронов, накапливаемых кластером:

$$k' < \frac{3}{8} + \frac{\Phi R}{e^2}. \quad (5)$$

Поскольку аппроксимация исследуемых нами кластеров сферическими частицами является весьма сильным приближением, то в качестве эффективного радиуса последних должна быть выбрана усредненная величина. В качестве таковой полагаем среднее арифметическое  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$  (см. табл.):  $R = (R_{\min} + R_{\max})/2$ . Работу выхода  $\Phi$  примем равной 4,5 эВ. Данная величина находится в интервале

значений  $\Phi$ , полученных экспериментально в статье [19] при исследовании подпороговой фотоэлектронной эмиссии из кластеров Си.

Анализ формулы (5) показывает, что  $k'$  соответствует  $k$ , кроме 200-атомного кластера. В этом случае  $k' < 2,9$ , что можно считать вполне приемлемым результатом в рамках рассмотренного подхода, который очевидно хорошо работает для частиц с числом атомов  $N \geq 10^3$ .

Применение к данной проблеме теории функционала плотности дает следующее выражение для количества внешних, находящихся на частице, электронов [14]:

$$k'' < \Phi \frac{R+a}{e^2} + \frac{1}{2}, \quad (6)$$

где  $a$  — микроскопическая величина, зависящая от плотности материала. Для меди  $a = 1,4a_B$ , где  $a_B$  — боровский радиус.

Оценка по формуле (6) показывает, что  $k''$  согласуется со значениями  $k$  для всех атомных конфигураций при радиусах частиц  $R = R_{\max}$ .

Таким образом, нами установлено соответствие между результатами компьютерного моделирования и аналогичными характеристиками, получаемыми другими методами. Лучшее согласие с формализмом функционала плотности может быть обусловлено его микроскопической природой, в отличие от основанного на феноменологических представлениях электродинамического подхода.

Заметим, что поскольку для металлов дебаевский радиус экранирования порядка 1 нм [20], то экранированием кулоновского потенциала для рассматриваемых кластеров меди (см. табл. 1) можно пренебречь. Очевидно, что указанный эффект проявляется для кластеров с числом атомов  $N > 10^3$ .

Нетрудно видеть (см. рис. 6), что заряд, накапливаемый наночастицами во внешнем электрическом поле, больше аналогичной величины в его отсутствии. Данный эффект особенно заметен для малых кластеров. Так, определяя величину  $\Delta Q = Q_E - Q$  для наночастиц меди с  $N = 100, 200$  атомов, находим  $\Delta Q_{100} = 0,06 e/\text{ат.}$  и  $\Delta Q_{200} = 0,035 e/\text{ат.}$  ( $e$  — заряд электрона) соответственно, в то время как  $\Delta Q_{1000} = 0,0019 e/\text{ат.}$  при  $N = 1000$ .

Из представленных на рис. 6 результатов также следует уменьшение величин  $Q$  и  $Q_E$  для кластеров с количеством атомов  $N \geq 400$ . При дальнейшем увеличении  $N$  значения  $Q$  и  $Q_E$  меняются монотонно, что свидетельствует о начале формирования у кластеров поверхностных свойств. Эффективные радиусы соседних частиц отличаются незначительно, что и отражается в слабой зависимости электрического заряда данных кластеров от числа атомов (особенно в отсутствии внешнего поля).

Следует отметить, что установленные нами выше характери-

ки заряженных в электрическом поле кластеров меди (см. рис. 3–6) являются критическими относительно дальнейшего увеличения у них количества внешних электронов. Возможен так называемый кулоновский взрыв [21]. При этом, в отличие от классического примера, в котором неустойчивость наночастиц обусловлена взаимодействием положительных ионов, в нашем случае эффект имеет место при отрицательно заряженных атомах кластера. Вместо внешнего излучения, ионизирующего атомы кластера, электрическое поле «закрепляет» электроны на атомах, продуцирует их отрицательный заряд, что в итоге и приводит к распаду частицы.

В заключение заметим, что, несмотря на абстрагированность предложенного подхода от вопроса размерного квантования атомных уровней энергии, полученные с его помощью результаты могут быть использованы при исследовании квантовых эффектов. Например, при изучении процесса туннелирования электрона с наночастицы во внешнем электрическом поле.

#### 4. ВЫВОДЫ

На основе методов молекулярной динамики и численного метода Монте-Карло, с использованием обобщенного парного потенциала межатомного взаимодействия Леннард-Джонса построен формализм, позволяющий оценивать энергию и электрический заряд, накапливаемый малыми металлическими частицами.

Показано, что внешним электрическим полем можно увеличить величину заряда кластеров. Для кластеров меди определены критические характеристики (энергия, потенциал внешнего поля, максимальное количество некомпенсированных электронов), которые обеспечивают стабильные состояния наночастиц.

Результаты, получаемые на основе построенной теории, могут найти применение при получении металлических наночастиц, а также их диагностике: определения эффективного радиуса, работы выхода электронов, энергии сродства и ионизации.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Непийко, *Физические свойства малых металлических частиц* (Киев: Наукова думка: 1985).
2. Ю. И. Петров, *Кластеры и малые частицы* (Москва: Наука: 1986).
3. М. К. Рокко, Р. С. Уильямс, П. Аливисатос, *Нанотехнологии в ближайшем десятилетии* (Москва: Мир: 2002).
4. А. П. Шпак, В. В. Погосов, Ю. А. Куницкий, *Введение в физику ультрадисперсных сред* (Киев: Академперіодика: 2006).
5. Э. Л. Нагаев, *Успехи физ. наук*, **162**, № 9: 50 (1992).
6. А. И. Гусев, *Успехи физ. наук*, **168**, № 1: 55 (1998).

7. И. П. Суздаев, *Росс. нанотехнологии*, **1**, № 1–2: 46 (2006).
8. С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер, *ЖЭТФ*, **135**, № 5: 899 (2009).
9. А. П. Шпак, А. Б. Шевченко, А. Б. Мельник, Ю. А. Куницкий, *Успехи физ. металлов*, **11**, № 2: 139 (2010).
10. D. M. Wood, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, No. 11: 749 (1981).
11. M. P. J. van Staveren, H. B. Brom, and L. J. de Jongh, and Y. Ishii, *Phys. Rev. B*, **35**, No. 14: 7749 (1987).
12. J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, **49**, No. 23: 1691 (1982).
13. D. R. Snider and R. S. Sorbello, *Solid State Commun.*, **47**, No. 10: 845 (1983).
14. J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **37**, No. 11: 6175 (1987).
15. A. N. Pestryakova, V. V. Lunin, D. I. Kochubey, A. Yu. Stakheev, E. Smolentseva, *Eur. Phys. Journ. D*, **34**, No. 1–3: 55 (2005).
16. S. Zhen and G. J. Davies, *phys. stat. sol. (a)*, **78**, No. 2: 595 (1983).
17. L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159**: 98 (1967).
18. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Параметры атомов и атомных ионов: Справочник* (Москва: Энергоатомиздат: 1986).
19. С. М. Соловьева, М. Д. Потехина, *Физика твердого тела*, **53**, № 10: 2051 (2011).
20. М. М. Бредов, В. В. Румянцев, И. Н. Топтыгин, *Классическая электродинамика* (Москва: Наука: 1985).
21. K. Sattler, J. Muhlbach, O. Echt, E. Recknagel, and P. Pfau, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, No. 3: 160 (1981).