

Transformaciones estructurales en las nanopartículas de plata durante el enfriamiento ultrarápido

Justo Rojas^{1,2,*}, Modesto Montoya¹, Iván Lobato¹

¹ Instituto Peruano de Energía Nuclear. División de Materiales, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

² Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Ciencias Físicas.
Av. Venezuela s/n, Lima 14, Perú

Resumen

Mediante la simulación con el método de dinámica molecular se estudia las transformaciones estructurales que sufren las nanopartículas de plata durante los procesos de enfriamiento ultrarápido. La interacción entre los átomos de Ag se modeliza mediante el potencial semiempírico tight-binding. La nanopartícula simulada, de forma aproximadamente esférica, consta de 2057 átomos ubicados dentro de una caja cúbica de volumen constante. El análisis de los cambios estructurales en las distintas etapas del enfriamiento se realiza mediante la función de correlación par y la técnica de análisis de pares vecinos comunes, caracterizado por 4 índices. Se muestra que las nanopartículas adquieren diferentes estructuras dependiendo de la velocidad de enfriamiento. A la tasa de enfriamiento de $1,6 \times 10^{13}$ K/s la nanopartícula conserva la estructura amorfa, donde predominan los pares 1551 que son característicos de estructuras icosaedrales. Mientras que a una tasa de $1,6 \times 10^{12}$ K/s la nanopartícula se cristaliza, donde se detectan abundantes pares de tipo 1421, representando a la estructura cúbica centrada en las caras. Además, se muestra que la estructura de las nanopartículas de plata a 300 K son sensibles a la temperatura a la cual se realiza el enfriamiento, lo cual es importante desde el punto de vista tecnológico.

Abstract

The structural evolution and dynamical properties of silver nanodrops during ultra-rapid cooling conditions has been studied by means of molecular dynamics simulation. The interaction of silver atoms is modeled by a semiempirical Tight-binding interatomic potential. Spherical nanoparticle containing 2057 atoms has been simulated in a cubic box with constant dimensions. The pair correlation functions and the pair analysis technique are applied to reveal the structural transition in the process of solidification. It is shown that Ag nanoparticles evolve into a different nanostructure under different cooling process. At a cooling rate of $1,5 \times 10^{13}$ K/s the nanoparticles preserve amorphous like structure and contains a lot of 1551 and 1541 pairs, corresponding to icosahedral symmetry. While at lower rate of $1,5 \times 10^{12}$ K/s the nanoparticles transform into a crystal-like structure, consisting mainly of 1421 and 1422 pairs corresponding to a fcc and hcp structure, respectively. In addition, it shows that the structure of silver nanoparticles at 300 K are sensitive to temperature at which is cooling, which is important from a technological point of view.

1. Introducción

La investigación en el área de las nanopartículas y nanoestructuras es la base para el desarrollo de la nanotecnología que permita el dominio de la modificación de las propiedades de los sólidos mediante los cambios en su estructura atómica y electrónica [1,2]. Las nanopartículas de plata son particularmente interesantes debido a sus aplicaciones potenciales en diversos campos, que van desde la electrónica y medicina hasta la industria de artefactos domésticos [3]. Con

la finalidad de comprender la estructura final de las nanopartículas metálicas, obtenidas a partir de la fase líquida, es importante investigar su evolución estructural durante la solidificación bajo diferentes condiciones. La principal característica de los nanomateriales es la fuerte dependencia de sus propiedades del tamaño de las nanopartículas. Por otra parte, mientras que en los materiales continuos de estructura, como por ejemplo FCC, la formación de otras estructuras es suprimida por consideraciones

* Correspondencia autor: jrojas@ipen.gob.pe

cinéticas, las nanopartículas de estos materiales presentan diferentes modificaciones estructurales tales como icosaedrales, decaedrales, amorfos y con una gran variedad de propiedades físicas y químicas [2,4,5].

El método de Dinámica molecular (MD) es uno de los más eficaces en la investigación de las propiedades de las nanopartículas a nivel atómico, la cual es difícil de llevar a cabo experimentalmente. El método de DM ha sido utilizado para estudiar los cambios estructurales durante el enfriamiento de las nanopartículas de oro [6-9], mientras que para el caso de plata hay menos trabajos. Atis *et al.* [10] han estudiado las estructuras más estables y procesos de fusión de pequeños clusters de plata. Baletto *et al.* [11] analizaron la estructura en equilibrio y procesos de fusión de ciertas nanopartículas de los llamados números mágicos, llegando a la conclusión que para clusters relativamente grandes el poliedro de tipo FCC es la más estable. Sin embargo, de acuerdo con los resultados experimentales de Reinhard *et al.* [12], ambas estructuras tanto icosaedrales como FCC fueron observadas en los clusters grandes y libres de Ag(hasta a 10 nm en diámetro) se han producido en la fuente de agregación en medio inerte. Sin embargo, los detalles de la estabilidad térmica, temperatura de fusión y solidificación para los sistemas en nanoescala fuera de equilibrio todavía no están del todo claros.

En este trabajo, mediante el método DM, se investiga las transiciones estructurales de las nanopartículas de plata durante el enfriamiento rápido con diferentes velocidades.

2. Modelo y simulación

2.1 Potencial de interacción

La simulación del comportamiento de las nanopartículas de Ag se realiza mediante DM utilizando el potencial de interacción Tight-Binding desarrollado por Cleri y Rosato [13]. En esta aproximación, la energía de banda del átomo i en una posición dada se define como,

$$E_i^{band} = -\left\{ \sum_{j, r_{ij} \leq r_c} \xi^2 \exp\left[-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right] \right\}^{1/2},$$

donde ξ , q son parámetros de ajuste, r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , r_c el radio de corte de interacción, r_0 la distancia a los primeros vecinos.

La energía de este átomo se representa como la suma de dos términos

$$E_{tot} = \sum_i (E_i^{band} + E_i^{rep})$$

El segundo término en la ecuación (1) es la parte de la energía repulsiva de tipo

$$E_i^{rep} = \sum_{j, r_{ij} \leq r_c} A \exp\left[-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right],$$

Los parámetros del modelo han sido hallados mediante el ajuste de las propiedades del metal continuo. La distancia de corte se tomó entre la segunda y tercera esferas de coordinación. Los valores de los parámetros usados se han tomado de [13]; es decir, $\xi=1.178$, $A=0.1028$, $p=10.928$, $q=3.139$.

2.2 Proceso de simulación

La simulación de la nanopartícula de plata que consta de $N=2057$ átomos se lleva a cabo dentro de una celda cúbica de dimensiones constantes. La nanopartícula de forma esférica tiene la superficie libre y ocupa un espacio mucho menor que la celda. La solución numérica de las ecuaciones de movimiento se lleva a cabo usando el algoritmo de Verlet con un paso de integración de $6,4 \times 10^{-15}$ s. La nanopartícula fue preparada mediante el corte de una región esférica de un cristal FCC grande.

Inicialmente, la nanopartícula se equilibra en el estado líquido a 1500 K durante 10^5 pasos de integración. Luego, a partir de la configuración de equilibrio se enfría la nanogota de plata con dos velocidades diferentes hasta la temperatura ambiente (300 K). En el primer proceso (proceso k1) de enfriamiento la velocidad es de $k1=1,5 \times 10^{12}$ K/s y en el segundo caso con velocidad $k2=1,5 \times 10^{13}$ K/s.

Durante el proceso de enfriamiento se guardan las energías y posiciones de todos los átomos cada 10 K, con la finalidad del procesamiento posterior.

2.3 Análisis de la estructura

Función de correlación par. La función de correlación par $g(r)$ es ampliamente usada para la caracterización de la estructura atómica de los líquidos, amorfos y cristales. Esta magnitud se define como mediante [14],

$$g(r) = \frac{\langle n_i(r, r + \Delta r) \rangle}{\rho^2 4\pi r^2 \Delta r}$$

donde ρ es la densidad atómica (N/V), y la expresión entre los símbolos $\langle \rangle$ representa el número promedio de átomos en el cascaron esférico, limitado por los radios r y $r+\Delta r$, alrededor de un átomo.

Técnica de análisis de pares comunes. Utilizamos la técnica de análisis de pares introducido por Honeycutt y Anderson [15], la cual es una herramienta muy útil para el análisis detallado de la configuración de la vecindad de cualquier par de átomos. La configuración local alrededor de un par de átomos es caracterizado mediante el conjunto de 4 números $(i j k l)$. El primer índice igual a uno indica que dos átomos analizados son vecinos próximos, situados a una distancia menor que la distancia de corte r_c . En caso contrario, el primer índice es 2. En el presente trabajo esta distancia es igual a 0,3491 nm. El segundo índice j es el número de vecinos comunes al par considerado, y el tercer índice representa el número de enlaces entre los vecinos comunes. El cuarto índice se añade para asegurar una correspondencia única entre los números y el diagrama.

Por ejemplo, el conjunto 1551 caracteriza los pares con estructura local similar a la icosaedra, mientras que los pares 1421 y 1422 representan estructuras locales de tipo FCC y HCP respectivamente. Los sistemas icosaedra y FCC con defectos estructurales son caracterizados por los pares 1541 y 1431, respectivamente.

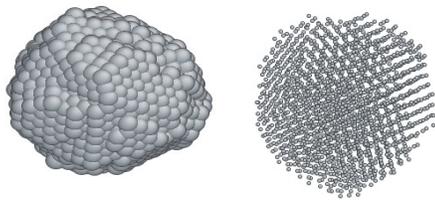


Figura 1. Captura de la imagen de la nanopartícula de plata a 300 K, obtenida con velocidad de enfriamiento $k_1=1,5 \times 10^{12}$ K/s.

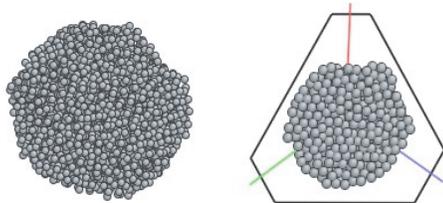


Figura 2. Captura de la imagen de la nanopartícula de plata a 300 K, obtenida con velocidad de enfriamiento $k_2=1,5 \times 10^{13}$ K/s.

3. Resultados y Discusión

Inicialmente el sistema de 2057 átomos se encuentra en estado líquido formando una nanogota. Como resultado del enfriamiento rápido la nanogota sobre enfriada solidifica en diferentes estructuras dependiendo de la velocidad de enfriamiento, como se puede apreciar cualitativamente en las Figuras 1 y 2. Cuando se enfría con velocidad relativamente lenta $k_1 = 1,5 \times 10^{12}$ K/s, la estructura final a 300 K es cristalina formada por varios granos y claramente facetada (Figura 1). Durante el proceso más rápido con velocidad $k_2=1,5 \times 10^{13}$ K/s la estructura del sólido inmediatamente luego del enfriamiento es amorfa, es decir los átomos están distribuidas prácticamente al azar. En este proceso la velocidad es tan alta que la nucleación de la fase de equilibrio FCC resulta desfavorecida.

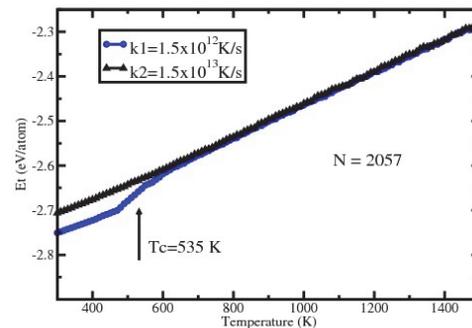


Figura 3. Variación de la energía interna de la nanopartícula de plata con respecto a la temperatura correspondientes a 2 velocidades de enfriamiento: $k_1=1,5 \times 10^{12}$ K/s y $k_2=1,5 \times 10^{13}$ K/s.

En la Figura 3 se muestra la variación de la energía interna, E_t , como función de la temperatura. En el caso de enfriamiento con velocidad de $1,5 \times 10^{12}$ K/s, se nota claramente que la energía interna sufre una caída brusca en el intervalo de temperatura entre 600 K y 500 K. La transformación del líquido a cristal ocurre en un intervalo bastante grande de temperatura (650 K-400 K). La temperatura de transición es aproximadamente 535 K.

Por el contrario, a una velocidad de enfriamiento de $1,5 \times 10^{13}$ K/s, la curva calórica $E_t(T)$ no tiene inflexión en toda la región de temperaturas. El cambio continuo de la curva indica que el sistema no sufre cambios estructurales, y en el estado sobrenfriado se obtiene una estructura amorfa. La razón de esto es que la alta velocidad de enfriamiento limita la difusión atómica. El nano vidrio metálico de plata

obtenido de esta forma es altamente inestable. Durante la relajación a temperatura ambiente sufre una o más transformaciones hasta la cristalización.

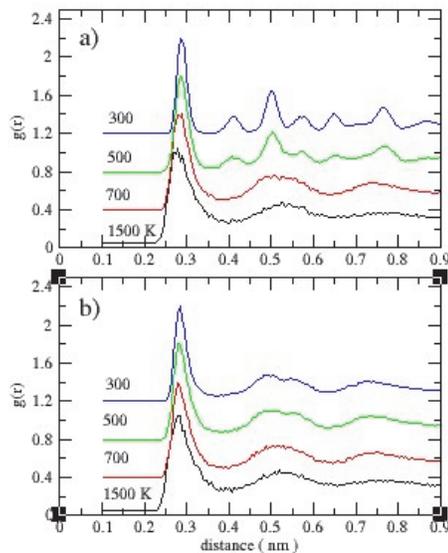


Figura 4. Las funciones de correlación par de la nanopartícula de plata correspondientes a temperaturas 300, 500, 700 y 1500 K. a) velocidad de enfriamiento $1,5 \times 10^{12}$ K/s, b) $1,5 \times 10^{13}$ K/s.

Los cambios en la distribución atómica de la nanopartícula durante el proceso de enfriamiento están contenidos en las FCP. La Figura 4 muestra la variación de las FCP de las nanopartículas de Ag a diferentes temperaturas para los dos procesos de enfriamiento. Se aprecia que el comportamiento de las FCP es idéntico para ambos procesos k1 y k2 en el intervalo de temperatura desde 1500 K hasta 600 K, y revelan la típica característica de los líquidos amorfos con ordenación local.

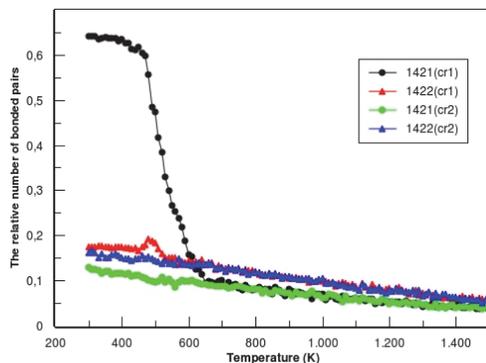


Figura 5. Variación con la temperatura de los índices 1421 y 1422. cr1 corresponde a la velocidad de enfriamiento $1,5 \times 10^{12}$ K/s mientras que cr2 a $1,5 \times 10^{13}$ K/s.

Este comportamiento también se observa de la Figura 3 en el intervalo de temperatura mencionada. Para el caso del proceso k2 la estructura amorfa de la nanopartícula se conserva hasta la temperatura ambiente. A medida que la temperatura decrece se nota claramente el desdoblamiento del segundo pico en la FCP, el cual es característico para la estructura amorfa {Hui2002}. Por otro lado, las FCP de la nanopartícula enfriado con velocidad $1,5 \times 10^{12}$ K/s, debajo de la temperatura de 500 K muestra la estructura típica de un cristal de estructura FCC.

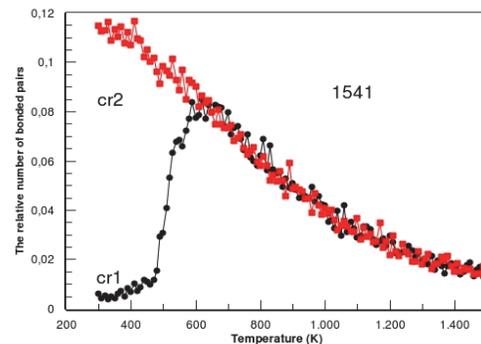


Figura 6. Variación con la temperatura de los pares 1541 en la nanopartícula durante el enfriamiento. cr1 y cr2 corresponden a velocidades de enfriamiento de $1,5 \times 10^{12}$ K/s y $1,5 \times 10^{13}$ K/s, respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, una información más detallada acerca de la distribución atómica local se obtiene mediante la técnica de análisis de pares vecinos comunes. Las Figuras 5 y 7 muestran la variación con la temperatura del número relativo de algunos pares vecinos principales. Las cantidades están normalizadas de tal manera que el número total de pares con el índice $i = 1$ sea igual a la unidad. Con la disminución de la temperatura en el rango de 1500 K a 650 K los cambios estructurales no se observan, para ambos procesos k1 y k2. En este rango de temperatura el número de pares principales aumentan lentamente y de una forma semejante. Sin embargo, a la temperatura aproximada de 625 K las nanopartículas, enfriadas con velocidad $1,5 \times 10^{12}$ K/s, sufren cambios estructurales drásticos. El número de pares 1421 aumenta de 10 a 60 % cuando la temperatura disminuye de 625 K a 500 K. Es decir, a temperatura 300 K la estructura de la nanopartícula solidificada consta de regiones cristalinas de simetría cubica centrada en las caras. En la Figura 5 se puede apreciar que las estructuras locales de tipo HCP,

caracterizados con los índices 1422 (triángulos rojos y azules) tienen casi el mismo comportamiento (crecen lentamente) para ambos procesos de enfriamiento. La única diferencia ocurre alrededor de 490 K, donde en el caso del proceso k1 el número de pares 1422 empieza a crecer rápidamente pero luego cae nuevamente.

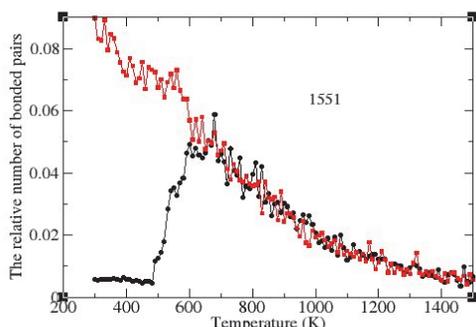


Figura 7. Variación con la temperatura de los pares 1551 en la nanopartícula durante el enfriamiento. Los círculos negros corresponden al proceso k1, mientras que los cuadrados rojos al proceso k2.

Por otro lado los pares vecinos 1541 y 1551 aumentan de una manera similar en ambos procesos cuando la temperatura disminuye de 1500 K a 625 K. Luego, debajo de esta temperatura la abundancia de los pares 1541 y 1551 durante el proceso relativamente más lento, k1 empiezan a disminuir rápidamente, mientras que en el proceso k2, la población de estos pares continúan creciendo. Es decir, en el sistema enfriado con velocidad $1,5 \times 10^{13}$ K/s, la estructura es icosaedral.

4. Conclusiones

La formación del vidrio metálico y la cristalización de las nanogotas sobreenfriadas, que constan de 2057 átomos, fue estudiada mediante la simulación con el método de dinámica molecular en condiciones N y V constantes. La estructura final a 300 K es fuertemente influenciada por la velocidad de enfriamiento. Las nanopartículas, obtenidas luego del enfriamiento con velocidad $1,5 \times 10^{13}$ K/s, representan vidrios metálicos inestables, mientras que las obtenidas con velocidad más lenta $1,5 \times 10^{12}$ K/s resultan ser cristales con empaquetamiento compacto de tipo FCC y HCP, como indica el análisis de pares vecinos. Las nanopartículas cristalizadas son policristales con bastantes imperfecciones y facetada en la superficie.

5. Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al CSI de la UNMSM por el soporte financiero parcial mediante el proyecto 081301061.

6. Bibliografía

1. Eberhardt W. *Surface Science*. 2002; 500:242.
2. Baletto F, Ferrando R. *Rev. Mod. Phys.* 2005; 77:371
3. Shrivastava S, Bera T, Roy A. *Nanotechnology*. 2007; 18:225103.
4. Gafner Yu, Gafner S, Entel P. *Physics of Solid State*. 2004;46:1327.
5. Wen Shi D, Liang Ming He, Ling Guang Kong, Hong Lin, Li Hong. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2008;16:025009
6. Nam HS, Hwang NM, Yu BD, Yoon JK. *Phys.Rev. Lett.* 2002; 89:275502
7. Jae-Hyeok Shim, Seung-Cheol Lee, Byeong-Joo Lee, Jin-Yoo Suh, Young Whan Cho. *Journal of Crystal Growth*. 2003; 250:558.
8. Ying Chen, Xiufang Bian, Jingxiang Zhang, Yanning Zhang, Li Wang. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2004; 12:373.
9. Delogu F. *Nanotechnology*. 2007; 18: 485710.
10. Atis M, Aktas H, Guvenc Z. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2005; 13:1411.
11. Baletto F, Ferrando R, Fortunelli A, Montalenti F, Mottet C. *J. Chem. Phys.* 2002; 16(9):3856.
12. Reinhard D, Hall BD, Ugarte D, Monot R. 1997 *Phys.Rev. B*. 1997; 55:7868.
13. Cleri F, Rosato V. *Phys.Rev. B*. 1993; 48:22.
14. Stillenger F, Weber TA. 1995 *Science*. 1995; 267:978.
15. Dana Honeycutt J, Andersen H C. *J.Phys. Chem.* 1987; 91:4950.