



Influencia de la velocidad de enfriamiento sobre las propiedades estructurales de nanohilos de plata

G. Cuba Supanta*^{1,2}, C. V. Landauro², L. R. Medrano² y J. Rojas²

¹Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, A.P. 14-0149, Lima 14, Perú

²Facultad de Ciencias Químicas, Físicas y Matemáticas, Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco, Cusco, Perú

Recibido 12 diciembre 2011 - Aceptado 26 dicimebre 2011

En el presente trabajo se estudia la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre las propiedades estructurales de nanohilos de plata de 1.6 nm de diámetro. Este estudio se realiza con el método de Dinámica Molecular empleando un potencial de interacción tipo *tight-binding*. Las velocidades de enfriamiento que se usan están dentro del rango de 0.25-25 K/ps. El análisis estructural de estos sistemas se realiza mediante la función de correlación de pares y la técnica de análisis de pares. Los resultados indican que la velocidad de enfriamiento afecta considerablemente las propiedades estructurales de los nanohilos de plata y que se presentan dos velocidades representativas, la velocidad de ruptura de 2.55 K/ps, donde el nanohilo se rompe en dos nanopartículas, y la velocidad de colapso de 1.73 K/ps, donde las dos nanopartículas colapsan a una nano-partícula esférica.

Palabras claves: Nanohilo, dinámica molecular, estructura atómica.

Influence of the cooling rate on the structural properties of silver nanowires

In this paper we study the influence of cooling rate on the structural properties of silver nanowires with 1.6 nm of diameter. This study is done employing molecular dynamics methods with a tight-binding potential. The cooling rates used are in the range of 0.25-25 K/ps. The structural analysis of these systems is performed studying the pair correlation function and the pair analysis technique. The results indicate that the cooling rate affects significantly the structural properties of silver nanowires finding two representative rates, the rupture rate of 2.55 K/ps, where the nanowire is broken into two nanoparticles, and the collapse rate of 1.73 K/ps, where the two nanoparticles collapse to one spherical nanoparticle.

Keywords: Nanowire, Molecular Dynamics, Atomic structure.

La investigación en el campo de los nanomateriales o materiales nanoscópicos son la base actual de la tecnología de dispositivos electrónicos [1]. Dentro de esta área encontramos nuevos materiales como

por ejemplo nanopartículas, películas delgadas y, en particular, nanohilos metálicos, cuyas propiedades físicas varían sutil y drásticamente conforme se alteren sus dimensiones y/o geometría estructural [2]. Esto

*g25gustavocs@hotmail.com

se debe principalmente a que conforme uno va disminuyendo el tamaño del sistema se llega a un límite donde el sistema infinito, sólido, pasa a ser un sistema finito de átomos cuyas propiedades ahora dependen principalmente del porcentaje de los átomos que se encuentran en la superficie del sistema, átomos superficiales, lo cual se hace más dramático si la distribución de estos átomos está en una estructuras atómica diferente a la de su correspondiente contraparte macroscópica.

En el caso de los nanohilos, sus propiedades físicas dependen especialmente de su diámetro, longitud y orientación [3, 4].

Uno de los métodos más efectivos de estudiar este tipo de sistemas a escalas atómicas es el de la simulación con Dinámica Molecular, DM [5]. Este método ha sido muy utilizado en los estudios de procesos dinámicos de fusión, de solidificación y de estabilidad estructural [6–8]. Actualmente existen reportes respecto al estudio de ciertas propiedades de los nanohilos metálicos. Por ejemplo, H. A. Wu [6] investigó el comportamiento mecánico de nanohilos de cobre en los cuales existían tensiones propias del sistema debido al efecto de superficie ya que los átomos de la superficie juegan un papel muy importante en el mecanismo de formación de los nanohilos; además, tales resultados muestran que dichas propiedades a nanoescala son diferentes de aquellas a macroescala. Por otro lado, W. H. Qi *et. al.* [7, 8] establecieron que el nanohilo de plata de 2.3 nm de diámetro tiene un cambio estructural de amorfo a cristalino bajo tres diferentes velocidades de enfriamiento, cuya estructura final y más estable es la cúbica centrada en las caras, fcc. También G. Zhou y Q. Gao [8] estudiaron el comportamiento estructural de nanohilos de cobre de 1.63 nm de diámetro en el proceso de enfriamiento y establecieron que las velocidades de enfriamiento tienen gran efecto sobre la estructura final, además mostraron que los nanohilos de cobre varían desde una estructura amorfa a una cristalina mediante una estructura helicoidal de varias capas, *multi-shelled*.

Dentro del contexto indicado líneas arriba, en el presente trabajo se analiza como influye la velocidad de enfriamiento en las propiedades estructurales de los nanohilos de plata. Los procesos de enfriamiento se desarrollan mediante la simulación de DM. Este estudio se realiza mediante el análisis de la variación de las cantidades físicas relevantes de la estructura atómica de materiales como son la función de correlación de pares [7–12] y la técnica de análisis de pares

o de vecinos comunes [8–10, 13].

Este artículo está organizado de la siguiente manera, en la sección 2 se detalla el potencial de interacción tipo *tight-binding* usado, las cantidades físicas que se usan para el análisis estructural y los detalles de la simulación. En la sección 3 se muestran los resultados con sus respectivas discusiones y finalmente en la sección 4 se presentan las conclusiones de este trabajo.

Potencial *tight-binding*

El potencial utilizado para la simulación de los nanohilos de plata tiene el fundamento en la aproximación de los segundos momentos para el modelo *tight-binding*, TB, desarrollado por Cleri y Rosato [14].

La energía cohesiva entre los átomos i, j es la suma de dos términos energéticos,

$$E_c = \sum_i (E_i^{Band} + E_i^{Rep}), \quad (1)$$

con

$$E_i^{Band} = - \left[\sum_{\substack{j, \\ (r_{ij} \leq r_c)}} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

donde ξ es una integral de hopping efectiva considerada constante sólo para los primeros vecinos, r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , r_c es el radio de corte para la interacción atómica, r_0 corresponde a la distancia a los primeros vecinos y q a la distancia dependiente de la integral de hopping. El segundo término de la ecuación (1) es la energía repulsiva de la forma de Born-Mayer,

$$E_i^{Rep} = \sum_j A_{\alpha\beta} \exp \left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right]. \quad (3)$$

En el presente trabajo consideramos los parámetros ξ , A , p , q para la plata, metal noble [14], los cuales se muestran en la tabla 1.

	A (eV)	ξ (eV)	p	q	r_c
Ag	0.1028	1.178	10.928	3.139	3.4868

Tabla 1: Parámetros del potencial *tight-binding*.

Función de correlación de pares

Esta función describe la distribución promedio de los pares de átomos alrededor de los átomos que conforman una configuración atómica específica [11]. Esta cantidad puede ser expresada mediante:

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

donde ρ es la densidad atómica y $\langle n_i(r, r + \delta r) \rangle$ es el número promedio de átomos ubicados en un cascarón esférico de espesor δr alrededor de un átomo arbitrario [12].

Técnica de análisis de pares

La técnica desarrollada por Honeycutt y Anderson [13], la cual calcula 4 índices (i, j, m, l) que caracterizan al tipo de estructura local que existe dentro de diferentes materiales tales como cristalinos, amorfos o líquidos. Cada uno de estos índices tiene un significado que es explicado a continuación: el primer índice i representa el tipo de par raíz seleccionado y cuyo valor es 1 (primeros vecinos) ó 2 (segundos vecinos). El segundo índice j representa la cantidad de vecinos comunes que comparte el par raíz elegido. El tercer índice m representa la cantidad de enlaces entre los vecinos compartidos y el cuarto índice l provee la distinción estructural entre tres índices i, j, m similares. Por ejemplo, se tiene que los índices 1421, 1422 y 1551 representan las estructuras locales tipo cúbica centrada en la caras (fcc), hexagonal compacta (hcp) e icosaédrica (Ih), respectivamente.

Detalles de la simulación

El nanohilo de plata ha sido formado mediante un corte cilíndrico de una red cúbica centrada en las caras en la dirección [001]. El diámetro y la longitud inicial del nanohilo son 1.63 y 16.3 nm, respectivamente. Con estas dimensiones el nanohilo contiene 1880 átomos. El proceso de simulación se realizó sin considerar condiciones periódicas en ninguna dirección, llevando inicialmente el nanohilo hasta el estado líquido a 1500 K para luego enfriarlo a diferentes velocidades hasta llegar a los 300 K. Las velocidades de enfriamiento, k , varían dentro del rango de 0.25 - 25.0 K/ps como se indicó anteriormente. Para realizar este proceso se empleó el potencial de interacción tipo

tight-binding, el cual ha sido descrito previamente. El proceso de simulación y el análisis estructural se realizaron utilizando los software XMD [15] y CMD [16], respectivamente.

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra la variación de la energía respecto a la temperatura para varias velocidades de enfriamiento. En esta figura se observa que a bajas velocidades de enfriamiento, específicamente para 0.25 K/ps, la energía experimenta una fuerte variación cuando la temperatura disminuye, especialmente en el rango entre 600 K y 700 K. Este comportamiento es típico de los sistemas que experimentan una transición de fase, debido a que la curva de la capacidad calorífica de este sistema presenta un pico en la temperatura de transición como lo predice la termodinámica [10]. Esta transición es un cambio de fase del estado líquido (estructura desordenada) al sólido (estructura ordenada). En cambio, para las altas velocidades de enfriamiento sólo existe una dependencia lineal de la energía respecto a la temperatura, indicando que el sistema no sufre un cambio estructural, pues el enfriamiento súbito hace que los átomos de plata no se difunden adecuadamente y mantienen una estructura amorfa [8, 9].

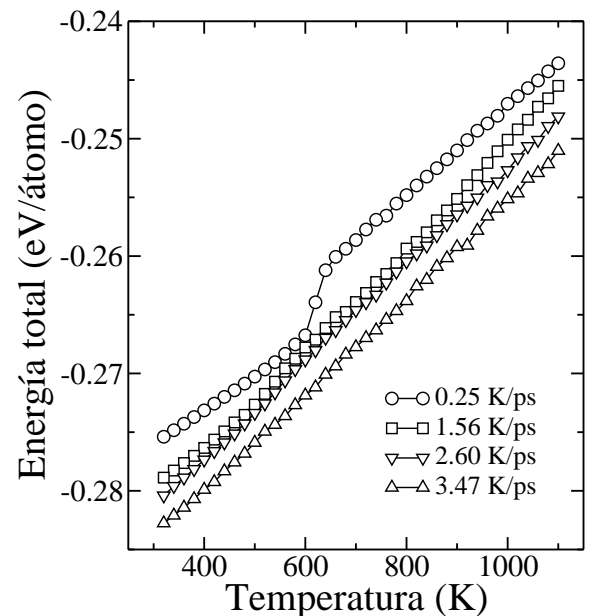


Figura 1: Variación de la energía total con la temperatura de los nano-hilos de plata a diferentes velocidades de enfriamiento.

Las nanoestructuras generadas después de los procesos de enfriamiento muestran dos velocidades representativas, ver figura 2, la primera es la velocidad de ruptura, aproximadamente a 2.55 K/ps, donde el nanohilo se rompe en dos aglomerados debido fundamentalmente a que la cantidad de átomos en la superficie y en el interior difieren y esto hace que los átomos exteriores al buscar la energía óptima del sistema rompan la energía de cohesión de los átomos interiores haciendo que se divida el sistema. Estos

aglomerados preservan aún una estructura amorfa. La segunda, es la velocidad de colapso, aproximadamente a 1.73 K/ps, donde el nano-hilo se transforma en una nano-partícula esférica debido en principio a que la distancia de los aglomerados anteriores posibilita aún una energía de cohesión del sistema en conjunto, esta nano-partícula posee una estructura cristalina debido a que presenta una estructura facetada característica principal de los materiales cristalinos [9].

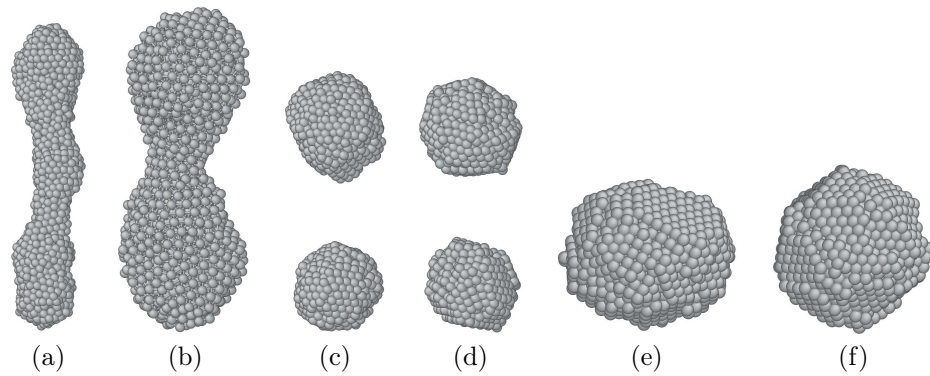


Figura 2: Configuraciones atómicas de los nanohilos de plata a 300 K después de haber sufrido un enfriamiento con una velocidad de (a) 25 K/ps, (b) 2.56 K/ps, (c) 2.55 K/ps, (d) 1.75 K/ps, (e) 1.71 K/ps y (f) 0.25 K/ps.

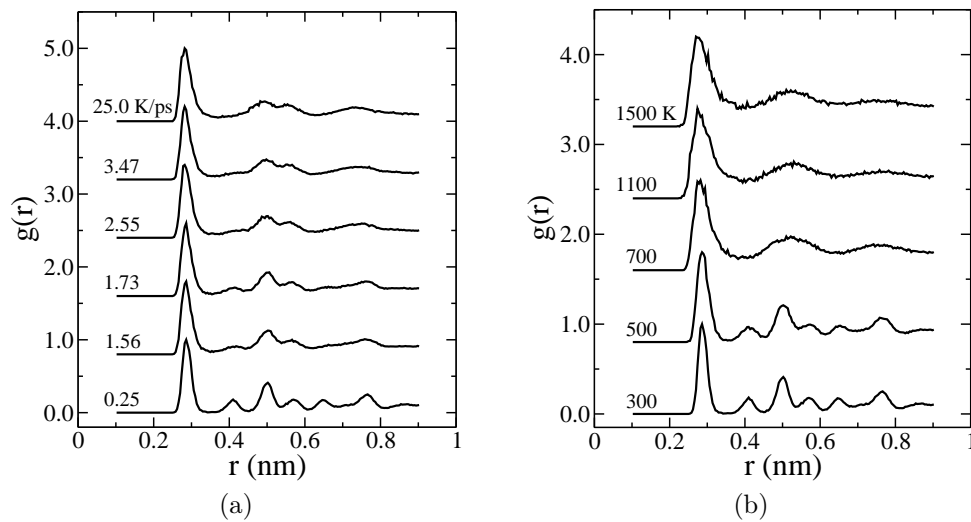


Figura 3: Variación de la función de correlación de pares de los nanohilos de plata (a) a 300 K para diferentes velocidades de enfriamiento y (b) a diferentes etapas del enfriamiento (temperaturas) a la velocidad de $k = 0.25$ K/ps.

Analizando la variación de la función de correlación de pares con la velocidad de enfriamiento, figura 3(a), se observa que para velocidades de enfriamiento

altas la curva de $g(r)$ presenta lomos, esto se debe a que la estructura del nanohilo está aún desordenada; es decir, existe una disposición cuasialeatoria de los

átomos en el nanohilo, debido a que el sistema no tuvo el tiempo necesario para que los átomos de plata se difundieran de mejor manera y formen una estructura estable, similares resultados fueron obtenidos por W. H. Qi *et. al.* [7] y G. Zhou *et. al.* [8] para nanohilos de plata y cobre sometidos a condiciones de frontera en la dirección del nanohilo, respectivamente.

Cuando la velocidad de enfriamiento comienza a disminuir, se nota la aparición de picos agudos en $g(r)$, lo cual es una evidencia clara de que los átomos están ordenándose formando estructuras cristalinas [9]. Sin embargo, con el análisis de la función de

correlación de pares no se puede determinar las velocidades extremas que se encontraron en el análisis de las configuraciones atómicas de los nanohilos, figura 2. Por otro lado, analizando la variación de $g(r)$ con la temperatura en el proceso de enfriamiento con la velocidad de $k = 0.25$ K/ps, figura 3(b), se observa que a medida que la temperatura disminuye se van generando los picos característicos de un material cristalino con una estructura tipo fcc [9, 10], esto se debe a que ha ocurrido el proceso de solidificación; es decir, el sistema ha tenido el tiempo suficiente para conseguir una estructura estable.

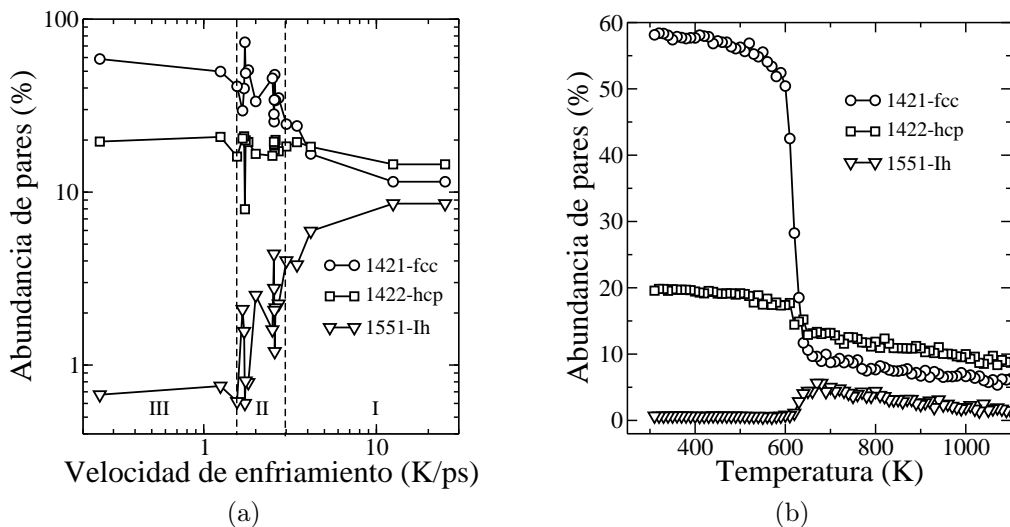


Figura 4: Variación de la abundancia de pares comunes (a) (ploteo log-log) con la velocidad de enfriamiento para los nano-hilos de plata a 300 K obtenidos después del proceso de enfriamiento y (b) con la temperatura en un proceso de enfriamiento a la velocidad de $k = 0.25$ K/ps.

Hasta estos momentos solamente se tiene un estudio cualitativo de lo que está sucediendo con los nanohilos de plata al enfriarlos con diferentes velocidades, por este motivo también se ha utilizado la técnica de análisis de pares vecinos para poder realizar un estudio cuantitativo de los procesos que está sufriendo la estructura atómica de los nanohilos [8–10].

Por ejemplo, si se observa la variación de la abundancia de los índices de pares con la velocidad de enfriamiento para los nanohilos a 300 K obtenidos después del proceso de enfriamiento, figura 4(a), claramente se puede notar que existen 3 regiones de análisis, lo cual está en acuerdo con lo discutido en el análisis de las configuraciones atómicas. La región I, $k > 3.0$ K/ps, donde los nanohilos aún mantienen su forma alargada y una estructura donde no predomina

ningún tipo de estructura cristalina, es decir, tiene una estructura amorfa; la región II, $1.7 < k < 3.0$ K/ps, donde el nanohilo se ha dividido en dos nanopartículas de plata y las estructuras cristalinas tipo fcc y hcp comienzan a dominar mientras que la estructura icosaédrica va desapareciendo (índice 1551) y por último se tiene la región III, $k < 1.7$ K/ps, donde las dos nanopartículas que existían en la segunda región colapsan en una sola nanopartícula con una estructura cristalina que en su mayoría es de tipo fcc como era de esperarse ya que la plata en su fase *bulk* tiene este tipo de estructura.

Adicionalmente, se realizó el análisis de la variación de la abundancia de índices de pares con la temperatura en el proceso de enfriamiento a la velocidad de 0.25 K/ps, figura 4(b), donde se encontró, de

manera similar a la función de correlación de pares, figura 3(b), evidencias claras del proceso de cristalización. En este caso se puede estimar con mayor precisión la temperatura de transición la cual es aproximadamente 610 K. Además, claramente se observa que con la disminución de la temperatura la estructura cristalina que empieza a dominar sobre las otras es la del tipo fcc (índice 1421), tal y como se encontró para los nanohilos de cobre cuyos resultados se encuentra en la referencia [8].

Conclusiones

Los resultados del presente estudio nos permiten llegar a dos conclusiones. La primera es que la velocidad de enfriamiento afecta considerablemente las

propiedades estructurales de los nanohilos de plata. La última es que se encontraron tres regiones bien definidas, la primera donde existe el nanohilo (región I), a partir de la cual se rompe el nanohilo en dos nanopartículas (región II) y la tercera (región III) donde las dos nanopartículas colapsan en una sola nanopartícula. Así, hemos determinado las velocidades de ruptura y de colapso, las cuales son aproximadamente 2.55 y 1.71 K/ps, respectivamente.

Agradecimientos

GCS agradece a la Asociación "Familia Zuñiga y Rivero" por el apoyo económico otorgado mediante el Programa de Becas para estudios de maestría en la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM.

Referencias

- [1] E. L. Wolf, *Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience*, Segunda edición, Wiley, New York, (2006).
- [2] C. Q. Sun, Prog. Solid State Chem. **35**, 1 (2007).
- [3] K. Liu, C. L. Chien, P. C. Searson, Phys. Rev. B **58**, 14681 (1998).
- [4] J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, Acc. Chem. Res. **32**, 435-445 (1999).
- [5] F. Ercolessi, *A Molecular Dynamics primer*, Trieste, Italy, (1997).
- [6] H. A. Wu, Mech. Res. Commun. **33**, 9-16 (2006).
- [7] W. H. Qi, B. Y. Huang, M. P. Wang, F. X. Liu, Z. M. Yin, Comp. Mater. Science **42**, 517-524 (2008).
- [8] G. R. Zhou, Q. M. Gao, Solid State Commun. **138**, 399-403 (2006).
- [9] L. R. Medrano, *Influencia de desorden sobre la distribución de separación de niveles electrónicos de nanopartículas de plata*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú (2010).
- [10] I. Lobato, J. Rojas, C. V. Landauro, J. Torres, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 055301 (2009).
- [11] M. Chen, Z. Guo, X. J. Han, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 705-713 (2004).
- [12] F. H. Stillinger, T. A. Weber, Phys. Rev A **25**, 978 (1982).
- [13] J. D. Honeycutt, H. C. Anderson, J. Phys. Chem. **91**, 4950-4963 (1987).
- [14] F. Cleri, V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
- [15] J. Rifkin, XMD, <http://xmd.sourceforge.net/>.
- [16] I. Lobato, J. Rojas, Rev. Inv. Fis. **11**(1) 43-48 (2008).