Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 6

ТВЕРЬ 2014

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:
Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
А.Н. Болотов
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:
Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);
Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;
Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;
Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);
Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;
Комаров Павел Вячеславович – доцент, д.ф.-м.н.;
Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;
Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – 484 с.

ISBN 978-5-7609-0971-8
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-0971-8
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2014
© Тверской государственный университет, 2014

УДК 539.2:546.59:519.245

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОНТАКТОВ ЗОЛОТА МЕЖДУ ДОРОЖКАМИ НАНОРАЗМЕРНОЙ ШИНЫ

А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, М.А. Харитонова
Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru

Аннотация: Методом Монте-Карло проведено моделирование процесса формирования наноконтактов золота между дорожками наноразмерной шины для различных конфигураций системы. Взаимодействие в наночастицах описывалось многочастичным потенциалом Гупта. Установлены оптимальные параметры для образования наноконтактов между дорожками наноразмерной шины. Проанализирована полученная устойчивая структура наноконтактов.

Ключевые слова: *наноконтакт*, *наночастицы золота, коалесценция, метод Монте-Карло, потенциал Гупта, фазовый переход, стабильность.*

Высокий интерес к нанокластерам связан с большими перспективами их практического применения в различных областях науки, таких как наноэлектроника, спинтроника, порошковая металлургия и во многих других. Ведь при переходе от макроструктур к наносистемам существенно меняются и свойства вещества. Таким образом, нанокластеры в конденсированном состоянии имеют иные параметры кристаллической решетки, температуру плавления, теплоемкость, электропроводность, чем соответствующие макрокристаллы. Кроме того, у них появляются новые оптические, электронные, магнитные характеристики. При этом свойства наноструктур зависят не только от размеров кластеров, но и от способа их организации или самоорганизации. В связи с этим возникает множество задач связанных с миниатюризацией систем и управлением структурой. Уменьшение логических элементов интегральных микросхем приводит к проблемам создания наноконтактов и нанопроводов [1, 2], которые должны обладать высокой структурной устойчивостью и достаточной электропроводностью, для того чтобы отвечать новому этапу развития. Одним из этапов такого рода разработок является создание наноразмерных процессоров и логических элементов. В связи с этим малые атомные кластеры, наноконтакты и другие наноструктуры на поверхности металлов вызывают значительный научных интерес.

Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования фазового перехода кристалл ↔ расплав, является применение метода Монте-Карло (МК) с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе. Практическая значимость исследования фазовых превращений в

наночастицах, в частности, фазового перехода кристалл $\leftrightarrow$ расплав, связана с необходимостью разработки теоретических основ получения нанокристаллов и возможного их практического применения в наноэлектронике. Исследование особенностей процесса плавления и кристаллизации нанокластеров позволяет прогнозировать интервал температур, оптимальный для нанокристаллических рабочих элементов [3]. Кроме того, исследования в данной области позволяют смоделировать термические эффекты при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом, которые в свою очередь, могут оказать существенное влияние на измерение электрических параметров системы, в частности, вольт-амперных характеристик туннельного контакта [3-7].

Для исследования процесса коалесценции нанокластеров металлов, взаимодействие в которых описывается многочастичным потенциалом Гупта [8], нами был применен метод Монте-Карло. Для построения атомистической модели наночастиц металла диаметра D был использован следующий алгоритм: 1) сначала строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с заданной длиной ребра элементарной ячейки и углом между ребрами $90°$; 2) далее выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра D.

Значение полной потенциальной энергии наночастиц, содержащей A атомов металла в случае использования потенциала Гупта дается выражением:

$$U = \sum_{i=1}^{A}\left(\sum_{j=1, i\neq j}^{A} \vartheta \exp(-P(\frac{r_{ij}}{D}-1)) - \sqrt{\sum_{j=1, i\neq j}^{A} \varsigma^2 \exp(-2\cdot Q(\frac{r_{ij}}{D}-1))} \right), \qquad (1)$$

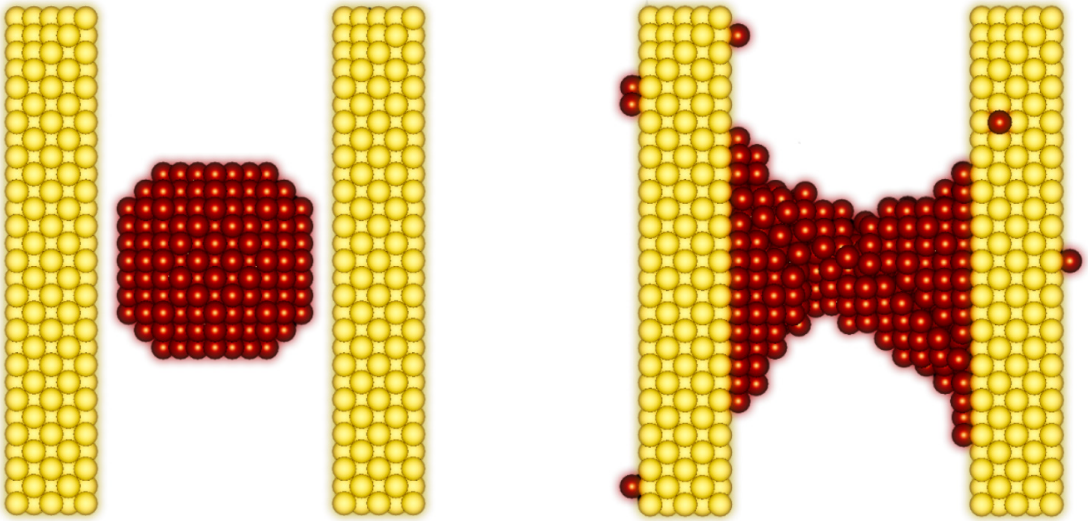
где r_{ij} – расстояние между парой атомов с номерами i и j. Для атомов золота параметры потенциала $\vartheta, P, D, \varsigma, Q$ взяты из работы [8].

Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [9-15] (построенная на основе алгоритма Метрополиса [16]), в частности, для изучения термодинамических и структурных характеристик в процессе коалесценции наночастиц металлов различной формы, а также моделирования равновесной формы перешейка, возникающего в процессе коалесценции наночастиц металлов.

Изложим кратко основные детали построения случайных конфигураций наночастиц. В большом каноническом ансамбле случайное смещение, выбранного случайным образом i-го атома золота, из некоторого «старого» положения **O** в «новое» **N** определяется вероятностью перехода

$$\mathcal{P}(\mathbf{O} \to \mathbf{N}) = \min\left\{1, \exp(\Delta U / k_B T)\right\}, \qquad (2)$$

где ΔU – разность полных энергий, соответствующих двум положениям **O** и **N,** k_B – постоянная Больцмана. Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись.



а б

Рис. 1. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации системы наноконтакта золота при температуре $293K$. Расстояния от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет $0,3$ *нм*.

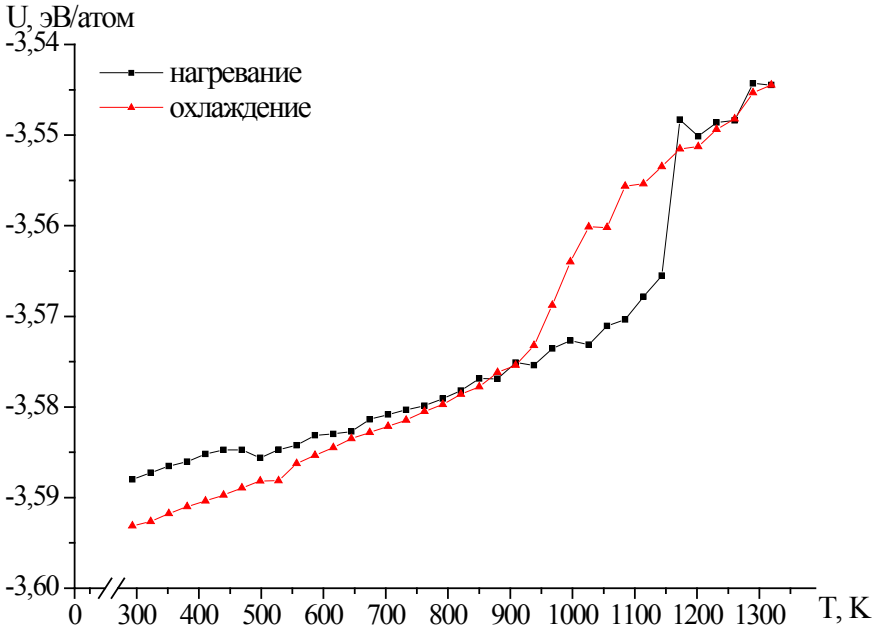


Рис. 2. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ наноконтактов золота.

Целью настоящей работы является моделирование процесса коалесценции наночастиц для определения оптимальных параметров системы наноконтактов золота между дорожками наноразмерной шины. В

данной работе было рассмотрено несколько систем различной конфигурации, которые нагревались, а затем охлаждались при различных расстояниях от $0,2$ до $0,5$ *нм*. В начале моделирования для всех систем была выбрана гранецентрированная кубическая решетка, менялась только ее ориентация. После каждого эксперимента определялась структура системы и тип кристаллической решетки образовавшегося нанокластера.

Первая система состояла из двух плоскостей $1\times6\times6$ *нм* с количеством атомов $N=2089$ и сферы диаметром $2,7$ *нм*, состоящая из $N=429$ атомов (см. рис. 1).

В этой системе наноконтакт образовался после плавления, что приводило к разрушению кристаллической решетки. Фазовый переход первого рода обнаруживался по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии $U(T)$ системы наночастица – пар (см. рис. 2).

Конечные структуры при таком формировании наноконтакта получаются довольно беспорядочные с некоторыми областями ГЦК и ГПУ типа (см. рис. 3). В данном случае невозможно прогнозировать конечное состояние системы, что является отрицательным фактором при изучении вопроса получения упорядоченной структуры. После разрушения кристаллической решетки, ее не удается восстановить последующим охлаждением системы, что сильно влияет на электронные свойства наноконтакта. Нарушение периодичности потенциала решетки приводит к появлению энергетических состояний, которые значительно изменяют структуру энергетического спектра носителей заряда. Эти состояния изменяют электронную структуру, делая ее абсолютно непохожей на электронную структуру объемного вещества. Новая структура может характеризоваться своей плотностью заряда, а также величиной запрещенной зоны, что в свою очередь дает возможность получить полупроводниковые и даже изолирующие свойства наноконтакта. Поэтому имеет смысл процесс коалесценции, проходящий до температуры плавления за счет поверхностной диффузии и диффузии решетки. Этот процесс существенно зависит от геометрических параметров системы. Форма и ориентация решетки влияет на формирование наноконтакта, снижая потенциальную часть удельной внутренней энергии всей системы, тем самым уменьшая температуру плавления и время коалесценции.

Вторая система состояла из двух плоскостей $1\times6\times6$ *нм* с $N=2089$ атомов и цилиндром длиной 4 *нм* с диаметром $1,3$ *нм*, который содержал в себе $N=201$ атом (см. рис. 4).

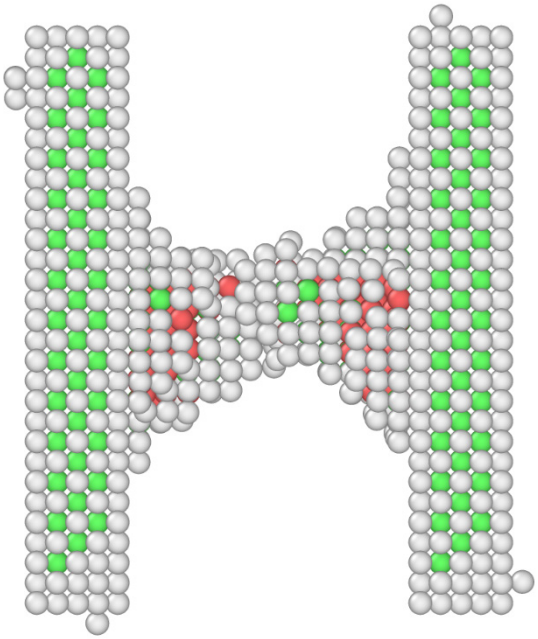
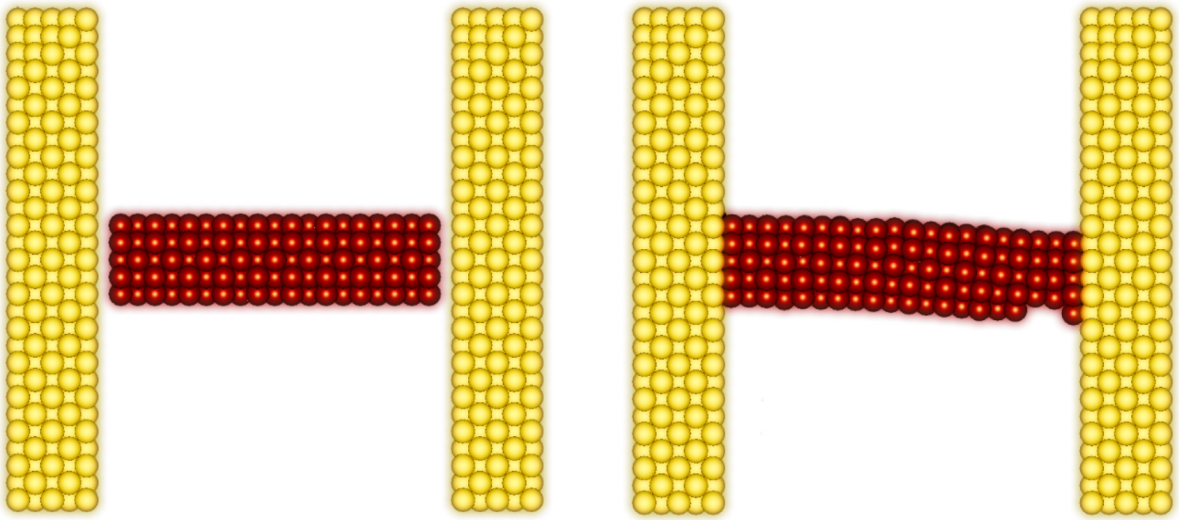


Рис. 3. Результат структурного анализа нанокластера золота после образования наноконтакта в первой системе. Зеленые атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ. Температура системы $293K$.

Система нагревалась до температуры $586K$, а затем остужалась. В этой системе наноконтакт образовался до температуры плавления (рис. 5). Анализируя структуру нанокластера, было обнаружено, что в месте положения поверхностного дефекта, вызванного диффузией решетки наноконтакта, тип решетки не изменился (рис. 6). Образованию дефекта соответствует падение энергии на графике (рис. 5).



а б

Рис. 4. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации системы наноконтакта золота при температуре $293K$. Расстояния от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет $0,2$ нм.

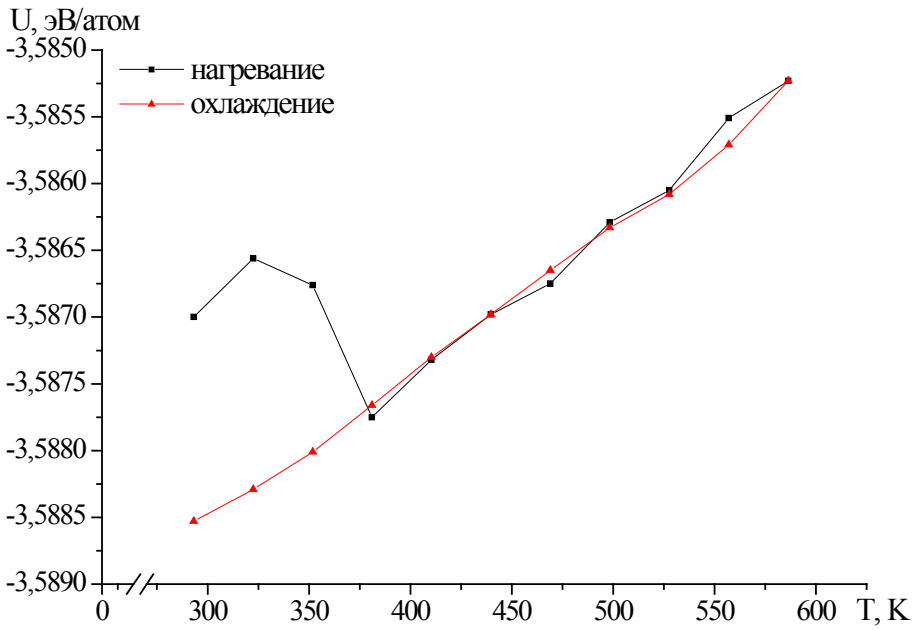


Рис. 5. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ наноконтактов золота.

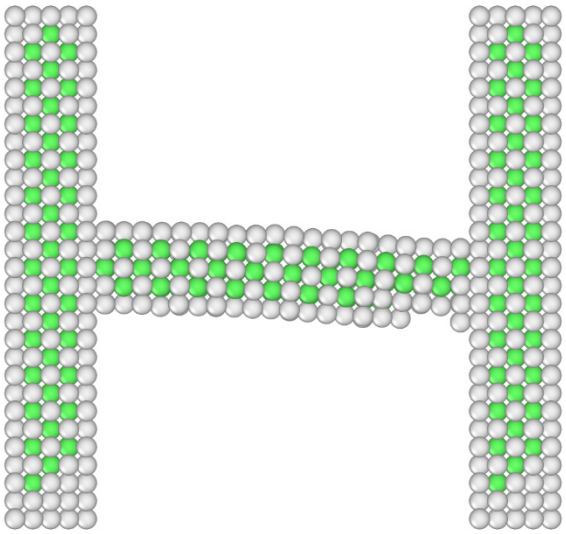


Рис. 6. Результат структурного анализа нанокластера золота после образования наноконтакта во второй системе. Зеленые атомы – ГЦК. Температура системы $293K$.

Анализ калорических зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ нанокластеров золота позволяет установить технологический рабочий диапазон температур, при которых наноконтакт будет устойчивым. В тех случаях, когда наноконтакт формируется при температурах до плавления, можно говорить о возможности предсказания механических и термодинамических свойств конечной системы. Поверхностные дефекты будут зависеть от формы наноконтакта, от деформационных свойств вещества наноконтакта, а также от расстояния

между наноконтактом и дорожками наноразмерной шины. При его формировании после плавления, конечная структура является беспорядочной, что делает невозможным прогнозирование механических и термодинамических свойств такой системы. Поэтому имеет смысл получать наноконтакты до температуры фазового перехода для данного числа атомов, чтобы избежать полного разрушения кристаллической решетки. Основными движущими процессами в формировании наноконтакта являются поверхностная диффузия и диффузия решетки, что приводит к появлению поверхностных дефектов. Такие процессы могут сопровождаться вращением системы или незначительной деформацией наноконтакта. Чаще всего эти эффекты присутствуют в системах, когда ориентация решетки наноконтакта и дорожек наноразмерных шин различна. Однако нанокластеры, полученные при температурах ниже точки фазового перехода, являются упорядоченными, вследствие чего имеют стабильную и более прочную структуру.

Очевидно, что на скорость протекания процесса образования наноконтакта будет также влиять величина межфазного натяжения и соответствующий размерный эффект [17]. При этом следует помнить, что наличие межфазной границы является еще одним фактором, способствующим устойчивости такого рода наносистем в рамках подхода, описанного нами [18].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.

Библиографический список:

1. **Клавсюк, А.Л.** Моделирование процесса формирования металлических наноконтактов методом молекулярной динамики / А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова и др. // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 2237-2241.
2. **Клавсюк, А.Л.** Исследование механических свойств палладиевых наноконтактов методом молекулярной динамики / А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова и др. // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2010. – Т. 91. – Вып. 3. – С. 169-172.
3. **Соколов, Д.Н.** О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, Н.В. Новожилов, О.В. Михайлова, А.С. Антонов // Нанотехника. – 2013. – №2 (34). – С. 78-80.
4. **Соколов, Д.Н.** Моделирование взаимодействия зонда сканирующего туннельного микроскопа с поверхностью образца / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, А.Ю. Колосов, Н.В. Новожилов // VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации и материалы нового поколения»: тезисы докладов, Иваново (25-28 сентября 2012). – Иваново: Изд-во Института химии растворов РАН, ОАО «Издательство «Иваново», 2012. – С. 20-21.

5. **Сдобняков, Н.Ю.** Влияние параметров зонда на Измерение вольт–амперных характеристик туннельного контакта вольфрам-золото / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, Д.Н. Соколов, Е.А. Воронова, О.В. Михайлова, Н.В. Новожилов // 15-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах»: труды симпозиума, Ростов-на-Дону, п. Лоо (13-18 сентября 2012). – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012. – С. 238-241.
6. **Соколов, Д.Н.** Влияние термических эффектов на взаимодействие зонда сканирующего туннельного микроскопа различной конфигурации с образцом / Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, Н.В. Новожилов, О.В. Михайлова, А.С. Антонов // Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»: труды симпозиума, Нальчик, Ростов н/Д (17-21 сентября 2013). – Нальчик – Ростов н/Д – Туапсе: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. – С. 197-201.
7. **Соколов, Д.Н.** Моделирование взаимодействия зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, Н.В. Новожилов, О.В. Михайлова, А.С. Антонов // Международный симпозиум «Физика кристаллов»: тезисы докладов, Москва (28 октября – 2 ноября 2013). – М.: МИСиС, 2013. – С. 212.
8. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – № 12. – P. 6265-6270.
9. **Колосов, А.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик в процессе коалесценции наночастиц металлов различной формы / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.М. Самсонов, Д.Н. Соколов // Четвертый международный междисциплинарный симпозиум «Физика низкоразмерных систем»: труды симпозиума, Ростов н/Д, пос. Южный (15-19 сентября 2014). – Ростов н/Д – пос. Южный: Изд-во МАРТ, 2014. – С. 104-109.
10. **Колосов, А.Ю.** Изучение равновесной формы перешейка, возникающего в процессе коалесценции наночастиц металлов / А.Ю. Колосов. Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков // Восьмая Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии»: тезисы докладов, Москва (14-18 ноября 2011). – М.: ИК РАН-НИЦ КИ, 2011. – С. 317.
11. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование процесса коалесценции металлических наночастиц методом Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, Т.Ю. Зыков // Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»: труды симпозиума, Нальчик, п. Лоо (23-27 сентября 2012). – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012. – С. 133-136.
12. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование процесса коалесценции наночастиц алюминия методом Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.А. Хашин // Мониторинг. Наука и технологии. – 2012. – № 3(12). – С.97-106.
13. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, Т.Ю. Зыков, В.А. Хашин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. − Тверь: Твер. гос. ун-т., 2012. − Вып. 4. − С. 129-142.
14. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процесса коалесценции наночастиц металлов различной формы / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Н.В. Новожилов,

А.Н. Базулев, Д.Н. Соколов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. − Тверь: Твер. гос. ун-т., 2013. − Вып. 5. − С. 134-145.
15. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов и др. // Металлы. – 2012. – № 2. – С. 48-54.
16. **Metropolis, N.** Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.N. Teller, E. Teller // Journal Chemistry Physics − 1953. − V. 21. − № 16. − P. 1087-1092.
17. **Bazulev, A.N.** Thermodynamic perturbation theory calculations of interphase tension in small objects / A.N. Bazulev, V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – V. 76. – № 11. – P. 1872-1876.
18. **Samsonov, V.M.** A Thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // Central European Journal of Physics. – 2003. – V. 1. – № 2. – P. 344-354.