

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

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

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, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

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 общей 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 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 544.722.3

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ ТВЕРДЫМИ
НАНОЧАСТИЦАМИ СВИНЦА**

А.В. Чирков, В.М. Самсонов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый переулок, 35

samsonoff@inbox.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.510

Аннотация: С использованием молекулярной динамики изучалось явление смачивания в твердом состоянии в системе *Pb* (наночастица) / *Cu* (подложка). Было установлено, что механизм смачивания в твердом состоянии отвечает поверхностной диффузии, и этот вывод обосновывается линейной зависимостью квадрата радиуса нижнего монослоя растекающейся частицы от времени растекания. На основе рассматриваемой зависимости была проведена оценка коэффициента поверхностной диффузии.

Ключевые слова: смачивание в твердом состоянии, поверхностная диффузия, наночастицы свинца, поверхность меди, молекулярная динамика.

1. Введение

Явление смачивания в твердом состоянии (СТС) сравнительно мало известно даже специалистам в области смачивания и растекания, хотя, как уже отмечалось в наших предыдущих работах [1, 2], это явление представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Фундаментальный аспект, обусловлен тем, что СТС относится к той интересной группе явлений, которые демонстрируют относительность дифференциации между твердым и жидким состояниями. Прикладной аспект связан с тем, что СТС является элементарной составной частью многих уже применяемых технологических процессов, включая получение нанокomпозиционных материалов и порошковую металлургию, а также имеет перспективы других применений. Вместе с тем, это явление накладывает серьезные ограничения на ряд нанотехнологических проектов, в частности на проекты создания микророботов с наноразмерными металлическими деталями. По-видимому, не случайно, что именно проекты такого рода, инициированные экспертами США примерно 15 лет назад [3], оказались не осуществленными. Эти проекты были связаны с попытками применения обычных материалов в виде наноразмерных деталей. Подобно наномиру в целом, который, как отмечал Р. Фейнман [4], оказался не замеченным исследователями, явление СТС также долгое время осталось практически не замеченным.

Можно отметить две причины этого:

1. Как было показано в [1,2], для макрочастиц размером порядка 1 мм характерное время СТС составляет несколько сотен тысяч лет, т.е. для макромира это явление не типично. Однако для микрочастиц размером

порядка 10 мкм характерное время СТС составляет уже порядка 1 часа, а для наночастиц порядка 1 нс;

2. Отчетливое наблюдение СТС в металлических системах, т.е. системах «твердая металлическая частица – металлическая поверхность» возможно только применительно к очень чистым поверхностям как частицы, так и подложки, поскольку оксидные пленки блокируют протекание данного явления.

Очевидно, явление СТС было открыто Г.С. Кучинским [5] в 1949 году. Автор указанной работы интересовался, прежде всего, процессом спекания микрочастиц меди и случайно обнаружил, что эти частицы растекаются по поверхности меди подобно каплям, хотя и в течение гораздо больших характерных времен. Позднее эксперименты Г.С. Кучинского повторила на качественно новом уровне группа проф. Н. Эстатополоса [6]. Отметим основные преимущества этих исследований по сравнению с пионерской работой Г.С. Кучинского [5]:

1. Был разработан оригинальный метод получения почти монодисперсных микрочастиц меди размером от 10 до 20 мкм путем дестабилизации тонкой пленки меди. Разумеется, указанный интервал размеров лишь условно соответствует монодисперсной системе. Однако даже такой интервал можно рассматривать как серьезное достижение в решении достаточно сложной проблемы получения монодисперсных частиц;

2. В [5] экспериментально наблюдалась лишь начальная стадия СТС, тогда как в [6] было достигнуто равновесное или почти равновесное по выражению авторов состояние частиц. При этом характерное время растекания составляло 3 часа;

3. В [6] особое внимание было уделено чистоте исходной медной фольги, а также условиям эксперимента (вакуум или химически инертный газ), обеспечивающим невозможность формирования оксидной пленки на поверхностях частицы и подложки.

В [1,2] нами впервые была выдвинута рабочая гипотеза о том, что явление СТС должно наблюдаться не только на микро-, но и на наномасштабах и эта гипотеза была подтверждена с использованием компьютерного молекулярно-динамического (МД) эксперимента и теоретического подхода, основывающегося на концепции поверхностной диффузии, индуцированной капиллярности (capillary induced surface diffusion) [7] и соображениях подобия. В качестве объектов исследования в [1,2] выступали системы Cu (наночастица) – Cu (подложка) и Au (наночастица) – Au (подложка). Выбор указанных систем, отвечающих случаю, когда частица и подложка представлены одним и тем же металлом обуславливается следующими причинами:

1. Первая из указанных выше систем ($Cu-Cu$) является наномасштабным аналогом системы Cu (микрочастица) – Cu (подложка) исследованным в [6];

2. Концепция поверхностной диффузии, индуцированной капиллярностью разработана в [7] применительно к случаю, когда частица и подложка представлены одни и тем же металлом. В случае двух различных металлов применение этой концепции возможно только на полуэмпирическом уровне.

Вместе с тем, с научной и практической точек зрения представляет интерес случай, когда частица и подложка представлены различными металлами, и именно этот случай отвечает задаче исследования, поставленной в данной работе.

2. Постановка задачи и метод исследования

В данной работе была поставлена задача МД моделирования явления СТС в системе Pb (наночастица) – Cu (подложка). Выбор объектов исследования обуславливается следующими соображениями:

1. Растекание малых, но макроскопических капель Pb по поверхности Cu давно уже изучается специалистами в области высокотемпературной капиллярности, начиная с работы [8]. В частности, исследования в этом направлении проводятся в МГУ группой П.В. Проценко [9];

2. Именно в системе Pb (капля) – Cu (подложка) было открыто много дискутирующееся явление псевдокаплярного смачивания [10];

3. Для системы Pb (наночапля) – Cu (подложка) аккуратные молекулярно-динамические исследования были проведены Э. Веббом III и др. [11];

4. Свинец является основным компонентом свинцовых припоев, и имеются перспективы его использования для пайки на наноразмерных масштабах;

5. Медь широко применяется в качестве пассивных элементов (проводников) в микроэлектронике и имеет ряд преимуществ по сравнению с алюминием [12]. Атомные контакты (на основе медной нанопроволоки) могут выступать и в роли активных элементов нанoeлектроники [13].

Для решения поставленной задачи исследования нами была использована открытая компьютерная программа LAMMPS. Многочастичные потенциалы, описывающие взаимодействия атомов $Pb-Pb$, $Cu-Cu$, $Pb-Cu$ представлены в работе [14].

Прежде чем моделировать явление СТС, необходимо было убедиться, что модельные частицы свинца находятся в твердом состоянии.

Иными словами, необходимо было исследовать размерную зависимость температуры плавления наночастиц свинца. Эта зависимость представлена на рис. 1. Согласно рисунку, значению $N = 5738$ ($N^{-1/3} = 0,056$) отвечает $T_m = 555$ К. Соответственно, для моделирования явления СТС была выбрана температура 500 К, которая на 55 К ниже T_m . При меньших значениях $T_m - T$ процесс взаимодействия с подложкой происходит очень быстро и завершается полным смачиванием.

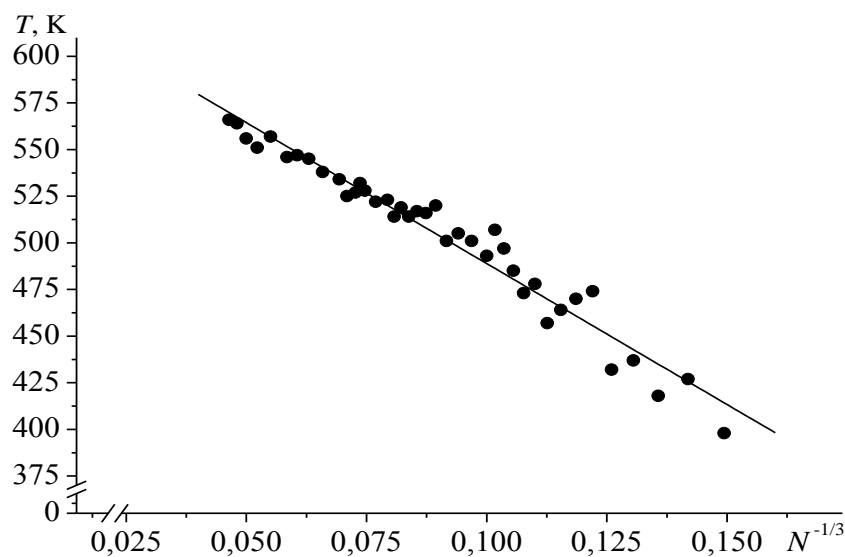


Рис. 1. Размерная зависимость температуры плавления наночастиц свинца, построенная на основе результатов молекулярно-динамических экспериментов.

В данной работе моделировалось растекание твердых наночастиц *Pb*, состоящих из 5738 атомов, по различным граням монокристаллов меди: (100), (110), (111). Подложка воспроизводилась 8 атомными слоями с незафиксированными положениями атомов, вовлеченных, таким образом, в МД эволюцию системы, и эти слои располагались над 3 отрелаксированными слоями с зафиксированными атомами.

3. Результаты моделирования и их обсуждение

На рис. 2 представлены две конфигурации первоначально сферической наночастицы *Pb* на грани *Cu*(110). Первое из указанных состояний (см. рис. 2 а) отвечает начальной стадии растекания, т.е. формированию контакта между частицей и подложкой. Очевидно, этот этап растекания аналогичен кинетическому режиму растекания малых макроскопических капель [15]. Конечная конфигурация, представленная на рис. 2 б, может интерпретироваться как равновесная, поскольку, как следует из рис. 3, при времени растекания $t \cong 1,5$ нс значения квадрата

радиуса нижнего монослоя r_1^2 и динамического контактного угла θ выходят на соответствующие асимптотические значения.

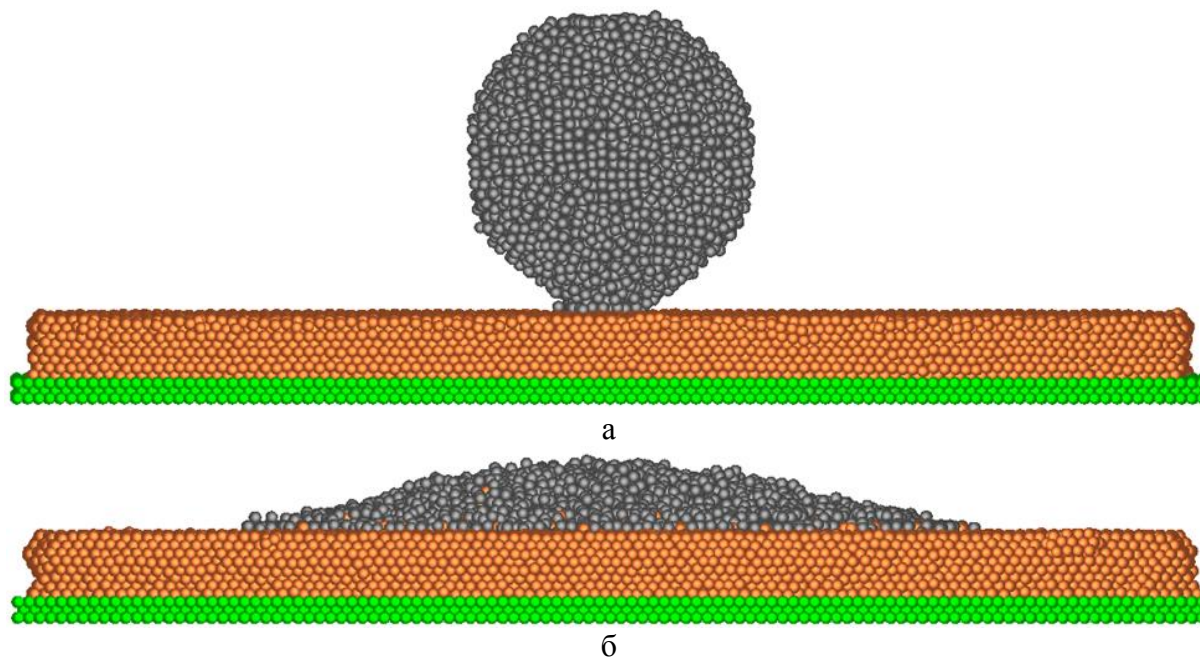


Рис. 2. Две конфигурации наночастицы свинца на поверхности меди (грань (110)): а – одна из начальных конфигураций отвечающая времени 0,16 нс, б – конечная (равновесная) конфигурация частицы, отвечающая времени наблюдения 1,7 нс. Зеленым цветом показаны монослои с фиксированными положениями атомов, оранжевым – монослои с незакрепленными атомами, участвующими в МД эволюции системы.

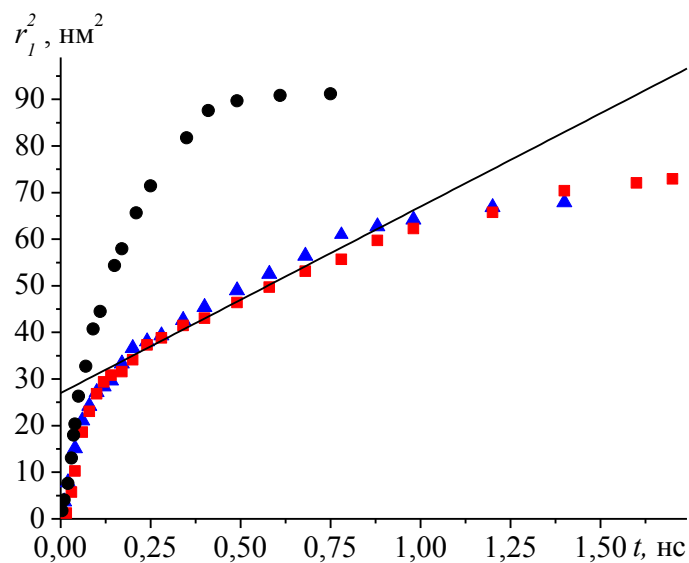


Рис. 3. Кинетические зависимости для квадрата радиуса нижнего монослоя растекающейся частицы свинца: ● – грань (111), ▲ – грань (100), ■ – (грань (110)).

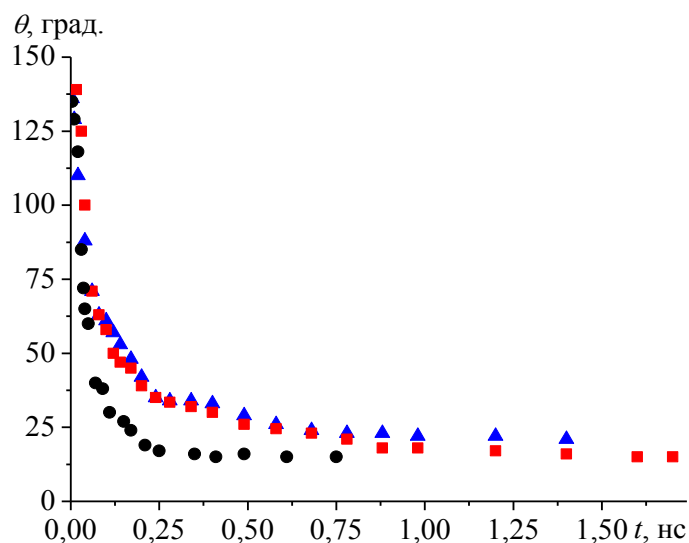


Рис. 4. Кинетические зависимости для динамического контактного угла: ● – грань (111), ▲ – грань (100), ■ – грань (110).

Асимптотическое значение θ отвечает равновесному углу смачивания θ_e (см. рис. 4 и Таблицу 1). Результаты прямых экспериментов [16], представленные в Таблице 1 относятся к микрочастицам свинца, которым в качестве конечного состояния отвечают островки размером 10 мкм. Однако эти островки получались не с помощью растекания сферических микрочастиц, а путем десмачивания, т.е. распада на островки тонкой пленки свинца на поверхности меди. Возможно, разные способы получения островков в компьютерных и лабораторных экспериментах объясняют различие в значениях равновесного угла смачивания θ_e .

Таблица 1. Сравнение значений равновесного угла смачивания, найденных в данной работе и в работе [16]

Тип эксперимента	T , К	$T - T_m$, К	Грань	
			(100)	(110)
Компьютерный (МД)	500	-55	21	15
Прямой [16]	583	-17	34	-

Если СТС действительно происходит по механизму поверхностной диффузии, то после завершения кинетического режима, отвечающего возникновению контакта между частицей и подложкой, радиус нижнего монослоя r_1 должен быть пропорционален \sqrt{t} , а r_1^2 – времени растекания t . Согласно рис. 3, зависимости $r_1^2(t)$ действительно имеет линейный участок, отвечающий диффузионному режиму растекания. Найденное нами значение коэффициента поверхностной диффузии свинца на гранях меди (100) и (110) представлено в Таблице 2. Оно относится к обеим

граням, поскольку соответствующие линейные участки зависимости $r_1^2(t)$ очень близки друг к другу и характеризуются одним и тем же коэффициентом наклона. Как видно из Таблицы 2, найденное нами значение коэффициента поверхностной диффузии удовлетворительно согласуется со значением, представленным в работе [16].

Таблица 2. Сравнение значений коэффициента поверхностной диффузии атомов свинца по поверхности меди, найденных в данной работе и работе [16]. При обработке результатов МД экспериментов использованы усредненные данные, относящиеся к граням (100) и (110)

T , К	$T - T_m$, К	D_s , 10^{-4} см ² /с
500	-55	1,0 (МД)
583	-17	1,3 [16]

4. Заключение

Как и следовало ожидать, при взаимодействии твердых металлических наночастиц с поверхностью другого металла также имеет место явление СТС. В данной работе этот вывод обоснован на примере системы *Pb* (наночастица) / *Cu* (подложка). Однако, поскольку *Cu* является более тугоплавким металлом, диффузия атомов меди в сторону мениска частицы *Pb* проявляется в гораздо меньшей степени, т.е. наблюдается в основном поверхностная диффузия атомов свинца в сторону несмоченной части медной подложки. Вполне резонно, что коэффициент поверхностной диффузии атомов свинца не зависит от размера частиц, т.е. не меняется при переходе от микрочастиц к соответствующим наноразмерным объектам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.5506.2017/БЧ) и РФФИ (грант № 17-43-690186).

Библиографический список:

1. **Самсонов, В.М.** О реологическом поведении наночастиц в силовом поле твердой поверхности: нанотехнологические аспекты / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, Т.Е. Самсонов, И.В. Попов, С.А. Васильев // Российские нанотехнологии. – 2016. – Т. 11. – № 9-10. – С. 26-32.
2. **Samsonov, V.M.** Solid-state wetting at the nanoscale: molecular dynamics and surface diffusion approach / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, I.V. Popov, S.A. Vasilyev, I.V. Talyzin // Surface Innovations. – 2017. – V. 5. – I. 3. – P. 161-169.
3. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований; под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса. – М.: Мир, 2002. – 292 с.

4. **Feynman, R.P.** Plenty of room at the bottom / R.P. Feynman // Engineering and Science. – 1960. – № 5. – P. 22-36.
5. **Kuczynski, G.C.** Self-diffusion in sintering of metallic particles / G.C. Kuczynski // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1949. – V. 185. – P. 169-178.
6. **Missaen, J.M.** Solid state spreading in the *Cu/Cu* system / J.M. Missaen, R. Voytovych, B. Gilles, N. Eustathopoulos // Journal of Materials Science. – 2005. – V. 40. – I. 9-10. – P. 2377-2381.
7. **Nichols, F.A.** Morphological changes of a surface of revolution due to capillarity-induced surface diffusion / F.A. Nichols, W.W. Mullins // Journal of Applied Physics. – 1965. – V. 36. – I. 6. – P. 1826-1835.
8. **Bailey, G.L.J.** Surface tensions in the system solid copper-molten lead / G.L.J. Bailey, H.C. Watkins // Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1950. – V. 63. – № 5. – P. 350-358.
9. **Timoshenko, V.** Anisotropy of wetting and spreading in binary *Cu–Pb* metallic system: experimental facts and MD modeling / V. Timoshenko, V. Bochenkov, V. Traskine, P. Protsenko // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2012. – V. 21. – I. 5. – P. 575-584.
10. **Moon, J.** Pseudopartial wetting and precursor film growth in immiscible metal systems / J. Moon, S. Garoff, P. Wynblatt, R. Suter // Langmuir. – 2004. – V. 20. – I. 2. – P. 402-408.
11. **Webb III, E.B.** Precursor film controlled wetting of *Pb* on *Cu* / E.B. Webb III, G.S. Grest, D.R. Heine // Physical Review Letters. – 2003. – V. 91. – № 23. – P. 236102-1-236102-4.
12. **Чистяков, Ю.Д.** Физико-химические основы технологии микроэлектроники / Ю.Д. Чистяков, Ю.П. Райнова. – М.: Металлургия, 1979. – 408 с.
13. **Клавсюк, А.Л.** Формирование и свойства металлических атомных контактов / А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий // Успехи физических наук. – 2015. – Т. 185. – № 10. – С. 1009-1030.
14. **Ноут, J.J.** An embedded atom method interatomic potential for the *Cu–Pb* system / J.J. Hoyt, J.W. Garvin, E.B. Webb III, M. Asta // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2003. – V. 11. – № 3. – P. 287-299.
15. **Сумм, Б.Д.** Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. – М.: Химия, 1976. – С. 53-64.
16. **Rao, G.** A determination of interfacial energy and interfacial composition in *Cu–Pb* and *Cu–Pb–X* alloys by solid-state wetting measurements / G. Rao, D.B. Zhang, P. Wynblatt // Acta Metallurgica. – 1993. – V. 41. – I. 11. – P. 3331-3340.