Министерство науки и высшего образования
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 10

ТВЕРЬ 2018

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 о 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, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

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 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 532.6

СМАЧИВАНИЕ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ И ДИНАМИКА НАНОРЕЛЬЕФА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

А.Г. Бембель, И.В. Талызин, В.М. Самсонов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, Тверь, ул. Желябова, 33

samsonoff@inbox.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.083

Аннотация: С использованием молекулярной динамики изучалось явление смачивания в твердом состоянии в системах Cu (наночастица) / Cu (подложка). Было установлено, что механизм смачивания в твердом состоянии отвечает объемной и, в большей степени, поверхностной диффузии, что обосновывается линейной зависимостью квадрата радиуса нижнего монослоя растекающейся частицы от времени растекания. Выдвинута и обоснована гипотеза о деградации нанорельефа по механизму смачивания в твердом состоянии.

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

1. Введение

Явление смачивания в твердом состоянии (СТС) сравнительно мало известно и недостаточно исследовано, хотя оно было открыто Кучинским еще в 1949 году на примере твердых микрочастиц меди, помещенных на медную подложку [1].

Представляется весьма вероятным, что для твердых наноразмерных частиц, это явление должно быть характерно в еще большей степени. СТС относится к той интересной группе явлений, которые демонстрируют относительность дифференциации между твердым и жидким состояниями, поэтому данное явление интересно как с прикладной, так и с научной точек зрения. СТС играет важную роль в обработке композитных материалов ($W-Cu$, $W-Ni-Fe$, $W-Co$), порошковой металлургии и в других микромасштабных технологиях. Вместе с тем, это явление накладывает серьезные ограничения на ряд нанотехнологических проектов, в частности на проекты создания микророботов с наноразмерными металлическими узлами. Более детально явление СТС для той же системы, т.е. для микрочастиц меди на поверхности меди, было изучено в работе [2].

В наших предыдущих работах [3-5] была выдвинута и частично обоснована гипотеза о том, что явление СТС должно быть даже в большей степени характерно для наночастиц. В данной работе растекание твердых наночастиц Cu по поверхности Cu исследовано более детально, чем в наших предыдущих публикациях. Кроме того, выдвинута и обоснована гипотеза о том, что СТС должно приводить к деградации нанорельефа твердой поверхности.

2. Метод исследования

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование явления СТС осуществлялось с использованием программы LAMMPS и многочастичных потенциалов, отвечающих методу погруженного атома (МПА). Применительно к системе *Cu* (наночастица) / *Cu* (подложка) моделировалось растекание твердых наночастиц *Cu*, содержащих 16756 атомов. В данной работе, в отличие от [5], использовался более поздний вариант параметризации [6], незначительно отличающийся от предыдущего варианта [7].

Прежде, чем приступить к моделированию растекания при заданной температуре T , необходимо было выяснить в каком агрегатном состоянии находится наночастица, состоящая из заданного числа атомов N , а также установить величину разности $\Delta T = T - T_m$, характеризующую отклонение от температуры плавления частицы T_m . Аппроксимация полученной в компьютерных экспериментах зависимости $T_m(N)$ к $N \rightarrow \infty$ дает предельное значение $T_m^{(\infty)}$, которое должно соответствовать экспериментальным значения температурой плавления объемной фазы T_0 . Сравнение значений $T_m^{(\infty)}$ и T_0 можно рассматривать как апробацию используемой параметризации потенциала МПА.

На рис. 1 представлены размерные зависимости температуры плавления T_m наночастиц *Cu* как функции $N^{-1/3}$. Выбор $N^{-1/3}$ в качестве независимой переменной обусловлен тем, что эта величина пропорциональна обратному радиусу частицы r_0^{-1} . Начальные конфигурации наночастиц соответствовали сферическим фрагментам идеальной ГЦК-решетки данного металла. Для определения температуры плавления T_m наночастицы подвергались релаксации при фиксированных температурах T , начиная с $T = 300$ К и завершая температурой, несколько превышающей T_0 . При температуре $T = T_m$ наблюдается скачок потенциальной (когезионной) части удельной внутренней энергии, что и служило критерием произошедшего фазового перехода. Для более точного определения T_m вблизи точки плавления фиксированные температуры T задавались с малым интервалом и, кроме того, релаксация в этих точках осуществляется в течение более длительного времени.

Из рис. 1 видно, что результаты расчета, отвечающие вариантам параметризации МПА [6] и [7], отличаются незначительно. Линейная экстраполяция значений T_m к $N^{-1/3} \rightarrow 0$ (т.е. к $N \rightarrow \infty$) дает значения $T_m^{(\infty)}$ 1352 К и 1332 К для параметризаций [6] и [7], соответственно, причем параметризация [6] дает значение $T_m^{(\infty)}$, которое практически идеально соответствует экспериментальному значению $T_0 = 1357$ К [8].

Рис. 1. Размерная зависимость температуры плавления для наночастиц Cu , полученная с использованием параметризации [6] (обозначены квадратами) и [7] (обозначены кружками).

3. Результаты МД моделирования растекания твердых сферических наночастиц

Нами моделировались кристаллические наночастицы Cu , имеющие первоначально сферическую форму и содержащие 16756 атомов, которые растекались по граням Cu (100), (110) и (111) при температуре $T=1200$ К. Радиус таких частиц равен 13 параметрам $a_0=3,615$ нм элементарной ячейки Cu . Выбранная температура на 30 К меньше, чем температура плавления сферических наночастиц Cu данного размера. Такое же значение ΔT отвечает экспериментальной работе [2], где изучалось растекание твердых микрочастиц Cu . Подложка моделировалась с использованием периодических граничных условий и имела латеральные размеры 36,2 нм ($100a_0$) и толщину 1,1 нм ($3a_0$). В зависимости от кристаллографической ориентации подложки такая толщина составляет от 7 до 11 атомных слоев. Атомы двух нижних слоев подложки были зафиксированы.

Рис. 2 демонстрирует эволюцию наночастицы Cu в процессе ее растекания по различным граням Cu . Независимо от выбора кристаллографической ориентации подложки проявляется тенденция к полному смачиванию. Тем не менее, в данной работе мы делаем вывод о формировании малых, но конечных равновесных углов смачивания. Поверхностная диффузия и объемная диффузия через границу между частицей и подложкой приводят к перемешиванию атомов меди, первоначально принадлежащих наночастице и подложке. Для удобства

наблюдения атомы частицы представлены красным цветом, а атомы подложки – белым. На рис. 3 показано центральное сечение моделируемой системы спустя 50 нс после начала процесса растекания. Видно, что атомы подложки за счет поверхностной диффузии быстро покрывают поверхность наночастицы, в то время как процесс объемной диффузии идет значительно медленнее и спустя 50 нс внутри частицы сохраняется значительный объем, в котором эффект смешения практически не проявляется.

Рис. 2. Динамика растекания наночастиц Si по граням Si (100), (110) и (111): а – соответствует моменту времени 0,1 нс с начала эксперимента, б – 10 нс, в – 30 нс, г – 90 нс.

Рис. 3. Центральные сечения наночастицы Si на гранях Si (100), (110) и (111), отвечающие времени растекания 50 нс.

Обычно растекание количественно характеризуется динамикой изменения радиуса периметра смачивания [9]. При моделировании растекания традиционно радиус периметра смачивания отождествлялся с радиусом нижнего монослоя [10], что не вполне адекватно, особенно в том случае, когда в процессе растекания формируется прекурсионный моно- или бислой. Иными словами, в качестве радиуса периметра смачивания должен рассматриваться радиус вышележащего слоя. Учитывая это, для автоматического нахождения радиусов пяти нижних слоев наночастицы нами был разработан и реализован в виде вспомогательной компьютерной программы вычислительный алгоритм. На рис. 4 представлены кинетические зависимости для радиусов пяти нижних монослоев, отвечающие растеканию наночастицы Cu по грани Cu (100). Видно, что радиус пятого слоя при $t = 80$ нс проходит через максимум и затем начинает уменьшаться. Кинетическая зависимость для динамического контактного угла, представленная на рис. 5, демонстрирует тенденцию к выходу на асимптотическое значение, равное 11° и отвечающее, соответственно, равновесному углу смачивания.

В Таблице характерные времена растекания и равновесные углы смачивания, найденные в наших МД экспериментах на наночастицах Cu , сравниваются с соответствующими экспериментальными данными для микрочастиц. Как и следовало ожидать, характерные времена растекания наночастиц на много порядков меньше, чем время растекания микрочастиц, тогда как равновесные углы смачивания сравнимы по величине. Вместе с тем, экспериментальное значение для микрочастиц примерно в два раза превышает значение, отвечающее наночастицам.

Рис. 4. Кинетические зависимости для квадратов радиусов пяти нижних монослоев (указан номер монослоя), отвечающие растеканию наночастицы Cu по грани Cu (100).

Рис. 5. Кинетическая зависимость динамического контактного угла для растекания наночастицы *Cu* по грани *Cu* (100).

Таблица. Сравнение характерных времен растекания и равновесных углов смачивания для нано- и микрочастиц *Cu* на поверхности *Cu*

Поверхность	Время растекания	θ , град	
		Наночастицы $N = 16756$ ($R = 3,9$ нм)	Микрочастицы ($R = 2,5 - 10$ мкм) [2]
<i>Cu</i> (100)	140 нс	11°	-
<i>Cu</i> (111)	140 нс	16°	-
<i>Cu</i> (110)	140 нс	14°	-
<i>Cu</i> , поликристалл	3 часа	-	$20^\circ - 25^\circ$

4. Смачивание в твердом состоянии как фактор деградации нанорельефа

Как уже отмечалось во введении, явление СТС налагает ограничения на применение наноразмерных рабочих элементов и гетероструктур на твердых поверхностях. Вместе с тем, в литературе еще не отмечалось, что это явление должно приводить к деградации наноразмерных деталей рельефа, т.е. выравниванию твердой поверхности: наноразмерные выступы должны растекаться по поверхности подобно сферическим наночастицам, а углубления – залечиваться за характерные времена порядка 1 нс.

В качестве модельного выступа в данной работе моделировался конус диаметром основания 1,8 нм ($5a_0$) и высотой 10,8 нм ($30a_0$), содержащий $N = 2876$ атомов.

На рис. 6 показаны мгновенные снимки МД конфигураций, отвечающих начальному моменту времени и моменту времени 1 нс от начала растекания. Видно, что при $T = 600$ К спустя 1 нс конический

выступ теряет свою исходную правильную форму и уменьшается по высоте примерно в два раза, а при $T=900$ К выступ той же начальной формы быстро оплывает и его конфигурация спустя 1 нс приближается по форме к конечной конфигурации первоначально сферической твердой частицы, растекающейся по твердой поверхности того же металла.

Таким образом, эффект растекания существенно зависит от температуры: при $T \leq 500$ К, т.е. при температурах, много меньших температуры плавления металла T_0 , первоначальная форма и размеры конического выступа при времени моделирования порядка 1 нс остаются достаточно стабильными.

Рис. 6. Эволюция конического выступа Cu диаметром основания 1,8 нм и высотой 10,8 нм на поверхности Cu : а – начальная конфигурация, б – конфигурация спустя 1 нс при $T=600$ К, в – спустя 1 нс при $T=900$ К.

Рис. 7 иллюстрирует эволюцию углубления конической формы с теми же начальными геометрическими параметрами, что и у рассмотренного выше выступа. Видно, что при $T=1000$ К углубление быстро залечивается, но понижение температуры до $T=500$ К приводит к стабилизации углубления.

Рис. 7. Эволюция конического углубления диаметром 1,8 нм и глубиной 10,8 нм на поверхности Si : а – начальная конфигурация, б – конфигурация спустя 1 нс при $T=500$ К, в – спустя 1 нс при $T=1000$ К.

5. Заключение

Таким образом, в наших МД экспериментах мы показали, что первоначально сферические наночастицы Si растекаются по поверхности Si за характерные времена порядка 100 нс, тогда как согласно экспериментальной работе [2] микрочастицы Si размеров порядка 10 мкм растекаются по поверхности Si за 3 часа. Вместе с тем, найденные в МД экспериментах значения равновесного угла смачивания примерно в два раза меньше, чем значение, приблизительно равное 20° , которое отвечало конечным конфигурациям микрочастиц Si в работе [2]. Кроме того, нами впервые показано, что явление СТС должно приводить к деградации нанорельефа твердой поверхности: исчезновению выступов и залечиванию углублений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №16-33-60171 и № 17-43-690186), а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.5506.2017/БЧ).

Библиографический список:

1. 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.

2. **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.
3. **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.
4. **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.
5. **Чирков, А.В.** Молекулярно-динамический анализ смачивания поверхности меди твердыми наночастицами свинца / А.В. Чирков, В.М. Самсонов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – Вып. 9. – С. 510-517.
6. **Adams, J.B.** Self-diffusion and impurity diffusion of fee metals using the five-frequency model and the Embedded Atom Method / J.B. Adams, S.M. Foiles, W.G. Wolfer // *Journal of Materials Research*. – 1989. – V. 4. – I. 1. – P. 102-112.
7. **Foiles, S.M.** Embedded-atom-method functions for the fcc metals *Cu*, *Ag*, *Au*, *Ni*, *Pd*, *Pt*, and their alloys / S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw // *Physical Review B*. – 1986. – V. 33. – I. 12. – P. 7983-7991.
8. **Физические величины. Справочник** / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
9. **Summ, B.D.** Concepts of Rehbinder's school and modern theories of spreading / B.D. Summ, V.M. Samsonov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1999. – V. 160. – I. 2. – P. 63-78.
10. **Samsonov, V.M.** On computer simulation of droplet spreading / V.M. Samsonov // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 16. – I. 4. – P. 303-309.

References:

1. **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.
2. **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.
3. **Samsonov, V.M.** 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. – V. 11. – no. 9-10. – P. 26-32.
4. **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.
5. **Chirkov, A.V.** Молекулярно-динамический анализ смачивания поверхности меди твердыми наночастицами свинца / А.В. Чирков, В.М. Самсонов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – I. 9. – P. 510-517.
6. **Adams, J.B.** Self-diffusion and impurity diffusion of fee metals using the five-frequency model and the Embedded Atom Method / J.B. Adams, S.M. Foiles, W.G. Wolfer // *Journal of Materials Research*. – 1989. – V. 4. – I. 1. – P. 102-112.

7. **Foiles, S.M.** Embedded-atom-method functions for the fcc metals *Cu*, *Ag*, *Au*, *Ni*, *Pd*, *Pt*, and their alloys / S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw // *Physical Review B*. – 1986. – V. 33. – I. 12. – P. 7983-7991.
8. *Fizicheskie velichiny. Spravochnik* / pod red. I.S. Grigor'eva, E.Z. Mejliхова. – M.: Energoatomizdat, 1991. – 1232 з.
9. **Summ, B.D.** Concepts of Reh binder's school and modern theories of spreading / B.D. Summ, V.M. Samsonov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1999. – V. – 160. – I. 2. – P. 63-78.
10. **Samsonov, V.M.** On computer simulation of droplet spreading / V.M. Samsonov // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 16. – I. 4. – P. 303-309.

SOLID STATE WETTING AND DYNAMICS OF SOLID SURFACE NANORELIEF

A.G. Bembel, I.V. Talyzin, V.M. Samsonov
Tver State University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.083

Abstract: Using molecular dynamics solid state wetting in the *Cu* (nanoparticle) / *Cu* (substrate) system was studied. It has been found that the solid state spreading mechanism corresponds, first of all, to the surface diffusion that was confirmed by the linear dependence of square radii of the first monolayer on the spreading time. A hypothesis was put forward and justified that the degradation of nanorelief of the solid surface occurs by means of the solid state wetting mechanism.

Keywords: *solid state wetting, surface diffusion, Cu nanoparticle, Cu surface, nanorelief, molecular dynamics.*

Бембель Алексей Глебович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Талызин Игорь Владимирович – научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Самсонов Владимир Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Alexey G. Bembel – Ph. D., Senior Researcher of Management of Scientific Research, Tver State University

Igor V. Talyzin – Researcher of Management of Scientific Research, Tver State University

Vladimir M. Samsonov – Dr. Sc., Full Professor of General Physics Department, Tver State University