

УДК 544.722.3

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ Cu ТВЕРДЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ Pb

© 2019 г. И. В. Талызин<sup>1</sup>, В. М. Самсонов<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Тверской государственный университет”, Тверь, Россия

\*E-mail: samsonoff@inbox.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

С использованием молекулярной динамики (МД) изучали явление смачивания в твердом состоянии в системе Pb (наночастица)/Cu (подложка). Установлено, что механизм смачивания в твердом состоянии отвечает поверхностной диффузии, индуцированной капиллярностью (ПДИК). Данный вывод подтверждается, в частности, согласием между оценками характерного времени растекания наночастиц методом МД и оценками, основывающимися на концепции ПДИК.

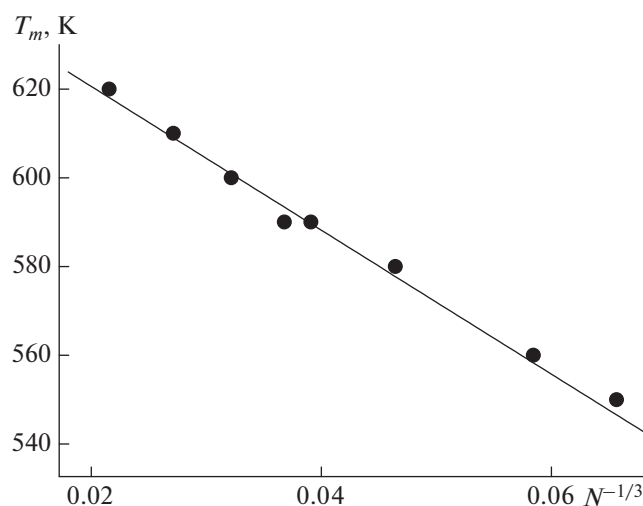
DOI: 10.1134/S0367676519060310

Явление смачивания в твердом состоянии (СТС) сравнительно мало известно даже специалистам в области смачивания и растекания, хотя, как это уже отмечалось в наших предыдущих работах [1–3], это явление представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. С одной стороны, СТС является элементарной составной частью многих технологических процессов, включая получение нанокomпозиционных материалов и порошковую металлургию, и имеет перспективы применения в принципиально новых технологиях. С другой стороны, это явление накладывает серьезные ограничения на ряд нанотехнологических проектов, в частности, на проекты создания микророботов с наноразмерными металлическими деталями. Вместе с тем явление СТС долгое время оставалось практически не замеченным исследователями. Можно отметить две причины этого. Во-первых, как было показано в [1, 2], для макрочастиц, т.е. частиц размером порядка 1 мм и более, 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 ч [4, 5], а для металлических наночастиц, содержащих 5000 атомов – порядка 1 нс [1–3]. Иными словами, для макрочастиц явление СТС должно быть сверхмедленным, а для наночастиц – сверхбыстрым. Во-вторых, явление СТС в металлических системах, т.е. системах “твердая металлическая частица – металлическая поверхность” будет иметь место только в случае очень чистых поверхностей и частицы, и подложки, поскольку, как было пока-

зано в экспериментальной работе [4], оксидные пленки блокируют протекание данного явления.

Явление СТС было открыто Кучинским [6] еще в 1949 г. 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 Кучинского повторили на качественно новом уровне в работе [4]. В частности, был разработан оригинальный метод получения почти монодисперсных микрочастиц меди размером от 10 до 20 мкм путем дестабилизации тонкой пленки меди. Кроме того, в [6] экспериментально наблюдалась лишь начальная стадия СТС, тогда как в [4] было достигнуто равновесное или, по выражению авторов, почти равновесное состояние частиц. При этом характерное время растекания составляло 3 ч. Наконец, в [4] особое внимание было уделено чистоте исходной медной фольги, а также условиям эксперимента (вакуум или атмосфера химически инертного газа), обеспечивающим невозможность формирования оксидной пленки на поверхностях частицы и подложки.

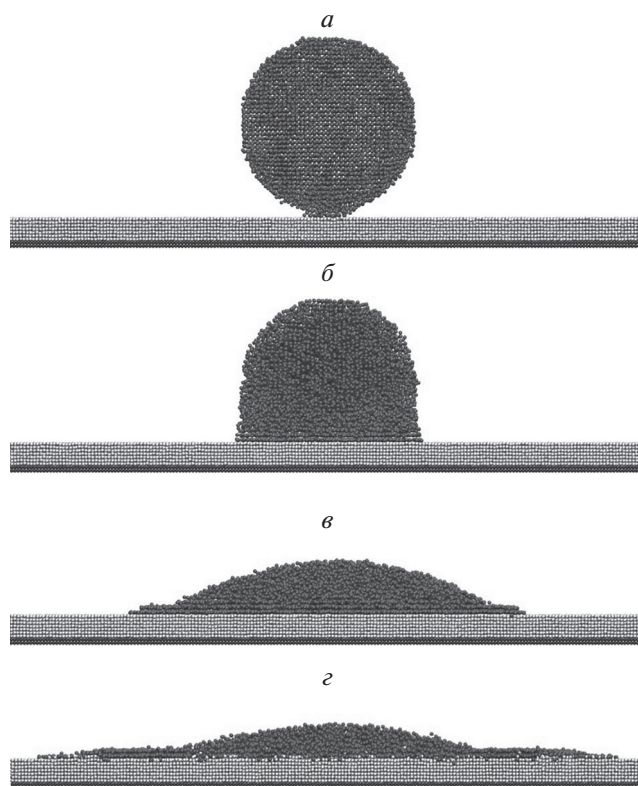
В [1, 2] нами была впервые выдвинута рабочая гипотеза о том, что явление СТС должно наблюдаться не только на микро-, но и на наномасштабах, и эта гипотеза была подтверждена с использованием компьютерного молекулярно-динамического (МД) эксперимента и теоретического подхода, основывающегося на концепции поверхностной диффузии, индуцированной капиллярностью (ПДИК) [7] и соображениях по-



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

добия. В качестве объектов исследования в [1, 2] выступали системы Cu (наночастица) – Cu (подложка) и Au (наночастица) – Au (подложка). Таким образом, в [1, 2] мы ограничились случаем, когда частица и подложка представлены одним и тем же металлом.

Вместе с тем, с научной и практической точек зрения представляет интерес случай, когда частица и подложка представлены различными металлами. В работе [5] экспериментально наблюдалось растекание твердых микрочастиц свинца по поверхности меди, а в нашей работе [3] СТС в системе Pb (наночастица) – Cu (подложка) впервые исследовалось методом молекулярно-динамического (МД) моделирования. Вместе с тем, в [3] моделировались достаточно малые наночастицы, содержащие 5738 атомов. Для таких частиц корректное нахождение динамического контактного угла и равновесного угла смачивания затруднительно. Кроме того, в [3] для компьютерных экспериментов была выбрана температура на 55 К меньше, чем температура плавления наночастиц свинца данного размера. В данной работе, с использованием компьютерной программы LAMMPS моделировались более крупные наночастицы свинца, содержащие 16756 атомов (радиусом 3.6 нм), помещенные на грани Cu (100), (111) и (110). При этом значение температуры системы  $T$ , задавали на  $\Delta T = 17$  К ниже, чем температура плавления наночастиц указанного выше размера. Выбор температуры являлся не случайным: такое же значение  $\Delta T$  соответствует экспериментальной работе [5], посвященной изучению растекания твердых микрочастиц меди по поверхности свинца. Таким образом, прежде чем исследовать явление СТС в системе Pb (наночастица)–Cu (подложка) мы исследова-



**Рис. 2.** Некоторые последовательные конфигурации растекания наночастиц Pb, содержащих 16 756 атомов на гранях (100) Cu: а – 0.01 нс, б – 0.1 нс, в – 4 нс, з – 70 нс.

ли размерную зависимость температуры плавления наночастиц свинца с использованием потенциала [8]. Именно эта параметризация в рамках метода погруженного атома была затем использована в работе [9] для нахождения параметров потенциала, описывающего взаимодействия между атомами свинца и атомами меди, и этот потенциал использовался нами для воспроизведения взаимодействия Pb–Cu в интересующей нас системе. Следуя [9], параметры взаимодействия Cu–Cu были взяты из работы [10].

На рис. 1 представлена размерная зависимость температуры плавления  $T_m$  наночастиц свинца. Для нахождения  $T_m$  наночастицы отжигались при фиксированных температурах в течение времени до 10 нс. При температуре плавления наблюдался скачок потенциальной (когезионной) части внутренней энергии. Видно, что наночастицам, содержащим  $N = 16756$  атомов ( $N^{-1/3} = 0.039$ ), отвечает  $T_m = 590$  К. Соответственно, последующие МД эксперименты по изучению СТС проводились при температуре  $T = 573$  К. На рис. 2 представлены некоторые последовательные конфигурации наночастицы Pb, растекающейся по грани Cu (100). В соответствии с рис. 2 за время 0.01 нс первоначаль-

**Таблица 1.** Равновесные углы смачивания и характерные времена растекания для микро- и наночастиц свинца на поверхности меди

Система Pb/Cu					
Подложка	θ, град		τ		
	Наночастицы $N = 16756$ ( $R = 4.9$ нм)	Микрочастицы $\bar{R} = 5$ мкм) [5]	Наночастицы $\tau_2$ , нс		Микрочастицы
			МД	ПДИК	
Cu (100)	17	34.0	50	71	16 ч
Cu (111)	24	48.3			
Cu (110)	24	–	20		–

начально сферическая частица формирует локальный (точечный) контакт с твердой поверхностью (рис. 2а). Концепция точечного контакта как неавтономной точечной фазы обсуждалась в нашей работе [11]. За время растекания, равное 0.1 нс, формируется конфигурация частицы, близкая по форме к полусфере (рис. 2б). Дальнейшее растекание происходит заметно медленнее, и к моменту времени  $t = 3$  нс не наблюдается формирование какого-либо прекурсионного слоя, характерного для некоторых случаев растекания малых, но макроскопических капель [12]. Однако при  $t = 4$  нс в области периметра смачивания начинает формироваться прекурсионный бислой (рис. 2в). К завершению растекания образуется выраженный прекурсионный бислой, на котором располагается наночастица свинца, похожая по форме на каплю (рис. 2г). Таким образом, сценарий растекания твердых наночастиц Pb, связанный с формированием прекурсионного бислоя, аналогичен случаю псевдочастичного смачивания, которое изучалось экспериментально применительно к микрокаплям свинца на поверхности меди [13]. Применительно к нанокляпам свинца на гранях меди (100) и (111) проблема формирования прекурсионного слоя изучалась в работе [14], а затем в работе [15]. В [14] был сделан вывод о том, что на грани (100) прекурсионный слой не образуется, тогда как для капель свинца на грани (111) растекание сопровождается формированием выраженного прекурсионного бислоя. В связи с этим следует отметить, что в работе [14] общее время наблюдения растекания капель свинца, содержащих 65000 атомов, составляло примерно 4 нс, тогда как для твердых наночастиц свинца, содержащих 16756 атомов, характерное время растекания в наших МД экспериментах оказалось равным 50 нс. С одной стороны, конечное состояние частиц, отвечающее рис. 4г, является стационарным. С другой стороны, вполне возможно, что оно не является в полной мере равновесным, т.е. распространение прекурсионного слоя может продолжиться, но характерное время такого процесса, завершению которого должно отвечать

полное покрытие поверхности подложки моноили бислоем, может заметно превышать 100 нс и оказаться недоступным для оценки в рамках МД-эксперимента. Сценарий процесса растекания наночастиц существенно зависит от выбора грани. В частности, на грани (111) прекурсионный слой формируется несколько быстрее, чем на грани (100), а на грани (110) прекурсионный слой не формируется.

В работе [2] на основе концепции ПДИК и некоторых соображениях подобия был предложен алгоритм прогнозирования характерного времени растекания наночастиц с использованием экспериментальных данных для характерного времени растекания соответствующих твердых микрочастиц. Если микрочастица (в дальнейшем будет использован нижний индекс 1) и наночастица (индекс 2) представлены одним и тем же металлом и растекаются по одной и той же подложке, то характерное время растекания наночастиц  $\tau_2$  можно оценить по формуле

$$\tau_2 = \tau_1 \left( \frac{R_2}{R_1} \right)^4 \frac{T_2 D_s(T_1)}{T_1 D_s(T_2)}, \quad (1)$$

где  $\tau_1$  – характерное время растекания микрочастиц радиуса  $R_1$ ,  $T_1$  – температура, к которой относятся экспериментальные данные для микрочастиц,  $T_2$  – сходственное значение температуры наночастиц, отвечающее одному и тому же отклонению от температуры плавления,  $D_s(T_1)$  и  $D_s(T_2)$  – коэффициенты поверхностной диффузии при соответствующих температурах, которые находились по формуле

$$D_s (\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}) = 0.074 \exp(-125.4 T_m^{(\infty)} / RT),$$

для коэффициента поверхностной диффузии атомов свинца по поверхности меди, взятой из работы [5]. Здесь  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T_m^{(\infty)} = 600$  К – макроскопическое значение точки плавления свинца. В таблице значения равновесных углов смачивания и характерных

времен растекания, найденные в наших компьютерных экспериментах для наночастиц свинца, сравниваются с экспериментальными данными для микрочастиц свинца на поверхности меди. Кроме того, в табл. 1 приведены характерные времена растекания наночастиц, найденные по результатам МД-экспериментов, а также по формуле (1) с использованием характерного времени растекания микрочастиц  $\tau_1 = 16$  ч, которое находилось экспериментально в работе [5]. Видно, что наша оценка характерного времени растекания наночастиц с использованием концепции ПДИК удовлетворительно согласуется с характерными временами, найденными в компьютерных МД-экспериментах. Вместе с тем, равновесные углы смачивания для наночастиц примерно в 2 раза меньше, чем экспериментальные значения для микрочастиц радиуса 5 мкм [5].

Таким образом, как и следовало ожидать, взаимодействие твердых металлических наночастиц с поверхностью другого металла также сопровождается явлением СТС. В данной работе этот вывод подтвержден МД-исследованием СТС в системе РЬ (наночастица)/Cu (подложка). Вместе с тем, согласие между характерными временами растекания, найденными с использованием МД и концепции ПДИК, свидетельствует о том, что основной механизм СТС в указанной системе также отвечает поверхностной диффузии. Однако, поскольку Cu является более тугоплавким металлом, диффузия атомов меди в сторону мениска частицы РЬ проявляется в гораздо меньшей степени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.5506.2017/БЧ) и РФФИ (грант № 18-03-00132).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов В.М., Бембель А.Г., Самсонов Т.Е. и др. // Росс. нанотехн. 2016. Т. 11. № 9–10. С. 38; Samsonov V.M., Bembel A.G., Samsonov T.E. et al. // Nanotechn. Russ. 2016. V. 11. № 9-10. P. 553.
2. Samsonov V.M., Bembel A.G., Popov I.V. et al. // Surf. Innov. 2017. V. 5. № 3. P. 161.
3. Чирков А.В., Самсонов В.М. // Межвуз. сб. науч. тр. “Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов”. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. С. 510.
4. Missaen J.M., Voytovych R., Gilles B., Eustathopoulos N. // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. № 9. P. 2377.
5. Rao G., Zhang D.V., Wynblatt P. // Acta Metalurgica. 1993. V. 41. P. 3331.
6. Kuczynski G.C. // Transact. Metallurg. Soc. AIME. 1949. V. 185. P. 169.
7. Nichols F.A., Mullins W.W. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 1826.
8. Lim H.S., Ong C.K., Ercolessi F. // Surf. Sci. 1992. V. 269/270. P. 1109.
9. Hoyt J.J., Garvin J.W., Webb III E.B., Asta M. // Model. Simul. Mater. Sci. Engin. 2003. V. 11. P. 287.
10. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 7983.
11. Щербаков Л.М., Самсонов В.М., Новоселов А.П. // ЖФХ. 1991. Т. 65. № 2. С. 459.
12. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 53 с.
13. Moon J., Garoff S., Wynblatt P., Suter R. // Langmuir. 2004. V. 20. № 2. P. 402.
14. Webb III E.B., Grest G.S., Heine D.R. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. Art. № 236102.
15. Timoshenko V., Bochenkov V., Traskine V., Protsenko P. // J. Mater. Engin. Perform. 2012. V. 21. № 5. P. 575.