

УДК 536.42:536.912
DOI 10.26456/vtchem2024.4.2

ПРИМЕНЕНИЕ ФРАКТАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ПРОЦЕССА КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ НАНОСЛОЕ Cu-Ag

В.М. Самсонов¹, Н.Б. Кузьмин¹, И.В. Талызин¹, Н.Ю. Сдобняков¹,
П.М. Пахомов¹, П.В. Комаров^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

²ФГБУН «Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН», г. Москва

Было проведено моделирование контактного плавления биметаллического нанослоя Cu-Ag с использованием полноатомной молекулярной динамики. Полученная система относится к эвтектическому типу. Для контроля над изменением её внутреннего состояния использовался фрактальный анализ. Расчёт фрактальной размерности был выполнен методом подсчёта кубов. Анализ изменения фрактальной размерности участков разбиения нанослоя по толщине с течением времени показал, что эта характеристика хорошо отражает эволюцию основных структурных мотивов изучаемой системы.

Ключевые слова: контактное плавление, нанослой, фрактальный анализ, молекулярное моделирование, характеристика структуры.

Контактное плавление (КП) – это процесс, происходящий в системах эвтектического типа в зоне контакта двух или более веществ при температуре ниже точки плавления самого легкоплавкого вещества. В монографии [1] представлены экспериментальные данные по КП, а также детально рассмотрены его механизмы. Оно проявляется на диаграмме состояния в виде хорошо выраженного минимума на линии ликвидуса [2]. КП играет большую роль в формировании структуры тонких металлических пленок и порошковых систем при их пайке и спекании [3-6]. Поэтому понимание закономерностей (а в идеале механизмов) КП имеет важное практическое значение, поскольку оно является ключом к управлению свойствами переходных слоев между контактирующими поверхностями при разработке технологий создания изделий из различных металлов. При изучении процесса КП является важным уметь отслеживать состояния зоны контактирующих металлов при изменении внешних параметров и с течением времени. Отдельной проблемой является также учет размерных эффектов при плавлении тонких пленок [7, 8].

Ранее КП исследовалось в рамках моделирования методом молекулярной динамики (МД) в биметаллической системе Ag-Cu в работе [9]. В отличие от этой публикации, авторы данной работы В.М. Самсонов и И.В. Талызин изучали систему, но не в объёмной фазе, а в наноп. © Самсонов В.М., Кузьмин Н.Б., Талызин И.В., Сдобняков Н.Ю., свободной поверхности, в выполненном М Пахомов П.М., Комаров П.В., 2024 такие явления, как поверхностная сегрегация одного из компонентов и поверхностное плавление, в результате которых процессы КП протекали гораздо быстрее, чем в объёмной фазе.

Настоящее исследование посвящено применению фрактального анализа для отслеживания изменения структуры биметаллического нанослоя Cu-Ag в ходе моделирования методом полноатомной молекулярной динамики. Ранее подход, связанный с применением аппарата фрактальной геометрии для анализа результатов компьютерного эксперимента был успешно апробирован в публикациях [11, 12]. Преимуществом данного метода является то, что его можно использовать, в качестве расширения возможностей микроскопии. С его помощью, можно получать количественную характеристику изменения структуры объекта на основе снимков поверхности.

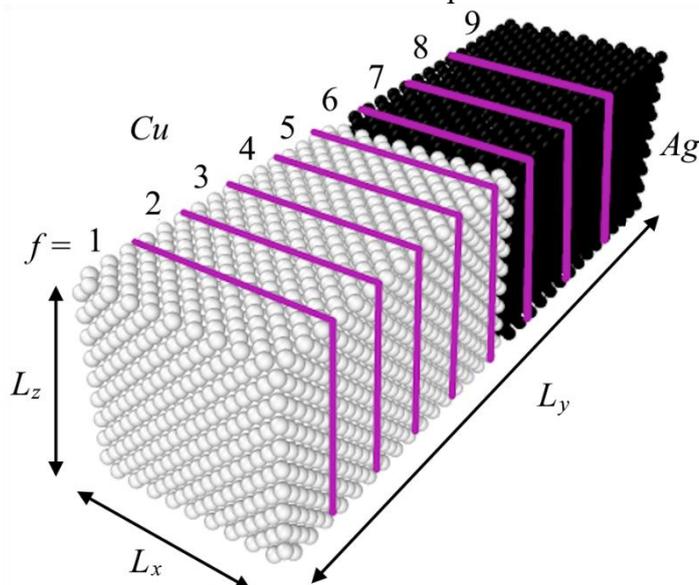


Рис. 1. Модель биметаллического слоя Cu-Ag. Схема разбиения образца на фрагменты равного размера показана с помощью жирных линий, нанесенных на боковые поверхности моделируемого образца. f – номер фрагмента по координате y . Для вычисления фрактальной размерности использовались снимки мгновенных состояний атомов расположенных на поверхности граней выделенных фрагментов

На рис. 1 показано начальное состояние изучаемой системы. Биметаллический нанослой был построен в виде бруска размера $L_x \times L_y \times L_z$ с квадратным сечением из двух контактирующих кристаллических слоев меди и серебра. В каждом слое атомы были упорядочены в узлах гранецентрированной решетки. Начальный размер системы был равен $L_x = L_z = 32,5 \text{ \AA}$ по осям x и z и $600,0 \text{ \AA}$ по оси y . Таким образом по оси y , в отличие от двух других осей не реализовывались периодические граничные условия. Поэтому моделируемая система имела бесконечный размер по осям x и z и конечный размер $L_y = 120,4 \text{ \AA}$ по оси y (толщина контактирующих слоев меди и серебра). Такая конфигурация системы позволяла наблюдать в МД эксперименте эффекты поверхностного плавления и сегрегации одного из компонентов к этой поверхности.

Для моделирования эволюции построенной системы использовался пакет полноатомной молекулярной динамики LAMMPS [13] и потенциал погруженного атома [14]. Все расчеты были выполнены в *NVT* ансамбле т.е. при постоянном составе и температуре ($T = 1050 \text{ K}$). Шаг интегрирования уравнений движения по времени был выбран равным 1 фс. Общая длительность вычислений составила 200 нс. Визуализация расположения атомов осуществлялась с помощью программы OVITO [15].

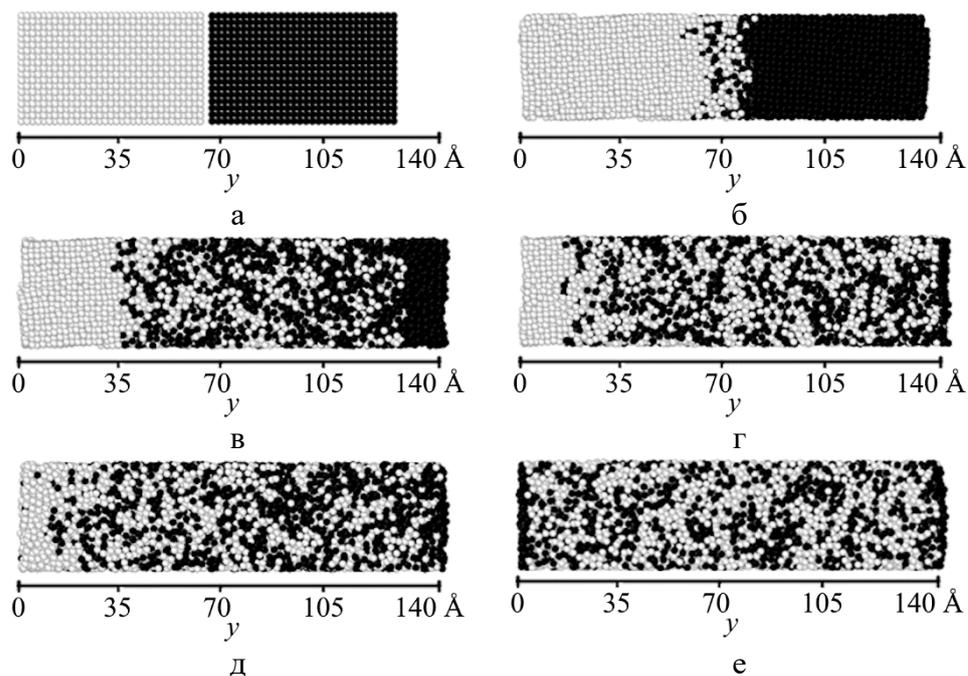


Рис. 2. Мгновенные снимки моделируемой системы по сечению $(x, y, 0)$ построенные программой OVITO для разных значений времени моделирования: а – 0 нс, б – 25 нс, в – 54,2 нс, г – 80 нс, д – 81 нс, е – 200 нс

Поскольку при контактном плавлении происходит диффузионный обмен атомами Cu, Ag между контактирующими слоями, это означает, что в ходе этого процесса будет изменяться распределение атомов металлов в объеме образца. С точки зрения внешнего наблюдателя будет изменяться карта распределения «цветов», приписываемых разным атомам по мере их диффузии в соседний слой. На рис. 2 показано, как изменяется распределение атомов Cu (показанных серым цветом) и Ag (показанных черным цветом) с течением времени. Хорошо видно, что начальная четкая граница, разделяющая контактирующие слои (рис. 2 а) сначала размывается (рис. 2 б) с образованием зоны сплавления (где атомы взаимно перемешаны), которая затем распространяется на весь объем образца (рис. 2 в-е).

Контроль над расширением зоны сплавления производился посредством оценки значения фрактальной размерности D для участков поверхности граней образца изучаемой системы, выделявшихся вдоль направления y (см. рис. 1). Общее количество участков N_f было фиксировано и равно 9. В качестве поверхностей мы рассматривали границы ячейки моделирования, образуемые плоскостями (x,y,L_z) , (L_x,y,z) и $(x,y,0)$. Значения D для каждого фрагмента использовались для усреднения и вычисления погрешности.

Расчет фрактальной размерности производился с помощью ПО GWYDDION [16]. Для этого была выполнена подготовка мгновенных снимков трех граней ячейки моделирования через каждые 4-10нс (в зависимости от степени выраженности изменения структуры). Как было уже отмечено выше, каждый снимок грани ячейки был разбит на одинаковые фрагменты с номерами $f = 1..9$. Оценка фрактальной размерности выполнялась алгоритмом подсчета «кубов» [17, 18]. В основе работы алгоритма при обработке изображений лежит построение квадратной сетки (с постоянным шагом l) и подсчет числа всех квадратов $N(l)$ содержащих хотя бы один пиксель изображения. В нашем случае это области белого цвета на фотографиях, показанных на рис. 2. Значение l на каждом шаге работы алгоритма уменьшается в два раза и таким образом процесс повторяется до тех пор, пока l не станет равной расстоянию между двумя соседними пикселями. Наклон графика $\log(N(l))$ от $\log(1/l)$ напрямую даёт фрактальную размерность D , что следует из определения понятия фрактальной размерности даваемого следующим соотношением:

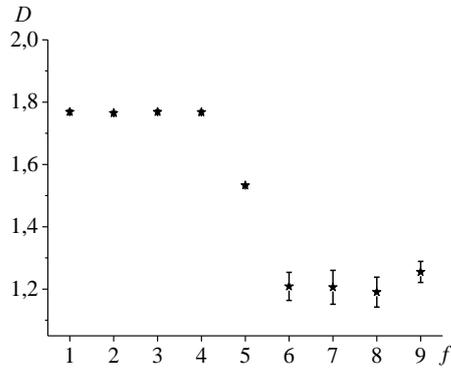
$$N(l) \sim 1/l^D, \quad (1)$$

где D – размерность Хаусдорфа - Безектовича или фрактальная размерность [19]. Выражение (1) можно переписать в следующем виде

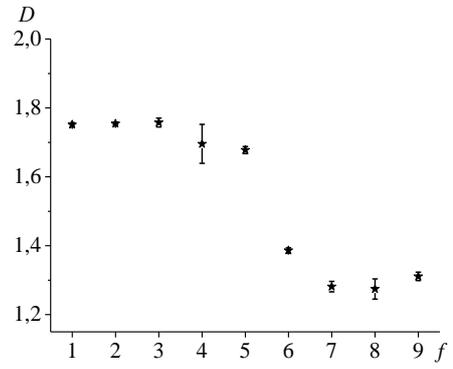
$$D = -\lim_{l \rightarrow 0} \frac{\ln(N(l))}{\ln(l)}. \quad (2)$$

Эта формула является базовым соотношением для определения фрактальной размерности D .

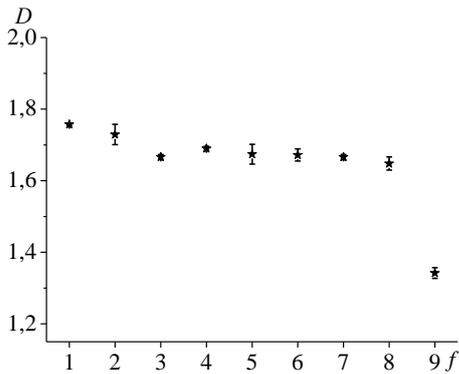
В результате выполненного анализа, были получены зависимости фрактальной размерности D от номера f фрагмента разбиения изучаемого образца (см. рис. 3). Полученные результаты свидетельствуют, что фрактальная размерность хорошо реагирует на изменение размера области сплавления с течением времени.



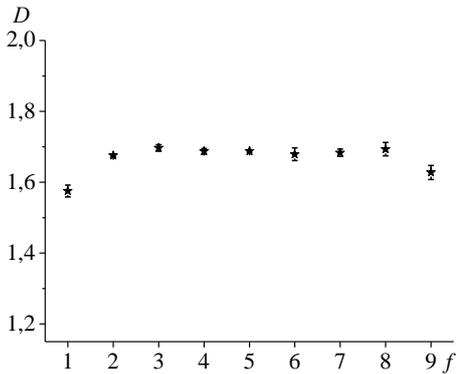
а



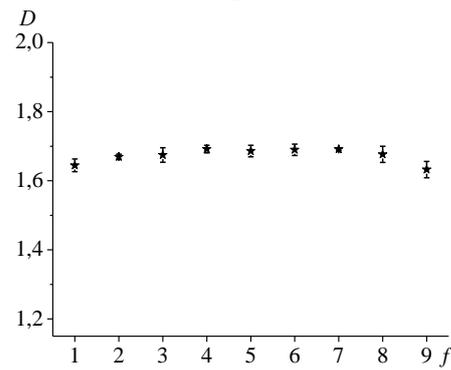
б



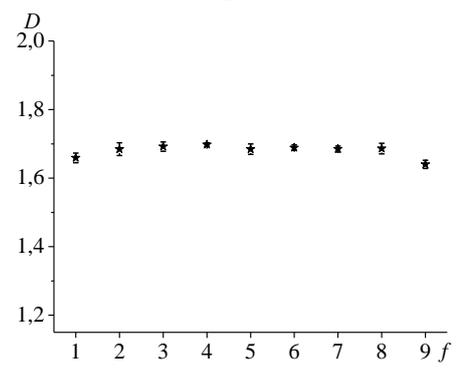
в



г



д



е

Рис. 3. Пример расчета фрактальной размерности D (6 штук с указанием времени моделирования в нс): а – 0 нс, б – 25 нс, в – 54,2 нс, г – 81 нс, д – 84 нс, е – 200 нс

На начальном этапе моделирования процесса контактного плавления (до 25 нс), когда в каждой из подсистем, образуемых атомами Cu и Ag сохраняются кристаллические упорядочения (см. рис. 2 а, б) профиль $D(f)$ имеет хорошо выраженный ступенчатый характер (см. рис. 3 а, б). Ступенчатый характер объясняется тем, что используемый алгоритм расчета D основывается на подсчёте фрагментов разбиения снимка, закрашенных белым цветом. Таким образом, большая фрактальная размерность соответствует фрагментам разбиения образца с преобладанием атомов меди.

По мере расширения зоны сплавления участок на зависимости $D(f)$ с наименьшим значением D , отвечающим кристаллической фазе серебра сдвигается влево (см. рис. 2 в и 3 в).

Когда время моделирования достигает порядка 54,2 нс, происходит полное плавление серебра (см. рис. 3 в). После перехода меди в полностью расплавленное состояние при времени моделирования порядка 81 нс (см. рис. 3 г) происходит достаточно быстрая диффузия атомов серебра по направлению к левой границе моделируемого образцов. Это сопровождается выравниванием значений $D(f)$ для всех фрагментов разбиения кроме фрагментов с $f = 1$ и 9, отвечающих локализации слоя из атомов серебра (см. рис. 2 д и 3 д). Далее, когда время моделирования превышает 84 нс профиль $D(f)$ стабилизируется по величине средних значений для всех фрагментов разбиения образца системы.

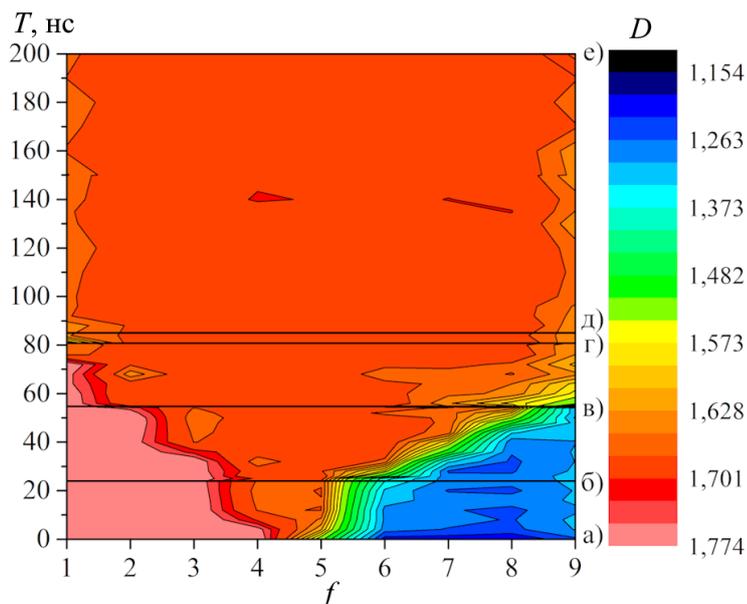


Рис. 4. Изменение фрактальной размерности фрагментов образца с номером f с течением времени моделирования

На левом и правом краях зависимости $D(f)$ ($f = 1$ и $f = 9$) значения D принимают наименьшие значения, что отвечает формированию поверхностных слоев серебра (см. рис. 2 д и 3 д). С течением времени величина их толщина стабилизируется и сохраняет свое значение. Это подтверждает поведение профиля $D(f)$ с течением времени (см. рис. 3 д и 3 е), а также визуализация распределения атомов в моделируемом образце, приведенная на рис. 2 д и 2 е. Последнее хорошо демонстрирует цветовая карта $D(f, t)$ (см. рис. 4), показывающая изменение фрактальной размерности фрагментов разбиения образца с течением времени. Стабилизацию зависимости $D(f)$, по нашему мнению, можно отождествить с переходом системы в равновесное состояние.

Формирование слоев серебра на левой и правой границе моделируемого образца обусловлено более низким значением поверхностного натяжения серебра в расплавленном состоянии [20], в том числе с учетом размерного эффекта [21].

Таким образом, в данной работе были выявлены динамические зависимости изменения фрактальной размерности частей образца, полученного в результате контактного плавления. Полученные результаты показали применимость аппарата фрактальной геометрии для изучения процесса контактного плавления биметаллических наносплавов, поскольку он отражает изменение структуры на протяжении компьютерного эксперимента и позволяет исследовать обобщенную количественную характеристику изменения структуры (фрактальную размерность) [22] без дополнительного вмешательства в

эксперимент. Отчасти подтверждением адекватности полученных результатов могут служить экспериментальные данные для пленок Ag-Cu (61-39 ат.%), полученных методом магнетронного напыления [23]. С учетом применения уравнения связи $D_L = D_f - 1$ для величины фрактальной размерности образцов, полученных с разным временем напыления, получены значения в пределах 1,32–1,78. При этом зависимость фрактальной размерности от времени напыления близка по виду модели, представленной на рис. 3 г., т.е. средним значениям времени напыления соответствует максимальная фрактальная размерность. Такой эффект может быть обусловлен как деградацией фрактального рельефа при долговременном напылении, так и диффузионными механизмами, которые определяли результаты оценок фрактальной размерности в данной работе.

Благодарности: Н.Б. Кузьмин благодарит фонд «Талант и успех» за предоставление гранта Президента Российской Федерации (договор № 42-м от 25.12.2023). Самсонов В.М., Талызин И.В. и Сдобняков Н.Ю. выполняли работу в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006). Часть расчетов была выполнена с использованием вычислительных ресурсов Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [24].

Список литературы

1. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М.: Физматлит, 2008. 148 с.
2. Саратовкин Д.Д., Савинцев П.А. Образование жидкой фазы в месте контакта двух кристаллов, составляющих эвтектическую пару. Доклады АН СССР. 1941. Т. 33. №4. С.303-304.
3. Ахкубеков А.А.; Орквасов Т.А.; Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 152 с.
4. Shebzukhov A.A., Savintsev P.A. Contact melting of transition metals // Soviet Physics Journal. 1969. V. 12. P. 1313-1317.
5. Коротков П.К., Лайпанов М.З., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А. // Поверхность. Рентгеновские и нейтронные исследования. 2014. № 7. С. 109-112.
6. Ряпосов И.В., Шацов А.А. // Перспективные материалы. 2009. №1. С.57-61.
7. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Y., Samsonov M.V. et al. Thermodynamic model of the melting of thin metal films // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2015. № 9. P. 831-835.
8. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Бембель А.Г., Соколов Д.Н., Новожилов Н.В. // Известия РАН. Серия физическая. 2014. Т. 78. № 8. С. 960-963.

9. Bystrenko O.V., Kartuzov V.V. Interface structure and contact melting in AgCu eutectic. A molecular dynamics study // *Materials Research Express*. 2017. V. 4. I. 12. P. 126503.
10. Талызин И.В., Васильев С.А., Пуйтов В.В., Романов А.А., Самсонов В.М. Контактное плавление в биметаллических нанослоях: молекулярно-динамическое моделирование // Четырнадцатая Всероссийская научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 13-17 мая 2024 года, Тверь: сборник материалов. Тверь, Тверской государственный университет, 2024. С. 280-281.
11. Иванов Д.В., Анофриев В.А., Кошелев В.А., Антонов А.С., Васильев С.А., Сдобняков Н.Ю. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2021. Вып. 13. С. 682-692.
12. Иванов Д.В., Васильев С.А., Сдобняков Н.Ю., Романовская Е.В., Анофриев В.А., Кошелев В.А., Антонов А.С. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2020. Вып. 12. С. 424-437.
13. LAMMPS molecular dynamics simulator. – Режим доступа: www.url:https://lammps.sandia.gov. – 21.08.2020.
14. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. // *Physical Review B*. 2004. V. 69. I. 14. Art. No. 144113.
15. OVITO – Open Visualization Tool. URL: www.url:https://www.ovito.org (дата обращения 26.07.2024).
16. Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software. URL: www.url:http://gwyddion.net (дата обращения 10.07.2024).
17. Douketis C., Wang Z., Haslett T.L., Moskovits M. // *Physical Review*. – 1995. V. 51. I. 16. P. 11022-11032.
18. Zahn W., Zösch A. // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1999. V. 365. I. 1-3. P. 168-172.
19. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. М.: Институт компьютерных исследований. – 2002. – 656 с.
20. Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B. // *Transitions JWRI*. 2001. V. 30. P. 287-291.
21. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С. и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2018. № 12. С. 65-69.
22. Иванов Г.С., Брылкин Ю.В. // *Геометрия и графика*. 2016. Т. 4. № 1. С. 4-11.
23. Țălu Ș., Matos R.S., Pinto E.P. et al. // *Surfaces and Interfaces*. 2020. V. 21. Art. № 100650. 9 p.
24. Voevodin V., Antonov A. et al // *Supercomputing Frontiers and Innovations*. 2019. V. 6. № 2. P. 4-11.

Об авторах:

САМСОНОВ Владимир Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: samsonoff@inbox.ru
КУЗЬМИН Николай Борисович – студент 2 курса магистратуры химико-

технологического факультета кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170002, Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: kuzminnickolay2014@yandex.ru

ТАЛЫЗИН Игорь Владимирович – к.ф.-м.н., научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170002, Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: talyzin_igor@mail.ru

СДОБНЯКОВ Николай Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170002, Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170002, Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: Pavel.pakhomov@mail.ru

КОМАРОВ Павел Вячеславович – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170002, Тверь, Садовый пер., 35), ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» (119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1); e-mail: pv_komarov@mail.ru.

APPLICATION OF FRACTAL ANALYSIS TO CHARACTERISE THE CONTACT MELTING PROCESS IN A BIMETALLIC Cu-Ag NANOLAYER

V.M. Samsonov¹, N.B. Kuzmin¹, I.V. Talyzin, N.Yu. Sdobnyakov¹, P.M. Pakhomov¹, P.V. Komarov^{1,2}

¹Tver State University, Tver

²Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow

The contact melting of the Cu-Ag bimetallic nanolayer is simulated using full-atom molecular dynamics. The resulting system is of the eutectic type. Fractal analysis is used to control the change of its internal state. The fractal dimension is evaluated using the box-counting method. The analysis of the evolution of the fractal dimension of the nanolayer thickness partition sections over time shows that this characteristic well reflects the evolution of the main structural motifs of the studied system.

Keywords: contact melting, nanolayer, fractal analysis, molecular modeling, structure characterization.

Дата поступления в редакцию: 16.10.2024.

Дата принятия в печать: 23.10.2024.