

激光熔融 SiO₂ 基底上银纳米颗粒分子动力学仿真侯超剑^{2*}, 王根旺^{1,3}, 王扬^{1,3}, 张宏志^{1,3}, 杨立军^{1,3**}¹哈尔滨工业大学微系统与微结构制造教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001;²香港城市大学生物医疗工程系, 香港 999077;³哈尔滨工业大学机电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001

摘要 实现纳米材料焊接的纳米连接技术不仅是研制高性能纳米器件的关键, 还是“自下而上”进行纳米结构制造的重要手段, 决定着新一代纳米器件的性能及可靠性。其中, 纳米钎焊技术对焊接母材损伤小, 可以连接同种或不同种类的纳米材料, 并获得优异的力学及电学性能, 是纳米连接技术的重要发展方向。基于分子动力学, 对纳米颗粒钎料在 SiO₂ 基底上的激光熔融过程进行了仿真分析, 分析了激光辐照导致的不同温度下银纳米颗粒的原子构型变化, 并探究了钎料熔融过程。为了探讨基底对熔化过程的影响, 进一步分析了基底与纳米颗粒之间的接触角、接触长度以及吸附能变化等。研究结果表明: 为了获得可靠的纳米互连结点, 激光辐照下温度对纳米颗粒与衬底之间吸附能的调控是影响纳米互连结点稳定性的主要因素。该仿真结果为实现激光熔融纳米颗粒的连接提供了参考。

关键词 激光技术; 材料加工; 激光焊接; 纳米钎焊; 纳米颗粒; 分子动力学

中图分类号 O562

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.0802025

1 引言

基于纳米材料的新型纳米器件是后摩尔时代电子领域发展的重要方向之一。一维、二维纳米材料作为沟道材料及电极材料, 能提高器件的电学、光学性能, 进而有利于新一代芯片的研制^[1-3]。其中, 纳米连接作为一种实现纳米材料之间互连以及纳米材料与电极之间互连的关键技术, 不仅决定着器件的性能及可靠性, 同时还是一种“自下而上”构建功能性纳米结构的重要手段^[4]。目前, 利用化学处理、激光辐照、电子束辐照、冷焊等方法, 可以实现纳米线之间的直接互连以及纳米线与电极之间的直接互连, 得到较好的电学、力学性能^[5-7]。另外, 通过熔融纳米颗粒、纳米线等钎焊材料, 纳米钎焊技术也可实现纳米材料的连接。纳米钎焊与直接互连相比, 减少了焊接母材的损伤, 同时可以实现不同纳米材料之间的互连, 有利于获得具有高机械强度和优异电学性能的连接结构^[8-9]。

利用激光技术可以对纳米材料进行直接操作如烧结^[10-12], 因此, 通过激光辐照可以实现纳米颗粒的熔融, 并将其应用于纳米材料的钎焊^[13-14]。对激光辐照纳米颗粒进行纳米材料焊接的深入研究, 有利于实现高性能纳米钎焊及器件研制。同时, 通过对激光辐照纳米颗粒的过程进行研究, 可以进一步分析焊接过程中纳米颗粒原子构型以及周围热场、电场分布的变化, 并探讨不同因素对焊接效果的影响^[15-16]。Ren 等^[17-18]利用双温方程计算了飞秒激光作用下纳米颗粒的热场和电场分布, 并研究了激光作用时间、颗粒大小、颗粒间距等因素对纳米颗粒周围热场及电场的影响。Pan 等^[19]利用分子动力学计算了激光加热下金纳米颗粒焊接过程中的烧结颈形成过程。Yang 等^[20-21]计算了不同加热速率下不同尺寸的两个纳米颗粒的原子构型变化。然而, 上述所有仿真模型仅仅考虑了纳米颗粒在不同温度下的原子构型演化过程, 忽略了焊接能量交换过程中基底材料对焊接质量的影响, 缺乏激光辐照下基

收稿日期: 2020-12-01; 修回日期: 2020-12-22; 录用日期: 2021-02-08

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB1104900)

*E-mail: chaozhou@cityu.edu.hk; **E-mail: yljtj@hit.edu.cn

底材料的纳米颗粒熔化仿真,因此研究结果无法完整表征纳米钎焊过程中纳米颗粒作为可靠互连结点的实际原子构型演化过程。本文针对实际的纳米钎焊过程,仿真分析了激光辐照 SiO_2 基底上 Ag 纳米颗粒的原子构型变化,并对熔融过程中基底与纳米颗粒之间的吸附能等进行了分析。研究结果为纳米钎焊的实现提供了理论参考。

2 模型建立

基于激光辐照实现纳米颗粒熔融的主要机理是激光辐照纳米颗粒产生的热场对钎料的作用^[19-21]。在外加温度场下,通过模拟纳米颗粒的原子演化过程,可对不同激光功率辐照下纳米颗粒的熔化演化过程进行研究^[15]。因此,本文通过设置不同的加热条件,模拟激光作用下银纳米颗粒的分子动力学行为,从而获得不同温度场下纳米颗粒在 SiO_2 基底上的原子构型演化过程。模型建立如下:首先,建立银纳米颗粒模型,以面心立方结构的银晶格为基础,综合考虑计算量及计算结果的准确性,构建了直径为 4 nm 的银纳米颗粒,单个颗粒共包含 1961 个银原子,银纳米颗粒的构型如图 1(a)所示。为了方便纳米线钎焊及纳米器件的制造,通常采用含有无定型状态 SiO_2 绝缘层的硅片作为基底。因此,为了模拟银纳米颗粒在 SiO_2 基底上的行为,利用 SiO_2 晶体构建基底结构。由于银纳米颗粒与 SiO_2 基底只在表面发生相互作用,因此沿着晶体的(100)方向将结构劈开,将基底厚度设置为大于原子作用势截断

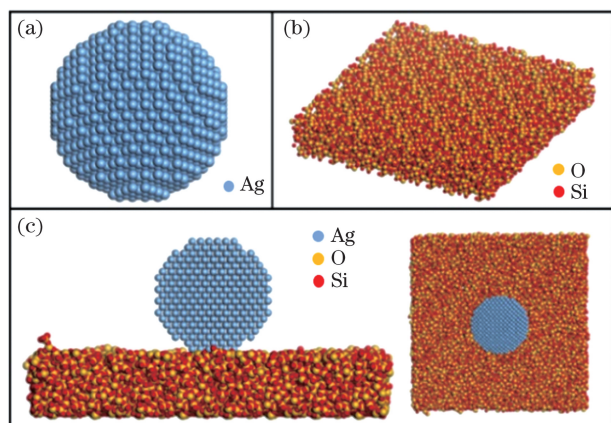


图 1 SiO_2 基底上 Ag 纳米颗粒的原子模型。

(a) Ag 纳米颗粒;(b) SiO_2 基底;(c)颗粒与衬底的装配
Fig. 1 Atom models of Ag nanoparticle on SiO_2 substrate. (a) Ag nanoparticle; (b) SiO_2 substrate; (c) assembly of Ag nanoparticle on SiO_2 substrate

半径的两倍,约为 2.1×10^{-9} m。在此基础上建立非周期性超胞结构,构建边长约为 1.2×10^{-8} m 的 SiO_2 基底。为了模拟硅基底上无定型的 SiO_2 绝缘层,进一步利用正则(NVT)系综将其温度升高为 2000 K,之后在 NVE 系综下高温弛豫 1 ms,最后利用 NVT 系综将高温弛豫后的基底冷却至室温。处理后的基底表面原子的无序性明显增多,获得了无定型 SiO_2 基底,如图 1 (b)所示。银纳米颗粒在无定型 SiO_2 基底上的原子构型如图 1 (c)所示。为了获得最稳定的原子构型,在进行分子动力学仿真之前,对该模型进行了几何结构优化。通过上述方法还可以建立多个纳米颗粒在 SiO_2 基底上的原子构型。

基于几何结构优化后的原子构型,进行了不同温度下的分子动力学仿真。分子动力学仿真参数设置如下:由于几何结构系统处于能量最低的平衡状态,默认初始的原子为随机状态,在此状态下原子的初始速度符合初始温度下的 Maxwell-Boltzmann 分布;将系综设置为 NVT 系综,NVT 系综是温度可控的,默认系统不是孤立系统,可与周围虚拟的热浴进行能量交换,从而能够更好地模拟不同外加温度场作为虚拟热浴场对原子构型的影响;为了抑制 NVT 系综中温度的振荡对原子构型的影响,虚拟热浴温度控制方法采用 Nose-Hoover 恒温器对热浴温度和热浴时间进行设置,步长为 2 fs,仿真时间为 40 ps,以保证充分的能量交换;边界条件为非周期性边界,由于银纳米颗粒与无定型 SiO_2 基底的相互作用只发生在表面,因此在仿真中仅选取无定型 SiO_2 基底底部的三层原子,对其在三个方向上施加完全约束。在上述分子束模拟条件下,对原子构型和能量变化进行提取与分析。

3 分析与讨论

3.1 激光辐照下单个银纳米颗粒的仿真分析

图 2 为单个银纳米颗粒在不同温度下与无定型 SiO_2 基底相互作用的原子构型变化图。可以看出,当外加温度较低时,银纳米颗粒的形状为球形,随着外加温度的不断升高,银纳米颗粒的形状逐渐转化为半球形。与无衬底条件下银纳米颗粒形状为球形的仿真结果^[22]相比,半球形形状来源于纳米颗粒与 SiO_2 界面处衬底对原子构型演化的限制。另外,随着温度的不断升高,构成银纳米颗粒的银原子的无序性现象越来越严重,在温度达到 1200 K 以上时,

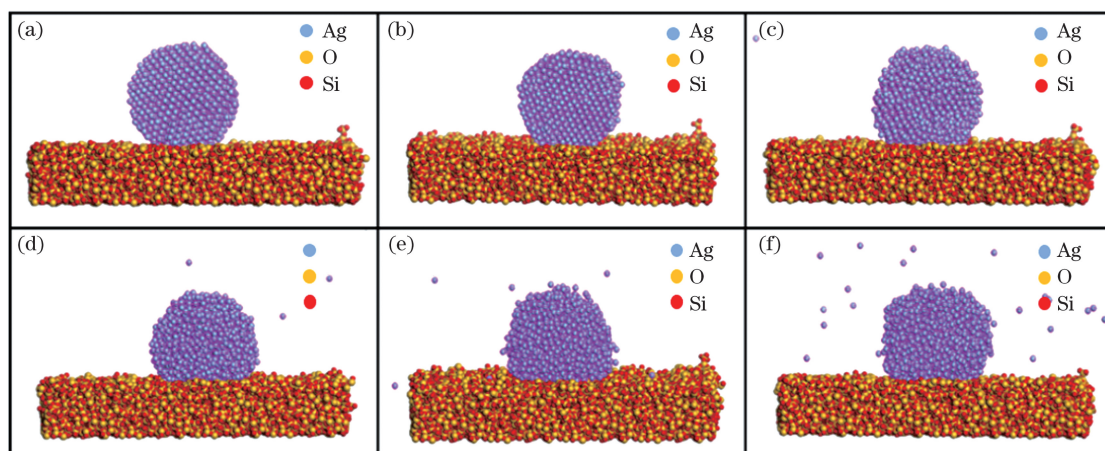


图 2 激光辐照导致的不同温度下单个银纳米颗粒的熔化原子构型变化。(a)400 K;(b)600 K;(c)800 K;(d)1000 K;(e)1200 K;(f)1500 K

Fig. 2 Snapshots for atomic melting configuration of single laser-irradiated Ag nanoparticle at different temperatures.
(a) 400 K; (b) 600 K; (c) 800 K; (d) 1000 K; (e) 1200 K; (f) 1500 K

出现了银原子脱离纳米颗粒表面的现象。根据原子构型在不同温度下的变化,分析得出,当温度低于 400 K 时,银原子处于原位振动阶段,此时银纳米颗粒处于固相。随着温度的升高,银纳米颗粒表面更多的原子被激发,出现了表面预融的状态,银纳米颗粒表面出现了明显的变形。进一步升高温度,表面原子的流动性增加,不断聚集在基底表面。当温度高于 800 K 时,由于温度高于纳米颗粒的熔点,因此出现了银原子脱离纳米颗粒表面的现象。当温度高于 1000 K 时,银纳米颗粒完全处于液相状态,但出现了纳米颗粒收缩的现象。这可能是由于在液相状态下,界面张力迫使纳米颗粒不断向球心会聚,进而出现收缩的现象。

为了更加深入地分析温度对其原子构型的影响,对不同温度下银纳米颗粒与基底的接触长度和接触角度进行了分析。图 3(a)为不同温度下银纳

米颗粒与基底之间的接触参数的变化曲线。可以看出,接触长度和接触角度随着温度的升高均出现了先增加后趋于平缓的现象。通过比较分析不同温度下银纳米颗粒形貌的变化,发现在熔点以下,纳米颗粒的预融现象以及颗粒与基底之间的范德瓦耳斯作用导致表面原子不断向基底聚集,因此接触长度和接触角度不断增大。当温度高于熔点时,由于液相状态下界面张力的作用,原子不断收缩,最终在原子间斥力的作用下保持一定的构型,但是这种状态是一种不稳定的状态。

为了研究激光辐照纳米颗粒时银颗粒与基底的相互作用,进一步对银纳米颗粒与无定型 SiO_2 基底之间的吸附能进行计算:

$$E_{\text{Interaction}} = E_{\text{Total}} - (E_{\text{Ag}} + E_{\text{SiO}_2}), \quad (1)$$

式中: $E_{\text{Interaction}}$ 为银纳米颗粒与无定型 SiO_2 基底之间的相互作用能; E_{Total} 为银纳米颗粒与无定型

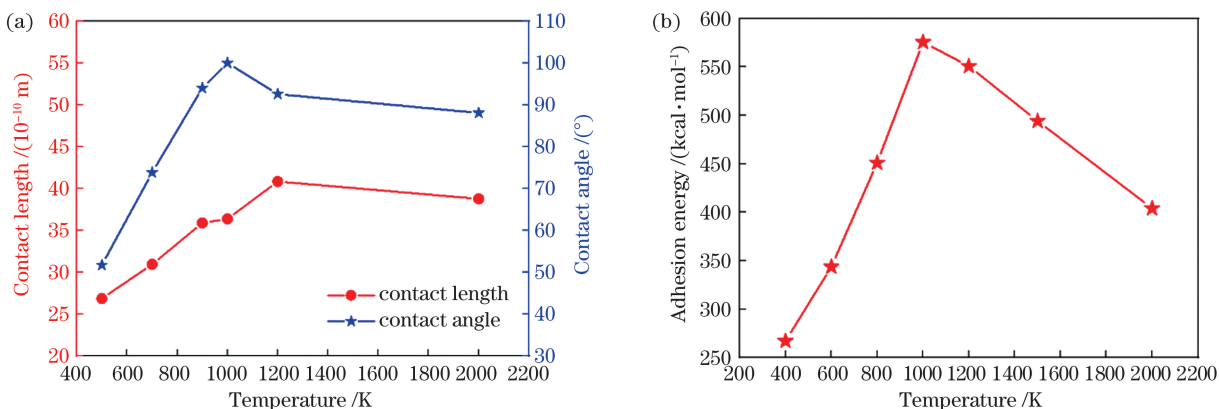


图 3 不同温度下 Ag 纳米颗粒与 SiO_2 之间接触参数和吸附能的变化。(a)接触长度与接触角;(b)吸附能

Fig. 3 Contact parameters and adhesion energies between Ag nanoparticle and SiO_2 substrate at different temperatures.

(a) Contact length and contact angle; (b) adhesion energy

SiO_2 基底的总能量; E_{Ag} 为银纳米颗粒的能量; E_{SiO_2} 为无定型 SiO_2 基底的能量。

由于原子构型的能量为单点能量,因此在计算原子能量的过程中,需要将所有的约束条件去除。另外, $E_{\text{Interaction}}$ 是有正负性的,该参量为正值时表示相互作用能为排斥能,为负值时表示相互作用能为吸附能,而 $E_{\text{Interaction}}$ 的大小表征能量的强弱。在本文中,银纳米颗粒与 SiO_2 基底之间的作用能计算值都为负值,表明它们之间的相互作用是一种相互吸附的作用。为了对其进行比较,后续均采用其绝对值进行分析。单个银纳米颗粒与无定型 SiO_2 基底之间的吸附能随温度的变化曲线如图 3(b) 所示。可以看出,当外加温度在 400~1000 K 之间时,吸附能随着温度的增加呈线性增长。当温度高于

1000 K 时,吸附能迅速降低。通过对比可以得出,接触参数与吸附能随温度变化的规律相似,因此分析认为当温度在熔点附近且小于熔点时,银纳米颗粒与无定型 SiO_2 基底之间的吸附能的大小主要取决于接触面积的大小。而当银纳米颗粒处于液相状态时,原子流动性的增加导致吸附能不断降低。

3.2 激光辐照下多个银纳米颗粒的仿真分析

多个纳米颗粒在不同温度下与基底相互作用的情况则有所不同。纳米颗粒具有极高的表面能,因此在高温下纳米颗粒之间首先出现互熔的现象。首先研究了加热温度为 1200 K 时不同时刻的两个 4 nm 银纳米颗粒在无定型 SiO_2 基底上原子构型的变化,如图 4 所示。初始原子构型如图 4 中 0 时刻所示,银纳米颗粒之间的间距为 1 nm。可以看出,

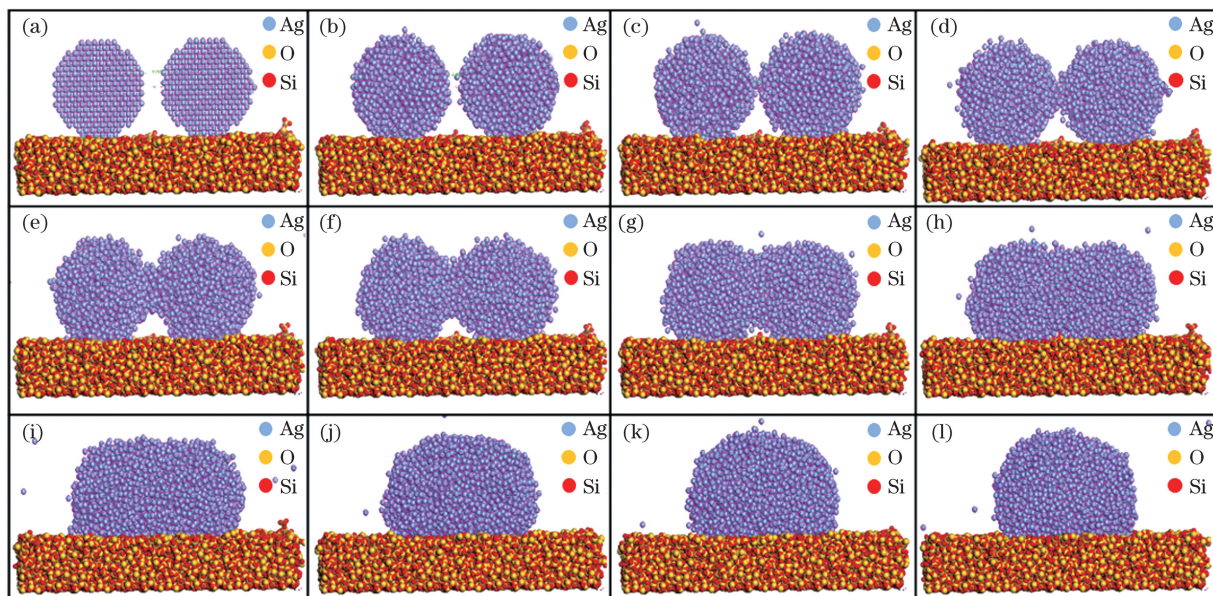


图 4 不同激光加热时间下两个 Ag 纳米颗粒的熔化原子构型。(a)0;(b)0.6 ps;(c)2 ps;(d)4 ps;(e)6 ps;(f)8 ps;(g)10 ps;(h)12 ps;(i)18 ps;(j)30 ps;(k)34 ps;(l)40 ps

Fig. 4 Snapshots for atomic melting configuration of two Ag nanoparticles under different laser heating time. (a) 0; (b) 0.6 ps; (c) 2 ps; (d) 4 ps; (e) 6 ps; (f) 8 ps; (g) 10 ps; (h) 12 ps; (i) 18 ps; (j) 30 ps; (k) 34 ps; (l) 40 ps

原先两个纳米颗粒在经过一定时间的高温弛豫之后熔合为一个纳米颗粒。通过对不同时刻下原子构型进行分析,可以看出,原子构型的变化随着时间的迁移主要分为五个阶段,即原子原位振动和表面原子预熔阶段(0.6 ps)、烧颈形成阶段(0.6~10 ps)、原子重组阶段(12~18 ps)和原子构型收缩阶段(30~40 ps)。进一步获得整个高温弛豫过程中 Ag 纳米颗粒非键能的变化,如图 5 所示。当高温弛豫时间为 15 ps 时,非键能出现了明显的降低现象。由此看出,在高温弛豫过程中,随着温度的不断升高,原子动能不断升高,根据托马斯-费米统计方法

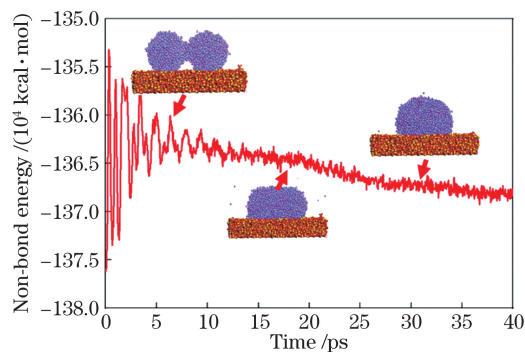


图 5 激光加热过程中两个 Ag 纳米颗粒的非键能
Fig. 5 Non-bond energy of two Ag nanoparticles during laser heating

可知,原子的动能正比于电子云密度的三分之二,因此纳米颗粒的电子云不断聚集,与此同时纳米颗粒表面能促使颗粒不断熔合,这进一步增大了电子云密度,导致库伦相互作用的库伦能降低。由于非键能主要由银纳米颗粒的范德瓦耳斯作用能和库伦能组成,因此非键能在原子重组和结构收缩阶段出现了降低的现象。

在分析了基底上多个纳米颗粒的原子构型随时间的变化之后,获得了两个银纳米颗粒在不同温度下弛豫之后的原子构型图,如图 6 所示。可以看出,当温度较低时,银纳米颗粒表面原子只出现原位振

动和表面预熔的现象,无烧颈形成。随着温度的不断升高,如温度为 600 K 时,纳米颗粒最终出现了烧颈不断生长的现象,但在熔点温度以下,原子构型呈哑铃状,接触部位出现晶格扭曲现象,烧颈位置处的原子排布更加无序,而纳米颗粒两侧的原子仍然保持原先的结构。当温度高于纳米颗粒的熔点时,表面原子运动剧烈,同时液相下纳米颗粒的流动性增加,产生了原子重组的现象,如图 6(e) 所示。当温度继续升高时,熔为一个纳米点的银纳米颗粒在界面张力的作用下出现了不断收缩的现象,同时表面原子不断脱离,表明这是一种不稳定的状态。

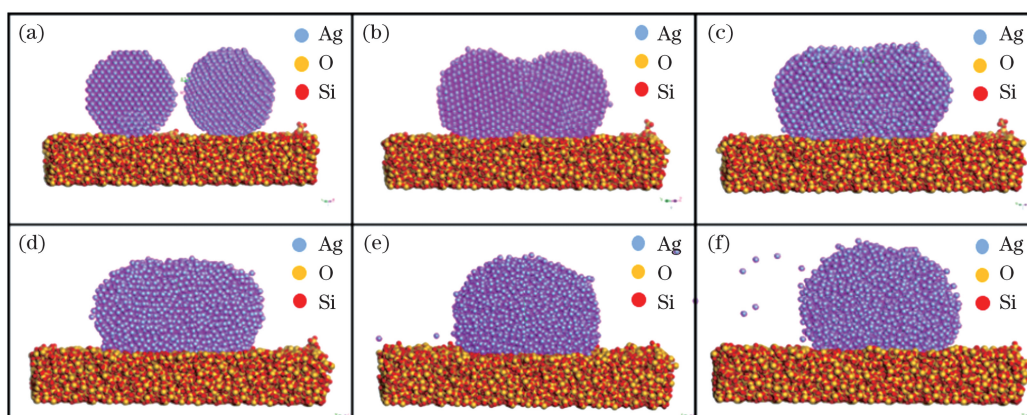


图 6 激光辐照导致的不同温度下两个银纳米颗粒的熔化原子构型变化。(a)400 K;(b)600 K;(c)800 K;(d)1000 K;(e)1200 K;(f)1500 K

Fig. 6 Snapshots for atomic melting configuration of two laser-irradiated Ag nanoparticles at different temperatures.
(a) 400 K; (b) 600 K; (c) 800 K; (d) 1000 K; (e) 1200 K; (f) 1500 K

基于上述获得的不同温度下弛豫的原子构型,进行了银纳米颗粒与基底之间的吸附能计算。图 7 所示为不同温度下两个银纳米颗粒与基底之间吸附能的变化曲线。可以看出,与基底上单个纳米颗粒的吸附能变化情况相似,两个银纳米颗粒与基底之间的吸附能随着温度的变化出现了先升高后降低的

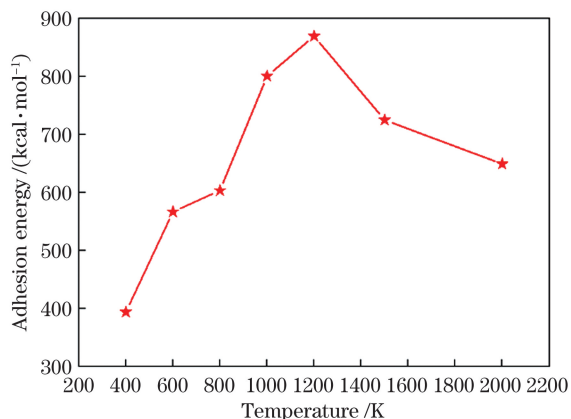


图 7 不同温度下两个 Ag 纳米颗粒与 SiO₂ 之间的吸附能
Fig. 7 Adhesion energies between two Ag nanoparticles and SiO₂ substrate at different temperatures

现象。当温度达到 1200 K 以上时,都出现了大量的原子丢失的现象,表明原子构型中的液相部分增多。因此当温度大于临界熔融温度时,原子构型中的液相部分增多,原子在衬底上的固相部分减少,表现为吸附能的降低。综上可知:始终存在临界熔融温度,在该温度下,银纳米颗粒与无定型 SiO₂ 基底之间的吸附能达到最大,对于两个直径为 4 nm 的 Ag 纳米颗粒,温度 1200 K 附近的吸附能最大。另外,通过对比图 3(b),可以明显发现,两个银纳米颗粒在基底上熔化后的吸附能明显高于单个纳米颗粒在基底上熔化后的吸附能,这是由于接触面积的增大是导致吸附能增加的主要原因。

4 结 论

基于分子动力学方法,探讨了 SiO₂ 基底上直径为 4 nm 的纳米颗粒在不同温度下的原子构型演化过程,模拟了钎焊过程中激光辐照颗粒导致的纳米颗粒熔融过程。当温度达到 800 K 时,单个 Ag 纳米颗粒的原子构型为半球形,在 1000 K 温度下,单

个 Ag 纳米颗粒的吸附能达到最大;当温度为 1200 K 时,两个纳米颗粒出现原子晶格变化,并形成烧颈,进而熔融为单个颗粒,可完全形成单个纳米互连结点,且此时与 SiO₂ 基底的吸附能达到最大,高于单个颗粒作为互连结点的吸附能。另外,不同个数的 Ag 纳米颗粒与 SiO₂ 基底之间的吸附能随着温度的升高都出现先升高后降低的现象,因此存在最佳的临界温度,在该温度下吸附能达到最大,焊接后可获得稳定的纳米互连结构。上述仿真结果为后续基于激光熔融纳米颗粒实现纳米材料钎焊提供了参考。

参 考 文 献

- [1] Zhang S L, Nguyen N, Leonhardt B, et al. Carbon-nanotube-based electrical conductors: fabrication, optimization, and applications [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(6): 1800811.
- [2] Hills G, Lau C, Wright A, et al. Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors[J]. *Nature*, 2019, 572(7771): 595-602.
- [3] Wang G W, Hou C J, Long H T, et al. Electronic and optoelectronic nanodevices based on two-dimensional semiconductor materials [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2019, 35(12): 1319-1340.
- [4] Zhao Z J, Gao M, Hwang S, et al. Heterogeneous nanostructures fabricated via binding energy-controlled nanowelding [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(7): 7261-7271.
- [5] Liang X W, Zhao T, Zhu P L, et al. Room-temperature nanowelding of a silver nanowire network triggered by hydrogen chloride vapor for flexible transparent conductive films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(46): 40857-40867.
- [6] Dai S W, Li Q, Liu G P, et al. Laser-induced single point nanowelding of silver nanowires [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(12): 121103.
- [7] Lee S J, Lee Y B, Lim Y R, et al. High energy electron beam stimulated nanowelding of silver nanowire networks encapsulated with graphene for flexible and transparent electrodes [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 9376.
- [8] Li Q, Liu G P, Yang H B, et al. Optically controlled local nanosoldering of metal nanowires [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(19): 193101.
- [9] Peng Y, Cullis T, Inkson B. Bottom-up nanoconstruction by the welding of individual metallic nanoobjects using nanoscale solder [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 91-96.
- [10] Ma L X, Zheng C, Li D T, et al. Analysis of force to capture nanoparticles by composite laser AFM probe [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(7): 070601.
马丽心, 郑纯, 李丹婷, 等. 激光复合 AFM 探针捕获纳米微粒的作用力分析 [J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(7): 070601.
- [11] Chen Z Y, Fang G, Cao L C, et al. Direct writing of silver micro-nanostructures by femtosecond laser tweezer [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(4): 0402006.
陈忠贇, 方淦, 曹良成, 等. 飞秒激光光镊直写银微纳结构 [J]. *中国激光*, 2018, 45(4): 0402006.
- [12] Liao J N, Wang X D, Zhou X W, et al. Femtosecond laser direct writing of copper microelectrodes [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(10): 1002013.
廖嘉宁, 王欣达, 周兴汶, 等. 飞秒激光直写铜微电极研究 [J]. *中国激光*, 2019, 46(10): 1002013.
- [13] Kim S J, Jang D J. Laser-induced nanowelding of gold nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(3): 033112.
- [14] Cui J L, Yang L J, Wang Y, et al. Nanospot soldering polystyrene nanoparticles with an optical fiber probe laser irradiating a metallic AFM probe based on the near-field enhancement effect [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4): 2294-2300.
- [15] Nandy J, Yedla N, Gupta P, et al. Sintering of AlSi₁₀Mg particles in direct metal laser sintering process: a molecular dynamics simulation study [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 236: 121803.
- [16] Li X, Jiang L. Size distribution control of metal nanoparticles using femtosecond laser pulse train: a molecular dynamics simulation [J]. *Applied Physics A*, 2012, 109(2): 367-376.
- [17] Ren X Y, Li X, Wei F Q, et al. Thermal field simulation of Ag nanoparticles induced by femtosecond laser [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2020, 208(1): 128-137.
- [18] Ren X Y, Li X, Wei F Q, et al. Electric field simulation of Ag nanoparticles induced by femtosecond laser in welding process [J]. *Ferroelectrics*, 2020, 563(1): 153-163.
- [19] Pan H, Ko S H, Grigoropoulos C P. The solid-state neck growth mechanisms in low energy laser sintering of gold nanoparticles: a molecular dynamics simulation study [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2008, 130(9): 092404.
- [20] Yang L Q, Gan Y, Zhang Y W, et al. Molecular

- dynamics simulation of neck growth in laser sintering of different-sized gold nanoparticles under different heating rates[J]. *Applied Physics A*, 2012, 106(3): 725-735.
- [21] Jiang S, Zhang Y W, Gan Y, et al. Molecular dynamics study of neck growth in laser sintering of hollow silver nanoparticles with different heating rates[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(33): 335302.
- [22] Cui J L, Yang L J, Zhou L, et al. Nanoscale soldering of axially positioned single-walled carbon nanotubes: a molecular dynamics simulation study [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(3): 2044-2050.

Molecular Dynamics Simulation of Laser Melting of Silver Nanoparticles on SiO₂ Substrate

Hou Chaojian^{2*}, Wang Genwang^{1,3}, Wang Yang^{1,3}, Zhang Hongzhi^{1,3}, Yang Lijun^{1,3**}

¹Key Laboratory of Microsystems and Microstructures Manufacturing, Ministry of Education, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China;

²Department of Biomedical Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China;

³School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China

Abstract

Objective As a technology of welding nanomaterials, nano-welding is not only an important “bottom-up” means for manufacturing nanostructures, but also a key technology for the development of high-performance integrated circuits with reliable interconnection points. Among all nano-welding methods, the nanometer brazing technology of melting nanomaterials under laser irradiation, as one of most reliable methods, is utilized to realize nano-device-level interconnection. This technology reduces the damage to the welding base materials, achieves the interconnection points with high mechanical strength, and even maintains the excellent electrical performance of the devices. However, the previous theoretical models of nano-welding have only considered the atomic configuration evolution process of nanoparticles at different temperatures, ignoring the effect of substrate materials on the energy exchange process for achieving the best welding quality. Moreover, the simulation of nanoparticle melting under laser irradiation without substrates cannot completely represent the evolution of actual atomic configuration of nanoparticles as a reliable interconnection node during the brazing process. Therefore, in view of the actual brazing process of nanometer brazing, the change of atomic configuration of Ag nanoparticles on a SiO₂ substrate under laser irradiation is simulated and analyzed. More importantly, the adsorption energy between the substrate and nanoparticles during the melting process is discussed in detail. These results provide a theoretical basis for the realization of actual nanometer brazing.

Methods To obtain the melting evolution process of nanoparticles at the atomic level under laser irradiation, molecular dynamics (MD) simulation based on classical mechanics is used for establishing the simulation model. In the simulation model, single and multiple Ag nanoparticles are considered. Also, amorphous silica is obtained by the energy minimization process for supporting an energy-exchanging substrate in the melting evolution process of nanoparticles. This paper simulates the melting process of silver nanoparticles induced by a laser. In the melting simulation, geometric structure optimization is first executed as an initial system state. The laser irradiation energy is applied by controlling the corresponding evolution temperature of an atomic structure. The melting process utilizes a canonical ensemble NVT to carry out the relaxation of an atomic configuration. The Nose-Hoover thermostat method is used to set the temperature and bath time for matching the requirement of energy exchange. The boundary condition is an aperiodic boundary. Three bottom atoms of the amorphous SiO₂ substrate are selected to exert fixed constraints in three directions in the simulation. After simulation, the atomic configuration and energy change are extracted and analyzed for the subsequent discussion of contact length, contact angle, and adhesion energy.

Results and Discussions When the applied temperature is low, the shape of silver nanoparticles is spherical. With the increase of applied temperature, the shape of silver nanoparticles gradually changes to a hemispherical shape (Fig. 2). The hemispherical shape is attributed to the restriction of the substrate at the interface between nanoparticles and SiO₂ substrate during the evolution of atomic configuration. The changes of contact length and

contact angle between silver nanoparticles and substrate at different temperatures are analyzed [Fig. 3(a)]. The contact length and contact angle increase first and then reach a flat state with the increase of temperature. The adsorption energy between a single silver nanoparticle and an amorphous SiO₂ substrate versus temperature is discussed [Fig. 3(b)]. When the applied temperature is 400–1000 K, the adsorption energy increases linearly with temperature. When the temperature is higher than 1000 K, the adsorption decreases rapidly. The changes of the atomic configuration of two silver nanoparticles on the amorphous SiO₂ substrate at different time are conducted (Fig. 4). The original two nanoparticles fuse into one after high-temperature relaxation. The adsorption energy of two silver nanoparticles melted on the substrate is significantly higher than that of a single nanoparticle, which was attributed to the increase of contact area (Fig. 7).

Conclusions In summary, based on the molecular dynamics method, the evolution process of the atomic configuration of 4 nm-diameter nanoparticles on SiO₂ substrate at different temperatures is discussed, and the melting process of nanoparticles caused by laser irradiation in the actual brazing process is simulated. When the temperature reaches 800 K, the atomic configuration of a single Ag nanoparticle forms a hemispherical shape, and the adsorption capacity of a single Ag nanoparticle reaches the maximum at 1000 K. At a temperature of 1200 K, the atomic lattice change, sintering neck formation, and melting of two nanoparticles into a single particle occur. The atomic configuration can completely form a single nano-interconnection node. The adsorption capacity with a SiO₂ substrate can reach the maximum, higher than the adsorption capacity of a single particle as an interconnection node. In addition, the adsorption energy increases first and then decreases with temperature based on different numbers of Ag nanoparticles and the SiO₂ substrate. Therefore, there is an optimal critical temperature to maximize the adsorption energy and to ensure a stable nano-interconnect structure after welding. The above simulation results lay a theoretical foundation for the subsequent realization of laser melting of nanoparticles and nanomaterial brazing.

Key words laser technique; material processing; laser welding; nano-soldering; nanoparticles; molecular dynamics

OCIS codes 140.3390; 350.3850