

**В.В. Бондаренко, Я.Ю. Осипенко, М.О. Пасічний, Т.В. Запорожець**

## **ДОСЛІДЖЕННЯ АТОМІСТИЧНИМ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО НЕСТІЙКОСТІ НАНОДРОТИНОК НА КОНТАКТАХ З'ЄДНАНЬ**

*Досліджено нестійкість ізольованих дротин у процесі відпалу, а також нестійкість дротин в області їх контакту при спіканні. Отримано самочинну фрагментацію ізольованих нанодротин, спричинену нестійкістю Плато-Релея. Показано, що причиною розривів також може бути місце контакту дротин між собою.*

**Ключові слова:** нанодротинки, спікання, фрагментація, нестійкість Плато-Релея, метод Монте-Карло, атомістичне моделювання.

### **Вступ**

При отриманні та технологічному використанні наноструктур завжди виникає питання про їх стабільність, оскільки на відміну від макрооб'єктів наносистеми можуть за досяжний час мінімізувати поверхневу енергію під дією сил поверхневого натягу. Наприклад, теоретично обґрунтовано й експериментально продемонстровано нестійкість порожнистих радіальних наночастинок внаслідок дії капілярних сил [1, 2]. Іншим прикладом, як нанорозмірні ефекти дозволяють застосовувати теорію рідин до твердотільних систем, є використання нестабільності Плато-Релея для пояснення явища дроблення нанодротин на окремі частинки. Взагалі кажучи, причини і механізм розділення падаючого потоку рідини на окремі краплі із меншою загальною площею було експериментально досліджено і теоретично обґрунтовано майже 150 років тому Джозефом Плато і лордом Релеєм для рідин. Через століття по тому Ф. Ніколс і В. Муллінс розвинули теорію лінійної стійкості для твердих тіл і дійшли висновків, що 1) стержень радіусом  $R_0$  нестійкий до будь-яких збурень морфології із довжиною хвилі  $\lambda$ , більшою за довжину кола перерізу стержня; 2) максимальна швидкість росту збурень відбувається при певній довжині хвилі  $\lambda_m$ , яка визначається механізмом масоперенесення ( $8.89R_0$ ,  $9.02R_0$ , та  $12.96R_0$  відповідно для поверхневої дифузії, для дифузії з поверхні в об'єм та із об'єму на поверхню); 3)  $\lambda_m$  визначає відстані між сферами, у які оптимізується кожен фрагмент [3].

Очевидно, що швидкість масопереносу є недостатньою для забезпечення зміни конфігурації у твердотільних макродротках, тому для них нестійкість спостерігається лише при надплавильних температурах, коли речовина перебуває у рідкому стані. Однак зменшення розмірів дротин до нанометричних веде до зниження температури, при якій стає можливою фрагментація. Зокрема, для дротин діаметром 30-50 нм нестійкість було помічено при 400°C [4], а для діаметра 10 нм – при кімнатній

температурі [5]. Таким чином, нестійкість можна отримати при ініціації збурення певним фізико-хімічним способом і навіть самочинно для нанодротин.

На сьогодні існує цілий ряд задач, коли потрібно запобігти нестійкості або, навпаки, використати нестійкість як технологічний засіб. Прикладом можуть слугувати технології виготовлення матриці наноточок розміром  $72.5 \pm 6.8$  нм у результаті фрагментації лінійчатої металевої наноструктури при імпульсному лазерному опроміненні [6], а також при нагріванні [3, 7]. При відпалюванні нанодротин оксиду міді, на які попередньо було осаджено оксид алюмінію, вдалося синтезувати ланцюги частинок міді, інкапсульованих у нанотрубки оксиду алюмінію [8]. У експериментах [9] підтверджено, що період фрагментації стержнів оксиду титану та розмір окремих частинок залежить від особливостей опромінення чи відпалу і початкових геометричних параметрів. Сьогодні періодичні впорядковані наноструктури є перспективними для запису і збереження інформації, каталізу, розпізнавання ДНК тощо. Нестійкість Плато-Релея можна розглядати як засіб варіювання морфологією нанооб'єктів для отримання структур із заданими характеристиками.

З іншого боку, існують процеси, у яких все ж необхідно уникнути нестійкості та не допустити фрагментації системи. Кілька років тому було розроблено методику, яка забезпечує саморегулювання розмірів стовпа рідини і кривизни його поверхні в залежності від інтенсивності лазерного випромінювання всередині рідини за рахунок балансу між тиском світлового випромінювання та силами поверхневого натягу [10]. Це відкриття дало нові можливості для створення рідких світловодів та їх застосувань, оскільки стало можливим стабілізувати стовп з відношенням висоти до діаметра порядку 100. Іншим проявом нестійкості Плато-Релея є утворення намистоподібних структур при осадженні піролітичного хрому на багатостінні вуглецеві нанотрубки. У [11] показано, що існує критичний діаметр нанотрубки, менше якого напилений хром стягується у намистини, а більше якого осідає суцільним прошарком. Однією із найновіших методик, яка дозволяє боротися з негативними наслідками нестійкості, можна вважати технологію самообмежуючого плазмонного зварювання нанодротинок [12]. Для підвищення ефективності концентрації світла в сонячних батареях запропоновано використовувати зварну сітку із срібних нанодротин. Стандартний спосіб підігріву підкладки або всього зразка не тільки пошкоджує оточуючі матеріали, а й призводить до руйнування дротин у місцях контакту (рис. 1а). У роботі [12] запропоновано плазмонну технологію зварювання, яка забезпечує локальне нагрівання лише у місцях контакту без істотного впливу на оточуючі матеріали. При цьому морфологія з'єднання принципово відрізняється від з'єднання при рівномірному нагрівання (рис. 1б). Пояснюється це тим, що оптичне нанозварювання є самообмежуючим: при спіканні дротин погіршується збудження плазмонних мод і генерація тепла істотно падає. Автори відзначають, що руйнування дротин при рівномірному нагріванні системи пов'язано з нестійкістю Плато-Релея. Дійсно, рушійні сили мають ту саму природу і спричинені оптимізацією поверхневої енергії, але область розриву має принципово іншу геометрію і, відповідно, умови нестійкості мають бути іншими.

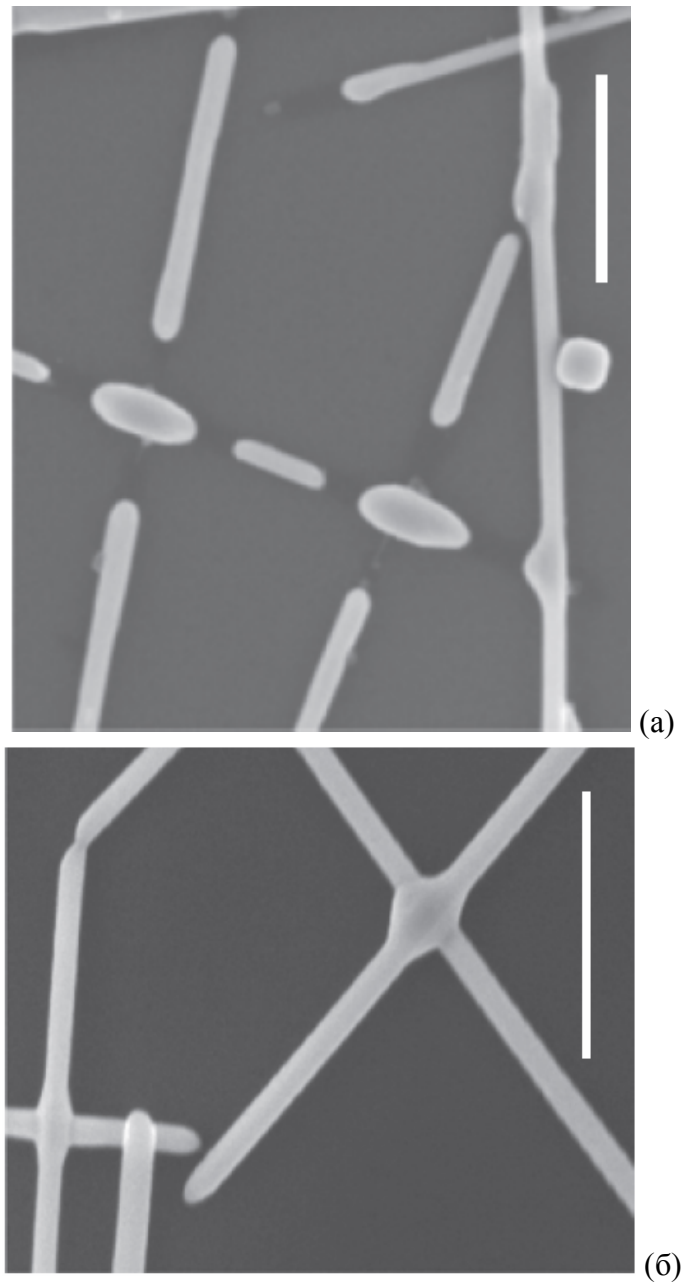


Рис. 1. З'єднання нанодротинок срібла у результаті рівномірного нагрівання підкладки (а) та оптичного зварювання галогеновою лампою (б), одиниця шкали 500 нм [12].

Метою даної роботи було дослідження кінетики еволюції контакту двох нанодротин за допомогою атомістичного моделювання. У цьому дослідженні ми не використовуємо локальне нагрівання, а лише аналізуємо кінетику процесу спікання та розпаду нанодротинок при рівномірному нагріванні зразка.

### Опис моделі

Моделювання процесу спікання нанодротинок здійснювалося методом Монте-Карло на тривимірній системі вузлів фрагмента ГЦК ґратки розміром  $L_x \times L_y \times L_z$

( $L_x = 300a$ ,  $L_y = 600a$ ,  $L_z = 100a$ , де  $a$  – параметр ґратки). Кожна з дротинок при ініціалізації задавалася як геометричне місце точок атомів у межах циліндра радіусу  $R$ , вісь якого визначена направляючим вектором та точкою. Інші вузли залишалися вакантними. На систему по всіх трьох осях накладалися періодичні граничні умови з додатковими зміщеннями для формування нескінченної тривимірної сітки однотипних з'єднань нанодротин (рис. 2). Причому лінійні розміри зразка (відстань між найближчими з'єднаннями) повинні бути більшими періоду релеєвської нестійкості  $\lambda$ .

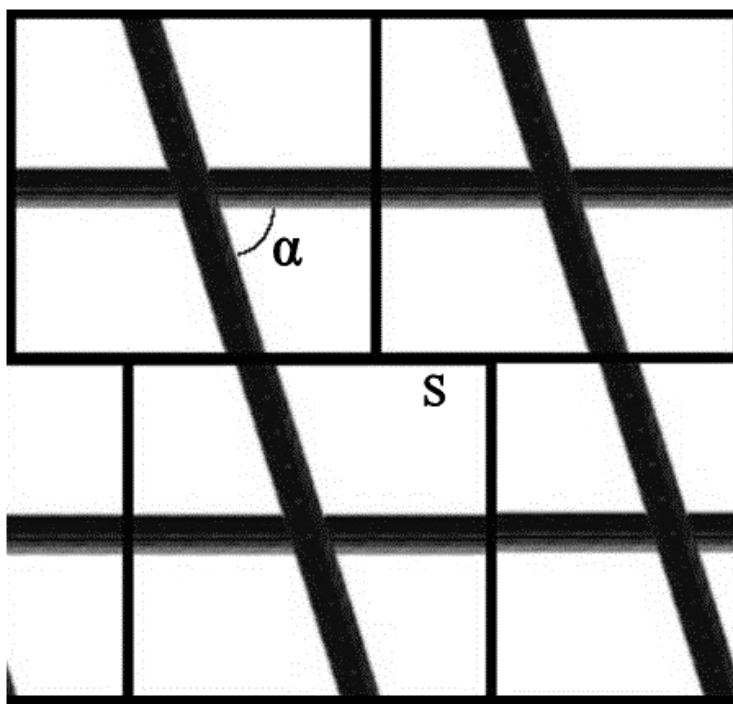


Рис. 2. Схема накладання періодичних граничних умов зі зміщеннями  $S$  на модельну систему (переріз у площині дротинок).

Очевидно, що при використанні єдиної решітки можна незалежно задати кристалографічну орієнтацію лише однієї дротини. Орієнтація іншої залежатиме від кута розорієнтації  $\alpha$ .

Енергія системи  $E$  визначалася через суму парних енергій взаємодії атомів  $\varphi$  у межах першої координаційної сфери.

Стохастичні переходи між послідовними мікростанами з енергіями  $E_1$  і  $E_2$  реалізувалися за алгоритмом Метрополіса: атом здійснює стрибок у вакантний вузол у межах першої координаційної сфери, якщо це призводить або до зменшення повної енергії системи, або до її збільшення з імовірністю за Больцманом при даній температурі  $T$ :

$$\exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right).$$

Для оптимізації роботи алгоритму пробні стрибки не здійснюються, а прораховуються зміни конфігурації атомів, які відбулися б у результаті стрибка. Термін вакансія використано для вакантних вузлів у межах першої координаційної сфери атомів. Стрибки атомів у вакантні вузли можна розглядати як обмін місцями вузлів двох типів: атома і вакансії. Якщо стрибки атомів реалізуються лише у межах першої координаційної сфери, то реальними претендентами на обмін (що забезпечують масоперенесення) є лише поверхневі атоми та приповерхневі вакансії. Поверхневими будемо вважати вузли, які серед найближчих сусідів мають не менше одного і не більше  $Z - 1$  вузлів іншого типу ( $Z$  – координаційне число і для ГЦК ґратки рівне 12).

Для ефективного використання машинного часу і коректного обрахунку часу (тривалості) процесу доцільно розглядати переходи лише для різнотипних пар приповерхневих вузлів (тобто лише ті обміни, які реально можуть змінити стан системи). Для випадкової зміни стану конфігурації системи немає принципової різниці обирати приповерхневу вакансію, а потім у межах її найближчого оточення атом чи навпаки. Нами був обраний перший варіант. Для вибору лише приповерхневих вакансій створено їх список, який обновлюється після кожної зміни стану системи (після кожного обміну перевіряється локальне оточення і враховується, що атом може тільки “розблокувати” вакансію, тобто зробити її приповерхневою, а вакансія – тільки “заблокувати” іншу вакансію, тобто зробити неможливим її вибір).

Очевидно, що на кожному кроці алгоритму кількість вакансій, доступних для вибору, змінюється, що потрібно враховувати при обрахунку Монте-Карло часу (в Монте-Карло кроках – МКК)  $\Delta t = 1/N_V$ , де  $N_V$  – кількість приповерхневих вакансій на даному кроці алгоритму Метрополіса. Таким чином, кожен обмін (перехід між мікростанами) дає різний внесок у загальний час процесу.

### Результати та їх обговорення

Для перевірки коректності роботи моделі та оцінки релеєвської довжини хвилі  $\lambda$  було досліджено нестійкість ізольованих нанодротин до фрагментації. Для цього було проведено моделювання поведінки окремих дротин різних радіусів у сильно видовженому вздовж осі дротини зразку ( $L_x = 100R$ ). У результаті було отримано фрагментацію дротин з середнім значенням  $\lambda \approx 5R$ . Занижене порівняно з експериментальним значення  $\lambda$  можна пояснити переважанням поверхневого механізму дифузії зі значним випаровуванням поверхневих атомів та осадженням у іншому місці поверхні дротини. Отриману оцінку було використано для визначення мінімально можливих розмірів модельного зразка. Для урахування можливих розривів поза зоною контакту дротинок лінійні розміри зразка у площині дротинок повинні значно перевищувати  $\lambda$ .

Для дослідження нестійкості у місцях дотику дротинок було проведено серію експериментів при різних радіусах дротинок  $R_1$ ,  $R_2$  (від  $10a$  до  $17a$ ), різній орієнтації дротинок та різних кутах їх взаємної розорієнтації  $\alpha$ . Для реалізації умов дотику

початкова відстань між осями дротин в ортогональному до них напрямі становила  $R_1 + R_2$ .

У всіх комп'ютерних експериментах спостерігається якісно подібна картина – у місці контакту кількість матеріалу збільшується і центральна область набуває форми близької до октаедричної (рис. 3а). Це відбувається за рахунок перенесення речовини із сусідніх до початкового контакту ділянок, що призводить до потоншення дротин і формування перешийків, які, в кінці кінців, зникають (рис. 3б). Причому відразу після руйнування перешийку спостерігається потовщення дротини у місці розриву, яке пізніше після перерозподілу надлишку речовини оптимізує форму відповідно до радіусу кривизни дротини. Представлена на рис. 3б морфологія контакту візуально подібна до рис. 1а з експериментальним результатом зварювання при рівномірному нагріванні підкладки. Рис. 3а якісно схожий до випадку на рис. 1б, коли підведене тепло лише оплавало місце контакту.

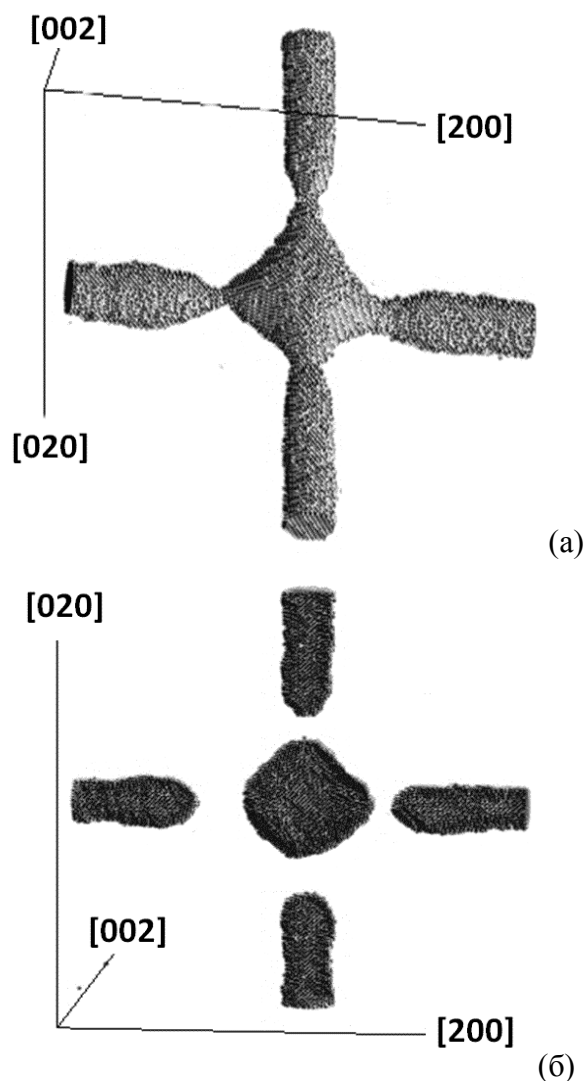


Рис. 3. Еволюція контакту при відпалі нанодротинок з радіусами  $R_1 = R_2 = 12a$ , орієнтаціями  $[200]$  та  $[020]$ , кутом розорієнтації  $\alpha = 90^\circ$  :

(а)  $t_1 = 2,5 \times 10^5$  МКК та (б)  $t_2 = 4,1 \times 10^5$  МКК.

Очевидно, що при однакових радіусах та кристалографічних орієнтаціях дротинок утворення перетинок має відбуватися симетрично у чотирьох напрямках. Було оцінено середній час утворення розривів (повного виокремлення центральної частини) при зміні радіусу дротинок (рис. 4). При збільшенні радіусу дротин залежність часу розривання на контакті виходить на лінійну. У серії експериментів з кристалографічними орієнтаціями [111] вздовж осей дротин було підтверджено близький до лінійного характер залежності часу розриву від радіусу, аналогічно до орієнтацій [200].

Якщо кут розорієнтації дротин змінювати, то змінюється кристалографічна орієнтація однієї із дротин (внаслідок використання у моделі єдиної решіткової структури), а отже оцінювати час виокремлення центральної частини через усереднення час чотирьох розривів некоректно навіть у випадку однакових радіусів дротин. Тому при дослідженні впливу кута розорієнтації на час відриву аналізувався лише час до утворення першого розриву. Результати залежності часу першого відриву, коли одна з дротинок мала кристалічну орієнтацію [200], а інша – змінну при зміні кута розорієнтації  $\alpha$ , приведено на рис. 5.

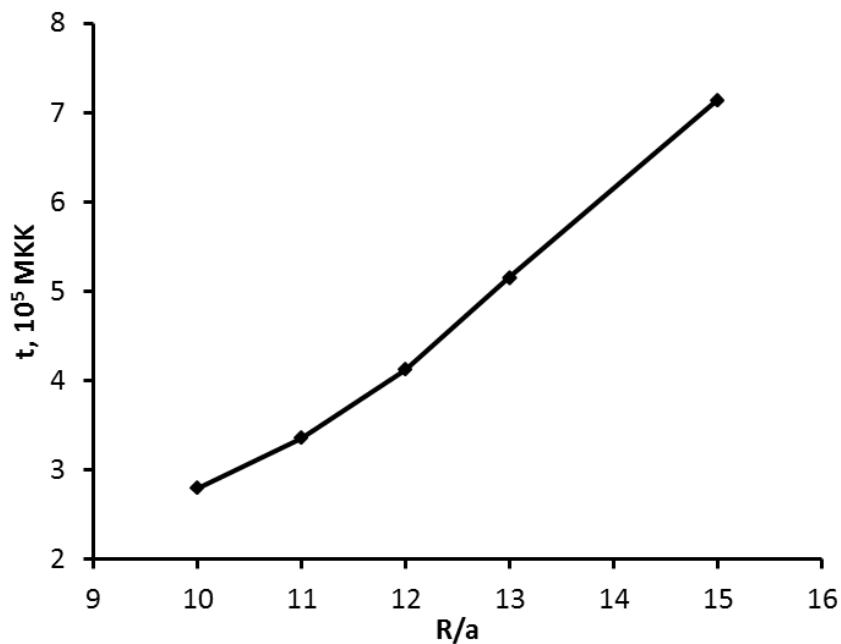


Рис. 4. Залежність часу розривання дротин на контакті від радіусу для взаємно перпендикулярних дротин з кристалографічною орієнтацією [200].

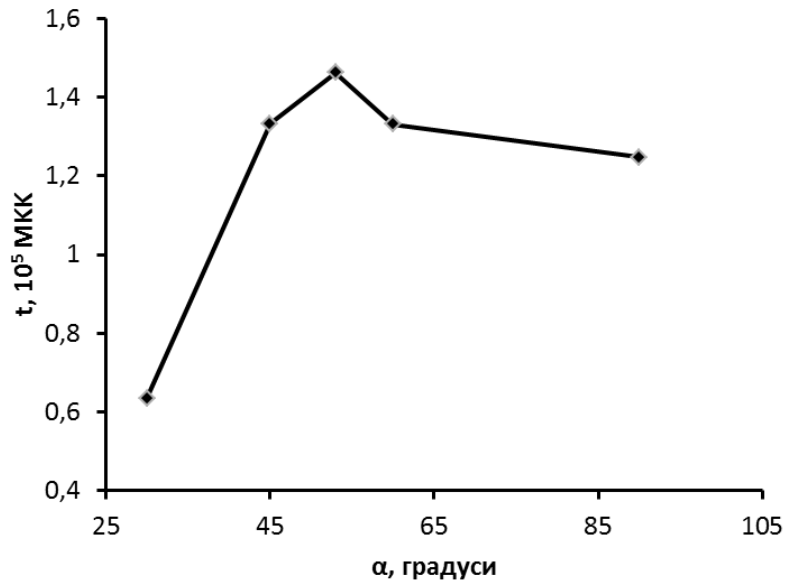


Рис. 5. Залежність часу першого розриву дротин на контакті від кута розорієнтації дротин  $\alpha$  : одна дротина має кристалографічну орієнтацією [200], орієнтація іншої визначається кутом розорієнтації  $\alpha$  .

До несиметричної картини виділення центральної частини призводить не тільки різна кристалографічна орієнтація дротин, а й відмінність їх початкових радіусів. Як було показано вище, для загоювання проміжків між дротинами в області початкового контакту забирається матеріал із зони майбутнього розриву. Якщо одна дротина тонша, то матеріал такої зони буде вичерпано швидше. Тобто розриватися повинна спочатку тонша дротина, а потім товща. Це підтверджено у комп'ютерному експерименті і показано, що час розривання тоншої дротини від відношення радіусів має приблизно лінійний характер (рис. 6).

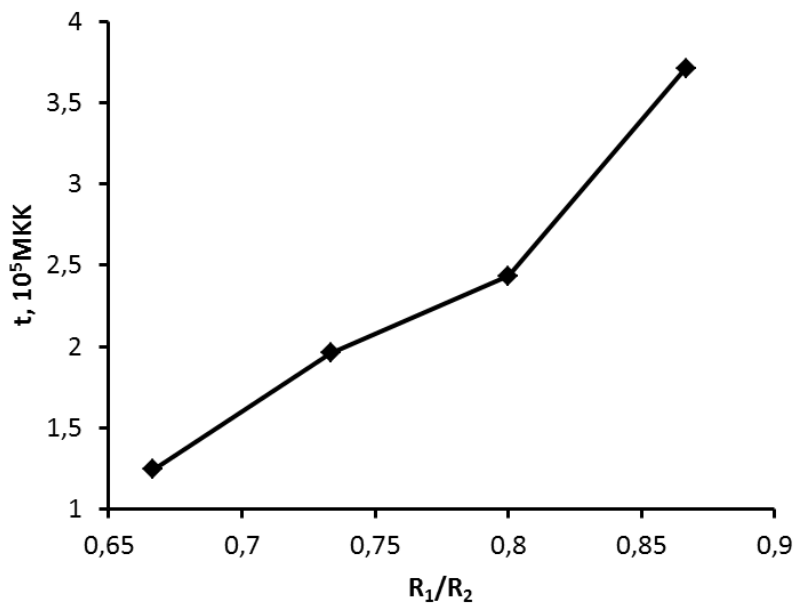


Рис. 6. Залежність часу розривання дротин на контакті від співвідношення радіусів для дротин з кристалографічною орієнтацією [111].



Еволюція зони розриву дротинки у часі відображена серією знімків модельної системи на рис. 7, а відповідні розподіли кількості атомів у перерізах, перпендикулярних до осі дротини – на рис. 8.

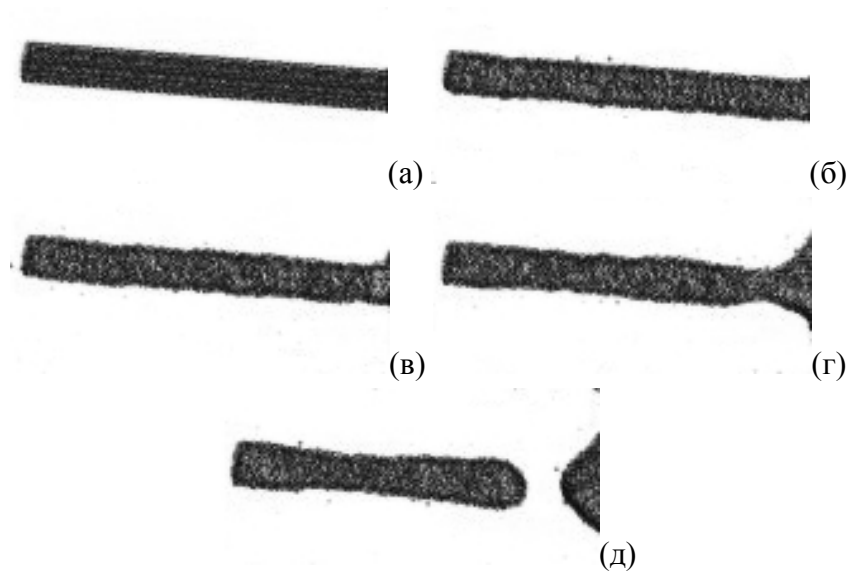


Рис. 7. Часова еволюція нанодротинки до моменту розриву:  
 (а) –  $t_1 = 0$  МКК; (б) –  $t_2 = 1.7 \cdot 10^3$  МКК; (в) –  $t_3 = 1.1 \cdot 10^5$  МКК;  
 (г) –  $t_4 = 2.5 \cdot 10^5$  МКК; (д) –  $t_5 = 4.1 \cdot 10^5$  МКК.

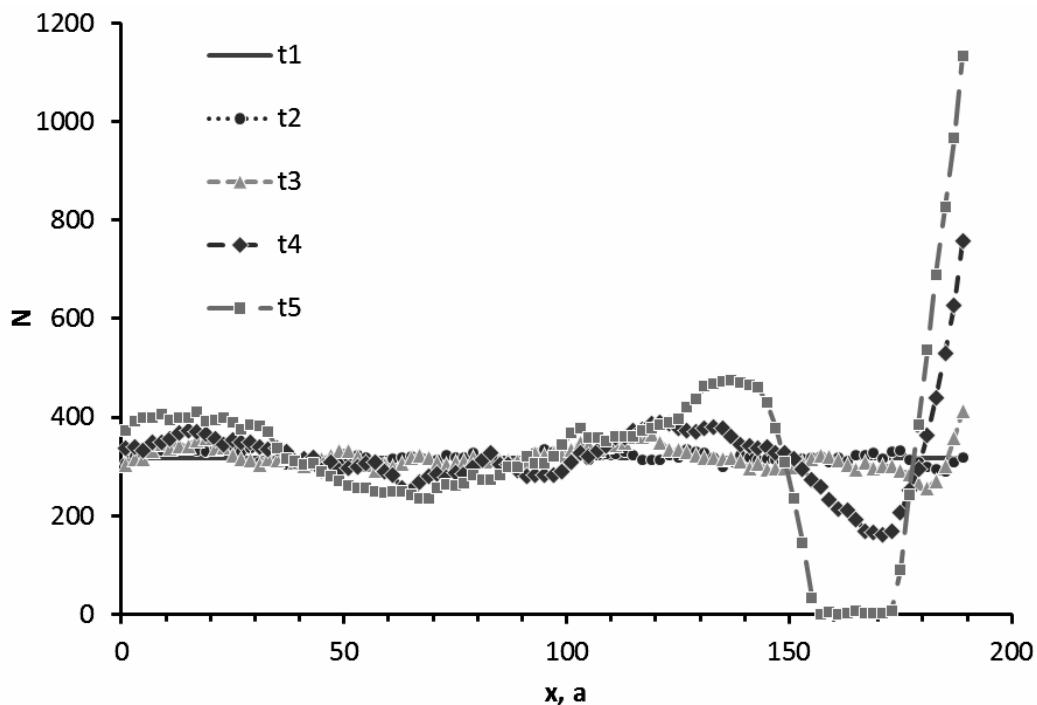


Рис. 8. Часова еволюція товщини як функції кількості атомів у перерізах нанодротинки до моменту розриву:  $t_1 = 0$  МКК;  $t_2 = 1.7 \cdot 10^3$  МКК;  $t_3 = 1.1 \cdot 10^5$  МКК;  
 $t_4 = 2.5 \cdot 10^5$  МКК;  $t_5 = 4.1 \cdot 10^5$  МКК.

На рис. 8 відразу після початку експерименту помітні кілька потоншень дротини, де можливі розриви. Але остаточне місце розриву визначається областю контакту дротин. Потоншення “мігрує” від точки дотику нанодротинок – це видно як із графіків, так і з зображень системи. Подібна тенденція спостерігається при будь-яких розмірах дротинок і системи.

### **Висновки**

У роботі методом комп’ютерного експерименту на атомному рівні досліджено вплив контактів між нанодротинами на їх стабільність у процесі відпалу. Для цього створено тривимірну атомістичну Монте-Карло модель за алгоритмом Метрополіса з модифікованими періодичними граничними умовами зі зміщеннями.

Помічено, що при відпалі ізольованих дротин відбувається їх фрагментація, зумовлена нестійкістю Плато-Релея, з характерною довжиною меншою теоретичних оцінок для поверхневого механізму дифузії. Це може бути пояснено переважанням у комп’ютерному експерименті при даних модельних параметрах дифузії по поверхні та через газову фазу, що підтверджується прямим спостереженням за міграцією атомів у процесі відпалювання.

Показано, що при дотику двох нанодротин відбувається фрагментація саме в контактній області. У даному випадку нестійкість індукована присутністю зони контакту дротинок. Було оцінено середній час утворення розривів. Для однакових дротинок час руйнування контакту збільшується при збільшенні їх радіусу. При контакті нанодротин різних радіусів першою руйнується тонша дротина і час утворення розриву збільшується зі збільшенням різниці їх радіусів.

Досліджено еволюції морфології контактної зони. У місці контакту кількість матеріалу збільшується і центральна область потовщується за рахунок перенесення речовини із сусідніх до початкового контакту ділянок. Це призводить до потоншення дротин і формування перешийків з наступним їх руйнуванням.

### **Подяки**

Автори висловлюють подяку професору А.М. Гусаку.

Робота підтримана Державним фондом фундаментальних досліджень України (проект № Ф40.7/040) та Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України.

### **Література**

1. Tu K.N., Gösele U. Hollow nanostructures based on the Kirkendall effect: Design and stability considerations // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V.86. – P. 093111.
2. Nakamura R., Tokozakura D., Lee J.-G., Mori H., Nakajima H. Shrinking of hollow Cu<sub>2</sub>O and NiO nanoparticles at high temperatures // *Acta Materialia*. – 2008. – V.56. – P. 5276.

3. Karim S., Toimil-Molares M.E., Balogh A.G., Ensinger W., Cornelius T.W., Khan E.U., Neumann R. Morphological evolution of Au nanowires controlled by Rayleigh instability // *Nanotechnology*. – 2006. – V.17. – P. 5954-5959.
4. Toimil-Molares M.E., Balogh A.G., Cornelius T.W., Neumann R., Trautmann C. Fragmentation of nanowires driven by Rayleigh instability // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V.85, №22. – P. 5337.
5. Sun Y., Mayers B., Xia Y. Transformation of Silver Nanospheres into Nanobelts and Triangular Nanoplates through a Thermal Process // *Nano Lett.* – 2003. – V.3. – P. 675.
6. Qiangfei X., Stephen Y. C. The fabrication of periodic metal nanodot arrays through pulsed laser melting induced fragmentation of metal nanogratings // *Nanotechnology*. – 2009. – V.20, №28. – P. 285310.
7. Dmitruk N.L., Korovin A.V., Mayeva O.I., Sosnova M.V. Role of Local Plasmons in Interaction of Light with 1D Periodic Ensembles of Metallic Nanowires // *Plasmonics*. – 2009. – V.4. – P. 193-200.
8. Qin Y., Lee S.-M., Pan A., Gosele U., Knez M. Rayleigh-Instability-Induced Metal Nanoparticle Chains Encapsulated in Nanotubes Produced by Atomic Layer Deposition // *Nano Lett.* – 2008. – V.8, №1. – P. 114-118.
9. Dalmaschio C.J., Leite E.R. Detachment Induced by Rayleigh-Instability in Metal Oxide Nanorods: Insights from TiO<sub>2</sub> // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V.12, №7. – P. 3668-3674.
10. Brasselet E., Wunenburger R., Delville J.-P. Liquid Optical Fibers with a Multistable Core Actuated by Light Radiation Pressure // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V.101. – P. 014501.
11. Об'єдков А.М., Каверин Б.С., Гусев С.А., Езерский А.Б., Семенов Н.М., Зайцев А.А., Егоров В.А., Домрачев Г.А. Модифицирование методом МОСVD поверхности многостенных углеродных нанотрубок с целью придания им необходимых физико-химических свойств // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2009. – №7. – С. 67-72.
12. Garnett E.C., Cai W., Cha J.J., Mahmood F., Connor S.T., Christoforo M.G., Cui Y., McGehee M.D., Brongersma M.L. Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions // *Nature Materials*. – 2012. – V.11. – P. 241-249.

**Аннотация.** *В.В. Бондаренко, Я.Ю. Осипенко, Н.А. Пасичный, Т.В. Запорожец. Исследование атомистическим методом Монте-Карло неустойчивости нанопроволок на контактах соединений. Исследована неустойчивость изолированных проволок в процессе отжига, а также неустойчивость проволок в области их контакта при спекании. Получено самопроизвольную фрагментацию изолированных нанопроволок, вызванную неустойчивостью Плато-Рэля. Показано, что причиной разрывов также может быть контакт проволок между собой.*

**Ключевые слова:** нанопроволочки, спекание, фрагментация, неустойчивость Плато-Рэля, метод Монте-Карло, атомистическое моделирование.

**Summary.** *V.V. Bondarenko, Ya.Yu. Osypenko, M.O. Pasichnyy, T.V. Zaporozhets. The investigation of nanowires instability at the contact connection using atomic Monte-Carlo simulation. The instability of isolated wires during annealing, as well as instability of wires in their contact during sintering are investigated. Spontaneous fragmentation of isolated nanowires caused by instability of the Plateau-Rayleigh is obtained. It is shown that the cause of discontinuities can also be a place of wires contact.*

**Keywords:** nanowires, sintering, fragmentation, instability Plateau-Rayleigh, Monte-Carlo, atomic simulation.

Одержано редакцією 28/09/2012

Прийнято до друку 01/11/2012

УДК 539.219.3

PACS 66.30.-h

Ю.О. Ляшенко, Л.І. Гладка, О.А. Шматко

## ПОРІВНЯННЯ МЕТОДИК РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ОБЕРНЕНОЇ ЗАДАЧІ КОМІРКОВОГО РОЗПАДУ

*При описанні коміркового розпаду пересичених бінарних сплавів значення міжплатівкової відстані та швидкості руху міжфазної межі входять в розв'язок задачі масоперенесення в певній комбінації. Для їх роздільного визначення використовуються додаткові модельні наближення з використанням принципу максимальності швидкості вивільнення вільної енергії. В роботі проведено порівняння двох методик роздільного розрахунку міжплатівкової відстані та швидкості руху міжфазної межі в результаті коміркового розпаду на основі експериментального дослідження системи Pb-Sn за різних пересичень.*

**Ключові слова:** дифузія, міграція меж зерен, комірковий розпад, максимальність виробництва ентропії.

### Вступ

Для матеріалознавства залишається актуальним розв'язання задачі вибору шляху дифузійної еволюції нерівноважних металевих систем за фазових перетворень в умовах неоднозначності, коли можливі різні режими для одних і тих же початкових і граничних умов. Однією з таких задач, яка має в своєму розв'язку інваріант, рівний добуткові квадрата періоду утворюваної структури та швидкості її росту, є задача коміркового розпаду пересиченого бінарного сплаву. Докладніше огляди теоретичного і експериментального опису коміркового розпаду подано в [1-6]. Особливістю процесу є необхідність розгляду потоків речовини в двох вимірах: дифузійні зерномежеві