

PACS numbers: 02.70.Uu, 05.10.Ln, 61.46.Km, 62.23.Hj, 66.30.Pa, 81.07.Gf, 81.07.Lk

## Исследование методом Монте-Карло неустойчивости нанопроволок на контактах соединений

Н. А. Пасичный, Т. В. Запорожец, А. М. Гусак, В. В. Бондаренко,  
Я. Ю. Осипенко

*Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого,  
бульвар Шевченко, 81,  
18031 Черкассы, Украина*

Исследована неустойчивость изолированных нанопроволок в процессе отжига, а также неустойчивость в области их контакта при спекании. Установлена самопроизвольная фрагментация изолированных нанопроволок, вызванная неустойчивостью Плато–Рэля. Показано, что контакт проволоки усиливает нестабильность и является вероятным местом разрывов.

Досліджено нестійкість ізольованих нанодротів у процесі відпалювання, а також нестійкість в області їхнього контакту при спіканні. Установлено самочинну фрагментацію ізольованих нанодротів, спричинену нестійкістю Плато–Релея. Показано, що контакт дротів посилює нестійкість і є ймовірним місцем розривів.

The instability of isolated nanowires during annealing and the instability within the region of their contact during sintering are investigated. Spontaneous fragmentation of isolated nanowires caused by the Plateau–Rayleigh instability is ascertained. As shown, the contact of wires intensifies instability and can be a probable place of wire breakages.

**Ключевые слова:** нанопроволоки, спекание, фрагментация, неустойчивость Плато–Рэля, метод Монте-Карло.

*(Получено 14 февраля 2014 г.)*

### 1. ВВЕДЕНИЕ

При получении и технологическом использовании наноструктур всегда возникает вопрос об их стабильности, поскольку в отличие от макрообъектов наносистемы могут за достижимое время минимизировать поверхностную энергию под действием сил поверхностно-

го натяжения. Например, в работах [1, 2] теоретически обоснована и экспериментально продемонстрирована неустойчивость пустотелых радиально-симметричных наночастиц в результате действия капиллярных сил. Другим примером проявления наноразмерных эффектов является возможность применения теории жидкостей к твердотельным системам: фрагментация нанопроволок на отдельные наночастицы объясняется нестабильностью Плато–Рэлея. Вообще говоря, причины и механизмы разделения падающего потока жидкости на отдельные капли с меньшей общей площадью были экспериментально исследованы и теоретически обоснованы почти 150 лет назад Джозефом Плато и Лордом Рэлеем. Намного позже Ф. Николс и В. Маллинс развили теорию неустойчивости для твёрдых тел и пришли к следующим выводам: 1) стержень радиусом  $R$  неустойчив к возмущениям морфологии с длиной волны  $\lambda$ , которая больше длины окружности поперечного сечения стержня; 2) максимальная скорость роста возмущений происходит при определённой длине волны  $\lambda_m$ , которая определяется механизмом массопереноса ( $8,89R$ ,  $9,02R$  и  $12,96R$  соответственно для поверхностной диффузии, для объёмной диффузии внутри и вне стержня); 3)  $\lambda_m$  определяет расстояния между сферическими частицами, в которые оптимизируется каждый фрагмент [3].

Очевидно, что скорость диффузионного массопереноса недостаточна для существенного изменения формы в твердотельных макрообразцах, поэтому неустойчивость для них наблюдается лишь при сверхплавыльных температурах, когда вещество находится в жидком состоянии. Однако уменьшение размеров проволок к нанометровым ведёт к снижению температуры, при которой фрагментация становится возможной. В частности, для проволок с диаметром 30–50 нм неустойчивость была замечена при 400°C [4], а с диаметром 10 нм — уже при комнатной температуре [5]. Таким образом, неустойчивость, которая в макросистемах проявляется в результате действия определённых физико-химических факторов, в нанобъектах может быть самопроизвольной.

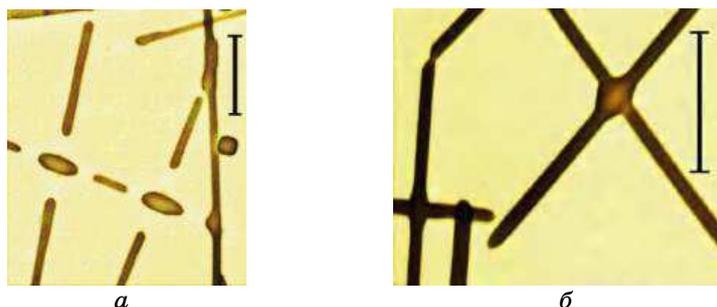
Сегодня активно развивается ряд технологических направлений, в которых необходимо упреждать или, наоборот, инициировать неустойчивость для получения наноструктур с определённой морфологией. Примером может служить технология изготовления матрицы наноточек размером  $72,5 \pm 6,8$  нм в результате фрагментации линейчатой металлической наноструктуры при импульсном лазерном облучении [6] или при нагреве [3, 7]. При отжиге нанопроволок оксида меди, на которые предварительно был осаждён оксид алюминия, удалось синтезировать последовательность частиц меди, инкапсулированных в нанотрубки оксида алюминия [8]. В экспериментах [9] было подтверждено, что период фрагментации стержней оксида титана и размер отдельных частиц зависит от особенно-

стей облучения или отжига, а также начальных геометрических параметров системы. Сегодня периодические упорядоченные наноструктуры являются перспективными для записи и хранения информации, катализа, распознавания ДНК и др. Таким образом, неустойчивость Плато–Рэля можно рассматривать как средство варьирования морфологии нанообъектов для получения структур с заданными характеристиками.

С другой стороны, существуют процессы, в которых все же необходимо избежать неустойчивости и не допустить фрагментирования системы. Несколько лет назад был разработан метод, который обеспечивает саморегулирование размеров столба жидкости и кривизны его поверхности в зависимости от интенсивности лазерного излучения внутри жидкости за счёт баланса между давлением светового излучения и силами поверхностного натяжения [10]. Это открытие предоставило новые возможности для создания жидких световодов и их использования, поскольку удалось стабилизировать столб жидкости с отношением высоты к диаметру порядка 100. Другим проявлением неустойчивости Плато–Рэля является образование бусиноподобных структур при осаждении пиролитического хрома на многостенные углеродные нанотрубки. В работе [11] показано, что существует критический диаметр нанотрубки, меньше которого напылённый хром формирует бусиноподобную структуру, а больше которого — оседает сплошным слоем.

Одним из новейших методов, позволяющим бороться с негативными последствиями неустойчивости, можно считать технологию самоограничивающейся плазменной сварки нанопроволок [12]. Для повышения эффективности концентрации света в солнечных батареях предложено использовать сварную сетку из серебряных нанопроволок. Стандартный способ подогрева подложки или всего образца приводит к разрушению проволок в местах контактов (рис. 1, *а*). В работе [12] предложена плазменная технология сварки, которая обеспечивает локальный нагрев лишь в местах контактов проволок без существенного влияния на всю систему. При этом морфология контактов принципиально отличается (рис. 1, *б*). Объясняется это тем, что оптическая наносварка есть процессом самоограничивающимся: при спекании проволок ухудшается возбуждение плазменных мод, и генерация тепла существенно падает. Авторы отмечают, что разрушение проволок при равномерном нагреве системы связано с неустойчивостью Плато–Рэля. Действительно, движущие силы имеют ту же природу и вызваны оптимизацией поверхностной энергии, но область разрыва имеет принципиально другую геометрию и, соответственно, условия неустойчивости должны быть другими.

Целью данной работы является исследование кинетики эволюции контакта двух нанопроволок с помощью атомистического мо-



**Рис. 1.** Соединение нанопроволок серебра в результате (а) равномерного нагрева подложки и (б) оптической сварки галогенной лампой (единица шкалы 500 нм) [12].

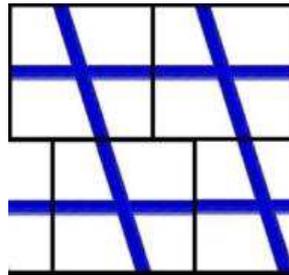
делирования. В этом исследовании мы не используем локальный нагрев, а лишь анализируем кинетику процесса спекания и распада нанопроволок при равномерном нагреве системы.

## 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

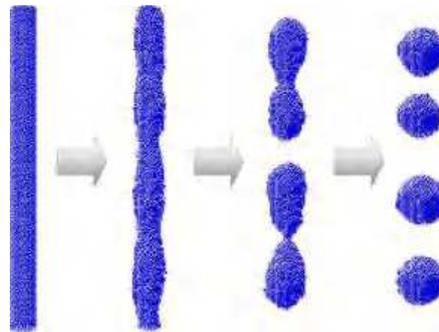
Моделирование процесса спекания нанопроволок реализовано методом Монте-Карло на трёхмерной идеальной ГЦК-решётке с параметром  $a$ . Проволока описывалась системой узлов решётки, ограниченных цилиндром с радиусом  $R$  и осью, определённой вектором кристаллографической ориентации. Другие узлы оставались вакантными. Модельный образец содержал фрагмент одной проволоки или контакта двух проволок. В результате наложения периодических граничных условий с дополнительными смещениями модельная система представляла собой бесконечную сетку параллельных или перекрещивающихся проволок (рис. 2).

Стохастические переходы атомов в вакантные узлы в пределах первой координационной сферы были реализованы по алгоритму Метрополиса. Энергия системы определялась суммой парных энергий взаимодействия атомов в приближении первой координационной сферы. Значение энергии парного взаимодействия атомов составляло  $\varphi = -2kT$ , где  $k$  — постоянная Больцмана и  $T$  — абсолютная температура.

Для проверки корректности работы модели и оценки рэлеевской длины волны  $\lambda$  исследовалась устойчивость к фрагментации изолированных нанопроволок. Для этого было выполнено моделирование поведения отдельных проволок различных радиусов в удлинённом вдоль оси проволоки образце ( $L_x = 20R$ ). В результате наблюдалось фрагментирование проволок (рис. 3) со средним значением  $\lambda \approx 5R$ . Заниженное значение  $\lambda$ , сравнительно с теоретическим [3], можно



**Рис. 2.** Схема использования периодических граничных условий со сдвигами.



**Рис. 3.** Эволюция фрагментирования изолированной нанопроволоки радиусом  $R = 10a$ . Длина образца составляет  $L_x = 20R$ , а среднее значение  $\lambda$  для четырех фрагментов равно  $5R$ .

объяснить преобладанием поверхностной диффузии со значительным испарением поверхностных атомов и их осаждением в другом месте поверхности проволоки. Полученная оценка была использована для определения минимально возможных размеров модельного образца. Для реализации системой возможных разрывов вне зоны контакта проволок линейные размеры образца должны значительно превышать период рэлеевской неустойчивости  $\lambda$ . В наших экспериментах они составляли  $L_x = 300a$ ,  $L_y = 600a$ ,  $L_z = 100a$  при максимальном радиусе проволок  $15a$ .

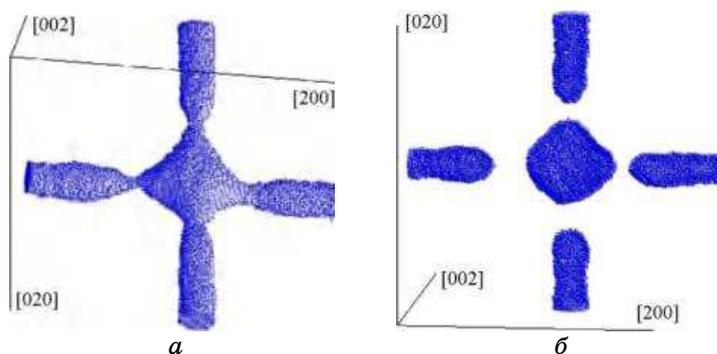
Очевидно, что при использовании общей модельной решетки для обеих проволок, можно независимо задать кристаллографическую ориентацию лишь одной из них. Ориентация другой будет зависеть от угла взаимной ориентации проволок.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

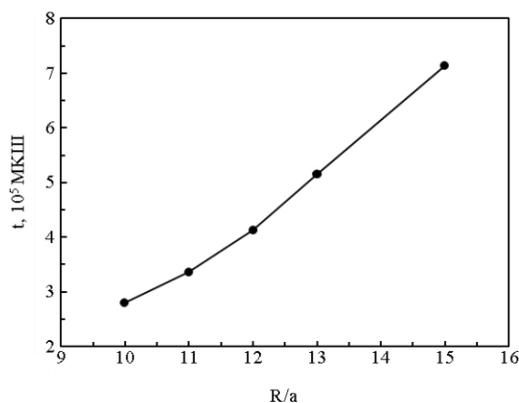
Для исследования неустойчивости в местах контакта проволок вы-

полнена серия экспериментов с различными радиусами проволок  $R_1$  и  $R_2$  (от  $10a$  до  $17a$ ). Для касания проволок начальное расстояние между их осями составляло  $R_1 + R_2$ .

Во всех компьютерных экспериментах наблюдается качественно подобная картина — в месте контакта количество материала увеличивается, и центральная область приобретает форму близкую к октаэдрической (рис. 4, *а*). Это происходит за счёт переноса вещества из участков, соседних к исходному контакту, что приводит к их истончению, формированию перешейков, а затем разрывов (рис. 4, *б*). Причём сразу после разрыва перешейка наблюдается утолщение проволоки в месте разрыва. Представленная на рис. 4, *б* морфология контакта качественно подобна экспериментальным результа-



**Рис. 4.** Эволюция контакта при отжиге нанопроволок с радиусами  $R_1 = R_2 = 12a$ , ориентациями  $[200]$  и  $[020]$ , углом взаимной ориентации  $90^\circ$  в моменты времени: (*а*)  $2,5 \cdot 10^5$  МКШ и (*б*)  $4,1 \cdot 10^5$  МКШ.



**Рис. 5.** Зависимость времени до разрыва проволок на контакте от радиуса для взаимно перпендикулярных проволок с кристаллографической ориентацией  $[200]$ .

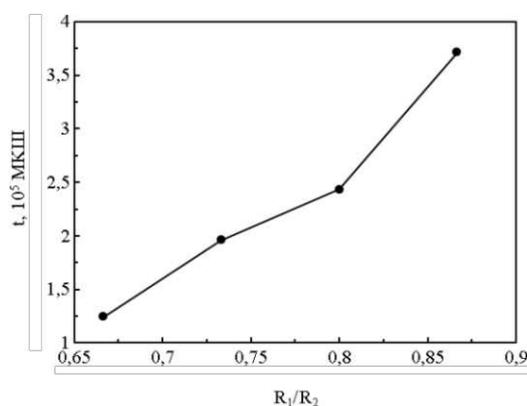
там сварки при равномерном нагревании подложки (рис. 1, *a*).

Очевидно, что при одинаковых радиусах и кристаллографических ориентациях проволок образование перешейков должно происходить симметрично. Однако в экспериментах наблюдается отклонение во времени разрывов, поэтому оценивалось среднее время полного отделения центральной части. На рисунке 5 представлена зависимость среднего времени формирования разрывов от радиуса проволок, которая при увеличении радиуса выходит на линейный закон. При изменении кристаллографической ориентации обеих проволок (в частности, для ориентации [111]) близкий к линейному характер зависимости сохраняется.

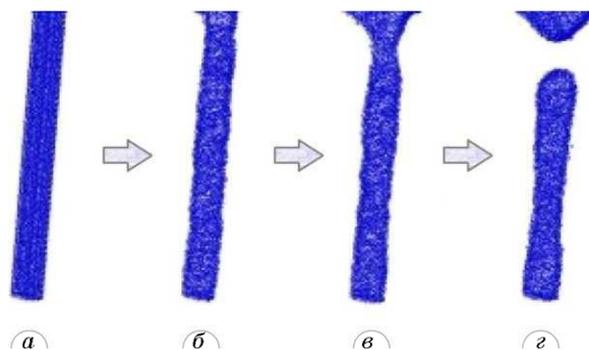
При изменении угла разориентации проволок изменяется кристаллографическая ориентация одной из проволок (в результате использования общей модельной решётки) и, соответственно, поверхностная энергия, которая является одним из факторов, влияющих на неустойчивость проволоки, и время разрыва. Следовательно, оценивать время выделения центральной части через усреднение времени четырёх разрывов некорректно даже в случае одинаковых радиусов проволок. Поэтому исследование влияния угла взаимной ориентации на время разрыва в данной работе не анализировалось.

Отличие начальных радиусов проволок приводит к несимметричной картине выделения центральной части. Как было показано выше, для «залечивания» промежутков между проволоками в области начального контакта используется материал из зоны будущего разрыва. Если одна проволока тоньше, то её материал будет исчерпан быстрее, и разрывы на ней появятся раньше (рис. 6).

Эволюция зоны разрыва проволок во времени зафиксирована на



**Рис. 6.** Зависимость времени до разрыва проволок на контакте от отношения радиусов для проволок с кристаллографической ориентацией [111] с фиксированным большим радиусом.



**Рис. 7.** Временная эволюция области контакта проволок до разрыва: (а) 0 МКШ; (б)  $1,1 \cdot 10^5$  МКШ; (в)  $2,5 \cdot 10^5$  МКШ; (г)  $4,1 \cdot 10^5$  МКШ.

серии снимков модельной системы на рис. 7. Сразу после начала эксперимента заметны несколько истончений проволоки, где возможные разрывы. Но окончательное место разрыва определяется областью контакта проволок.

#### 4. ВЫВОДЫ

С помощью атомистического метода Монте-Карло исследовано влияние контактов нанопроволок на их устойчивость в процессе отжига.

Неустойчивость одиночных проволок проявляется в их самопроизвольной фрагментации с характерной длиной, которая меньше теоретических критериев неустойчивости Плато–Рэля для твёрдых тел с поверхностным механизмом диффузии. Заниженные значения могут быть вызваны преобладанием диффузии по поверхности и через газовую фазу, а также малым поверхностным натяжением.

При наличии контакта нанопроволок их фрагментация происходит именно в зоне контакта — нестабильность инициируется самим контактом. Для одинаковых в сечении проволок среднее время до разрыва увеличивается с ростом их радиусов. При контакте нанопроволок с различными сечениями сначала образуются разрывы на тонкой проволоке, а время до разрыва убывает при уменьшении её радиуса.

Проанализирована эволюция морфологии контактной зоны: материал накапливается в зоне контакта для «залечивания» неровностей и оптимизации формы, вследствие чего расходуются атомы из соседних к исходному контакту участков. Это приводит к истончению проволок и формированию перешейков с последующим их разрывом.

**БЛАГОДАРНОСТИ**

Работа поддержана Государственным фондом фундаментальных исследований Украины (проект №Ф53.7/081), а также Министерством образования и науки Украины.

**ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. K. N. Tu and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 093111 (2005).
2. R. Nakamura, D. Tokozakura, J.-G. Lee, H. Mori, and H. Nakajima, *Acta Mater.*, **56**: 5276 (2008).
3. S. Karim, M. E. Toimil-Molares, A. G. Balogh, W. Ensinger, T. W. Cornelius, E. U. Khan, and R. Neumann, *Nanotechnology*, **17**: 5954 (2006).
4. M. E. Toimil-Molares, A. G. Balogh, T. W. Cornelius, R. Neumann, and C. Trautmann, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, No. 22: 5337 (2004).
5. Y. Sun, B. Mayers, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **3**: 675 (2003).
6. X. Qiangfei and Y. C. Stephen, *Nanotechnology*, **20**, No. 28: 285310 (2009).
7. N. L. Dmitruk, A. V. Korovin, O. I. Mayeva, and M. V. Sosnova, *Plasmonics*, **4**: 193 (2009).
8. Y. Qin, S.-M. Lee, A. Pan, U. Gösele, and M. Knez, *Nano Lett.*, **8**, No. 1: 114 (2008).
9. C. J. Dalmaschio and E. R. Leite, *Cryst. Growth Des.*, **12**, No. 7: 3668 (2012).
10. E. Brasselet, R. Wunenburger, and J.-P. Delville, *Phys. Rev. Lett.*, **101**: 014501 (2008).
11. А. М. Объяедков, Б. С. Каверин, С. А. Гусев, А. Б. Езерский, Н. М. Семенов, А. А. Зайцев, В. А. Егоров, Г. А. Домрачев, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **7**: 67 (2009).
12. E. C. Garnett, W. Cai, J. J. Cha, F. Mahmood, S. T. Connor, M. G. Christoforo, Y. Cui, M. D. McGehee, and M. L. Brongersma, *Nat. Mater.*, **11**, No. 3: 241 (2012).

**REFERENCES**

1. K. N. Tu and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 093111 (2005).
2. R. Nakamura, D. Tokozakura, J.-G. Lee, H. Mori, and H. Nakajima, *Acta Mater.*, **56**: 5276 (2008).
3. S. Karim, M. E. Toimil-Molares, A. G. Balogh, W. Ensinger, T. W. Cornelius, E. U. Khan, and R. Neumann, *Nanotechnology*, **17**: 5954 (2006).
4. M. E. Toimil-Molares, A. G. Balogh, T. W. Cornelius, R. Neumann, and C. Trautmann, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, No. 22: 5337 (2004).
5. Y. Sun, B. Mayers, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **3**: 675 (2003).
6. X. Qiangfei and Y. C. Stephen, *Nanotechnology*, **20**, No. 28: 285310 (2009).
7. N. L. Dmitruk, A. V. Korovin, O. I. Mayeva, and M. V. Sosnova, *Plasmonics*, **4**: 193 (2009).
8. Y. Qin, S.-M. Lee, A. Pan, U. Gösele, and M. Knez, *Nano Lett.*, **8**, No. 1: 114 (2008).
9. C. J. Dalmaschio and E. R. Leite, *Cryst. Growth Des.*, **12**, No. 7: 3668 (2012).
10. E. Brasselet, R. Wunenburger, and J.-P. Delville, *Phys. Rev. Lett.*, **101**: 014501 (2008).

11. A. M. Ob'edkov, B. S. Kaverin, S. A. Gusev, A. B. Ezerskiy, N. M. Semenov, A. A. Zaitsev, V. A. Egorov, and G. A. Domrachev, *Poverkhnost'. Rentgenovskie, Sinkhrotronnyye i Neitronnyye Issledovaniya*, **7**: 67 (2009) (in Russian).
12. E. C. Garnett, W. Cai, J. J. Cha, F. Mahmood, S. T. Connor, M. G. Christoforo, Y. Cui, M. D. McGehee, and M. L. Brongersma, *Nat. Mater.*, **11**, No. 3: 241 (2012).