

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО"

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Терещук Володимир Валерійович

УДК 538.9:620.3](043.3)

ДИСЕРТАЦІЯ

Динаміка формування впорядкованих квазі-одновимірних твердотільних

наносистем

104 Фізика та астрономія

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Терещук В.В.

Науковий керівник (консультант) **Горшков В'ячеслав Миколайович,**

доктор фіз.-мат. наук, професор

Київ - 2021

АНОТАЦІЯ

Терещук В.В. Динаміка формування впорядкованих квазі-одновимірних твердотільних наносистем. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 - Фізика та астрономія (10 - Природничі науки). – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, 2021.

Формування квазіодновимірних структур базується на використанні наностержнів в якості базових елементів. Дана дисертаційна робота присвячена дослідженню двох варіантів еволюції їх морфології. В першому з них поперечний переріз наностержня стає періодично промодульованим в результаті спонтанної трансформації поверхні в предплавильному режимі (температура нанодроту набагато нижча температури плавлення матеріалу з якого він був синтезований). На заключній стадії такі модуляції приводять до розпаду нанодроту на ланцюжок ізомерних нанокрапель. За умови забезпечення належного контролю над кінетикою процесу ефект термічної нестійкості наностержнів може використовуватися для створення хвильоводів субхвильової оптики, в яких ближньо-польова взаємодія між поверхневими плазмон-поляритонними модами сусідніх наночастинок забезпечує транспорт світла нижче дифракційного ліміту. В другому варіанті базовий нанодріт використовується як квазіодновимірна підкладка для подальшого синтезу на ній впорядкованої системи нанокластерів, тобто створення, в дифузійному режимі осадження вільних атомів, наностержнів типу ядро-оболонка. Однорідні за діаметром нанодроту значно поступаються системам ядро-оболонка в спроможності «захоплювати» світло розрахованою на одиницю маси. Тому визначення методів керування геометричними параметрами наностержнів типу ядро-оболонка дозволить різко зменшити масу «дзеркала»-детектора в оптичному резонаторі з подальшими

можливостями детектувати механічні рухи досліджуваних об'єктів впритул до квантових ефектів.

Дослідження даних процесів аналітичними методами є надзвичайно складним та неможливим без введення певних базових припущень, що спрощують описання системи, але при цьому лишають можливості «відловити» масу ефектів, що спостерігаються на експериментах. Зокрема, в інтерпретації результатів в багатьох експериментальних роботах спираються на модель Ніколса-Маллінза згідно якої існує нижня границя для довжин хвиль збурень поперечного перерізу наностержня ($\lambda_{cr} = 2\pi r_0$), а максимальний інкремент росту мають збурення, що відповідають довжині хвилі порядку дев'яти радіусів. Однак, недавні експериментальні результати з розпаду наностержнів Cu, Au та Si ніяк не можна пояснити в рамках згаданої моделі. Методи молекулярної динаміки не є набагато кращою альтернативою при вивченні вищезгаданих багатоатомних систем, оскільки вимагають величезних обчислювальних ресурсів. У зв'язку з цим кінетика процесів розпаду нанодротів та синтезу впорядкованих ланцюжків нанокластерів досліджується за допомогою методу Монте-Карло, використовуючи який було отримано результати, що знаходяться в чудовому якісному узгодженні з результатами отриманими на експериментах.

Основна частина дисертаційної роботи складається з чотирьох розділів, які присвячені: (i) встановленню фізичних механізмів, що відповідальні за спонтанну періодичну модуляцію поверхні і подальший розпад наностержня; (ii) визначенню закономірностей формування нанокластерів на нанодроті в режимі синтезу; (iii) розробці методів контролю параметрів як процесу розпаду, так і процесів синтезу для формування систем з наперед заданою морфологією та фізичними властивостями.

Перший розділ даної дисертаційної роботи присвячено детальному аналізу процесів розпаду циліндричних наностержнів з гранецентрованою кубічною

кристалічною граткою в залежності від температури системи. В цьому ж розділі представлено опис моделі Монте-Карло на базі якої проводились дослідження.

При розпаді наностержнів мінімізація вільної енергії системи, F , на початкових стадіях «еволюції» відбувається шляхом реструктуризації поверхні наностержня та її покриттям, в основному, фрагментами кристалографічних поверхонь, які мають мінімальну густину поверхневої енергії і визначають рівноважну конфігурацію Вульфа ізольованої наночастинки. Продемонстровано, що такий же ефект виникає і на більш пізніх стадіях розпаду, коли формуються області звуження/перешийки. На основі проведених чисельних експериментів було встановлено, що прояв анізотропії густини поверхневої енергії може суттєво впливати на кінетику процесу розпаду та в ряді випадків спричиняти значні відхилення значень довжини хвилі модуляцій поперечного перерізу з максимальним інкрементом росту від передбачень існуючих моделей. Зокрема показано, що для наностержнів з [110]-орієнтацією розпад може відбуватися лише за значень довжини хвилі, що майже в три рази перевищують значення отримані на основі теоретичних розрахунків. У зв'язку з цим було побудовано аналітичну модель, на основі якої отримано вираз де враховується залежність довжини хвилі модуляцій радіусу нанодроту від анізотропії густини поверхневої енергії, що дозволив з високою точністю передбачити значення довжини хвилі модуляцій поверхні для наностержнів різних орієнтацій.

У другому розділі кінетичний метод Монте-Карло було застосовано для вивчення фізичних механізмів, що відповідають за розпад нанодротів із кубічною кристалічною структурою типу алмаза на ланцюжки наночастинок, який спостерігався у попередніх експериментах з кремнієвими нанодротами. Залежно від температури та орієнтації осі нанодроту відносно його внутрішньої кристалічної структури, довжини хвиль модуляцій поперечного перерізу перевищують його початковий радіус у 4-18 разів. Показано, що причиною формування модуляцій

поверхні наностержнів з ультра-короткими довжинами хвиль $4.5 < \lambda < 2\pi$ є ефект roughening transition, що в залежності від температури системи може проявлятися на окремих або усіх гранях, які формують бічну поверхню наноструктури. Продемонстровано, що внаслідок мінімізації вільної енергії системи, F , з циліндричних наностержнів певних орієнтацій можуть формуватися структури змієподібної/спіральної форми. Також було встановлено різноманітність сценаріїв розпаду нанодроту на окремі нанокластери: або кожна область уширення нанодроту перетворюється в окрему нанокраплю, або сусідні області поглинають одна одну, що може супроводжуватися утворенням стійких до розпаду структур гантелеподібної форми, андулоїдів.

У третьому розділі досліджуються особливості кінетики нанодротів з кубічною об'ємноцентрованою кристалічною ґраткою на різних стадіях їх розпаду та проаналізовано залежність довжини хвилі поверхневих збурень наностержнів з ГЦК та ОЦК кристалічними ґратками від зовнішнього впливу, що призводить до інтенсифікації поверхневої дифузії на наностержнях. На базі кінетичної моделі Монте-Карло визначено, що для певних орієнтацій наностержнів з ОЦК ґраткою ефект roughening transition грає основну роль в процесі розпаду та є причиною утворення терас на їх боковій поверхні та розвитку короткохвильових збурень поперечного перерізу. Для таких нанодротів було показано, що довжина хвилі збурень поверхні нанодроту напряду не залежить від його радіусу. Іншими словами, у зв'язку з тим, що основним механізмом реструктуризації поверхні для цих систем є roughening transition то довжини хвиль для наностержнів різних радіусів є майже однаковими. Також було виявлено що в залежності від орієнтації нанодротів стимуляція поверхневої дифузії атомів (наприклад, шляхом бомбардування наноструктури електронним пучком) без сильного нагріву системи може або призводити до формування метастабільних структур з короткохвильовими модуляціями радіусу, які сьогодні широко застосовуються в наноелектроніці, або

навпаки, сприяти формуванню довгохвильових збурень поверхні, що потенційно може бути застосовано для формування ланцюжків нанокластерів з бажаною періодичністю.

В четвертому розділі проаналізовано фізичні механізми, відповідальні за формування впорядкованої послідовності нанокластерів, синтезованих на нанодротах з алмазоподібною кристалічною ґраткою в дифузійному режимі осадження вільних атомів. Результати були отримані з використанням статистичної моделі Монте-Карло, яка враховує лише взаємодію між найближчими атомами кристалічної решітки. Тим не менше, ця модель описує співвідношення між елементами системи на відстанях, що значно перевищують їх розміри. У всіх досліджуваних режимах синтезу розміри нанокластерів змінюються повільно і досліджувані квазіодновимірні системи знаходяться в стані квазірівноваги з шаром вільних атомів, що оточує наноструктуру. Враховуючи відмінність дифузійного потоку атомів на поверхню нанокластера від дифузійного потоку атомів на ізольовану наночастинку, у зв'язку зі створенням анізотропії потоків поверхневою дифузією атомів на нанодроті, проаналізовано залежність форми виростаючих нанокластерів від орієнтації осі базового наностержня відносно внутрішньої кристалічної структури. Встановлено, що основними факторами, що визначають самовпорядкування системи нанокластерів є поверхнева дифузія атомів та ефект тіні, за рахунок якого густина дифузійного потоку атомів в міжкластерну область суттєво падає на кінцевих стадіях синтезу чим заважає утворенню нанокластерів другого покоління. На основі отриманих результатів визначено, що зміна швидкості постачання атомів в систему є дієвим методом забезпечення високого рівня періодичності у розташуванні нанокластерів вздовж базового нанодроту та дає можливість синтезувати наноструктури з бажаними геометричними параметрами.

Ключові слова: параметр розпаду, термічна нестабільність, нестабільність Плато-Релея, метод Монте-Карло, ефект roughening transition, анізотропія густини поверхневої енергії, конфігурація Вульфа, нанокластер, нанодріт типу ядро-оболонка, гомогенна нуклеація, гетерогенна нуклеація.

Список публікацій здобувача за темою дисертації, в яких опубліковано основні результати дисертації:

1. Gorshkov, V. N.; Sareh, P.; Tereshchuk, V. V.; Soleiman-Fallah, A. Dynamics of Anisotropic Break-up in Nanowires of FCC Lattice Structure. *Adv. Theory Simul.* **2019**, 2 (9), 1900118.
2. Gorshkov, V. N.; Tereshchuk, V. V.; Sareh, P. Restructuring and Breakup of Nanowires with the Diamond Cubic Crystal Structure into Nanoparticles. *Mater. Today Commun.* **2020**, 22 (100727), 100727.
3. Gorshkov, V. N.; Tereshchuk, V. V.; Sareh, P. Diversity of Anisotropy Effects in the Breakup of Metallic FCC Nanowires into Ordered Nanodroplet Chains. *CrystEngComm* **2020**, 22 (15), 2601–2611.
4. Gorshkov, V.; Tereshchuk, V.; Sareh, P. Roughening transition as a driving factor in the formation of self-ordered one-dimensional nanostructures. *CrystEngComm.* **2021**, <https://doi.org/10.1039/D0CE01404D>.
5. Gorshkov, V.; Tereshchuk, V.; Sareh, P. Heterogeneous and Homogeneous Nucleation in the Synthesis of Quasi-One-Dimensional Periodic Core–Shell Nanostructures. *Cryst. Growth Des.* **2021**, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01430>.

Список публікацій здобувача за темою дисертації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Gorshkov V., Tereshchuk V.: Restructuring and break-up into nanoparticles of nanowires of carbon-group materials. 8th International Scientific and Technical Conference “SENSOR ELECTRONICS AND MICROSYSTEM TECHNOLOGIES” (SEMST-8 2018) Odessa, Ukraine.
2. Gorshkov V., Tereshchuk V.: Monte-Karlo modeling of crystal growth of periodic shells on one dimensional substrates. International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2018) Kyiv, Ukraine.
3. Gorshkov V., Tereshchuk V.: Dynamics of anisotropic break-up in nanowires of FCC lattice structure. International research and practice conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO 2019), Lviv, Ukraine.
4. Gorshkov V., Tereshchuk V.: New insight into mechanisms of anisotropy of nanowire break-up into ordered nanodroplet chain. XV international scientific conference “Electronics and applied physics”, Kyiv, Ukraine, 2019.
5. Gorshkov V., Tereshchuk V.: Short-wave breakup modes in nanowires with a BCC lattice structure. International research and practice conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2020) Lviv, Ukraine.

ABSTRACT

Tereshchuk V.V. Dynamics of formation of ordered quasi-one-dimensional solid-state nanosystems. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on obtaining a scientific degree of the Doctor of Philosophy on a specialty 104 - Physics and astronomy (10 - Natural sciences). – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2021.

The formation of quasi-one-dimensional structures is based on the use of nanowires as basic elements. This dissertation is devoted to the study of two variants of the evolution of their morphology. In the first one, the cross-section of the nanowire becomes periodically modulated as a result of spontaneous transformation of the surface in the pre-melting mode (the temperature of the nanowire is much lower than the melting point of the material from which it was synthesized). In the final stage, such modulations lead to the break-up of the nanowire into a chain of isomeric nanodroplets. Provided proper control over the kinetics of the process, the effect of thermal instability of nanorods can be used to create waveguides of subwavelength optics, in which the near-field interaction between surface plasmon-polariton modes of neighboring nanoparticles provides light transport below the diffraction limit. In the second case, the base nanowire is used as a quasi-one-dimensional substrate for further synthesis of an ordered system of nanoclusters - i.e. the creation, in the diffusion mode of deposition of free atoms, of the core-shell nanowires. Homogeneous in diameter nanowires are significantly inferior to core-shell systems in the ability to "capture" light per unit mass. Therefore, the establishment of methods for controlling the geometric parameters of core-shell nanowires will dramatically reduce the mass of the "mirror" - detector in the optical resonator with the subsequent ability to detect mechanical motions of the studied objects up to quantum effects.

The study of these processes by analytical methods is extremely difficult and impossible without the introduction of certain basic assumptions that simplify the description of the system, but prevent from "capture" a lot of effects observed in experiments. In particular, the interpretation of the results in many experimental works is based on the Nichols-Mullins model according to which there is a lower limit for wavelengths of perturbations of the nanowire cross-section ($\lambda_{cr} = 2\pi r_0$), and the maximum growth increment has perturbations corresponding to a wavelength of about nine radii. However, recent experimental results on the break-up of Cu, Au, and Si nanorods cannot be explained in the framework of this model. Molecular dynamics methods are not

a much better alternative in the study of the above-mentioned polyatomic systems, as they require huge computing resources. In this regard, the kinetics of the processes of nanowire break-up and synthesis of ordered chains of nanoclusters is studied using the Monte Carlo method, using which the results were obtained that are in excellent qualitative agreement with the experimental results.

The main part of the dissertation consists of four sections, which are devoted to: (i) the establishment of physical mechanisms responsible for spontaneous periodic modulation of the surface and the subsequent break-up of the nanorod; (ii) determining the patterns of formation of nanoclusters on the nanowire in the synthesis mode; (iii) development of methods for controlling the parameters of both the disintegration and the synthesis processes for the formation of systems with predetermined morphology and physical properties.

The first section of this dissertation is devoted to a detailed analysis of the break-up processes of cylindrical nanowires with a face-centered cubic crystal lattice depending on the system temperature. The same section presents a description of the Monte Carlo model on the basis of which the research was conducted.

During the break-up of nanowires, the free energy of the system, F , is minimized at the initial stages of evolution by restructuring the nanorod surface and covering it mainly with fragments of crystallographic surfaces that have a minimum surface energy density and determine the equilibrium Wulff construction of the isolated nanoparticle. It has been shown that the same effect occurs at later stages of disintegration when areas of narrowing/necks are formed. Based on numerical experiments, it was found that the manifestation of the anisotropy of surface energy density can significantly affect the kinetics of the break-up process and in some cases cause large deviations of the cross-sectional modulation wavelengths with maximum growth increment from the predictions of existing models. In particular, it is shown that for nanorods with $[110]$ orientation the break-up can occur only at values of the wavelength that are almost three times higher than

the values obtained on the basis of theoretical calculations. In this regard, an analytical model was built, based on which an expression was obtained which takes into account the dependence of the wavelength of modulations of the nanowire radius on the anisotropy of surface energy density, which allowed to predict with high accuracy the wavelength of surface modulations for nanowires of different orientations.

In the second section, the Monte Carlo kinetic method was used to study the physical mechanisms responsible for the disintegration of nanowires with a diamond-like cubic crystal structure into chains of nanoparticles, which was observed in previous experiments with silicon nanowires. Depending on the temperature and orientation of the nanowire relative to its internal crystal structure, the wavelengths of modulations of the cross-section exceed its initial radius by 4-18 times. It is shown that the reason for the formation of surface modulations of nanowires with ultra-short wavelengths $4.5 < \lambda < 2\pi$ is the effect of roughening transition, which depending on the system temperature may appear on some or all faces that form the lateral surface of the nanostructure. It has been shown that due to the minimization of free energy, F , of the system cylindrical nanowires of certain orientations can form serpentine/spiral structures. A variety of nanowire disintegration scenarios into separate nanoclusters have also been established: either each nanowire expansion region turns into a separate nanodrop, or adjacent regions absorb each other, which may be accompanied by the formation of breakup-resistant dumbbell-shaped structures, unduloids.

The third section investigates the kinetics of nanowires with a cubic body-centered crystal lattice at different stages of their break-up and analyzes the dependence of the wavelength of surface perturbations of nanorods with FCC and BCC crystal lattices on external influences, which lead to surface diffusion intensification. Based on the Monte Carlo kinetic model, it is determined that for certain orientations of nanowires with BCC lattice the roughening transition effect plays a major role in the disintegration process and causes the formation of terraces on their lateral surface and the development of short-wave

perturbations of the cross-section. For such nanowires, it was shown that the wavelength of perturbations on the surface of the nanowire does not directly depend on its radius. In other words, due to the fact that the main mechanism of surface restructuring for these systems is the roughening transition, the wavelengths for nanowires of different radii will be almost the same. It was also found that depending on the orientation of the nanowires, stimulation of surface diffusion of atoms (for example, by bombarding the nanostructure with an electron beam) without strong heating of the system can either lead to the formation of metastable structures with shortwave radius modulations, which are widely used in nanoelectronics, or long-wave surface perturbations, which can potentially be used to form chains of nanoclusters with the desired periodicity.

The fourth section analyzes the physical mechanisms responsible for the formation of an ordered sequence of nanoclusters synthesized on nanowires with a diamond-like crystal lattice in the diffusion mode of deposition of free atoms. The results were obtained using the statistical Monte Carlo model, which takes into account only the interaction between the nearest atoms of the crystal lattice. However, this model describes the relationship between the elements of the system at distances significantly exceeding their size. In all studied modes of synthesis, the sizes of nanoclusters change slowly and the studied quasi-one-dimensional systems are in a state of quasi-equilibrium with the layer of free atoms surrounding the nanostructure. Given the difference between the diffusion flux of atoms on the surface of the nanocluster and the diffusion flux of atoms on the isolated nanoparticle, due to the creation of anisotropy of fluxes by surface diffusion of atoms on the nanowire, the dependence of the shape of growing nanoclusters on the orientation of the axis of the base nanowire is analyzed. Additionally, it is established that the main factors determining the self-ordering of the nanocluster system are the surface diffusion of atoms and the shadow effect, due to which the diffusion flux density of atoms in the intercluster region decreases significantly at the final stages of synthesis. Based on the obtained results, it is determined that changing the rate of supply of atoms to the system is an effective

method of ensuring a high level of periodicity in the location of the nanoclusters along the base nanowire and allows to synthesize nanostructures with desired geometric parameters.

Keywords: break-up parameter, thermal instability, Plateau-Rayleigh instability, Monte Carlo method, roughening transition, anisotropy of surface energy density, Wulff construction, nanocluster, core-shell nanowire, homogeneous nucleation, heterogeneous nucleation.

List of publications of the applicant on the topic of the dissertation, in which the main results of the dissertation are published:

1. Gorshkov, V. N.; Sareh, P.; Tereshchuk, V. V.; Soleiman-Fallah, A. Dynamics of Anisotropic Break-up in Nanowires of FCC Lattice Structure. *Adv. Theory Simul.* **2019**, 2 (9), 1900118.
2. Gorshkov, V. N.; Tereshchuk, V. V.; Sareh, P. Restructuring and Breakup of Nanowires with the Diamond Cubic Crystal Structure into Nanoparticles. *Mater. Today Commun.* **2020**, 22 (100727), 100727.
3. Gorshkov, V. N.; Tereshchuk, V. V.; Sareh, P. Diversity of Anisotropy Effects in the Breakup of Metallic FCC Nanowires into Ordered Nanodroplet Chains. *CrystEngComm* **2020**, 22 (15), 2601–2611.
4. Gorshkov, V.; Tereshchuk, V.; Sareh, P. Roughening transition as a driving factor in the formation of self-ordered one-dimensional nanostructures. *CrystEngComm.* **2021**, <https://doi.org/10.1039/D0CE01404D>.
5. Gorshkov, V.; Tereshchuk, V.; Sareh, P. Heterogeneous and Homogeneous Nucleation in the Synthesis of Quasi-One-Dimensional Periodic Core–Shell Nanostructures. *Cryst. Growth Des.* **2021**, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01430>.

The list of the applicant's publications on the topic of the dissertation, which certify the approbation of the dissertation materials:

1. Gorshkov V., Tereshchuk V.: Restructuring and break-up into nanoparticles of nanowires of carbon-group materials. 8th International Scientific and Technical Conference “SENSOR ELECTRONICS AND MICROSYSTEM TECHNOLOGIES” (SEMST-8 2018) Odessa, Ukraine.
2. Gorshkov V., Tereshchuk V.: Monte-Karlo modeling of crystal growth of periodic shells on one dimensional substrates. International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2018) Kyiv, Ukraine.
3. Gorshkov V., Tereshchuk V.: Dynamics of anisotropic break-up in nanowires of FCC lattice structure. International research and practice conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO 2019), Lviv, Ukraine.
4. Gorshkov V., Tereshchuk V.: New insight into mechanisms of anisotropy of nanowire break-up into ordered nanodroplet chain. XV international scientific conference “Electronics and applied physics”, Kyiv, Ukraine, 2019.
5. Gorshkov V., Tereshchuk V.: Short-wave breakup modes in nanowires with a BCC lattice structure. International research and practice conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2020) Lviv, Ukraine.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1: ОСОБЛИВОСТІ РОЗПАДУ НАНОСТЕРЖНІВ З ГРАНЕЦЕНТРОВАНОЮ КУБІЧНОЮ КРИСТАЛІЧНОЮ ГРАТКОЮ.....	30
1.1. Кінетична модель Монте-Карло.....	30
1.2. Морфологія формування областей звуження.....	37
1.3. Лінійна стадія розпаду нанодротів.....	42
1.4. Нелінійна стадія розпаду нанодротів.....	44
1.5. Вплив анізотропії густини поверхневої енергії на розпад нанодротів.....	52
1.6. Аналіз розпаду нанодротів з орієнтаціями [100], [110] та [111]-типів при різних температурних режимах.....	54
1.7. Висновки до розділу 1.....	63
РОЗДІЛ 2: РЕСТРУКТУРИЗАЦІЯ ТА РОЗПАД НАНОДРОТІВ ІЗ КУБІЧНОЮ КРИСТАЛІЧНОЮ СТРУКТУРОЮ ТИПУ АЛМАЗУ НА НАНОЧАСТИНКИ.....	67
2.1. Анізотропія початкової зміни форми нанодротів.....	67
2.2. Вплив ефекту roughening transition на кінетику нанодротів.....	69
2.3. Аналіз морфології нанодротів при їх розпаді.....	75
2.4. Якісний аналіз механізму roughening transition на поверхні наностержнів.....	81
2.4.1. Збудження ультракороткохвильових та наддовгохвильових модуляцій поперечного перерізу нанодроту.....	81
2.4.2. Породження «довгоживучих» фрагментів.....	90

2.4.3. Не осесиметричні збурення поверхні нанодроту.....	91
2.5. Висновки до розділу 2.....	93
РОЗДІЛ 3: КІНЕТИКА НАНОДРОТІВ З ОБ'ЄМНОЦЕНТРОВАНОЮ	
КУБІЧНОЮ КРИСТАЛІЧНОЮ ГРАТКОЮ.....	97
3.1. Роль ефектів roughening transition та анізотропії густини	
поверхневої енергії у розпаді наностержнів з ОЦК граткою.....	97
3.2. Стимуляція ефекту roughening transition	108
3.3. Висновки до розділу 3.....	113
РОЗДІЛ 4 ГЕТЕРОГЕННА ТА ГОМОГЕННА НУКЛЕАЦІЇ ПРИ СИНТЕЗІ	
КВАЗІОДНОВИМІРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ НАНОСТРУКТУР ТИПУ ЯДРО-	
ОБОЛОНКА.....	115
4.1. Особливості використовуваної Монте-Карло моделі при синтезі	
періодично розміщених нанокластерів на одновимірних підкладках.....	115
4.1.1. Основні ймовірнісні співвідношення.....	116
4.1.2. Фізичні наближення числової моделі.....	118
4.2. Синтез самовпорядкованих нанокластерів на нанодротах із	
кубічною алмазоподібною граткою.....	120
4.2.1. Динаміка просторових і поверхневих дифузійних потоків	
у процесі синтезу впорядкованих одновимірних структур.....	123
4.2.2. Залежність форми синтезованих нанокластерів	
від орієнтації нанодроту.....	129
4.3. Ефекти нерівномірної швидкості подачі вільних атомів.....	136
4.4. Висновки до розділу 4.....	140
ВИСНОВКИ.....	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	147

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

МК	Монте-Карло
m_c	координатне число
a	стала ґратки
ГЦК	ґранецентрована кубічна ґратка
ОЦК	об'ємноцентрована кубічна ґратка
N_0	початкове число атомів в нанодроті/пластині
N_t	число атомів в нанодроті/пластині на кінцевій стадії процесу розпаду/синтезу
$N_{layer}(x, t)$	функція кількості атомів в атомних шарах, що перпендикулярні осі наностержня (напрявленій вздовж осі x) в момент часу t
α	безрозмірний параметр моделі, що характеризує енергію парної взаємодії
p	параметр моделі, що характеризує мобільність поверхневих атомів (коефіцієнт поверхневої дифузії)
r_0	початковий радіус нанодроту
r_{eff}	радіус нанодроту після встановлення рівноваги між нанодротом та паром вільних атомів
d	діаметр нанодроту
L	довжина нанодроту/пластини
h	висота нанокластера/пластини
w	ширина нанокластера/пластини
A_{slab}	площа поверхні пластини

A_{nw}	площа поверхні нанодроту
A_s	частина площі грані наноструктури, що приходить на один поверхневий атом
n_{br}	число розірваних зв'язків на один поверхневий атом
σ	густина поверхневої енергії
Λ	середня відстань між центрами сформованих нанокрапель/нанокластерів
λ_{max}	гармоніка, що має максимальну амплітуду при перетворенні Фур'є функції $N_{layer}(x, t)$
λ_{cr}	мінімально можливе значення довжини хвилі поперечного перерізу нанодроту згідно з аналітичною моделлю Ніколса-Маллінза; значення довжини хвилі модуляцій для циліндричних систем з ізотропною густиною поверхневої енергії при яких поверхнева енергія системи не буде змінюватися з ростом амплітуди модуляцій
λ_{bead}	довжина хвилі збурень поперечного перерізу нанодроту до моменту злиття сусідніх областей уширення
Λ/r_0	параметр розпаду нанодроту
t_{br}	час розпаду нанодроту
$\langle n_b(t) \rangle$	середня кількість зв'язків, що припадають на один атом
κ_w	кривизна поверхні в зонах уширення
κ_n	кривизна поверхні в зонах звуження
Γ_{surf}^+	густина потоку атомів, що осаджуються на нанодріт
Γ_{subl}^-	густина потоку атомів, що сублимують з поверхні

	нанодроту
$\eta(z)$	відносна густина дифузійного потоку
$\rho_L(z)$	тиск Лапласа
n_0	безрозмірна одиниця концентрації вільних атомів
n_{free}	концентрація вільних атомів на границі обчислювальної області
β	коефіцієнт пропорційності ($\beta = n_{free}/n_0$)
$\langle n_s(x, t) \rangle_x$	середня лінійна густина осаджених атомів в областях між нанокластерами
l_{int}	відстань між нанокластерами
l_{clust}	середня довжина сформованих нанокластерів

ВСТУП

Актуальність теми. У наш час нанодрооти з ГЦК, ОЦК, та кристалічною ґраткою типу алмазу (наприклад, Si та Ge-нанодрооти) є предметом інтенсивних досліджень. Зокрема, фізичні та хімічні властивості ГЦК нанодротів дозволяють використовувати ці структури у біосенсорах, [1–4] елементах сонячних панелей, [5] хвилеводах [6]. Висока електрична та низька теплопровідність [7,8], автоелектронна емісія [9-11] та ефекти квантового конфайнмента [12] роблять кремнієві наностержні потенційно корисними в якості будівельних блоків для таких термоелектричних та фотонних приладів, як нанопровідні польові транзистори [13-15], надчутливі біологічні, хімічні або масові датчики [16-24], фотодетектори [25-27]. Більше того, нанодрооти, виготовлені методом хімічного травлення [28,29], мають сильне широкосмугове оптичне поглинання та низьку відбивну здатність, що робить їх особливо цікавими для нового покоління фотоелементів [30-43].

Впродовж останнього десятиліття, нові функціональні можливості, а також покращення існуючих фізичних властивостей нанодротів, як наприклад теплопровідність та оптична абсорбція, впроваджуються шляхом зміни їх складу та морфології [44-54]. Наприклад, завдяки своїй великій розтяжності, кремнієві нанопровідні пружини [55] зараз використовуються для виготовлення чутливих біосенсорів [55], а напівпровідникові нанодрооти типу ядро-оболонка із вбудованими всередину квантовими точками [56,57] уже використовуються при виробництві твердотільних освітлювальних приладів. Однак, синтез нанодротів з бажаними морфологічними ознаками, як, наприклад, висока періодичність синтезованих гетероструктур, на сьогоднішній день залишається надзвичайно складною задачею.

Ще однією серйозною перешкодою, яка часто стає на шляху негайного застосування наностержнів є їх схильність до розпаду при підвищених температурах. У зв'язку з великим значенням відношення площі поверхні до об'єму нанодрооти

демонструють низьку термічну стабільність та розпадаються на ізомерні наночастинки [58-61]. У попередніх дослідженнях [58,59,62,63] повідомлялося, що нанодропи золота, міді та платини можуть розпадатися при температурах приблизно 300, 400 та 600 ° С відповідно, що значно нижче температур плавлення металів, з яких вони синтезовані (тобто 1064 ° С для Au, 1085 ° С для Cu і 1768 ° С для Pt). У той же час срібні нанодропи [60] виявились особливо нестійкими з температурою розпаду близько 20° С. Дане явище може значно погіршити оптоелектронні властивості пристроїв. З іншого боку, нестабільність нанодропів може бути використана для виготовлення довгих ланцюгів ізомерних наночастинок, які можуть бути застосовані для побудови плазмонних хвилеводів, здатних транспортувати електромагнітну енергію нижче дифракційного ліміту [6, 64].

Встановлення основних фізичних механізмів в кінетиці нанодропів при підвищених температурах в режимах як розпаду так і синтезу нанокластерів на їх поверхнях дозволить розробити рекомендації по забезпеченню контролю над процесами реструктуризації досліджуваних багаточастинкових квазіодновимірних систем та отримати наноб'єкти з бажаними геометричними параметрами, та фізичними властивостями. Існуючі аналітичні моделі досить грубо описують дезінтеграцію наностержнів оскільки в їх основу покладено припущення, що густина поверхневої енергії нанодропу є ізотропною, модуляція поверхні нанодропу має строго синусоїдальну форму, а сублимація та десублимація атомів не враховуються при описанні процесу. Дослідження термічної нестійкості та процесів нуклеації нанокластерів на поверхнях нанодропів методами молекулярної динаміки також не дало бажаних результатів, оскільки обчислювальні можливості не дозволяють розраховувати кінетику систем розміром до 10^6 атомів. В проведених дослідженнях, вивчення процесів дезінтеграції та синтезу проводиться на основі кінетичного методу Монте-Карло. Даний підхід позбавлений недоліків присутніх в більшості аналітичних моделей, не вимагає високих затрат часу, та дозволяє отримати глибоке

розуміння ролі різних факторів у кінетиці процесів розпаду нанодротів і у синтезі наноструктур типу ядро-оболонка та їх впливу на самоорганізацію елементів досліджуваних систем.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота над дисертацією виконувалася в Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" та у рамках науково-дослідного проекту №2211ф "Теоретичні і експериментальні дослідження наноструктурованих функціональних матеріалів перспективних для газових сенсорів та оптоелектроніки" від МОН України. Номер державної реєстрації НДР: 0119U100485. 2019-2021 рр.

Мета та задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є вивчення кінетики нанодротів при процесах їх розпаду на нанокраплі або синтезі нанокластерів на їх поверхнях та встановлення методів забезпечення бажаної форми досліджуваних наноструктур та їх періодичності.

Мета досягається вирішенням наступних **задач**:

1. Дослідити вплив температури, орієнтації осі нанодроту відносно його внутрішньої кристалічної структури, анізотропії густини поверхневої енергії, на "еволюцію" форми нанодроту, час його розпаду, а також розмір нанокрапель, що утворюються на фінальній стадії процесу відпалу, та середню відстань між ними.
2. Встановити роль процесів сублимації-десублимації в кінетиці нанодротів в залежності від їх орієнтації та визначити їх вплив на довжину хвилі збурень радіуса наностержня.
3. Враховуючи фактор анізотропії густини поверхневої енергії нанодроту, побудувати аналітичну модель розпаду наностержнів, для отримання

коректної оцінки значення довжини хвилі збурень поперечного перерізу наноструктури з максимальним інкрементом росту для нанодротів в залежності від їх орієнтації.

4. Проаналізувати роль ефекту roughening transition в формуванні метастабільних високо впорядкованих структур, андулоїдів.
5. Вивчити вплив прискорення поверхневої дифузії атомів (наприклад, шляхом зовнішнього бомбардування наноструктури електронним пучком або холодною Ag^+ - плазмою при слабкому нагріванні нанодроту) на довжину хвилі поверхневих збурень радіуса наностержня.
6. Провести аналіз особливостей процесів синтезу нанокластерів на нанодротах з кристалічною ґраткою типу алмазу та пояснити спостережувану на експериментах різноманітність морфологій квазіодновимірних наносистем на кінцевій стадії процесу.
7. Знайти оптимальні режими синтезу для підвищення регулярності в локалізації синтезованих нанокластерів.

Об'єкт досліджень: фізичні механізми керування кінетикою наносистем для створення нанооб'єктів з бажаною морфологією та фізичними властивостями.

Предмет досліджень: кінетика квазіодновимірних наносистем – нанодротів з ГЦК, ОЦК та кристалічною ґраткою типу алмазу.

Методи дослідження: З метою розв'язання поставлених задач в роботі використовується комп'ютерне моделювання кінетики процесів розпаду наностержнів та синтезу наноструктур на їх поверхні шляхом кінетичного методу Монте-Карло. Розроблена модель раніше успішно застосовувалась при моделюванні процесів синтезу, розчинення, спікання та росту наночастинок [65-70]. Крім того, в дослідженні також застосовувались спеціальні методи – методи математичного аналізу, методи диференційного та інтегрального числення. Обґрунтованість та

достовірність результатів обумовлена узгодженням результатів досліджень з існуючими експериментальними даними.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Встановлено, що теоретичні уявлення про класичну нестійкість Релея мають в значній мірі опосередковане відношення до інтерпретації кінетики розпаду на фрагменти квазіодновимірних систем з кристалічною ґраткою внаслідок суттєвого впливу на цей процес анізотропії густини поверхневої енергії. В залежності від орієнтації нанодроту формується початковий розподіл густини поверхневої енергії, який визначає довжину збурень з максимальним інкрементом росту.
2. Довжина початкових збурень з максимальним інкрементом росту пов'язана з «траєкторіями» системи, вздовж яких зменшується її вільна енергія, $dF = dU - TdS < 0$, що може супроводжуватись збільшенням поверхневої енергії, $dU > 0$.
3. Встановлено, що обмін поверхні нанодроту з оточуючим приповерхневим шаром вільних атомів приводить до абсолютно протилежних наслідків в залежності від орієнтації нанодроту (рівня початкової анізотропії густини поверхневої енергії) – довжина хвиль збурень або суттєво скорочується, або значно подовжується.
4. Вперше показано, що визначальну роль в кінетиці поверхні одновимірної системи грає ефект roughening transition, виникнення якого відоме для гладких поверхонь. Розвиток цього ефекту на поверхнях нанодротів докорінно впливає на механізми розпаду нанодротів з ОЦК та алмазоподібною кристалічними ґратками. При цьому довжина хвилі з максимальним інкрементом росту може скорочуватись до надмалих

- відносно радіусу нанодроту значень $4.5r_0 < \lambda < 2\pi r_0$, де r_0 - початковий радіус наностержня.
5. Для певних орієнтацій осі нанодроту продемонстрована можливість формування метастабільних наноструктур андулоїдної форми з короткохвильовою модуляцією поперечного перерізу, а також квазіодновимірних наноструктур змієподібної та зигзагоподібної форм.
 6. Вперше показано, що шляхом прискорення поверхневої дифузії атомів на наностержнях з ОЦК та ГЦК кристалічними ґратками (наприклад, за допомогою опромінення нанодроту електронним пучком) можна збуджувати як метастабільні структури з довжиною хвилі нижче порога енергетичної нестабільності (довжина хвилі $< 4.5 r_0$) так і термічно нестійкі структури з великим значенням довжини хвилі ($\geq 14 r_0$).
 7. Визначено, що формування впорядкованих наноструктур в режимі синтезу нанокластерів на нанодроті (як на підкладці) зумовлено двома далекодіючими фізичними факторами:
 - створенням конкуруючих між собою поверхневих кластерів (зародків) внаслідок поверхневої дифузії атомів;
 - ефектами «тіні» на стадії росту розмірів первинних кластерів.
 При цьому виявлено, що обидва фактори мають широкі зони «впливу», які значно перевищують геометричні розміри нанокластерів.
 8. Встановлено, що дієвим фактором керування рівнем впорядкованості наноструктур, що синтезуються, є змінний у часі рівень «накачки» вільних атомів в оточуючий нанодріт об'єм. Відповідним часовим протоколом цієї накачки може бути сформована квазіодновимірна система в якій згенерована чітка впорядкованість в розташуванні різних за розміром нанокластерів.

Практична цінність отриманих результатів:

1. Проведений аналіз розпаду наностержнів на наночастинки дозволив не лише виявити особливості кінетики квазіодновимірних систем та розширити розуміння фізичних механізмів, що відповідальні за розпад нанодротів, а й встановити методи формування структур зигзагоподібної та змієподібної форм, що знаходять широке застосування в якості будівельних блоків у наноелектроніці [4,54].
2. Побудована аналітична модель розпаду наностержнів дозволяє з високою точністю визначити значення довжини хвилі з максимальним інкрементом росту збурень поверхні нанодроту, що виникнуть при підвищених температурах, знаючи лише його кристалічну структуру та орієнтацію.
3. Продемонстрована можливість збудження збурень поперечного перерізу нанодротів з різною довжиною хвилі шляхом інтенсифікації поверхневої дифузії атомів, що дає можливість контролювати відстань між нанокраплями та їх розмір в динамічному режимі руйнування нанодротів. У свою чергу, це є потенційно корисним при розробці оптичних хвилеводів на основі впорядкованих ланцюгів наночастинок [64].
4. Синтез кластерів на нанодроті призводить до суттєвої просторової неоднорідності поверхневих та просторових потоків вільних атомів на нанокластер, що визначає широкий спектр їх геометричних форм та фізичних властивостей. В дослідженні показано, що вказана різноманітність легко керується вибором орієнтації осі базового нанодроту відносно його внутрішньої кристалічної структури. Таким чином, отримані результати є важливими для оптоелектроніки - в особливості для виробництва нового покоління фотоелементів [40-42].

5. Детальний аналіз механізмів самоорганізації в синтезі системи нанокластерів, утворених осадженням атомів германію або кремнію на нанодропи з тих же матеріалів дав можливість встановити оптимальні режими синтезу, що дозволяють суттєво підвищити регулярність в локалізації синтезованих нанокластерів. Отримані результати можуть бути використані для контрольованого синтезу впорядкованих одновимірних структур для застосувань в оптоелектроніці та надвеликих інтегральних схемах [36-39].

Описані в публікаціях шляхи формування впорядкованих наноструктур як в режимі розпаду, так і в режимах синтезу нанокластерів на поверхні наностержня, представлені вперше в світовій літературі по цій тематиці. Вони підтверджені в багатьох експериментах та вже використовуються закордонними колегами – Harvard University, Center for Advance Materials Processing, NY, USA.

Особистий внесок здобувача. Основна частина теоретичних досліджень та висновків була зроблена автором самостійно. В роботах, опублікованих у співавторстві, автору належить наступне:

1. На основі існуючої моделі Монте-Карло написано програми по моделюванню процесів розпаду наностержнів з ОЦК, ГЦК та кристалічною ґраткою типу алмазу.
2. Написано програму, що робить можливим зчитування отриманих даних за допомогою Visual Molecular Dynamics (VMD) - що є інструментом для перегляду та аналізу результатів моделювання молекулярної динаміки. Це дозволило побудувати не лише зображення наностержнів на різних стадіях процесу, а й створити відеофайли, на яких в деталях показані процеси розпаду окремих наностержнів, що суттєво полегшило аналіз отриманих результатів.

3. Написано програму по підрахунку поверхневої енергії наностержня.
4. Досліджено вплив анізотропії густини поверхневої енергії наностержня та ефекту roughening transition на кінетику процесу розпаду та їх роль у значних відхиленнях параметра розпаду, λ/r_0 , в область або значно менших або значно більших значень ніж передбачено аналітичною моделлю Ніколса-Маллінза.
5. Проаналізовано вплив ефекту інтенсифікації поверхневої дифузії атомів для нанодротів з різною орієнтацією осі відносно їх внутрішньої кристалічної структури на довжину хвилі збурень поперечного перерізу.
6. Досліджено залежність форми нанокластерів, що виростають на нанодроті, від орієнтації його осі та визначено роль поверхневої дифузії, ефекту тіні, температури та швидкості постачання вільних атомів в область, що оточує базовий нанодріт, у самовпорядкуванні системи нанокластерів
7. Запропоновано режими синтезу нанокластерів з перемінною у часі швидкістю постачання вільних атомів в систему, що дозволяють отримати високий ступінь періодичності в розташуванні нанокластерів вздовж базового наностержня.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації було представлено на 5ти міжнародних наукових конференціях:

1. 8th International Scientific and Technical Conference “SENSOR ELECTRONICS AND MICROSYSTEM TECHNOLOGIES (SEMST-8)” Odessa, Ukraine (May 28 – June 1, 2018);
2. International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2018) Kyiv, Ukraine (August 27– August 30, 2018);
3. International research and practice conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2019) Lviv, Ukraine (August 26 – August 29, 2019);

4. XV international scientific conference “Electronics and applied physics”, Kyiv, Ukraine (October 22 – October 26, 2019);
5. International research and practice conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2020) Lviv, Ukraine (August 26 – August 29, 2020).

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 10 праць, в тому числі 5 статей в фахових наукових виданнях, що входять до бази даних Scopus, та 5 тез доповідей на міжнародних конференціях.

Структура та об’єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків та списку використаної літератури. Повний об’єм дисертації 159 сторінок, з об’ємом основного тексту 146 сторінок. Дисертація містить 46 рисунків, список використаних джерел із 115 посилань на 13 сторінках.

РОЗДІЛ 1: ОСОБЛИВОСТІ РОЗПАДУ НАНОСТЕРЖНІВ З ГРАНЕЦЕНТРОВАНОЮ КУБІЧНОЮ КРИСТАЛІЧНОЮ ГРАТКОЮ

1.1. Кінетична модель Монте-Карло

Використовуваний в цьому дослідженні Монте-Карло (МК) підхід був розроблений [65,66] для встановлення форми нанокристалів при їх швидкому синтезі шляхом вирощування з високопересичених розчинів для каталізу, спікання та інших застосувань [71]. Пізніше модель була використана для моделювання росту [68,70] наночастинок, а також для розпаду нанодротів [72,73]. В даному підрозділі приведено детальний опис використовуваної МК моделі на прикладі кристалічної ґратки типу алмазу елементарна комірка якої показана на Рис. 1.1А.

У цій моделі передбачається, що динаміка наноструктур включає швидкі, нерівноважні процеси. Атоми (або молекули) складають "газ" дифузорів, який може прикріплюватися до наноструктури. Атоми, що входять до складу наноб'єкта, можуть перестрибувати на сусідні вакансії або відірватися від нього. Розглянемо структуру, що складається лише з атомів з однаковим значенням порядкового номеру, з координаційним числом m_c (тут $m_c = 4$, а для наносистем з ГЦК та ОЦК кристалічними ґратками $m_c = 12$ та 8 , відповідно) та відстанню між сусідніми атомами $\sqrt{3}a/4$, де a - стала ґратки (Рис. 1.1А). При описі результатів, було виявлено, що якщо наноструктура має ГЦК кристалічну ґратку або кристалічну ґратку типу алмаза то відстані зручно вимірювати в наступних одиницях

$$\ell = a/\sqrt{2} \quad (1.1)$$

З іншого боку, якщо наноб'єкт має ОЦК кристалічну ґратку то за одиницю довжини, ℓ , було вибрано величину: $a/2$, де a – стала ОЦК ґратки

$$\ell = a/2 \quad (1.2)$$

У всіх приведених нижче результатах розміри наносистеми, як наприклад довжина, L , діаметр, d , та початковий радіус, r_0 , нанодоту приведено саме в одиницях ℓ .

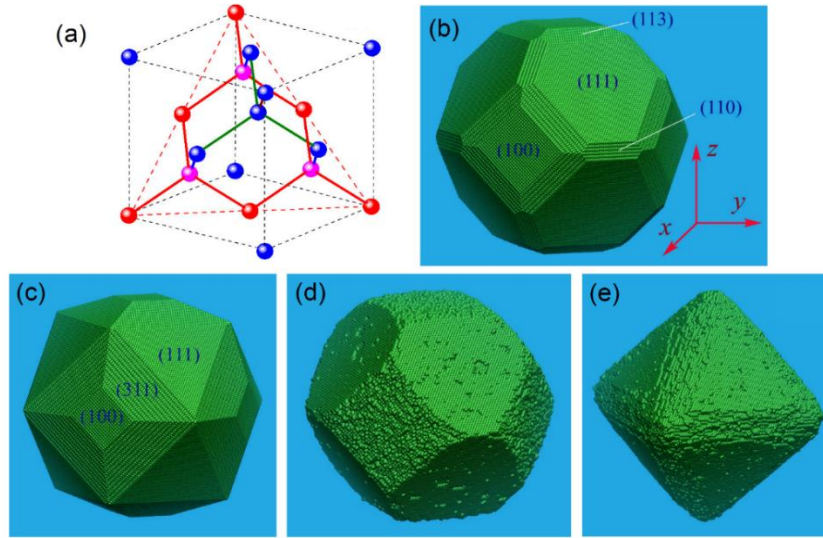


Рис. 1.1. **(А)** Елементарна комірка кристалічної структури типу алмазу. Лише суцільні лінії представляють зв'язки між атомами. Слід відмітити, що площина ґратки типу (111) включає шість атомів червоного кольору, а також три атоми пурпурового кольору, які тут розташовані децю "вище" геометричної площини червоного трикутника показаного пунктирною лінією. **(В)** та **(С)** - схеми конфігурації Вульфа для кристала Si на основі експериментальних значень поверхневих енергій та теоретично обчислених значень відповідно [74]. **(D)** Зображення рівноважної форми наночастинки, отриманої за допомогою використовуваної в даних дослідженнях МК моделі. **(Е)** Рівноважна форма наночастинки, коли випаровування з її поверхні заблоковано.

В моделі вільні атоми представлені у вигляді дифузного "газу", що утворюється при їх сублімації з поверхні наноструктури. Ці атоми пригають під випадково вибраними кутами, з кроками фіксованої довжини, що становлять частку від a . Якщо атом газу заскакує в клітину Вігнера-Зейца з центром в вакантній ділянці (ділянці що має найближчих сусідів) то він перестає бути вільним і прикріплюється до кристалічної структури. Ця "точна реєстрація" атомів із кристалічною решіткою [65,66,68,75] обмежує модель морфологіями, що мають відношення до важливого класу кристалічних наноструктур, синтезованих за допомогою швидких

нерівноважних процесів, що включає ізомерні нанокристали [71]. Динаміка атомів, що входять в структуру кристалів, буде описана нижче. Розглядувані наноструктури не мають дефектів, які контролюють вибір їх форми за рахунок переважного зростання певних кристалічних граней. В реальних експериментах великі дефекти як правило не зароджуються на мікроскопічних масштабах. Правило "точної реєстрації" феноменологічно накладає ту саму властивість у мезоскопічному моделюванні. Для певного діапазону розмірів нанокристали ростуть із певними пропорціями, що залежать від параметрів моделі. Теплові флуктуації присутні на поверхнях, але загальна форма частинок обмежена площинами [65,66] що покривають конфігурацію Вульфа.

Дана модель також є корисною для вивчення форм та динаміки наноструктур, відмінних від ізомерних наночастинок. Сюди входить ріст наностовпів на підкладці [68] та динаміка з'єднання і злиття наночастинок під час спікання [75,76] тощо. Крім того, ввівши "контейнер" з відбивальними стінками в якому підтримується стала концентрація вільних атомів навколо наноструктури та "газу", можна ефективно моделювати навколишнє середовище. Наноструктура може рости (режим постачання атомів в контейнер), розчинятися (режим видалення атомів із контейнера), або досягти рівноважного стану. Результати описані в перших трьох розділах даного дослідження були отримані саме для останнього режиму, а результати четвертого розділу – для режиму росту. Дана модель [72,73] дає можливість отримати корисну інформацію про те, в якій мірі спостережувані нестабільності нанодротів можуть виникати в ситуаціях без ефекту передплавлення (за відсутності попереднього розплавлення поверхні) і де розпад не зумовлений динамікою значних внутрішніх дефектів. Модель фокусується на динаміці, спричиненій поверхневим транспортом речовини (поверхневою дифузією) та обміном речовини (атомами) з навколишнім «газом» вільних атомів.

В моделі закладено, що кожен атом кристалічної решітки, може перейти до вакантного місця найближчого сусіда. Ймовірності конкретних стрибків пропорційні факторам Больцмана, які залежать від температури. За одиницю часу було вибрано один Монте-Карло крок при якому N_0 разів (де N_0 – початкове число атомів в системі) випадковим чином вибирається один із атомів системи для якого розігрується можливість стрибка. Таким чином, атоми газу переміщуються в середньому один раз, а атоми решітки мають в середньому одну спробу стрибка за один Монте-Карло крок. Атоми кристалічної решітки, що мають менше чотирьох найближчих сусідів (атоми поруч з якими є вакансія/вакансії) мають координаційні числа $m_0 = 1, \dots, m_c - 1$ (слід нагадати, що для кристалічної ґратки типу алмаза $m_c = 4$). Імовірність стрибка таких атомів пропорційна p^{m_0} , де $p = e^{-\Delta/kT} < 1$, а $m_0\Delta > 0$ - це активаційний бар'єр вільної енергії. Якщо "спроба переміщення" здійснена, атом опиняється на одній із $m_c - m_0$ вакантних найближчих сусідніх позицій або залишається на своїй початковій позиції. Кінцеве положення вибирається з імовірністю, пропорційною величині оберненій до зміни вільної енергії фактору Больцмана, $e^{m_t|\varepsilon|/kT}$ (нормованій по всіх вакантних позиціях $m_c - m_0 + 1$, включаючи вихідне положення), при $\varepsilon < 0$, що характеризує енергію парної взаємодії. Слід звернути увагу на те, що координаційне число атома в отриманій конфігурації може бути $m_t = 1, \dots, m_c - 1$ для стрибків та $m_t = 0$ для відриву від поверхні; в останньому випадку відірвані атоми стають частиною газу.

З кожним МК кроком робиться достатня кількість випадкових відборів, так що в середньому кожен атом «відвідується» один раз. Якщо атом знаходиться в газі, то він здійснює стрибок у випадковому напрямку; якщо його кінцеве положення знаходиться в елементарній комірці поблизу кристала, цей атом прикріплюється до решітки. Атоми, що вже знаходяться в кристалі, якщо не заблоковані (якщо, для випадку кристалічної структури типу алмаза, мають менше чотирьох найближчих

сусідів), переміщуються з імовірністю, що визначається активаційним бар'єром вільної енергії; як описано раніше, кінцеве положення визначається відповідно до факторів Больцмана. Кінцевим положенням може бути або частина кристала, або переміщення може спричинити відрив атома та/або (деяких) з його сусідів від кристала. Усі такі відірвані атоми будуть перекласифіковані як такі, що знаходяться в газі. Рухливість поверхневих атомів (коефіцієнт поверхневої дифузії) визначається введеним вище параметром p

$$p = e^{-\Delta/kT} \quad (1.3)$$

Параметр, ε , відображає енергію зв'язку атомів кристала і на його основі в модель введено ще один параметр

$$\alpha = |\varepsilon|/kT. \quad (1.4)$$

Попередні дослідження [65,66,68,70,75,76] для ГЦК кристалічної ґратки показали, що експериментально релевантні нерівноважні морфології описуються цією моделлю для діапазону мезоскопічних розмірів за умови використання референтних значень α_0 та p_0 , порівнянних з 1. Температура, T , потім може бути збільшена або зменшена за рахунок варіації параметра α (який обернено пропорційний до температури) за умови, що p регулюється відповідно до

$$p = (p_0)^{\alpha/\alpha_0}. \quad (1.5)$$

Для кристалічних структур з меншим координаційним числом, порівнюючи типові енергії зв'язку різних площин, наприклад для Si і Ge, порівняно з енергіями зв'язку для благородного металу Au (див. Таблицю 2.1) в [74], а також на основі попереднього моделювання для одиничних нанокластерів, було вибрано наступні діапазони значень

$$\alpha = 2.4 - 3.0 \quad \text{та} \quad p = 0.32 - 0.40, \quad (1.6)$$

$$\alpha_0 = 2.7 \quad \text{та} \quad p_0 = 0.36. \quad (1.7)$$

для кристалічної структури типу алмазу та

$$\alpha = 1.3 - 1.5 \quad \text{та} \quad p = 0.65 - 0.69, \quad (1.8)$$

$$\alpha_0 = 1.5 \quad \text{та} \quad p_0 = 0.65. \quad (1.9)$$

для ОЦК кристалічної структури.

При моделюванні нанодріт поміщений в контейнер. Поверхня контейнера розміщується на відстанях які зазвичай у 10 разів більші за розміри самої наноструктури. У всіх моделюваннях процесу розпаду наностержнів контейнер складався з відбивальних стінок, а загальна кількість атомів в системі залишалася незмінною. За досить короткий проміжок часу достатня кількість атомів відривалася від наноструктури, щоб утворити атмосферу із вільних атомів, що оточує нанодріт. Оскільки при цьому частина атомів покидає наноструктуру, то для коректних розрахунків було введено величину r_{eff} , що представляє собою радіус нанодроту, коли встановлюється стійкий стан рівноваги між наностержнем і паром вільних атомів, який заповнює контейнер обмежений відбивальними стінками:

$$r_{eff} \approx r_0 \sqrt{N_t/N_0}, \quad (1.10)$$

де r_0 - початковий радіус нанодроту, N_0 і N_t - число атомів на початку процесу та їх кількість у нанодроті в рівноважному стані відповідно.

З метою визначення ролі пару вільних атомів у розпаді наностержнів у чисельних експериментах концентрація вільних атомів іноді штучно змінювалась наступним чином. Якщо використаною МК моделлю визначалося, що випадково вибраний атом повинен стати вільним, тоді його відрив від поверхні було б здійснено

з імовірністю $P_{filter} < 1$. Іншими словами використовувався додатковий імовірнісний "фільтр", що дозволяв визначити залежність довжини хвилі збурень поперечного перерізу наностержня від концентрації вільних атомів в системі.

В процесі вивчення особливостей розпаду наностержнів було встановлено, що для випадку скінченних наностержнів динаміка на кінцях може суттєво вплинути на подальші сценарії розпаду. Це стало причиною для вивчення динаміки нанодротів для двох типів граничних умов: (i) із „вільними” кінцями (коли ефекти на кінцях можуть розвинути негайно) та (ii) із „замороженими” кінцями, що чимось нагадує періодичні граничні умови, коли ефекти на кінцях не беруть участі в динаміці процесу принаймні до появи перших розривів. Моделювання для другого випадку реалізується шляхом встановлення п'яти атомних шарів із нерухомих/заморожених атомів між кожним із кінців нанодроту та торцевими стінками циліндричного контейнера.

Для розглянутої кристалічної ґратки типу алмазу було виконано кілька попередніх моделювань, які проілюстровані на Рис. 1.1D та 1.1E, де показано наночастинку, що досягла рівноважного стану; її початкова форма була сферою радіусом 45ℓ (тобто близько 32 сталих ґратки a). Це моделювання було проведено для референтних значень параметрів моделі, наведених у виразі (1.7). Вся система містить 1.08×10^6 атомів, з яких приблизно 1.05×10^6 атомів залишається в наночастинці, коли досягається рівноважний стан (Рис. 1.1D). Як можна бачити, форма наночастинок, показана на Рис. 1.1D, подібна до форми, показаної на Рис. 1.1B.

Слід зауважити, що кінетичні процеси на поверхні наночастинок та обмін вільних атомів між її поверхнею та газом можуть спричинити значну модифікацію її рівноважної форми. Відомо, що природні алмази в основному мають форму октаедра. Згідно з цією моделлю дане явище може бути реалізоване, коли виключена сублімація атомів з поверхні частинки. Форма частинки, зображена на Рис. 1.1E,

відповідає чисельному моделюванню, коли випаровування з поверхні штучно блокується (якщо зв'язаний атом отримав "дозвіл" стати вільним у якийсь момент часу, тоді його відрив від поверхні нанокластера скасовується, $P_{filter} = 0$).

1.2. Морфологія формування областей звуження

У цьому підрозділі проаналізовано морфологічні властивості сформованих перешийків, які є загальними для нанодротів не тільки з ГЦК кристалічною ґраткою, але також і ОЦК та кристалічною ґраткою типу алмазу (наприклад, германій (Ge) та кремній (Si)). Кожен випадок характеризується певним набором параметрів моделі Монте-Карло (МК), які, в свою чергу, залежать від координаційного числа решітки. Загальновідомо, що глобальний мінімум поверхневої енергії для нанодроту може бути досягнутий лише тоді, коли він перетворюється в одну псевдосферичну частинку. Однак динаміка форми нанодротів повинна розвиватися відповідно до законів руху і законів термодинаміки. Еволюційна “траєкторія” багаточастинкової системи проходить через багато локальних мінімумів, і розпад нанодроту на окремі ізомерні наночастинки означає, що система досягла одного з цих локальних мінімумів. Початкові короткохвильові теплові збурення з часом перетворюються на довгохвильові модуляції радіусу. Результатом такої нестабільності є формування чітко окреслених областей звуження/перешийків (Рис. 1.2). Зменшення поверхневої енергії системи досягається не тільки за рахунок зменшення загальної площі поверхні (як це відбувається в струменях рідини), але й за рахунок неоднорідності / анізотропії густини цієї енергії, $\sigma(\mathbf{e}_n)$, де \mathbf{e}_n - вектор, перпендикулярний поверхні ($\sigma(\mathbf{e}_{111}) < \sigma(\mathbf{e}_{100}) < \sigma(\mathbf{e}_{110})$ [64]). Тип граней, а також кути γ, β_1, β_2 (Рис. 1.2D) можна легко визначити для конкретної кристалічної решітки. Прості оцінки, як показано нижче, дозволяють отримати якісний прогноз залежності від орієнтації

нанодротів параметра розпаду Λ/γ_0 , де Λ – це середня відстань між центрами сформованих нанокрпель, а γ_0 – початковий радіус нанодроту.

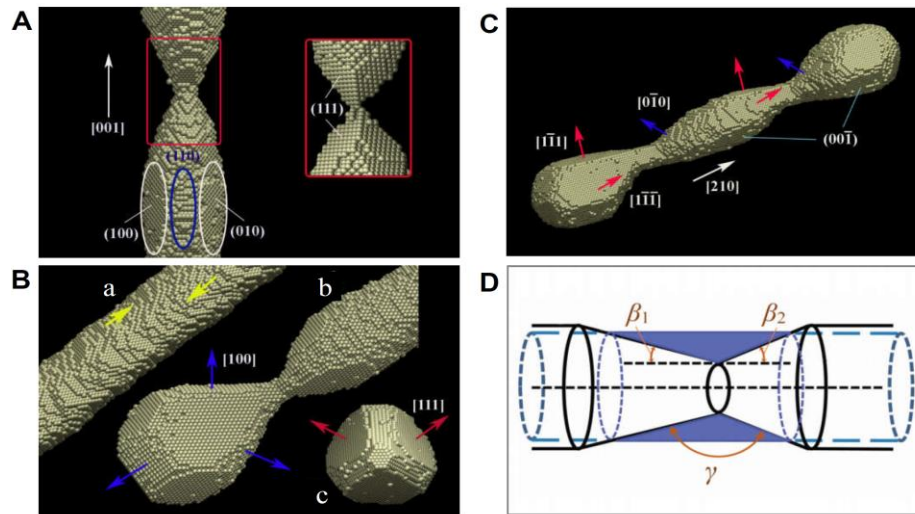


Рис. 1.2. Конфігурації фрагментів нанодротів з різною орієнтацією осі, \mathbf{e}_n , що спостерігаються при чисельному моделюванні. (A) $\mathbf{e}_n = [100]$; структура бічної поверхні майже сформованих крапель (ліворуч) та перешийка (праворуч) точно під час розпаду. (B) $\mathbf{e}_n = [111]$; підрисунок (a) відображає структуру бічної поверхні нанодроту до утворення перешийка; підрисунки (b) та (c) показують форми кінця витягнутого наностержня безпосередньо перед та після його розпаду. Червоні та сині нормальні вектори позначають типи граней, що покривають наноструктуру. (C) $\mathbf{e}_n = [210]$; приклад відносно короткого наностержня, що утворився під час розпаду довшого нанодрота. (D) Ідеалізована геометрична модель сформованого перешийка. Синіми пунктирними лініями окреслено початкову конфігурацію наностержня.

Відомо, що з часом довільний нанокластер приймає рівноважну форму, що відповідає мінімуму поверхневої енергії, яка близька до конфігурації Вульфа для відповідної наноструктури [77-80]. Наприклад, конфігурація Вульфа для золота - це усічений октаедр, який обмежений площинами (100)-, (111)- та (110)-типу, розташованими приблизно на однаковій відстані від центру [81,82]. Важливо відмітити, що конфігурація Вульфа представляє дещо ідеалізовану форму наночастинки, оскільки її розрахунок не враховує кінетичних процесів, пов'язаних із згладжуванням ребер та вершин.

Тенденція мати «ізомерну» поверхню властива не тільки наночастинкам, але й довгим нанодротам, поверхня яких є схильною до того, щоб бути покритою певними кристалічними гранями [72]. Після такого перетворення бічної поверхні грані, що визначають конфігурацію Вульфа, відіграють домінуючу роль у морфології поверхні нанодротів. Незалежно від процесів, що відбуваються на лінійній стадії розпаду, грані, що формують конфігурацію Вульфа завжди з'являються на кінцевій нелінійній стадії розпаду. Результати, представлені на Рис. 1.2А, явно демонструють цю властивість: бічна поверхня [100]-нанодроту обмежена чотирма гранями (100)-типу та чотирма гранями (110)-типу. На етапі нелінійного розпаду вісім граней (111)-типу утворюють перешийки, що в результаті призводить до розпаду ($\beta_1 = \beta_2 \approx 35.3^\circ$, $\gamma \approx 109.5^\circ$). Таким чином для наностержня з орієнтацією типу [100] фрагменти є симетричними і мають явно виражені грані безпосередньо перед розпадом (перешийки мають осі симетрії четвертого порядку). Як правило, перешийки обмежені гранями, які перетинають вісь нанодроту під малими кутами β_1 і β_2 , що призводить до зменшення поверхневої енергії за рахунок зменшення площі бічної поверхні.

Проведемо якісний аналіз поверхневої динаміки для нанодроту з орієнтацією [111]-типу. Найменшу поверхневу енергію матиме нанодріт, обмежений шістьма (110) гранями. Наступним кроком у мінімізації енергії є перетворення граней на шість поздовжніх смуг із східчастою структурою (підрисунок (а) на Рис 1.2В), що складаються з фрагментів площин (111)-типу. Форму перешийків (підрисунки (b) та (c) на Рис. 1.2В) можна легко передбачити. Вони утворені шістьма площинами - трьома площинами з орієнтацією (111)-типу та трьома (100)-площинами, які перетинають вісь нанодроту під кутами $\sim 19.5^\circ$ та $\sim 35.3^\circ$, відповідно (при цьому кут між протилежними гранями $\gamma \approx 125.3^\circ$). Таким чином можна бачити, що

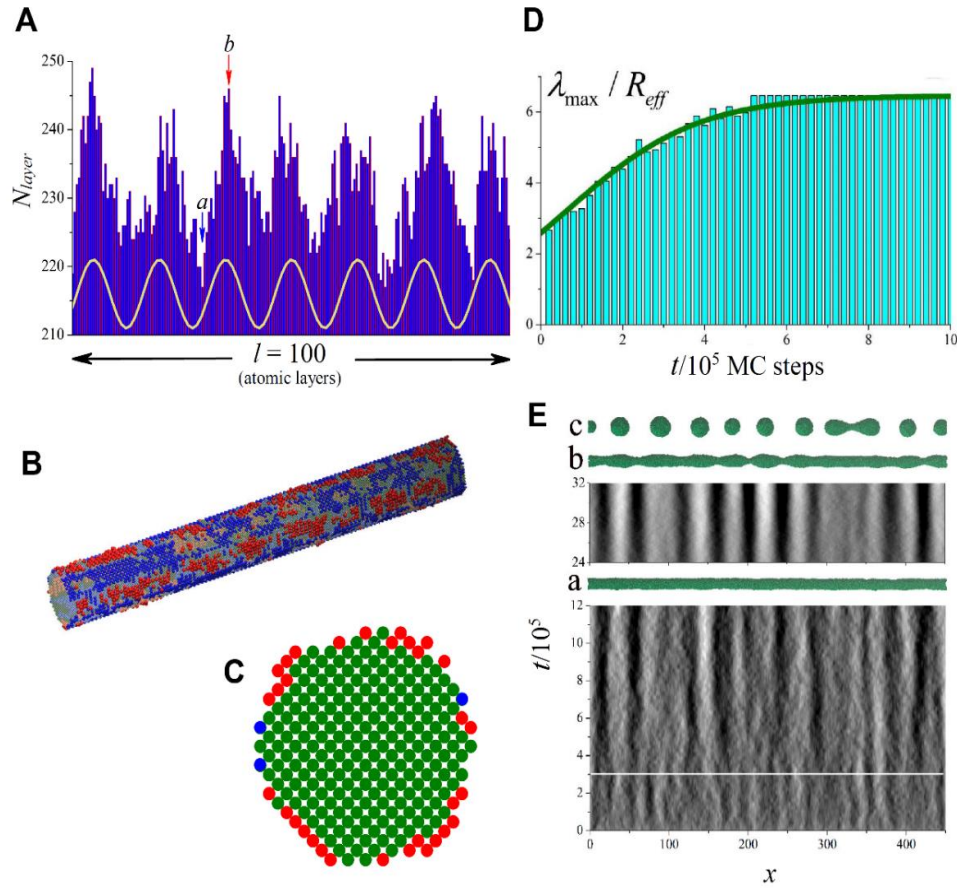


Рис. 1.3. Динаміка морфології поверхні нанодроту. $[100]$ -орієнтація, “теплий” режим, $L = 450$ і $d = 12$. (A) Фрагмент розподілу кількості атомів, $N_{\text{layer}}(x, t)$, в (100) атомних шарах вздовж нанодроту в момент часу, $t = 2 \times 10^4$ МК кроків. Жовта крива на цьому малюнку зображує гармоніку з $\lambda = \lambda_{\text{max}}(t)$, яка має максимальну амплітуду при перетворенні Фур'є функції $N_{\text{layer}}(x, t)$. (B) Форма фрагмента нанодроту, представлена в (A), порівняно з початковою формою. Склоподібні сфери представляють “спільні” атоми для обох накладених один на одного знімків зроблених в моменти часу $t = 0$ і $t = 2 \times 10^4$ МК кроків. Сині атоми належать лише початковій формі нанодроту. До моменту $t = 2 \times 10^4$, ці блакитні сфери вказують на місця утворення приповерхневих вакансій. Червоні атоми займають вакансії навколо початкового нанодроту і спричиняють зміни в просторових варіаціях числа атомів в атомних шарах, $N_{\text{layer}}(x)$, див. (A). (C) Розподіл атомів у двох (100) шарах з мінімальною та максимальною кількістю атомів (див. шари (a) та (b), позначені в (A)). Оливкові кола представляють собою атоми, що належать обом (a) і (b) шарам; шар (a) складається як з оливкових, так і з синіх атомів; шар (b) представлений оливковими та червоними атомами. (D) Залежність $\lambda_{\text{max}}(t)$ на стадії “лінійного” розпаду, $2r_{\text{eff}} \approx 11.6$ (4,7 нм для Au). Оливкова крива представляє собою апроксимуючу функцію, $\lambda_{\text{max}}/r_{\text{eff}} \approx 6.5 \times \left[1 + 1.5 \times \exp\left(-\frac{t}{1.6 \times 10^5}\right)\right]^{-1}$, для $t \lesssim 10^6$ МК кроків. (E) Карта в відтінках сірого - просторово-часова динаміка $N_{\text{layer}}(x, t)$. Підрисунки (a), (b) та (c) зображують форму нанодроту в моменти часу $t = 12, 32, 59$ ($\times 10^5$) МК кроків, відповідно.

області звуження виглядають як симетричні конструкції з віссю симетрії третього порядку.

Порівняно легко встановити, що бічна поверхня циліндричного нанодроту з орієнтацією [110]-типу з часом стане симетрично обмеженою чотирма площинами (-11 ± 1) - та $(1 - 1 \pm 1)$ -типів та двома площинами (00 ± 1) -типу. Перешийки з симетрією другого порядку можуть утворюватися лише площинами одного типу $((11 \pm 1), (-1 - 1 \pm 1), (\pm 100), \text{ або } (0 \pm 10))$, але ці площини перетинають вісь нанодроту під дуже великими кутами ($\sim 54^\circ$ і 45°). Оскільки чотири бічні площини типу (111) мають найменшу густину поверхневої енергії в ГЦК-решітці, утворення періодичних перешийків стає енергетично не вигідним у разі недостатнього зменшення (через великі кути $\beta_{1,2}$) загальної поверхні площі. Тому орієнтація типу [110] є дуже стабільною відносно розпаду на фрагменти, що було зазначено в попередніх роботах [72,83]. Крім того, „ефект кінців“ (конкретний механізм розпаду, який обговорюється нижче) також не приводить до розпаду для даної орієнтації через високу швидкість дифузії атомів (яка має місце у зв'язку з низькою енергією зв'язку), що осіли на (111)-грані нанодроту. Аналогічні ситуації можуть реалізовуватись у нанодротах з іншими типами кристалічної структури.

Для орієнтацій типу [321] -, [211] -, [221] -, [210] - та [320] осі нанодроту більше не є осями симетрії під час утворення перешийків. У таких випадках можна спостерігати кілька особливостей розпаду, які не можна пояснити за допомогою існуючої моделі [84]. Обговорення результатів чисельних експериментів для перелічених орієнтацій несиметричного типу буде представлено нижче. Однак наразі слід зазначити подібність [321] та [211] орієнтацій: в обох випадках початково циліндричний нанодріт стає гранованим та обмежує себе лише двома (1-1-1) та (-111) площинами (на відміну від орієнтації [110] з чотирма такими гранями).

На цьому етапі необхідно обговорити орієнтацію [210], оскільки вона має чітко виражену асиметрію утвореного перешийка щодо обертань навколо осі нанодроту.

Після незначного згладження площинами (00 ± 1) вісім граней типу (111) (які мають найнижчу густину поверхневої енергії) перетинають вісь нанодроту під гострими кутами (див. Рис. 1.2С, де представлена конфігурація є симетричною при повороті на кут π (навколо осі, перпендикулярної до нанодроту). Ліва / права частини перешийка утворені парою сусідніх $(1 - 1 \pm 1)$ площин з кутом нахилу приблизно 15° відносно осі нанодроту, площинами (0 ± 10) (кут нахилу $\sim 26.6^\circ$) і ступінчастими схилами із середнім кутом нахилу $\sim 35^\circ$. Порівняння отриманих значень з результатами аналізу для орієнтацій $[100]$ - та $[111]$ -типу, приводить до наступної гіпотези: час, необхідний для розпаду нанодроту, і значення параметра Λ/r_0 суттєво збільшиться для орієнтацій типу $[210]$. Дійсно, випадок, коли кути β_1 та β_2 рівні для будь-якого значення кута γ , відповідає мінімальній довжині перешийка та мінімальному об'єму речовини (позначеному синім на Рис. 1.2D), який повинен бути зміщений під час розвитку нестабільності. Як тільки симетрія порушується, обидва ці параметри (довжина перешийка та зміщений об'єм речовини) збільшуються. Крім того, кут γ має найбільше середнє значення для орієнтації типу $[210]$. Отже, на підставі наведених вище оцінок результат, отриманий при чисельному моделюванні, $\Lambda/r_0 \sim 13$, є цілком передбачуваним.

1.3. Лінійна стадія розпаду нанодротів

Еволюція поверхні довгого нанодроту сильно залежить від його орієнтації, особливо на нелінійній стадії формування областей звуження/перешийків, коли різниця в морфології перешийків, що формуються, проявляється в повній мірі (див. вище). Сценарії лінійного етапу мають індивідуальні особливості для нанодротів різних орієнтацій. Зокрема, ефекти реструктуризації поверхні нанодроту в результаті ефекту roughening transition [85-87] є чутливими до типів граней, що утворюють бічну поверхню нанодроту. Однак, в цілому одні і ті ж фізичні механізми визначають

довжину хвилі періодичного збурення радіуса наностержня з максимальним інкрементом росту, $\lambda_{max}(t)$. Тому в даному підрозділі буде детально розглянуто поверхневі процеси лише для нанодроту з [100] орієнтацією (Рис. 1.3).

Періодичні просторові модуляції числа атомів у (100) площинах (Рис. 1.3А) виникають внаслідок формування досить впорядкованої структури короткохвильових поверхневих кластерів. Самі скупчення є результатом термічних флуктуацій, які переносять атоми з (100)-граней на (110)-гранні, де ці атоми потрапляють у приповерхневі вакансії з більш високою енергією зв'язку (див. Рис. 1.3В, С, червоні атоми). На Рис. 1.3D, усередненому по двадцяти реалізаціям, показано еволюцію $\lambda_{max}(t)/r_{eff}$ в часі. В даному випадкові $\lambda_{max}(t)$ - максимальна амплітуда при перетворенні Фур'є числа атомів в (100) площинах.

Перетворення короткохвильових поверхневих збурень у довгохвильові можна простежити на Рис. 1.3Е, де представлена карта в відтінках сірого розподілу, $N_{layer}(x, t)$, в просторі-часі, отримана в результаті чисельного моделювання. Цей перехід добре видно над білою горизонтальною лінією (що відповідає $t > 3 \times 10^5$ на Рис. 1.3Е). В інтервалі часу $t \approx (3 - 4) \times 10^5$ середня кількість зв'язків, що припадають на один атом, $\langle n_b(t) \rangle$, досягає мінімуму ≈ 11.193 порівняно з початковим значенням $\langle n_b(0) \rangle \approx 11.216$, що означає, що ефект roughening transition "закінчив" реструктуризацію поверхні нанодроту.

На перший погляд, поява конфігурації нанодроту в момент $t = 12 \times 10^5$, що показано в підрисунку (а) на Рис. 1.3Е, відповідає більшою мірою хаотичним коливанням поверхні. Однак насправді існує чітка структура розподілу $N_{layer}(x, t = 12 \times 10^5)$, яку явно видно на карті в відтінках сірого.

Динамічний параметр $\lambda_{max}(t)/r_{eff} \sim 6.5$ залишається майже незмінним протягом досить тривалого часу. Це значення трохи вище критичного значення, 2π , що є необхідним порогом для подальшого розвитку перешийків у часі, але

недостатнім для розпаду. Згідно з результатами, отриманими в попередньому розділі, схили областей звуження повинні бути орієнтовані під досить малими кутами відносно осі нанодроту, що забезпечує більше зменшення загальної площі поверхні, коли в області перешийків спостерігається помітне звуження. При малій відстані між сусідніми перешийками немає місця для розміщення атомів, із зон звуження. Таким чином, розриви нанодроту можуть бути реалізовані лише в результаті конкурентного «поглинання» зон уширення один одним (варто відмітити, що схили перешийків не можуть бути сформовані довільно і повинні бути переважно побудовані з «основних» граней, що утворюють конфігурацію Вульфа). Саме цей процес відбувається на нелінійній стадії розпаду і є надзвичайно випадковим, див. підписунки (b) та (c) на Рис. 1.3Е.

В якості останнього зауваження до цього розділу слід зазначити, що лінійні етапи розпаду подібні для набору орієнтацій нанодротів, що розглядаються, до тих пір, поки динамічний параметр $\lambda_{max}(t)/r_{eff}$ є низьким ($\lambda_{max}(t)/r_{eff} \lesssim 2\pi$). Нелінійний етап (етап «змагання» серед зон уширення) є надзвичайно специфічним для «несиметричних» орієнтацій. Динаміка розпаду нанодротів з [321], [211], [210], [221] та [320] орієнтаціями, як типових представників цього набору, обговорюється далі.

1.4. Нелінійна стадія розпаду нанодротів

Цей підрозділ присвячений дослідженню ефектів анізотропії поверхневої енергії та асиметрії областей звуження. Далі буде обговорено особливості руйнування нанодротів з орієнтаціями типу [321], [210], [211], [221] та [320]. Для цих орієнтацій наявність кристалічної структури нанодроту чітко проявляється як візуально, так і кількісно. Набір «траєкторій» системи із зменшенням величини поверхневої енергії повинен бути пов'язаний не тільки зі зменшенням площі

поверхні, але і з різною густиною енергії в окремих областях перешийків. Для нанодротів з [321], [210], [211], [221] та [320] - орієнтаціями кристалографічні грані, що домінують у формуванні перешийків, перетинають вісь нанодроту під меншими кутами, ніж у випадках орієнтацій [100] та [111] типу. Варто нагадати, що з простих геометричних співвідношень (див. підрозділ 1.2.) випливає, що навіть якщо лише один із кутів $\beta_{1,2}$ (Рис. 1.2D) є малим, маса речовини, що залишила область перешийка, значно збільшується, а зона звуження розширюється. В результаті значення параметра розпаду Λ/r_{eff} перевищує на 20–40% значення, отримане теоретично, на основі припущення, що поверхнева енергія ізотропна [88]. Отже, час розпаду за тих самих початкових умов зростає. Крім того, на етапі лінійного розпаду можуть виникати w-подібні злами поверхні, джерелом яких є існування та прояв обертальної асиметричної кристалічної структури нанодроту.

Раніше обговорювалася лише анізотропія параметрів, які безпосередньо вимірюються під час експериментів. Однак є кілька факторів, які приховані від спостерігача і пов'язані з структурою бічних поверхонь нанодроту. Ця структура визначає анізотропію коефіцієнта поверхневої дифузії, що проявляється в наступних ефектах. Як правило, нанодріт розпадається на низку фрагментів на початковій стадії. Подальша еволюція фрагментів значною мірою залежить від ролі ефектів на кінцях у подальшому розпаді на нанокраплі. У свою чергу, роль ефектів на кінцях менша, якщо інтенсивна поверхнева дифузія пригнічує утворення випуклих структур на кінцях нанодроту. Демонстрація цих процесів представлена на Рис. 1.4 і Рис.1.5.

На основі даних, представлених на Рис. 1.4, параметр розпаду варіюється в діапазоні $\Lambda/r_{eff} \approx 11 - 13$. У чисельних симуляціях з [321] орієнтацією п'ять крапель формується в одному числовому експерименті із шести. Цей результат є незвичним, оскільки зазвичай утворюються чотири краплі, але слід зазначити, що навіть у таких рідкісних випадках для нанодроту з $L = 350$ і $r_{eff} = 6.35$ параметр

розпаду становить близько $\Lambda/r_{eff} \approx 11$. Ефект інтерференції короткохвильових поверхневих збурень біля лівого кінця нанодроту з хвилями, що генеруються ефектами на кінцях, продемонстровано в підрисунках (а) та (b) на Рис. 1.4С. Можна побачити затяжну динаміку витягнутого наностержня, що монотонно зменшується в довжину, як показано в підрисунках (d) - (g) на Рис. 1.4В. Причиною цього є те, що у випадку [321] орієнтації дві грані (111) типу вирівнюють початкову циліндричну форму нанодроту. Як вже згадувалося раніше, швидкість дифузії поверхні на цих гранях висока, що пригнічує ефекти на кінцях з наступним відривом крапель через інтенсивний відтік атомів у середню частину нанодроту.

У нанодротах з орієнтацією [210]-типу усереднене значення параметра розпаду дає $\Lambda/r_{eff} \approx 13$. Приклади еволюції таких нанодротів із «вільними» та «замороженими» кінцями представлені на Рис.1.5. У підрозділі 1.2, коли обговорювались властивості кристалографічних площин, що утворюють перешийки, була вказана можливість утворення довгохвильових збурень вже на лінійній стадії розпаду. Це припущення підтверджується даними, представленими на Рис. 1.5В (див. конфігурацію (а) та відповідний розподіл, $\hat{N}_{layer}(x, t)$, де $\lambda_{max}/r_{eff} \approx 12$). Слід зазначити, що чотири грані типу (111) орієнтовані під малим кутом (15°) відносно осі нанодроту, а їх фрагменти утворюють ступінчасту бічну поверхню нанодроту (Рис. 1.5В, ліва вставка) з високою густиною кутових вакансій, що значно зменшує швидкість дифузії поверхні. У зв'язку з цим механізм ефектів на кінцях, що спричиняє відокремлення крапель від кінців видовжених наностержнів, є більш ефективним у [210] - нанодротах ніж у наностержнів з орієнтацією [321]-типу (підрисунки (d) - (g) на Рис. 1.4В).

Орієнтація типу [211] також має кілька унікальних характеристик. Дві грані (111) типу сплющують початкову циліндричну форму нанодроту. В результаті формуються перешийки на верхній і нижній сторонах нанодроту (Рис. 1.6), тобто на

бічних сторонах квазі-2D-конфігурації. Слід зазначити, що лівий та правий схили перешийка формуються однаково. Кожен схил складається з пари граней (111) та (100)-типів. Той факт, що кути нахилу відносно осі нанодроту малі ($\sim 28^\circ$ та $\sim 13.6^\circ$, відповідно), означає, що велика маса повинна бути прибрана з області звуження та перенесена вздовж нанодроту. Локальні мінімуми поверхневої енергії в такій системі можуть бути досягнуті після зсуву областей звуження у верхній частині відносно областей звуження у нижній. Це призводить до утворення областей із змієподібною (w-подібною) формою (див., Наприклад, на Рис. 1.6 зони, обмежені синім еліпсом). Висока швидкість поверхневої дифузії на площинах, що формують бічну поверхню нанодроту, не дає розпастися гантелеподібним структурам, навіть якщо вони мають перешийки (див. структури, пронумеровані як 1 і 2, на Рис.1.6с). Можна помітити, що початкові короткохвильові збурення не трансформуються в серію крапель. Як результат, параметр розпаду має значно вищі значення, ніж це було передбачено лінійною теорією: $\Lambda/r_{eff} \approx 11$.

На закінчення цього підрозділу буде розглянуто орієнтації нанодротів [221]-та [320]-типу. Обидві ці орієнтації (як і орієнтація [210]) подібні тим, що принаймні чотири площини (111)-типу, які мають мінімальну густину поверхневої енергії, беруть участь у формуванні областей звуження. Кути нахилу цих площин щодо осі нанодроту менші, ніж для орієнтації [111]. З цієї причини для всіх трьох асиметричних орієнтацій ([221], [320] та [210]) параметр розпаду Λ/r_{eff} повинен бути більше 9 ($\Lambda/r_{eff} \sim 13$ для орієнтації [210], див. вище). Однак ділянки перешийка утворені не тільки площинами (111)-типу. В результаті параметр розпаду може варіюватися в широкому діапазоні: $\Lambda/r_{eff} \sim 11$ для [221] та $\Lambda/r_{eff} \sim 16$ для [320] орієнтацій, як це показано нижче.

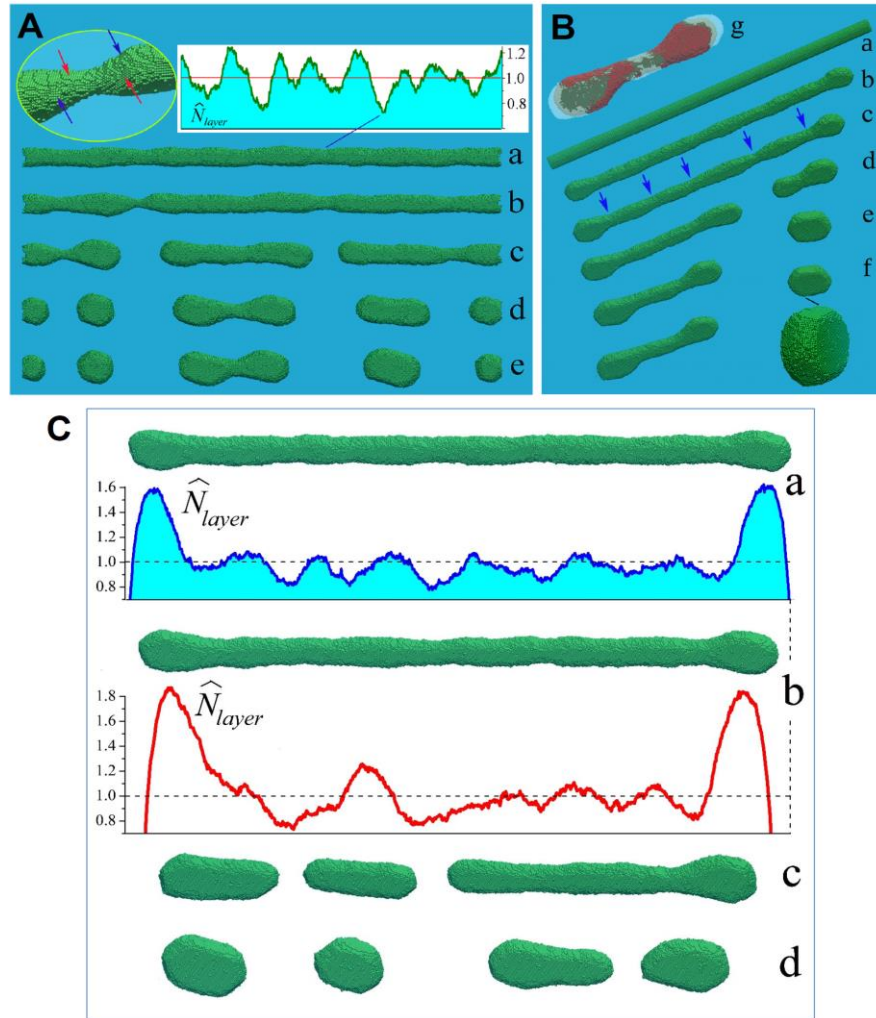


Рис. 1.4. Процес розпаду [321] нанодроту з «замороженими» та «вільними» кінцями. Результати для теплового режиму: $\alpha = 0.9$, $p = 0.725$, $L = 350$ та $d = 13$. Для кожної з представлених реалізацій процесу $N_0 \sim 185.2$ тис. атомів, а $N_t \sim 176$ тис. (A) Заморожені кінці; на конфігураціях (a) - (e) показана система в моменти часу $t = 3, 5, 7, 10, 13 \times 10^6$ МК кроків відповідно. На лівій вставці показана форма перешийка для конфігурації (b), червоні / сині стрілки позначають фрагменти площин (111) та (100) відповідно. На правій вставці показано розподіл кількості атомів в атомних шарах, перпендикулярних осі нанодроту, де $\hat{N}_{layer}(x, t) = N_{layer}(x, t) / N_{layer}(t = 0)$. (B), (C) Дві МК симуляції нанодроту із вільними кінцями. (B) Конфігурації (a) - (f) відповідають моментам часу $t = 0, 3, 6, 10, 15, 22 \times 10^6$ МК кроків відповідно. Стрілки вказують місця розташування перешийків. Підрисунок (g) ілюструє комбіновану форму фрагмента нанодроту для моментів часу $t = 22 \times 10^6$ і $t = 25.2 \times 10^6$ МК кроків; атоми оливкового кольору є спільними для обох моментів; склоподібні та червоні атоми представляють зміни у формі нанодроту з часом. (C) Підчастини (a) - (d) відповідають моментам часу $t = 2.4, 4.0, 8.0, 14.6 \times 10^6$ МК кроків відповідно. (a), (b) - розподіл числа \hat{N}_{layer} атомів у (321) -шарах вздовж нанодроту.

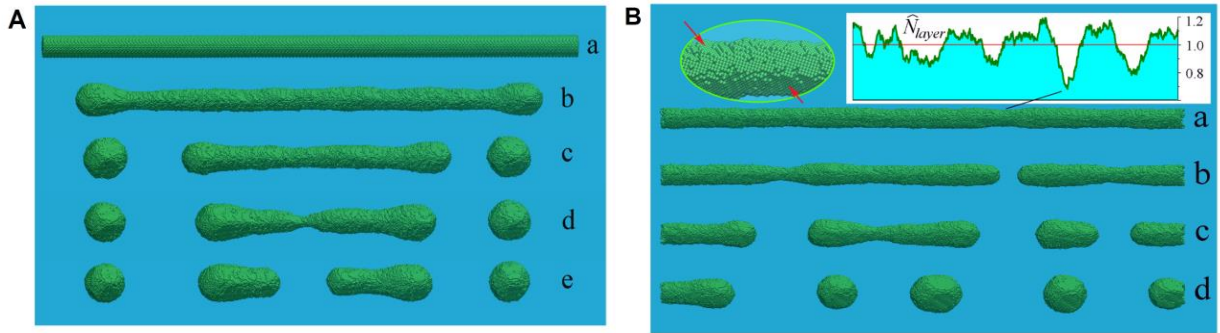


Рис. 1.5. Розпад нанодротів з орієнтацією [210]. Результати із (А) «замороженими» та (В) «вільними» кінцями (теплий режим: $\alpha = 0.9$, $p = 0.725$, $L = 350a$ та $d = 13a$). Для підписунків (a) - (e) рисунка (А): $t = 0, 4, 8, 11, 12.2 \times 10^6$ МК кроків, $N_0 \sim 183.5$ тис. атомів і $N_t \sim 173.4$ тис. Для підписунків (a) - (d) рисунка (В): $t = 3, 6, 8, 12 \times 10^6$ МК кроків. На вставках показано структуру бічної поверхні та розподіл кількості атомів у шарах (210)-типу в момент $t = 3 \times 10^6$ МК кроків.

Варто нагадати, що у випадку орієнтації [111], осесиметричні перешийки (Рис. 1.2В) утворені шістьма площинами (111) - типу (перетинають вісь нанодроту під однаковим кутом $\beta_{111} \approx 19.5^\circ$) та шістьма (100) площинами ($\beta_{100} \approx 35.3^\circ$), а відповідний параметр розпаду складає $\Lambda/r_{eff} \approx 9$. Для орієнтації [221]-типу симетрія в області перешийка порушена. Чотири з шести площин (111)-типу перетинають вісь нанодроту під меншим кутом $\beta_{-11\pm 1} = \beta_{1-1\pm 1} \approx 11.1^\circ < 19.5^\circ$, тоді як для двох інших кут приблизно дорівнює $\beta_{11-1} = \beta_{-1-11} \approx 35.3^\circ > 19.5^\circ$. Подібний "перекіс" також має місце для площин (100) - типу, де: $\beta_{0\pm 10} = \beta_{\pm 100} \approx 41.8^\circ > 35.3^\circ$ і $\beta_{00\pm 1} \approx 19.5^\circ < 35.3^\circ$.

Результати, показані на Рис. 1.7, наочно демонструють нелінійний ефект поглинання короткохвильових поверхневих збурень один одним (див. оливковий/червоний еліпс на Рис. 1.7А). Число крапель N_{drop} на останньому етапі розпаду можна було б передбачити взявши відношення довжини нанодроту L до довжини хвилі λ_{max} з максимальною амплітудою при перетворенні Фур'є $N_{layer}(l, t)$ у просторі: $N_{drop} \approx L/\lambda_{max}$. Однак така оцінка на лінійній стадії розпаду

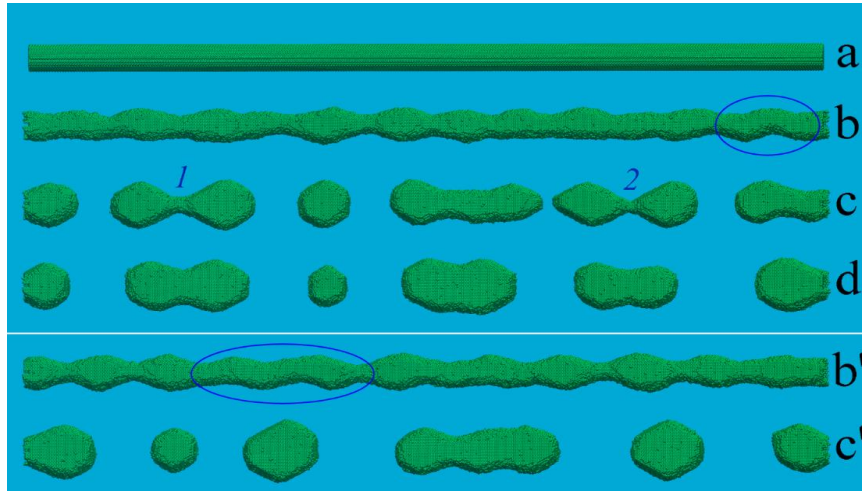


Рис.1.6. Розпад $[211]$ нанодроту; теплий режим, $\alpha = 0.9, p = 0.725, L = 360$, та $d = 12.3$. Число атомів на початку процесу $N_0 = 169800$; кількість частинок у стані рівноваги $N_t \approx 167800$. Підрисунок (a) ілюструє початкову форму, тоді як на підрисунках (b), (c) та (d) показано моменти часу $t = 3.75, 10.2$, та 18.0×10^6 МК кроків, відповідно. На підрисунках (b') та (c') зображено результати іншого випадкового моделювання процесу при $t = 5 \times 10^6$ and $t = 18 \times 10^6$ МК кроків, відповідно. Блакитні еліпси позначають w-подібні злами нанодроту.

($L/\lambda_{max} \approx 10.7$ при $t = t_a$ (Рис. 1.7A) абсолютно не узгоджується з отриманими результатами, $N_{drop} \approx 6$ (див. ланцюжки нанокрапель у підрисунках (c) та (c') Рис. 1.7A). Порушення симетрії в області перешийка особливо помітно в конфігураціях (a) і (c) на Рис. 1.7B, і досить сильна анізотропія поверхневої енергії спричиняє збільшення параметра розпаду $\Lambda/r_{eff} \approx 10.8$ порівняно з випадком коли поверхнева енергія ізотропна.

Приклад розпаду наностержня з рекордним значенням параметра розпаду наведено на Рис. 1.7C. Вісь $[320]$ нанодроту відхиляється приблизно на 11.3° від стабільної орієнтації $[111]$. На початкових етапах трансформації круглий провід злегка сплющується гранями (100)-типу (див. підрисунок (a) Рис. 1.7C) та чотирма площинами типу (111), що перетинають вісь нанодроту під гострим кутом $\approx 9.2^\circ$ та

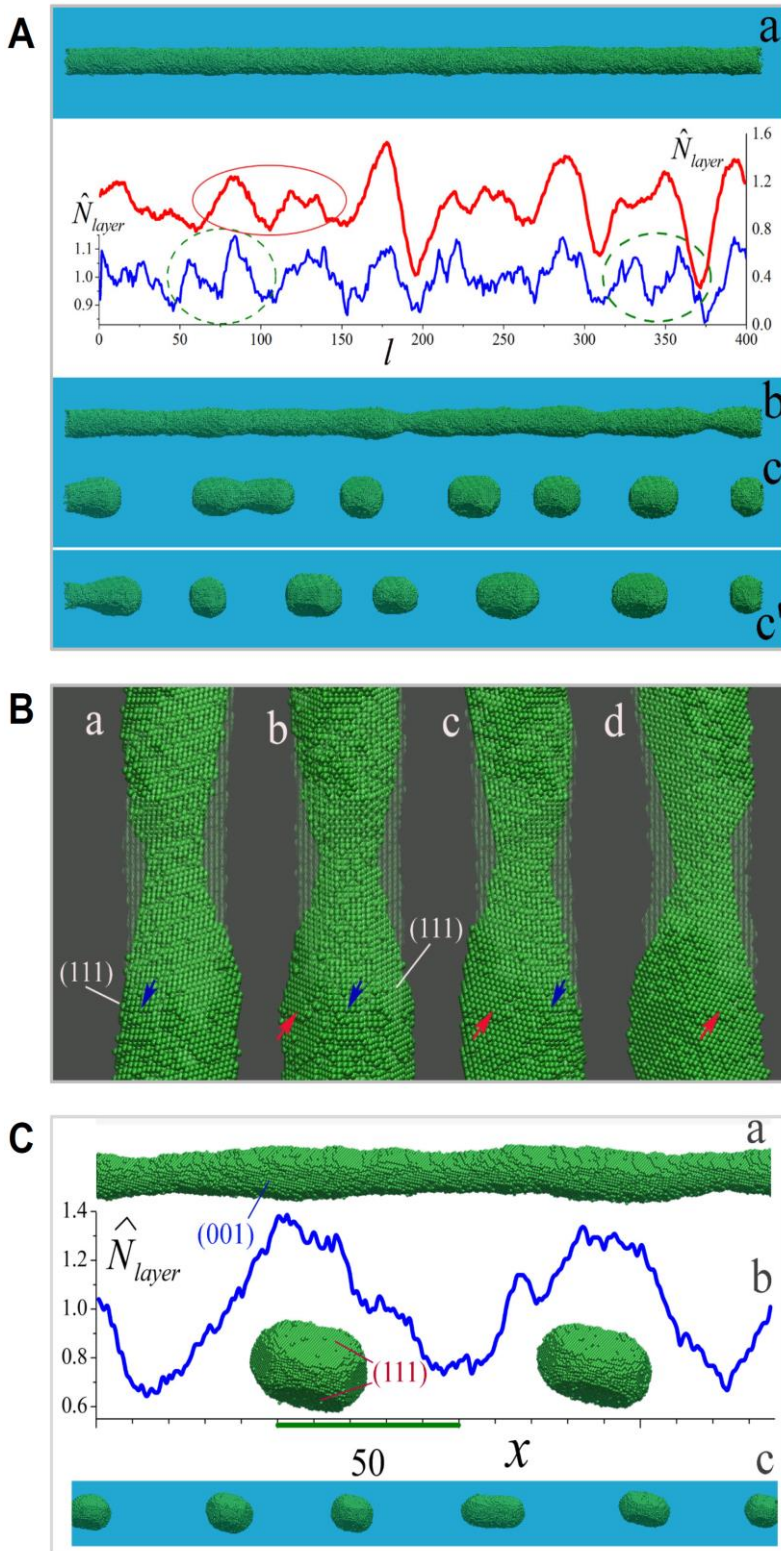


Рис. 1.7. Динаміка розпаду нанодотів з різними орієнтаціями в теплому режимі. Теплий режим; $\alpha = 0.9, p = 0.725, L = 400, d = 12.5$ ($N_0 = 199 \times 10^3, N_t = 192.6 \times 10^3$, та $r_{eff} \approx 6.15$). (A), (B) Орієнтація $[221]$ -типу; $L = 400$ та $d = 12.5$ ($N_0 = 199 \times 10^3, N_t = 192.6 \times 10^3$, та $r_{eff} \approx 6.15$). (A) Форма нанодоту в момент часу (a) $t_a = 10^6$, (b) $t_b = 3.3 \times 10^6$ і (c) $t_c = 8.7 \times 10^6$. Підрисунок (c') показує результат іншого випадкового МК моделювання процесу розпаду для тих самих значень параметрів, $t_{c'} = 8.9 \times 10^6$. Синьо-червоні криві зображують кількість атомів у (221) шарах, \hat{N}_{layer} , при $t = t_a$ (ліва шкала ординат) і $t = t_b$ (права шкала ординат) відповідно. Еліпс оливкового/червоного кольору позначає прото-краплі/перешийки, які з часом зливаються. (B) Комбінована форма області перешийка, що розвивається в центрі нанодоту, у два різні моменти часу t_a (прозорі склоподібні атоми) і t_b (атоми оливкового кольору). Область перешийка показана з різних точок спостереження; сині та червоні стрілки вказують на атоми, розташовані на гранях (001) - та (111) -типу відповідно. (C) Орієнтація $[320]$ -типу; $L = 450$ і $d = 11$ ($N_0 \approx 170 \times 10^3, N_t \approx 162 \times 10^3, r_{eff} \approx 5.4$). Форма фрагмента нанодоту та відповідний розподіл $\hat{N}_{layer}(x)$ в момент часу $t = 4 \times 10^6$ МК кроків показано на підрисунках (a) та (b). Вставки в підрисункові (b) демонструють нанокраплі, що виникають в результаті розпаду фрагмента. На підрисунку (c) проілюстровано знімок конфігурації нанодоту в момент $t = 11 \times 10^6$ МК кроків.

формують його лускатоподібну бічну поверхню. Природно, що за таких умов на нелінійній стадії розпаду повинні домінувати досить довгохвильові збурення. Згідно з підписунком (b) на Рис.1.7С, оцінка значення λ_{max}/r_{eff} становить приблизно 15. Кінцевий етап розпаду нанодроту представлений на підписункові (c) Рис. 1.7С. Середнє значення $\Lambda/r_{eff} \approx 16$. Більше того, відношення середньої відстані між сусідніми нанокраплями до їх середнього розміру/діаметра (коли вони стають ізомерними) становить приблизно 2.6, що узгоджується з експериментальними результатами. [83,89]

1.5. Вплив анізотропії густини поверхневої енергії на розпад нанодротів

Довжина хвилі поверхневих збурень з максимальним інкрементом наростання оцінюється з узагальненого рівняння руху для речовини у напівхвильовому відрізку струменя рідини/нанодроту (в області між мінімальним та максимальним значеннями радіусу поперечного перерізу) з масою $m_{\lambda/2}$ ($m_{\lambda/2} \sim \lambda$). Збільшення амплітуди початкових збурень радіуса, $\Delta r = -\varepsilon(t)\cos(2\pi x/\lambda)$, супроводжується зміною поверхневої енергії, ΔE_{surf} , аналізованого сегмента і зміщенням його центра мас, Δ_{cm} ($\Delta_{cm} \sim \varepsilon(t) \times \lambda$). Основне рівняння є добре відомим для дисипативних систем.

$$m_{\lambda/2} \left(\frac{d^2}{dt^2} \Delta_{cm} + \chi \frac{d}{dt} \Delta_{cm} \right) = - \frac{\partial \Delta E_{surf}}{\partial \Delta_{cm}}. \quad (1.11)$$

У випадку нев'язкого струменя рідини коефіцієнт затухання, χ , дорівнює нулю ($\chi = 0$). У динаміці нанодроту інерціальним доданком, $\frac{d^2}{dt^2} \Delta_{cm}$, можна знехтувати.

Розрахунок ΔE_{surf} виконується для циліндра зі змінним радіусом уздовж його осі, X наступним чином

$$r(x, t = 0) = r_0 - \left(\varepsilon^2 / 4r_0 \right) - \varepsilon \cos(kx), \quad k = 2\pi/\lambda, \quad \varepsilon \ll r_0, \quad (1.12)$$

Вираз (1.12) відповідає збереженню об'єму нанодроту / струменя з точністю ε^2 . Будемо вважати, що густина поверхневої енергії, σ , залежить від кута, γ , між нормаллю до осі нанодроту і нормаллю до поверхні в даній точці. У цьому наближенні функція $\sigma(\gamma)$ є парною (для «симетричних» орієнтацій наностержня, що розглядаються), а для малих збурень, $\varepsilon(t)$, вона має наступний вигляд

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 + \frac{1}{2} \frac{d^2 \sigma}{d\gamma^2} \times \gamma^2 \approx \sigma_0 (1 + \beta \times \tan^2 \gamma) = \sigma_0 \left[1 + \beta \times \left(\frac{dr}{dx} \right)^2 \right] = \\ &= \sigma_0 [1 + \beta \times (\varepsilon(t)k \times \sin kx)^2], \end{aligned} \quad (1.13)$$

де $\beta = \frac{1}{2} \frac{d^2}{d\gamma^2} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)$. Таким чином маємо

$$\Delta E_{surf} \sim \int_0^{\lambda/2} r \sqrt{1 + (\varepsilon(t)k \times \sin kx)^2} [1 + \beta \times (\varepsilon(t)k \times \sin kx)^2] dx - r_0 \lambda / 2. \quad (1.14)$$

З точністю до ε^2

$$\Delta E_{surf} \sim \varepsilon^2 [\hat{k}^2 (1 + 2\beta) - 1] / \hat{k}, \quad \hat{k} = 2\pi r_0 / \lambda. \quad (1.15)$$

Беручи до уваги що $m_{\lambda/2} \sim \lambda \sim 1/\hat{k}$, $\varepsilon(t) \sim \Delta_{cm} / \lambda \sim \Delta_{cm} \hat{k}$, та що $\frac{\partial \Delta E_{surf}}{\partial \Delta_{cm}} = \frac{\partial \Delta E_{surf}}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \Delta_{cm}}$,

з рів. (1.11) можна отримати дисперсійні співвідношення

$$\ddot{\varepsilon}(t) / \hat{k}^2 \sim \varepsilon (1 - \hat{k}^2) - \text{для нев'язкого струменя рідини } (\beta = 0), \quad (1.16a)$$

$$\chi \times \dot{\varepsilon}(t) / \hat{k}^2 \sim \varepsilon [1 - \hat{k}^2 (1 + 2\beta)] - \text{для наностержня.} \quad (1.16b)$$

Таким чином, інкремент росту, γ , ($\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp(\gamma t)$) досягає свого максимального значення, γ_{max} , для відповідного значення хвильового вектора $k_{max} = 1/\sqrt{2(1 + 2\beta)}$ в обох розглянутих випадках. Інакше кажучи

$$\lambda_{max} / r_0 \approx 8.89 \times \sqrt{1 + 2\beta}. \quad (1.17)$$

У випадку, коли густина поверхневої енергії є ізотропною, $\beta = 0$, формула (1.17) дає добре відомий результат (отриманий Ніколсом і Маллінсом [84]).

Якщо прийняти за одиницю густину поверхневої енергії на грані типу (111), тобто $\sigma_{(111)}=1$, то згідно правила розірваного зв'язку для поверхневих енергій благородних металів [90] матимемо $\sigma_{(100)} = 1.155$ і $\sigma_{(110)} = 1.225$. Результати,

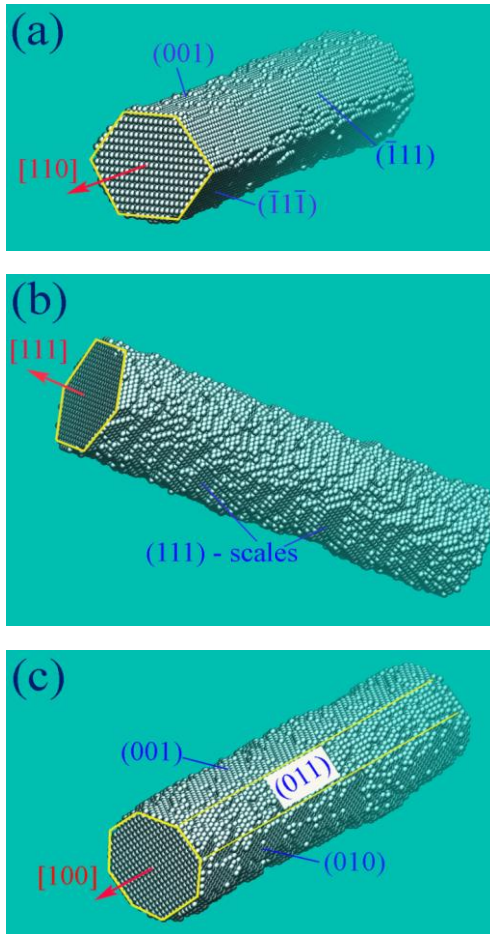


Рис. 1.8. Конфігурації бічної поверхні наностержня, коли його вісь орієнтована у: (а) $[110]$ -, (b) $[111]$ - і (c) $[100]$ -напрямах (на рисунку показані фрагменти довгих нанодротів).

представлені в [89] для Au, дають дещо різні значення густини поверхневої енергії, але у всіх випадках має місце співвідношення $\sigma_{(111)} < \sigma_{(100)} < \sigma_{(110)}$, що дозволяє оцінити значення λ_{max}/r_0 для нанодротів з різною орієнтацією на основі формули (1.17). Така оцінка дозволяє передбачити відхилення параметра λ_{max}/r_0 від класичного значення чи то в сторону більших чи то в сторону менших значень. Як буде показано в наступному розділі, в деяких випадках ці відхилення можуть значно перевищувати 9 (відповідно до експериментів [59,83,89]).

1.6. Аналіз розпаду нанодротів з орієнтаціями $[100]$, $[110]$ та $[111]$ -типів при різних температурних режимах

Тут представлено результати чисельних експериментів для нанодротів з орієнтаціями осей $[100]$, $[110]$ та $[111]$ -типів при різних температурах.

Розглянуто три температурні режими:

$$\begin{aligned}
 \text{«холодний»} - \alpha &= 0.96 - 1.2, \quad p = 0.71 - 0.65; \\
 \text{«теплий»} - \alpha &= 0.9, \quad p = 0.725; \\
 \text{«гарячий»} - \alpha &= 0.8, \quad p = 0.752.
 \end{aligned}
 \tag{1.18}$$

Вибрані параметри базуються на опорних значеннях, $\alpha_0 = 1$, $p_0 = 0.7$, та формулі (1.5). Варіація параметра α відповідає різним температурним режимам у попередніх експериментах ($T \approx 300^\circ - 700^\circ \text{ C}$). Діаметр дроту $d_0 = 10a - 12.5a$ (a - період ГЦК кристалічної ґратки). Для золота $d_0 \sim 4 - 5 \text{ nm}$. Довжина нанодроту - $L = 60r_0 - 125r_0$.

Аналіз чисельних результатів буде розпочато з найцікавішого випадку, коли нанодріт орієнтований вздовж осі [110]. Як зазначалося в багатьох експериментальних роботах (наприклад, [59,83,89]), в цьому стані нанодріт є найбільш стійким до розриву і характеризується аномально великим значенням параметра розпаду $\Lambda/r_0 \sim 20 - 30$. Той факт, що довжина хвилі збурень, λ_{max} , радіусу нанодроту повинна перевищувати $9r_0$ безпосередньо перед початком розриву, впливає з формули (1.17) та ґрунтується на міркуваннях, які представлено нижче.

Відомо, що поверхня циліндричного нанодроту змінюється шляхом мінімізації вільної енергії на початкових етапах еволюції. Рис.1.8 ілюструє структуру бічної поверхні деяких нанодротів в результаті такого перетворення. У випадку орієнтації [110] (Рис. 1.8 (а)) бічна поверхня нанодроту представлена в основному гранями (111) з мінімальною густиною поверхневої енергії, σ . На (100) гранях σ також відносно низька. Розвиток нестійкості супроводжується формуванням областей звуження (перетяжок) зі схилами, які покриті гранями з більшими значеннями σ . Таким чином, середнє значення параметра β у виразі (1.17) є додатним, тобто $\beta > 0$,

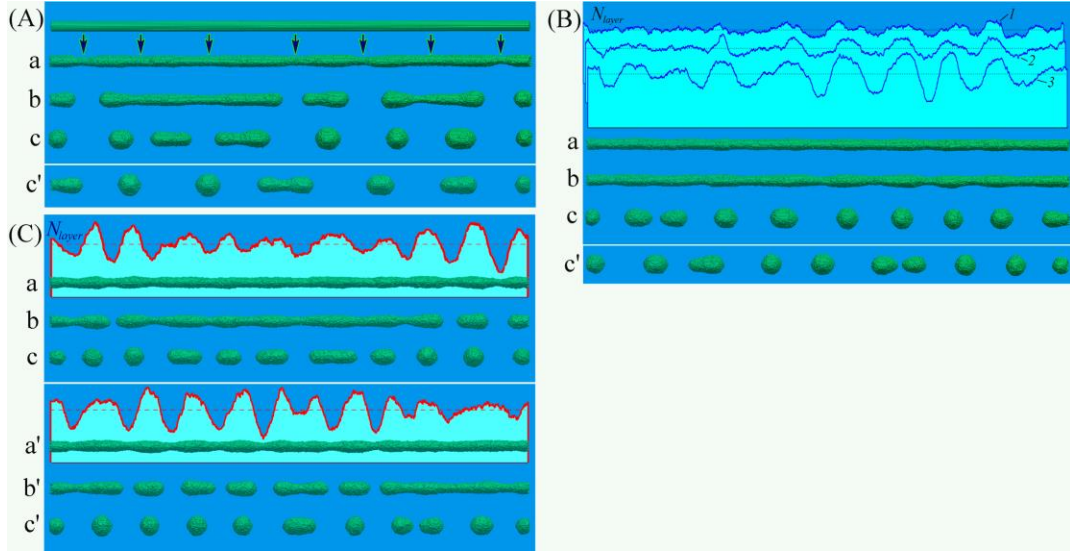


Рис. 1.9. Розпад нанодротів з $[110]$ -орієнтацією; випаровування заблоковано; $L = 510$, $d_0 = 10$, число атомів в нанодроті на початку процесу $N_0 \approx 167400$. (A) Холодний режим: $\alpha = 0.96$, $p = 0.71$; підписунки (a), (b) та (c): $t = 7.5, 10.5, 13.5 (\times 10^6)$ МК кроків відповідно і $\Lambda/r_0 \approx 14.5$. Конфігурація (c') - це результат іншої реалізації процесу в момент часу $t = 16.7 \times 10^6$ МК кроків. (B) Теплий режим: $\alpha = 0.9$, $p = 0.725$; на підписунках (a), (b) та (c): $t = 1.5, 3.0, 6.8 (\times 10^6)$ МК кроків відповідно. Верхня вставка показує розподіл \hat{N}_{layer} вздовж осі нанодроту при $t = 0.75, 1.5, 3.0 (\times 10^6)$. \hat{N}_{layer} - це кількість атомів в атомних шарах, які перпендикулярні осі наностержня. Пунктирними лініями показано кількість атомів в атомних шарах на початку процесу. Конфігурація (c') є результатом іншої МК реалізації процесу в момент $t = 7.74 \times 10^6$ МК кроків та $\Lambda/r_0 \approx 11.3$. (C) Гарячий режим: $\alpha = 0.8$, $p = 0.752$; на підписунках (a), (b) та (c): $t = 1.2, 1.8, 2.4 (\times 10^6)$ МК кроків відповідно. Конфігурації (a'), (b'), and (c') показують результати додаткових симуляцій процесу в моменти часу $t = 1.5, 2.1, 3.45 (\times 10^6)$ МК кроків відповідно, де $\lambda_{max}/r_0 \approx 9.7$, а $\Lambda/r_0 \approx 10$. Як на цьому малюнку верхні вставки показують розподіли \hat{N}_{layer} для конфігурацій (a).

що відповідає збудженню довгохвильових модуляцій радіусу нанодроту: $\lambda_{max}/r_0 > 9$. Результати чисельних експериментів (Рис. 1.9) підтверджують цю попередню оцінку. Дані, представлені на Рис. 1.9, були отримані блокуванням випаровування атомів з поверхні наностержня ($P_{filter} = 0$). Тобто розвиток нестабільності пов'язаний лише з поверхневою дифузією, ефект якої враховувався при виведенні виразу (1.17).

Варто відмітити, що параметр розпаду, Λ/r_0 , монотонно зменшується із збільшенням температури. Згідно з результатами, представленими на Рис. 1.9,

відношення Λ/r_0 має значення близьке до 9 при високих температурах (Рис. 1.9С; $\Lambda/r_0 \approx 10$) і значно перевищує 9 в холодному режимі (Рис. 1.9А; $\Lambda/r_0 \approx 14.5$). Фізична інтерпретація цього експериментально спостережуваного факту [91] є досить простою у даній чисельній моделі. Частота стрибків зв'язаних атомів - яка локально визначається значенням $p_{jump} = p^{m_0} = \exp(-m_0 \times \Delta/kT)$ (див. підрозділ 1.1.) - неоднорідна вздовж поверхні нанодроту (p_{jump} має мінімальне значення в областях уширення). При низьких температурах ця неоднорідність стає більш вираженою. В результаті, більша поверхнева активність атомів в областях звуження призводить до накопичення атомів перед зонами уширення і призводить до збільшення довжини хвилі поверхневих збурень.

Результати, представлені на Рис. 1.9, показують, що при довгохвильових збуреннях кількість нанокрапель після розпаду нанодроту збігається з числом періодів модуляції його перерізу, тобто $\Lambda = \lambda_{max}$. Однак зовсім інша картина спостерігається у випадку [100]-орієнтації (див. нижче), коли на етапі розпаду нанодроту розвинуті короткохвильові збурення поверхні зливаються в окремі нанокластери, що в результаті дає нерівність $\Lambda > \lambda_{max}$.

Варто відмітити, що значні зміни параметра розпаду, Λ/r_0 , як функції температури спостерігаються в раніше опублікованих експериментальних роботах з Cu [91], коли температура зростає з 400 °С ($\Lambda/r_0 \approx 13 - 15$) до 500 °С. При температурі в 500 °С діаметр утворених нанокрапель такий, що зазор між ними приблизно дорівнює їх діаметру. Для такого геометричного співвідношення параметр розпаду: $\Lambda/r_0 \approx 9 - 10$. Однак в експериментах з Au, про які повідомляється в роботах [89] та [83], спостережуване співвідношення Λ/r_0 становить 20 - 24 (при $T \approx 500$ °С), а при $T \approx 400$ °С воно має рекордно високе значення $\Lambda/r_0 \approx 30 - 35$. В даних чисельних експериментах подібні результати було отримано при врахуванні випаровування зв'язаних атомів з поверхні нанодроту

($P_{filter}=1$) (див. Рис. 1.10). Ефект обміну атомами між поверхнею наностержня та поверхневим шаром вільних атомів збільшує параметр Λ/r_{eff} з 10 до 16 у гарячому режимі та з 14,5 до 24-30 у холодному режимі.

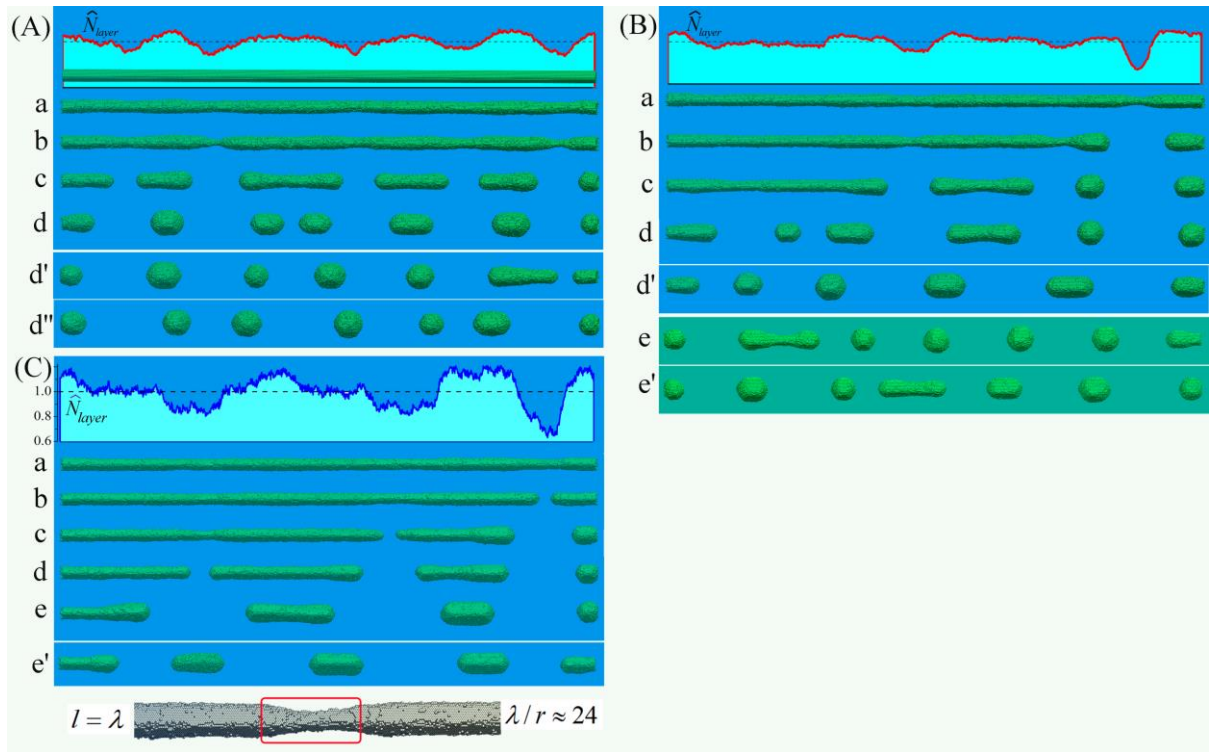


Рис. 1.10. Розпад нанодроту з $[110]$ -орієнтацією ($L = 510$). Для даних реалізацій ефект обміну атомами між поверхнею та приповерхневим шаром було враховано ($P_{filter} = 1$). Верхні вставки показують розподіли \hat{N}_{layer} для конфігурацій (a) (A) Гарячий режим: $\alpha = 0.8$, $p = 0.752$; $d_0 = 10.9$, $N_0 \approx 182.5 \times 10^3$, $N_t \approx 168 \times 10^3$, та $d_{eff} \approx 10.4$; (a)-(d): $t = 2.1, 2.83, 3.7, 4.75 (\times 10^6)$ МК кроків. Конфігурації (d') і (d'') – результати двох інших реалізацій процесу в момент часу $t = 5 \times 10^6$ і $t = 6.35 \times 10^6$ МК кроків, відповідно ($\Lambda/r_{eff} \approx 16$). (B) Теплий режим: $\alpha = 0.9$, $p = 0.725$, $d_0 = 10.2$; $N_0 \approx 164.2 \times 10^3$, $N_t \approx 157.5 \times 10^3$, та $d_{eff} \approx 10$; (a)-(d): $t = 5.5, 8.0, 10.0, 13.3 (\times 10^6)$ МК кроків. Конфігурація (d') – результат іншої симуляції процесу в момент часу $t = 11.5 \times 10^6$ МК кроків ($\Lambda/r_{eff} \approx 20$). Конфігурації (e) та (e') – результати двох інших реалізацій, коли випаровування атомів з поверхні нанодроту було зменшено ($P_{filter} = 0.3$); (e): $t = 16.5 \times 10^6$; (e'): $t = 14.1 \times 10^6$ МК кроків. (C) Холодний режим: $\alpha = 0.96$, $p = 0.71$; $d_0 = 10.25$, $N_0 \approx 173100$, $N_t \approx 167300$, та $d_{eff} = 10.1$; (a) - (e): $t = 12.0, 14.4, 17.4, 18.9, 24.5 (\times 10^6)$ МК кроків. Конфігурація (e') – результат додаткової реалізації процесу в момент часу $t = 21 \times 10^6$ МК кроків ($\Lambda/r_{eff} \approx 24$). Нижня вставка показує фрагмент нанодроту в момент часу $t = 10.5 \times 10^6$ МК кроків.

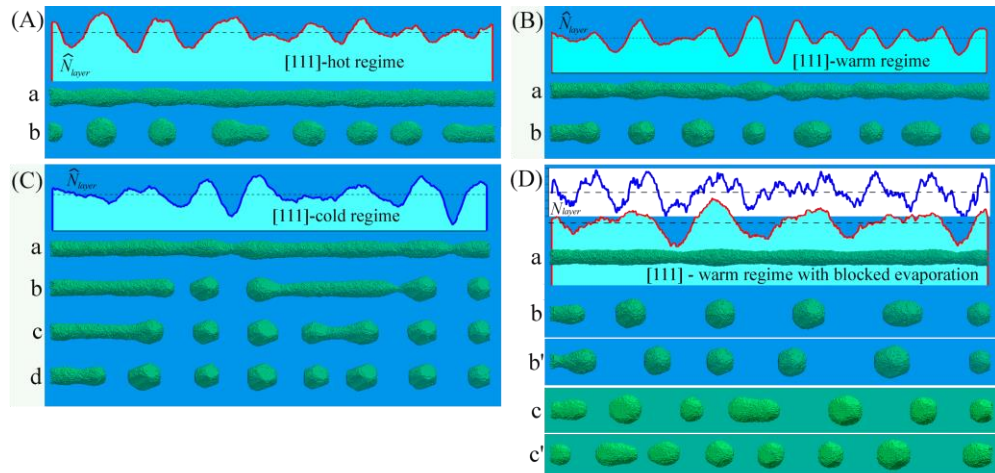


Рис. 1.11. Розпад нанодроту вісь якого напрямлена вздовж $[111]$ -напрямку ($L = 360$). Верхні вставки показують розподіли \hat{N}_{layer} для конфігурацій (a) (A) Гарячий режим: $\alpha = 0.8$, $p = 0.752$; $d_0 = 12.3$, $N_0 \approx 171.2 \times 10^3$, $i N_t \approx 161.5 \times 10^3$; (a): $t = 1.2 \times 10^6$, та (b): $t = 2.25 \times 10^6$ МК кроків. (B) Теплий режим: $\alpha = 0.9$, $p = 0.725$; $d_0 = 12$, $N_0 \approx 160 \times 10^3$ і $N_t \approx 156.3 \times 10^3$; (a): $t = 2.25 \times 10^6$, і (b): $t = 4.5 \times 10^6$ МК кроків. (C) Холодний режим: $\alpha = 1.2$, $p = 0.65$; $d_0 = 12$, $N_0 \approx 160 \times 10^3$, і $N_t \approx 159.6 \times 10^3$; (a)-(d): $t = 24, 30, 36, 45 (\times 10^6)$ МК кроків відповідно. (D) Теплий режим з блокованим випаровуванням: $\alpha = 0.9$, $p = 0.725$; $d_0 = 11.5$ і $N_0 \approx 150 \times 10^3$; (a): $t = 13 \times 10^6$, та (b): $t = 24 \times 10^6$ МК кроків ($\Lambda/r_0 \approx 12.5$). Розподіли \hat{N}_{layer} вздовж нанодроту показані в моменти часу $t = 4.5 \times 10^6$ (блакитна крива; $0.85 \leq \hat{N}_{layer} \leq 1.15$) та $t = 13 \times 10^6$ МК кроків. Конфігурація (b') – результат іншої реалізації процесу в момент часу $t = 27 \times 10^6$ МК кроків. Конфігурації (c) і (c') результати двох додаткових реалізацій зі зменшеним випаровуванням з поверхні нанодроту ($P_{filter} = 0.3$); (c): $t = 14.7 \times 10^6$, та (c'): $t = 10.2 \times 10^6$ МК кроків.

Значне збільшення параметра Λ/r_{eff} (порівняйте результати Рис. 1.9 та Рис. 1.10) та чутливість цього параметра до температурних перепадів властиві лише у випадкові $[110]$ - орієнтації. Абсолютно протилежними є характеристики розпаду нанодроту з $[111]$ - орієнтацією. Якщо випаровування атомів з поверхні нанодроту заблоковано ($P_{filter} = 0$), то в теплому режимі $\Lambda/r_0 \approx 12.5$ (див. Рис. 1.11D). Врахування процесу сублимації атомів з поверхні ($P_{filter} = 1$) не збільшує (як це відбувається в $[110]$ -орієнтації), а навпаки зменшує параметр розпаду до класичного значення $\Lambda/r_{eff} \approx 9$ незалежно від температури (див. Рис. 1.11A, B і C).

Настільки сильну відмінність результатів процесу розпаду, як показано нижче, можна пояснити на основі структурних особливостей бічної поверхні нанодроту у розглянутих випадках (для [110] та [111] -орієнтацій).

Густина потоку випаровування атомів з поверхні нанодроту, Γ_{subl}^- , є локальною характеристикою, яка в грубому наближенні залежить від середньої кривизни поверхні. Осадження вільних атомів (густина їх зворотного потоку, Γ_{surf}^+) залежить від розподілу кривизни поверхні вздовж всього нанодроту. Баланс цих потоків (Γ_{surf}^+ та Γ_{subl}^-) є неоднорідним вздовж поверхні нанодроту. При синусоїдальних збуреннях радіуса провoda, $\varepsilon \ll r_0$, в виразі (1.12), значення Γ_{surf}^+ в зонах звуження є меншим, ніж в областях уширення, якщо довжина хвилі $\lambda \lesssim 10r_0$. У цьому випадку виникають умови для розвитку нестабільності, яка подібна до нестабільного росту оболонки під час дифузійного осадження матеріалу на нанодріт [6] (цей тип нестійкості може бути якісно представлений моделлю, розробленою Маллінсом та Секеркою [92]). Саме цей механізм спостерігається в динаміці нанодроту з орієнтацією [111]. Дуже важливим фактором є те, що поверхня нанодроту до розпаду має лускату структуру в зонах уширення (див. Рис. 1.8 (b)), які складені з фрагментів граней [111]-типу (результат roughening transition [93]). Вільні атоми, які осіли на такій поверхні, "захоплюються" численними кутовими вакансіями, що сприяє подальшому перерозподілу атомів до областей уширення та розвитку нестійкості (див. Рис. 1.11А, В та С). Відсутність такого механізму переносу атомів в режимі блокованого випаровування ($P_{filter} = 0$) призводить до очікуваного результату, який може бути отриманий на основі виразу (1.17).

Слід зазначити, що "луската" бічна поверхня [111]-типу (Рис. 1.8(b)) має досить низьку густину поверхневої енергії. У той же час схили перетяжок, що виникають на кінцевих стадіях процесу розпаду, сформовані фрагментами [111] та [100] граней [73], які мають більше значення σ , що відповідає $\beta > 0$ в виразі (1.17)

і, отже, $\lambda_{max} > 9$. Цей якісний прогноз узгоджується з даними Рис. 1.11D: $\Lambda/r_0 \approx 12.5$.

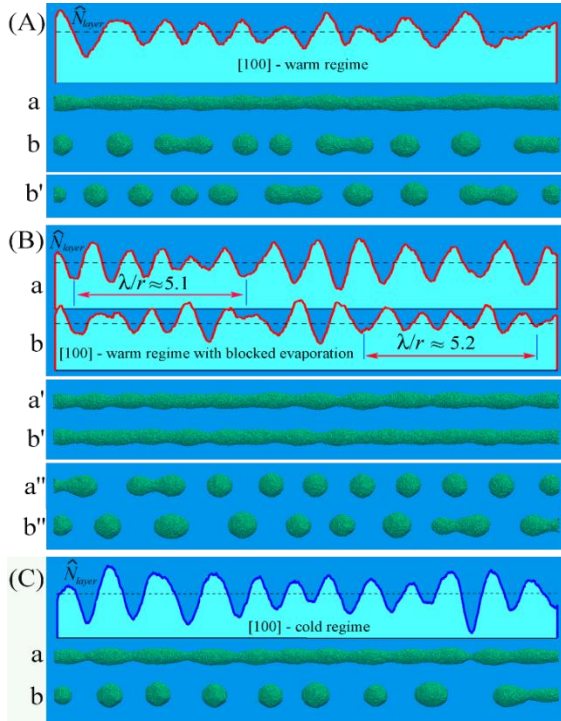


Рис. 1.12. Розпад нанодроту з [100]-орієнтацією. Верхні вставки показують розподіли \hat{N}_{layer} для конфігурацій (a) (A) та (B) – теплий режим: $\alpha = 0.9$ та $p = 0.725$; $L = 450$, $d_0 \approx 12.5$, і $N_0 \approx 215.5 \times 10^3$. (A) $N_t \approx 199.6 \times 10^3$; (a) $t = 1.8 \times 10^6$ і (b) $t = 3.7 \times 10^6$ МК кроків. Конфігурація (b') – результат додаткової реалізації процесу в момент часу $t = 4 \times 10^6$ МК кроків. (B) Розподіли \hat{N}_{layer} вздовж нанодротів для двох реалізацій процесу: (a) $t = 2.3 \times 10^6$ та (b) 2.5×10^6 МК кроків. На конфігураціях (a') і (b') показана форма нанодротів в моменти часу $t = 2.3 \times 10^6$ і 2.5×10^6 МК кроків, відповідно. На конфігураціях (a'') і (b'') показані фінальні стадії процесу розпаду: (a'') $t = 7.3 \times 10^6$ і (b'') $t = 7.8 \times 10^6$ МК кроків. (C) Холодний режим: $\alpha = 1.2$ і $p = 0.65$; $L = 450$, $d_0 \approx 12$, $N_0 \approx 199 \times 10^3$, та $N_t \approx 197.5 \times 10^3$; (a) $t = 14 \times 10^6$, та (b) $t = 32 \times 10^6$ МК кроків.

Повертаючись до аналізу [110] -нанодротів, зауважу, що на противагу [111] -нанодротам ефект обміну атомами між поверхнею та приповерхневим шаром вільних атомів призводить до значного збільшення параметра Λ/r_{eff} (див. Рис.1.10). У цьому випадку бічна поверхня нанодроту в основному складається з граней [111]-типу (див. Рис. 1.8 (a) та нижню вставку на Рис. 1.10C)). Атоми, що осіли на переважно плоскі грані [111]-типу, мають лише три зв'язки і високий коефіцієнт поверхневої дифузії. Якщо відстань між сусідніми областями звуження незначна, то у осівших атомів не буде достатньо часу для утворення нових скупчень на бічних гранях. В результаті, потоки поверхневої дифузії зв'язаних атомів, спрямовані в область звуження зліва і справа (див. нижню вставку на Рис. 1.10C, червоний квадрат), можуть призвести до її скорочення, що зменшує інтенсивність процесу випаровування в цій області. Таким чином, нестабільність може виникнути лише для

більш витягнутих областей звуження та уширення, ніж у випадку заблокованого випаровування. Також було проаналізовано розпад [100]-нанодроту. Результати, представлені на Рис. 1.12, показують, що в цьому випадку спостерігається слабка реакція параметра розпаду Λ/r_{eff} на коливання температури та ефекти обміну атомами між поверхнею нанодроту та паром вільних атомів. Структура бічної поверхні наностержня до розпаду приведена на Рис. 1.8(с). Він складається з чотирьох [100] - і чотирьох шорстких (внаслідок ефекта roughening transition) [110] - граней. Беручи до уваги, що схили областей звуження в основному утворені плоскими [111] гранями, [73] з найменшою густиною поверхневої енергії, можна стверджувати, що значення $\beta < 0$ в виразі (1.17) та довжина хвилі збурень поверхні повинна бути менше $9r_0$.

Чисельну оцінку λ_{max} в цьому випадку можна отримати на основі наступних припущень. Оскільки бічна поверхня нанодроту обмежена (100) - і "лускатими" (110) - гранями, значення σ_0 в виразі (1.13) можна встановити рівним $\sigma_{(100)}$. Кут, γ , між нормаллю до осі нанодроту та нормаллю до площин (111)-типу, що формують схили областей звуження, становить $\gamma = 0.62$ радіана. А отже

$$\beta = \frac{1}{2} \frac{d^2}{d\gamma^2} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) \approx \frac{\sigma_{(111)}/\sigma_{(100)} - 1}{\gamma^2} \approx -0.33, \quad (1.19)$$

звідки випливає що $\frac{\lambda_{max}}{r_0} = 9\sqrt{1 + 2\beta} \approx 5.2$.

Це передбачення узгоджується з результатами, наведеними на Рис. 1.12В, в областях, де відхилення $\Delta\hat{N} = \hat{N} - 1$ можуть бути пов'язані з лінійною стадією динаміки процесу. Більше того, подібні короткохвильові, $\lambda_{max}/r_0 \approx 5.7$, модуляції, ε , радіусу нанодроту ($\varepsilon \approx 0.5r_0$) спостерігалися в роботі [94]. На останній стадії процесу розпаду (див. Рис. 1.12В), коли модуляції радіусу досить помітні, $\lambda_{max} \approx 6.3$, згідно з $\hat{N}(x)$ — перетворенням Фур'є. Однак ці короткохвильові модуляції

радіусу не можуть призвести до розпаду нанодроту на окремі краплі відповідного розміру на нелінійній стадії процесу, тому вони або зливаються в більші кластери (у всіх розглянутих випадках: $\Lambda/r_{eff} \approx 8.3 - 9.5$) або довго залишаються в метастабільному стані [94].

Тепер буде коротко обговорено причини нечутливості параметра розпаду [100]-нанодротів Λ/r_{eff} до змін температури. Для синусоїдальних короткохвильових збурень ($\lambda/r_{eff} \lesssim 8$ і $\varepsilon \lesssim 0.4r_0$) густина потоку Γ_{surf}^+ є найбільшою в областях уширення [95], хоча кривизна поверхні в цих областях κ_w , може бути нижчою, ніж у зонах звуження, κ_n . Якщо густина потоку сублімації з поверхні нанодроту, Γ_{subl}^- , пов'язана з локальною кривизною $\kappa(x)$ поверхні, то в зонах звуження $\Gamma_{subl}^- > \Gamma_{surf}^+$. Додатковий перенос атомів у приповерхневому шарі прискорює процеси розпаду. Цей ефект реалізується у випадку [100]-орієнтації з максимальним порядком обертальної симетрії та синусоїдальними збуреннями поверхні (див. дані, представлені на Рис. 1.12А та В).

Незначне збільшення довжини хвилі λ_{max} на Рис. 1.12А порівняно з Рис. 1.12В є результатом ефекту roughening transition на поверхні нанодроту, спричиненого обміном атомами між поверхнею та приповерхневим шаром вільних атомів, що знижує рівень анізотропії σ . При зниженні температури цей обмін пригнічується, і λ_{max} приймає попереднє значення (див. Рис. 1.12В і С).

1.7. Висновки до розділу 1

Процеси розпаду нанодротів і струменів рідини схожі лише в тому, що в обох випадках морфологічна еволюція призводить до зменшення поверхневої енергії. Особливості розпаду нанодротів базуються на факторах, що визначають рух “ефективної маси”, $1/\hat{k}^2$, і “рушійну силу” $-\partial\Delta E_{surf}/\partial\Delta c_m$. Обидва ці параметри продиктовані орієнтацією осі нанодроту відносно площин, що утворюють

рівноважну конфігурацію Вульфа. На нелінійній стадії саме ці площини визначають морфологію схилів перешийків та розподіл густини поверхневої енергії на протокаплях.

Анізотропія поверхневої енергії розширює можливий набір еволюційних траєкторій для нанодротів. Очевидно, що в предплавильному режимі [96], коли лише внутрішні атоми мають кристалічну структуру, розпад нанодротів більше нагадує розпад струменів рідини. Однак при нижчих температурах для нанодротів можна спостерігати ефекти, не властиві струменям рідини. Найяскравішими прикладами є поява змієподібних/зигзагоподібних поверхневих збурень у нанодротах з орієнтацією (211)-типу та довгоживучих гантелеподібних структур, головним чином для наностержнів з орієнтаціями (100) та (111)-типів.

Різноманітність «огранки» циліндричних нанодротів на початковій стадії розпаду, що не є характерним для струменів рідини, також суттєво впливає на їх подальший розвиток. Наприклад, для [111] орієнтації нанодроту шестигранник утворюється з площин (110) -типу з більшою густиною поверхневої енергії, тоді як нанодріт з орієнтацією [211] / [321] "сплющений" двома гранями (111) - типу з мінімальною густиною поверхневої енергії. У першому випадку грані (111)/(100) - типу, з меншою густиною поверхневої енергії, «розпечатують» усі бічні грані і утворюють сусідні схили перешийків. У другому, специфічна структура областей звуження сплющеного нанодроту зменшує рівень кореляції між дифузійними потоками в різних зонах звуження порівняно з осесиметричними перешийками, сформованими в випадкові нанодротів з [111]/[100] орієнтаціями.

Залежно від матеріалу, діаметра та температури, формування шару з вільних атомів навколо нанодроту може спричинити значні зміни в динаміці його розпаду. Характер цих модифікацій залежить від інтенсивності поверхневої дифузії в зонах звуження та уширення, інтенсивності сублімації в цих областях та розподілу дифузійних потоків вільних атомів з поверхневого шару на поверхню нанодроту.

Очевидно, що домінування потоків сублімації, Γ_{subl}^- , в зонах звуження над зворотним потоком вільних атомів, Γ_{surf}^+ , сприяє розвитку нестійкості, спричиненої поверхневою дифузією. Однак реалізація такого співвідношення може призвести до істотної перебудови спектру збуджених збурень поверхні внаслідок ефектів, аналогічних ефекту roughening transition [93]. Для синусоїдальних модуляцій радіуса домінування зворотних потоків, Γ_{surf}^+ , в областях уширення (порівняно з областями звуження) може бути реалізоване або для короткохвильових збурень ($\lambda_{max} < 8r$ і ефект тіні при дифузії стає очевидним) або для довгохвильових збурень ($\lambda_{max} \gtrsim 11r$, коли $\Gamma_{surf}^+ \sim 1/r(x)$).

Перший варіант реалізується у випадку нанодротів з [111] орієнтацією, коли повільна поверхнева дифузія атомів вздовж "лускатої" поверхні не пригнічує ріст короткохвильових випуклостей, а параметр розпаду Λ/r_{eff} зменшується з 12,5 (див. Рис. 1.11В) до класичного значення 9, незалежно від температурного режиму (див. Рис. 1.11А і В). Таким чином, ефекти обміну атомами між поверхнею нанодроту та приповерхневим шаром вільних атомів приховують прояв анізотропії σ у реальних експериментах.

Другий варіант проявляється у нанодротах з орієнтацією [110], бічна поверхня яких в основному утворена гранями (111)-типу. Порівняно висока швидкість дифузії на таких площинах перешкоджає утворенню на них нанокластерів (нових шарів в областях уширення). Вільні атоми, що осідають на цих гранях, дрейфують до областей звуження, що пригнічує поширення останніх вздовж нанодроту. Нестійкість виникає лише при збільшенні відстаней між областями звуження, що демонструється результатами, представленими на Рис. 1.10. Слід звернути увагу на те, що ефекти сублімації помітно збільшують параметри розпаду нанодротів навіть при відносно низькій інтенсивності (див. Рис. 1.10В, конфігурації (e) і (e'); $P_{filter} = 0.3$).

При розпаді нанодроту надзвичайно важливу роль відіграють ефекти на кінцях. Довгий нанодріт не може порватися в багатьох місцях одночасно. Таким чином, неминуче утворюються довгі фрагменти, на динаміку яких впливають поверхневі збурення, породжені їхніми кінцями. У свою чергу, динаміка самих кінців значною мірою (на відміну від струменів рідини) залежить від анізотропії поверхневої енергії, оскільки фрагменти граней різних типів утворюють лускату структуру бічних поверхонь нанодротів. Ця структура визначає швидкість поверхневої дифузії вздовж нанодроту та швидкість процесів сублімації-десублімації, що забезпечують додаткову дифузію вільних атомів у приповерхневих шарах.

Таким чином, при заданій температурі та для даного діаметра нанодроту виникає кратність значень параметра Λ/r_0 та часу процесу розпаду. Крім того, можуть з'являтися поверхневі збурення у вигляді вигинів/зламів та виникати неоднозначності в дисперсії розподілу крапель за розміром навіть в однорідних нанодротах без будь-яких дефектів. Всі вищезазначені ефекти визначаються анізотропією поверхневої енергії, яка проявляється по-різному в залежності від орієнтації нанодротів. Отримані результати добре корелюють з даними, отриманими в реальних експериментах і, що найважливіше, прояснюють та дозволяють інтерпретувати фізичні механізми різних спостережуваних особливостей в динаміці розпаду, які пов'язані з анізотропією фізичних властивостей поверхні наностержнів.

РОЗДІЛ 2: РЕСТРУКТУРИЗАЦІЯ ТА РОЗПАД НАНОДРОТІВ ІЗ КУБІЧНОЮ КРИСТАЛІЧНОЮ СТРУКТУРОЮ ТИПУ АЛМАЗУ НА НАНОЧАСТИНКИ

2.1. Анізотропія початкової зміни форми нанодротів

Представлені нижче результати демонструють, що різноманітність сценаріїв розпаду нанодротів з кристалічною граткою типу алмазу набагато ширше, ніж у випадку ГЦК гратки. Суттєвий вплив орієнтації осі нанодроту відносно його кристалічної гратки на динаміку поверхні показано на Рис. 2.1. Циліндричні нанодроти з довжиною L , що в десять разів більша за їх радіус, R , набувають принципово різних конфігурацій на початковому етапі еволюції.

Форми поперечних перерізів нанодротів на Рис. 2.1А, В та D є фізично очікуваними та якісно зрозумілими. Мінімізація вільної енергії Гельмгольца F при заданій температурі T супроводжується утворенням граней на бічних поверхнях наностержнів, які покривають конфігурацію Вульфа. Більше того, грані цих типів ("ріжучі" грані) домінують при утворенні схилів областей звуження/перетяжок з розвитком нестабільності поверхні та подальшим розпадом довгого нанодроту. Типи виникаючих "ріжучих" граней (різних областей з різною густиною поверхневої енергії) повинні забезпечувати подальше зменшення вільної енергії, F в часі. Дані особливості формування схилів областей звуження обговорювались [72,73] для ГЦК кристалічної гратки. Наприклад, для випадку [001]-нанодроту з кристалічною граткою типу алмазу, схили перетяжок повинні бути утворені вісьма гранями типу [111] (чотири зліва та чотири справа від області розриву), як це відбувається у випадку з ГЦК граткою [72,73].

Однак нанодроти з кристалічною граткою типу алмазу демонструють вражаюче різноманіття сценаріїв розпаду через специфічну анізотропію їх густини поверхневої енергії. Наприклад, для випадків [001] - та [112] - орієнтацій поперечні

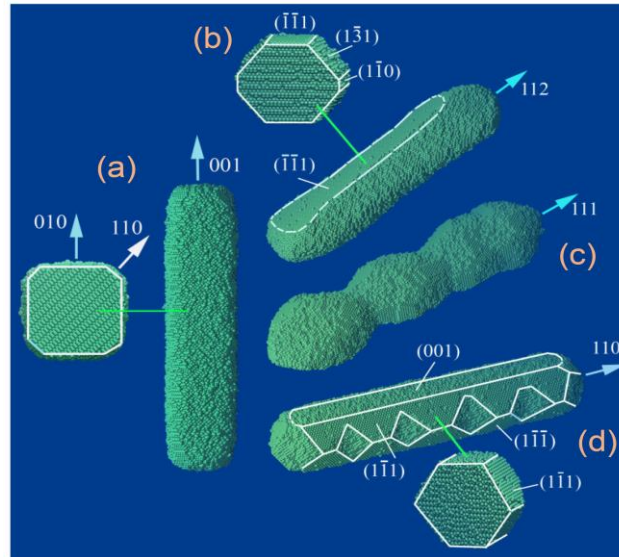


Рис.2.1 Конфігурації для чотирьох коротких, $L = 120$, але з відносно великим діаметром, $d_0 = 24$ (~9.2 нм), циліндричних (на початку процесу) нанодротів при проміжній температурі: $\alpha = 2.7$, $p = 0.36$, в моменти часу $t = 7, 6, 3, 6 (\times 10^6)$ МК кроків. (a) [001], (b) [112], (c) [111] та (d) [110]. Для орієнтацій [001], [112] та [110] поперечні перерізи зроблені в місцях, показаних зеленими лініями.

перерізи цих наностержнів майже однорідні в поздовжньому напрямку, чого не можна сказати про наностержні з [111] / [110] -орієнтаціями (Рис. 2.1). Таким чином, як буде показано нижче, для [001] / [112]-нанодротів характерна аномально довга довжина хвилі поверхневих збурень, Λ , а відношення $\Lambda/r_0 \sim 15 - 18$; має набагато більше значення ніж для випадку коли поверхнева енергія ізотропна (для цього випадку $\Lambda/r_0 \sim 9$). Крім того, слід зазначити, що динаміка розпаду [112] -нанодротів досить незвична.

У випадкові [110] орієнтації можна бачити короткохвильові збурення поверхні бічних граней (Рис. 2.1D) - "зарубки", створені гранями [100]-типу. Поява таких модуляцій поверхні - ефектів огрубління поверхні [85,93,97-100] - не можна пояснити в рамках існуючої аналітичної моделі [84] розглянутої нестабільності. Вищезгадані "зарубки" можуть призвести до розриву нанодроту при високих температурах ($\alpha \sim 2.4$). Далі увагу буде зосереджено на ефекті roughening transition,

для нанодротів вісь яких напрямлена вздовж $[111]$ напрямку (Рис. 2.1С) – випадок коли розглядуване явище проявляється найбільш яскраво.

2.2. Вплив ефекту roughening transition на кінетику нанодротів

На Рис. 2.1 видно, що найбільші модуляції в поперечному перерізі має нанодріт з $[111]$ -орієнтацією та час необхідний для їх утворення є вдвічі меншим, ніж у випадках нанодротів з $[001]$, $[112]$ та $[110]$ -орієнтаціями. Характерний розмір утворених областей уширення приблизно дорівнює початковому діаметру нанодроту. Збудження таких короткохвильових збурень поверхні може бути спричинене так званим ефектом на кінцях, який вище був детально проаналізовано для скінченних нанодротів із ГЦК кристалічною структурою [72,73]. Механізм цього ефекту подібний до розпаду ниток рідини скінченної довжини [101]. Надмірний тиск Лапласа на кінцях таких ниток призводить до локального скорочення поблизу кінців і утворення областей уширення, прилеглих до спочатку незбуреної частини поверхні ниток. Така трансформація форми поверхні призводить до утворення зниженого тиску Лапласа (від'ємні радіуси кривизни) в зонах з'єднання. Виникаючі потоки переносять рідину до кінців рідкої нитки, що призводить до виникнення областей звуження/перешийків. Насправді капілярні хвилі довжиною порядку діаметра нитки поширюються від кінців нитки до протилежних кінців. Нелінійні ефекти призводять до того, що серії крапель відриваються від кінців рідкої нитки, що стискається.

Поверхнева дифузія атомів може призводити до формування хвиль збурення поверхні нанодроту, що поширюються з кінців у середню частину нанодроту. "Інтерференція" цих хвиль часто є причиною утворення довгоживучих квазірівноважних гантелеподібних структур (аналогі андулоїдів Делоне [102]). Подальша динаміка нанодротів, представлених на Рис. 2.1С, демонструє можливість існування такої конфігурації з трьома тілами.

Ефекти на кінцях є дуже чутливими до орієнтації нанодроту, що пов'язано з анізотропією густини поверхневої енергії. Це твердження наочно демонструється результатами моделювання, представленими на Рис. 2.1. Фактори, що стримують прояв ефектів на кінцях є фізично прозорими: (i) інтенсивна поверхнева дифузія пригнічує утворення локалізованих областей уширення на кінцях нанодроту, та (ii) утворення нових фрагментів поверхні в зонах уширення збільшує вільну енергію нанодроту. Важливо те, що ефекти на кінцях можуть спричинити розпад нанодроту на краплі в тих випадках, коли прояв класичної нестабільності Плато-Релея є неможливим (через коротку довжину нанодроту) або значно сповільнюється при низьких температурах.

У нанодротах з кристалічною ґраткою типу алмазу короткохвильові модуляції радіуса великої амплітуди розвиваються навіть в умовах, коли вплив ефектів на кінцях відсутній (кінці нанодроту "заморожені" - Рис. 2.2В). Оцінка довжини хвилі збурень поверхні, λ_{bead} у конфігурації (b) на Рис. 2.2В дає значення $\lambda_{bead}/r_{eff} \approx 3.5$, що набагато нижче порога, 2π , передбаченого класичною моделлю [84]. При цьому слід нагадати, що ефективний радіус нанодроту, $r_{eff} = r_0 \sqrt{N_t/N_0}$, характеризує його поперечний розмір в стані рівноваги з паром вільних атомів. Значення відношення λ_{bead}/r_{eff} росте ($\lambda_{bead}/r_{eff} \approx 4.4$ для конфігурації (c), показаної на Рис. 2.2А) із зменшенням температури.

Формування короткохвильових збурень поперечного перерізу нанодроту зі значними амплітудами не може завершитися розривами нанодроту у всіх областях звуження. Прості підрахунки показують, що загальна площа (поверхнева енергія) набору сферичних крапель буде меншою, ніж площа бічної поверхні циліндричного нанодроту (того самого об'єму), якщо кожна крапля утворилася з фрагмента нанодроту довжиною $l_{cr} \geq 4,5 r_0$. Ця оцінка є досить грубою і не враховує,

наприклад, анізотропію густини поверхневої енергії. Однак це передбачає існування нижньої межі для розміру утворених крапель.

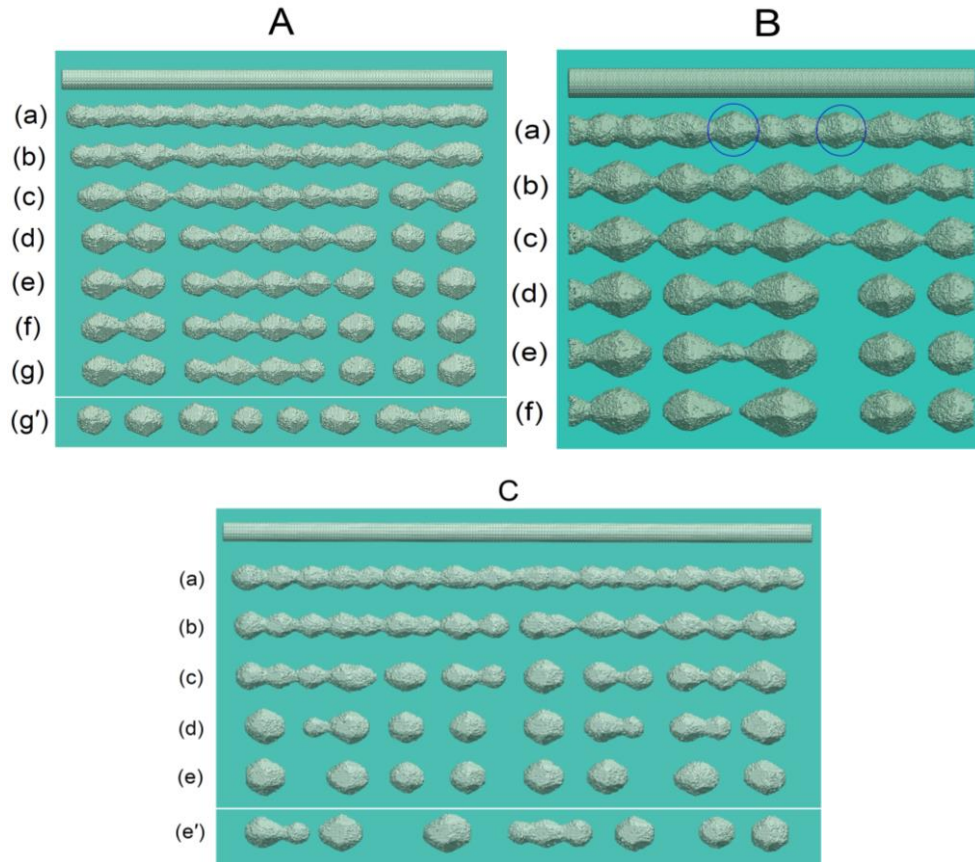


Рис. 2.2. **(А)** Динаміка нанодропу при низькій температурі: $\alpha = 3.0$, $p = 0.32$, $L = 350$ і $d_0 = 16$. Початкова конфігурація нанодропу показана у верхній частині рисунка; $N_0 \approx 197 \times 10^3$ атомів, з яких приблизно $N_t \approx 192.2 \times 10^3$ атоми залишилися в нанодроті та наночастинках після встановлення рівноваги з паром. Підрисунки (a), (b), (c), (d), (e), (f) та (g) показують конфігурації нанодропу в моменти часу $t = 4, 8, 12, 16, 20, 24$ та $28 (\times 10^6)$ МК кроків, відповідно. На підрисунку (g') показано систему на кінцевому етапі розпаду для іншої МК реалізації процесу $t = 25.1 \times 10^6$ МК кроків. **(В)** Розпад відносно товстого нанодропу при високій температурі: $\alpha = 2.4$, $p = 0.40$, $L = 300$ і $d_0 \approx 25.4$, для якого $N_0 \approx 398 \times 10^3$ і $N_t \approx 385.5 \times 10^3$. Підрисунки (a), (b), (c), (d) та (e) відповідають моментам $t = 5, 15, 30, 36, 41$, та $42.6 (\times 10^6)$ МК кроків, відповідно. Синіми еліпсами позначено області уширення, які зникають з часом. **(С)** Еволюція нанодропу при проміжній температурі: $\alpha = 2.7$, $p = 0.36$, $L = 500$ і $d_0 = 16.5$, для якого $N_0 \approx 281.3 \times 10^3$, а $N_t \approx 268.8 \times 10^3$. Підрисунки (a), (b), (c), (d) та (e) показують відповідно конфігурації нанодропу в моменти часу $t = 3.5, 7, 10.5, 21$, та $28.4 (\times 10^6)$ МК кроків відповідно. На підрисункові (e') показано результат ще однієї МК реалізації в момент $t = 29.7 \times 10^6$ МК кроків.

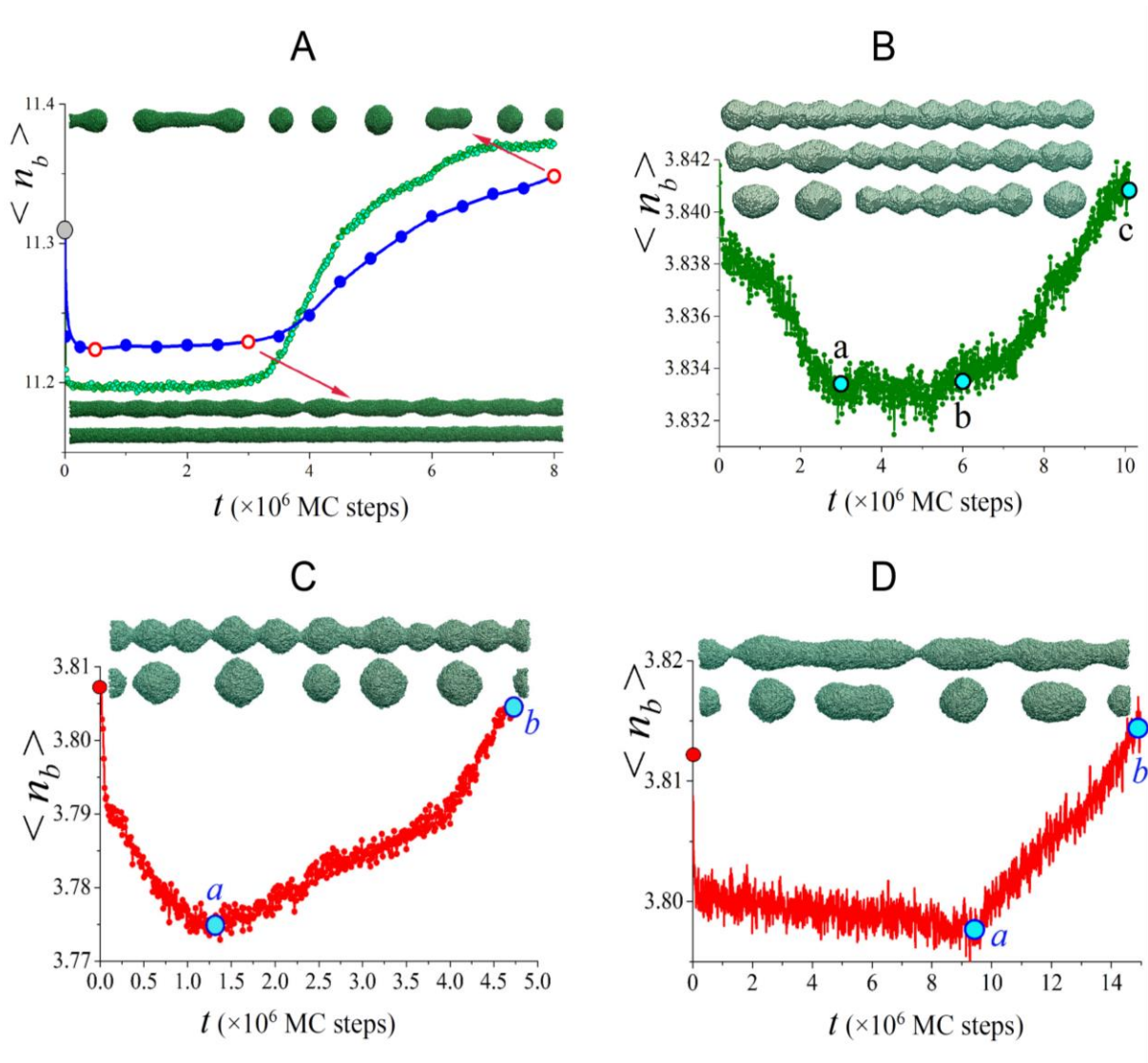


Рис. 2.3. Динаміка середньої кількості зв'язків на один атом, $\langle n_b(t) \rangle$, за різних режимів розпаду нанодротів. (А) ГЦК кристалічна решітка, «теплий» режим: $\alpha = 0.9$, $p = 0.725$, $L = 450a$ та $d_0 = 12a$ (тут a - стала ГЦК ґратки). Зелені точки представляють значення $\langle n_b(t) \rangle$, розраховане за допомогою моделі, в якій враховуються процеси сублімації та десублімації. Сині точки / синя крива показують результат у випадку, коли випаровування заблоковано, тобто $P_{filter} = 0$. На вставках конфігурації нанодроту в послідовні моменти часу (знизу вгору) позначені червоними колами. (В) Результати для кристалічної ґратки типу алмазу при проміжній температурі та при врахуванні процесів сублімації та десублімації: $\alpha = 2.7$, $p = 0.36$, $L = 300$ і $d_0 = 16$. На верхніх вставках показано форми нанодроту (зверху вниз) у моменти, позначені (а), (b) та (c) на графіку $\langle n_b(t) \rangle$. (С та D) Динаміка нанодроту із замороженими кінцями в гарячому режимі ($L = 300$). В обох випадках кількість зв'язаних атомів у квазірівноважному стані з оточуючим паром становить близько $N_t \approx 176 \times 10^3$, що відповідає ефективному діаметру нанодротів $d_{eff} \approx 16$. Дані результати були отримані за допомогою модифікованих моделей, коли випадкові спроби випаровування блокувалися частково: $P_{filter} = 0.5$ (С) і $P_{filter} = 0.1$ (D).

Зменшення кількості крапель на кінцевій стадії розпаду в порівнянні з кількістю чітко сформованих областей уширення (порівняйте, наприклад, кількість областей уширення в конфігурації (а) на Рис. 2.2С з конфігураціями (е) та (е') на тому ж рисунку) реалізується або шляхом злиття сусідніх областей уширення, або через поглинання окремих областей уширення найближчими сусідами. Перший із цих механізмів демонструється результатами, представленими на Рис. 2.2С, отриманими в проміжному температурному режимі ($\alpha = 2.7$). Крім того, це виразніше проілюстровано на Рис. 2.10 у підрозділі 2.4.1., де представлена динаміка більш товстого нанодроту. Поглинання окремих областей уширення переважно властиво високотемпературним режимам, коли обмін атомами між сусідніми областями через навколишній пар посилюється, а параметр розпаду λ_{bead}/r_{eff} є мінімальним (Рис. 2.2В). При низьких температурах, коли роль пару в транспорті атомів зменшується, довжина хвилі збурень поверхні λ_{bead} збільшується і може перевищувати критичну довжину необхідну для розпаду l_{cr} для даного радіусу нанодроту. В такому випадку кожен елемент ланцюжка областей уширення може трансформуватися в окрему нанокраплю (конфігурація (g') на Рис. 2.2А).

Продемонстрована залежність сценаріїв розпаду від температури показує важливу роль пару вільних атомів на всіх етапах динаміки нанодротів. Формування короткохвильових модуляцій поперечного перерізу нанодроту зумовлене відомим ефектом roughening transition [85,93,97-100]. Ознакою цього явища є те, що морфологія плоскої поверхні кристала, який знаходиться в рівновазі з паром вільних атомів, різко перетворюється при певній температурі, T_R , що проявляється в появі сходинок, терас, ям та інших конструкцій. Величина T_R залежить від орієнтації поверхні. Зокрема, для Si (11m) -граней (m = 9, 7 та 4) температура при якій виникає roughening transition монотонно зменшується із збільшенням кутів відносно [001] - орієнтації [93]. Експериментальні результати показують, що грань (110) грубішає

менше, ніж (113), а грань (111)-типу є найбільш стійкою до обговорюваного ефекту [93,99].

Таким чином, виникає складна фізична ситуація, якщо поверхня нанодроту, яка на початковому етапі своєї трансформації «ізомерно заокруглена», утворена з безлічі граней з різними орієнтаціями. Досить рідкісним зразком є нанодроти з [111]-орієнтацією, які можуть бути симетрично обмеженими шістьма гранями [110] типу, паралельними осі нанодроту. Наностержні з такою орієнтацією найменш стійкі до формування короткохвильових збурень, що, в результаті призводить до розпаду на нанокраплі (див. Рис. 2.2 та 2.10). Механізми, відповідальні за збудження ланцюжків короткохвильових областей уширення, обговорюються в підрозділі 2.4.1. на основі простих якісних фізичних моделей. Основні особливості цього явища представлені на Рис. 2.3.

Роль roughening transition в розпаді нанодроту залежить не тільки від орієнтації його осі, але і від типу її кристалічної структури. Наприклад, розпад ГЦК нанодротів з [100]-орієнтацією (Рис. 2.3А; параметри моделі відповідають параметрам, що використовувались у попередніх дослідженнях [72,73]) майже не залежить від концентрації пару вільних атомів, що оточують нанодріт. Динаміка внутрішньої енергії нанодроту відображається залежністю від часу середньої кількості зв'язків $\langle n_b(t) \rangle$, що припадають на один атом (у випадкові ГЦК гратки максимальна кількість найближчих сусідів дорівнює 12).

На Рис. 2.3А видно, що значення $\langle n_b(t) \rangle$ після короткого і незначного зменшення залишається майже незмінним аж до утворення чітко окреслених областей звуження та уширення - до моменту часу $t \approx 3 \times 10^6$ МК кроків в обох варіантах динаміки нанодроту (див. зелені та сині криві на Рис. 2.3А, коли сублімація з поверхні нанодроту була заблокована). У розглянутому випадку зміна параметра

P_{filter} не призводить до будь-якої помітної зміни значення λ_{bead}/r_{eff} (для нанодроту, показаного нижньою червоною стрілкою на Рис. 2.3А, $\lambda_{bead}/r_{eff} \approx 6.3$).

Варто нагадати, що зменшення $\langle n_b(t) \rangle$ відповідає збільшенню внутрішньої енергії під час roughening transition. Однак вільна енергія системи при постійній температурі зменшується внаслідок зростання її ентропії. Початкове зменшення $\langle n_b(t) \rangle$ на Рис. 2.3А не призводить до радикальної реструктуризації поверхні. Це лише результат ефекту roughening transition на спочатку гладких поверхнях нанодротів, коли характерна висота збурень поверхні набагато менша за радіус нанодроту.

Результати на Рис. 2.3В показують типову кореляцію між динамікою залежності $\langle n_b(t) \rangle$ та зміною морфології поверхні нанодроту через виражений ефект roughening transition. Зменшення середньої кількості зв'язків займає досить тривалий час, оскільки значна короткохвильова модуляція поперечного перерізу нанодроту пов'язана зі зміщенням значної маси. Той факт, що причиною цих модуляцій є саме взаємодія поверхні нанодроту з паром вільних атомів, підтверджено результатами, представленими на Рис. 2.3С та D, отриманими для різних значень P_{filter} . Варто звернути увагу на те, що варіація P_{filter} в діапазоні від 1 до 0,5 не зменшує кількість областей уширення. Результати, наведені на Рис. 2.3С ($P_{filter} = 0.5$), представляють типові конфігурації нанодротів, сформованих в моделюванні для $1 \gtrsim P_{filter} \gtrsim 0.5$. Перетворення короткохвильових модуляцій поперечного перерізу в довгохвильові спостерігається лише при суттєво знижених концентраціях пару вільних атомів (див. Рис. 2.3D, $P_{filter} = 0.1$).

2.3. Аналіз морфології нанодротів при їх розпаді

Коли нанодріт орієнтований вздовж [111]-осі, його розпад, як показано в попередньому розділі, відбувається при всіх значеннях параметра α (температури) у

використаній моделі. Поворот осі нанодроту вниз (вздовж осі [110]) або вгору (вздовж орієнтації [112]) призводить до принципових змін в динаміці поверхні нанодроту. Частково це пов'язано з тим, що в таких орієнтаціях грані типу [111] частково формують бічну поверхню нанодроту на початковому етапі його еволюції (Рис. 2.1В і D). Варто нагадати, що згідно з експериментальними даними [65], такі грані відомі своєю стійкістю до roughening transition.

При [110]-орієнтації короткохвильові поверхневі збурення (що нагадують зарубки на стовбурах дерев) виникають лише на протилежних сторонах нанодроту утворених парами граней [111]-типу (Рис. 2.1D). Для проміжного температурного режиму, $\alpha = 2.7$, розрив такого нанодроту (принаймні з діаметром $d \gtrsim 6$ нм для Si) в проведених моделюваннях не спостерігався. Навіть ефекти на кінцях не призводять до відриву нанокрапель від кінців нанодроту (Рис. 2.14). Лише із підвищенням температури ефект roughening transition призводить до утворення короткохвильових, змієподібних, неупорядкованих структур (Рис. 2.15; $\alpha = 2.4$), численні елементи яких утворюють значно меншу кількість нанокрапель на стадії розпаду, що супроводжується скороченням відірваних фрагментів.

Нанодроти з [112] орієнтацією демонструють незвичну динаміку при проміжних температурах, $\alpha = 2.7$. Грані бічної поверхні типу (113) (Рис. 2.1В) є більш схильними до roughening transition у порівнянні з гранями (100) та (110)-типу [93,99]. Схили зарубків (областей звуження) можуть утворюватися фрагментами більш стійких граней (див. верхню вставку на Рис. 2.4В; сині та жовті контури позначають (100)- та (110)-фрагменти), які перетинають вісь нанодроту під відносно малими кутами $\sim 24^\circ$ та $\sim 16^\circ$ відповідно (утворення нових поверхонь у областях звуження призводить до ефективного зменшення загальної площі поверхні лише при малих кутах нахилу січних площин відносно осі нанодроту).

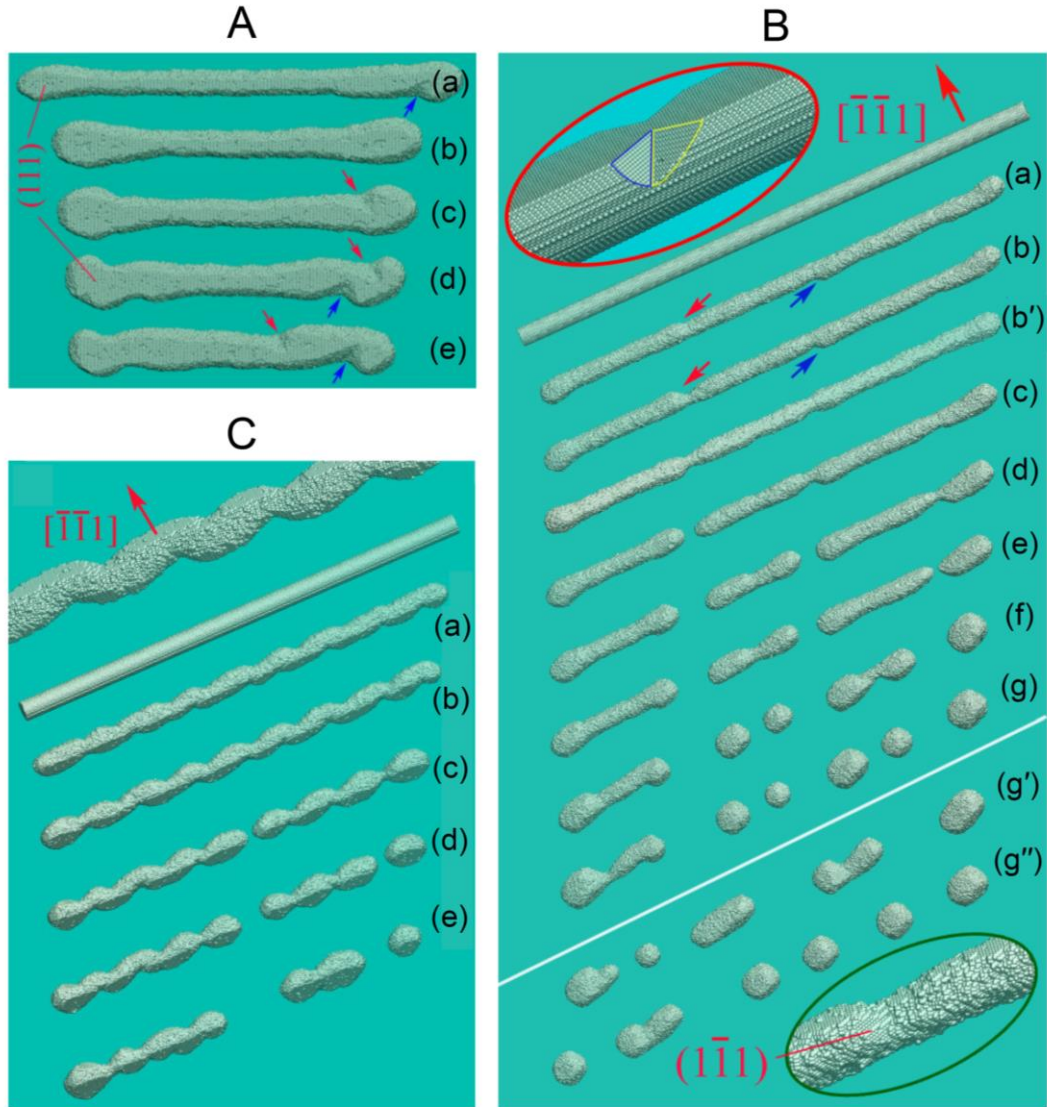


Рис. 2.4. (А) та (В) Динаміка нанодротів, орієнтованих вздовж (112) напрямку. (А) теплий режим: $\alpha = 2.7, p = 0.36, L = 450$, та $d_0 = 16$. У конфігураціях (а) - (е) $t = 41, 65, 70, 85$, та $95 (\times 10^6)$ МК кроків відповідно. (В) $[112]$ -орієнтація; гарячий режим: ($\alpha = 2.4, p = 0.4, L = 500$, та $d_0 = 17$). У конфігураціях (а) - (g) $t = 4, 5, 6, 7.5, 8, 12$ та $15 (\times 10^6)$ МК кроків відповідно. Початкову конфігурацію нанодроту показано зверху, яка містить приблизно $N_0 \approx 318.6 \times 10^3$ атомів, з яких близько $N_t \approx 278.5 \times 10^3$ атомів залишилися в нанодроті після встановлення рівноваги з паром. На (b') показано вигляд конфігурації (b) знизу. Стрілками вказано місця розташування перших зарубків (областей звуження). На верхній та нижній вставках проілюстровано утворення зарубків на поверхні нанодроту на початковому етапі. Конфігурації (g') та (g'') є результатами двох інших аналогічних чисельних експериментів; в обох випадках $t = 13 \times 10^6$ МК кроків. У конфігурації (g) крайній лівий нанокластер розпадається на дві краплі. (С) Розпад нанодроту, орієнтованого вздовж бісектриси між векторами $[112]$ і $[1-10]$ при проміжній температурі $\alpha = 2.7; p = 0.36. L = 400$ і діаметр $d_0 = 16$. (а) - (е) - $t = 6, 10, 17, 22$ та $40 (\times 10^6)$ МК кроків.

У верхній і нижній частинах нанодроту напрямки зарубків протилежні (наприклад, див. Конфігурацію (a) на Рис.2.4В). При відносно низькій температурі зарубки розвиваються лише поблизу областей уширення на кінцях нанодротів (див. Рис. 2.4А; зарубки біля лівого кінця розвиваються на невидимій, протилежній грані (111)-типу). Пара симетричних зарубків, утворених одночасно біля однієї з (111) граней, як показано на верхній вставці на Рис. 2.4В, іноді призводить до відсікання нанокраплі від кінця нанодроту. Однак ця симетрія нестабільна. Натомість частіше спостерігаються нестатичні вигини кінців нанодроту, які не приводять до розпаду. Поодинокі зарубки, що час від часу з'являються на протилежних сторонах нанодроту (зверху і знизу нанодроту, як показано на Рис. 2.4А), дрейфують до його кінців, що призводить до його вигинів вгору (конфігурації (c) і (d) на Рис. 2.4А) або вниз (конфігурації (a) та (e) на Рис. 2.4А). Це явище є прямим аналогом відомої нестабільності пожежного шланга. У випадку нанодротів фактором нестабільності руху є надмірний тиск Лапласа на верхівках закруглених кінців.

Збільшення температури (див. Рис. 2.4В, де $\alpha = 2.4$) призводить до roughening transition на всій бічній поверхні нанодроту. Його початкова стадія визначається асиметричними зарубками, обговореними вище (конфігурації (a) та (b) на Рис. 2.4В). Якщо інтервали між сусідніми областями звуження ототожнювати із середнім періодом початкових збурень поверхні Λ , то результати, представлені на Рис. 2.4В та Рис. 2.16 дають оцінку $\Lambda/r_{eff} \sim 15$, тобто сильно відрізняються як за величиною параметра розпаду, так і за формою збурень від передбачень моделі Ніколса та Маллінза [84]. Однак кількість крапель на кінцевій стадії розпаду в значній мірі перевищує передбачуване значення, L/Λ , оскільки через ефекти на кінцях короткі фрагменти нанодроту розпадаються на окремі краплі (див. конфігурації (d) та (g) на Рис. 2.4В).

Можна зробити висновок, що для [110]- та [112]-орієнтацій розпад нанодротів відбувається лише при високих температурах, $\alpha = 2.4$, за сценаріями, які візуально

суттєво відрізняються від звичного, і без чіткої впорядкованості в морфології поверхні нанодротів. Нижче продемонстровано ще один приклад, який вказує на те, що, змінюючи орієнтацію нанодроту, можна отримати нанорозмірні структури для різних практичних застосувань.

Припустимо, що вісь нанодроту орієнтована вздовж напрямку, який є бісектрисою між $[112]$ та $[1-10]$ орієнтаціями. Нанодріт, закруглений на початковому етапі еволюції, все одно буде обмежений зверху і знизу гранями $(\pm 1 \pm 1 \pm 1)$, тобто парою граней (111) -типу (див. верхню вставку (Рис. 2.4С); однак, його "бічні" поверхні будуть утворені фрагментами граней з високими індексами Міллера, а отже з вищими густинами поверхневої енергії (які є більш схильними до roughening transition). Грані з меншою густиною поверхневої енергії ((110) та (100) -типів) перетинають вісь нанодроту під кутом 24° (для $(\pm 1 \pm 10)$ -граней) і під надзвичайно малим кутом $\approx 12^\circ$ (для (0 ± 10) -граней). Пари цих площин (тобто $(010) \cup (110)$ та $(0 - 10) \cup (-1 - 10)$) можуть утворювати глибокі асиметричні зарубки на протилежних сторонах нанодроту. Поєднання цих факторів полегшує розвиток roughening transition на поверхні такого нанодроту при більш низьких температурах ($\alpha = 2.7$), ніж у випадках $[112]$ - та $[110]$ -орієнтацій ($\alpha = 2.4$). Більше того, на етапі значної трансформації поверхня нанодроту являє собою впорядковану змісподібну структуру (див. верхню вставку та конфігурацію (b) на Рис.2.4С). Відносний період цієї структури становить $\Lambda/r_{eff} \approx 5.5$. Причиною цього низького значення є roughening transition.

Далі буде проаналізовано сценарій розпаду нанодроту, коли його вісь орієнтована вздовж $[001]$ -напрямку. У цьому випадку короткохвильова модуляція поперечного перерізу нанодроту не може розвинутися (Рис. 2.5), що легко пояснити на основі наступних якісних оцінок. Як зазначалося раніше, схили імовірних короткохвильових областей уширення мають тенденцію бути фрагментами граней (111) - типу, тоді як бічні поверхні областей уширення будуть

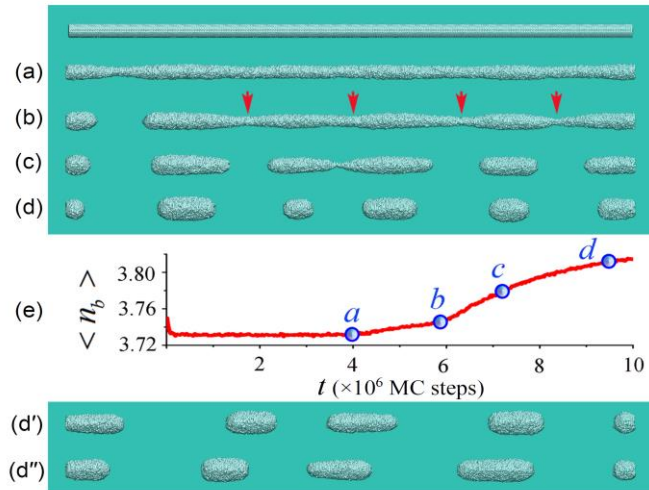


Рис. 2.5. Динаміка $[100]$ -нанодроту при високій температурі: $\alpha = 2.4$, $p = 0.40$, $L = 500$ і $d_0 = 12$. Початкова форма нанодроту показана зверху і містить $N_0 \approx 155.7 \times 10^3$ атомів, з яких приблизно $N_t \approx 131 \times 10^3$ атоми залишилися в нанодроті та наночастинках після встановлення рівноваги з паром ($r_{eff} \approx 5.5$). Підрисунки (a), (b), (c) та (d) показують, відповідно, конфігурації нанодроту в моменти $t = 4, 5.8, 7.2, 9.5 (\times 10^6)$ МК кроків. На підображеннях (d') та (d'') показано форму нанодроту на завершальному етапі розпаду для інших МК симуляцій процесу. На підрисунку (e) показано динаміку середньої кількості зв'язків на один атом, $\langle n_b(t) \rangle$. Точки (a), (b), (c) і (d) на графіку позначають $\langle n_b(t) \rangle$ для чотирьох конфігурацій нанодроту (a), (b), (c) і (d), зображених вище, відповідно.

представлені гранями типів (110) та (100) (див. Рис. 2.1А). У цьому випадку існувала б явна неоднорідність густини поверхневої енергії (швидкості сублімації) вздовж нанодроту з істотно нижчими її значеннями в областях звуження. Отже, домінуючі дифузійні потоки вільних атомів з областей звуження до суміжних областей уширення, що являються "двигуном" процесу розпаду, не виникають. Однак такі потоки можуть виникати при довгохвильових поверхневих збуреннях (див. підрозділ 2.4.1.), коли морфологія поверхонь досить витягнутих фрагментів нанодротів є певною мірою подібною. Тоді як поверхнева дифузія, так і просторова дифузія переносять атоми від областей звуження до областей уширення, результатом чого є нестабільність нанодротів, як це видно на Рис. 2.5. Параметр розпаду, Λ/r_{eff} , значно перевищує класичне значення [84] (~ 9), з відповідною оцінкою, що дає значення $\Lambda/r_{eff} \sim 18$.

При проміжній температурі ($\alpha = 2.7$) помітних модуляцій поверхні не спостерігалось аж до моменту часу $t = 10^8$ МК кроків. Таким чином для того, щоб зменшити час моделювання, параметри системи (див. Рис. 2.5 ($\alpha = 2.4$)) відповідають Si-нанодроту з діаметром ≈ 4.2 нм. Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними даними [43]: якщо температура нанодроту знижується від $T_1 \approx 1175^0$ К до $T_2 \approx 1050^0$ К, тоді час розпаду, t_{br} , збільшується з 3 хвилин до 14 годин. До речі, співвідношення $T_1/T_2 \approx 1.12$ майже таке ж, як відношення використуваних параметрів, $\alpha: 2.7/2.4 = 1.125$.

Значне збільшення t_{br} відбувається навіть у гарячому режимі, якщо випаровування атомів з поверхні нанодроту заблокувати ($P_{filter} = 0$). Таким чином, обмін атомами між поверхнею нанодроту та газом вільних атомів призводить до значного відхилення параметра розпаду Λ/r_{eff} від загальновідомого значення ~ 9 або до коротких довжин хвиль на початкових стадіях процесу розпаду (Рис. 2.2, 2.4С та 2.15) або до довгохвильових збурень (Рис. 2.4В та 2.5).

2.4. Якісний аналіз механізму roughening transition на поверхні нанодротів

2.4.1. Збудження ультракороткохвильових та наддовгохвильових модуляцій поперечного перерізу нанодроту

У цьому підрозділі представлено вплив пару вільних атомів навколо нанодроту на довжину хвилі збурень, що розвиваються, на основі спрощеної фізичної моделі. Припустимо, що вільні атоми в дифузійному режимі осідають на поверхню нанодроту, радіус якого періодично змінюється вздовж осі z наступним чином

$$r(z) = \sqrt{1 - \varepsilon^2/2} - \varepsilon \cos(kz), \quad k = 2\pi/\lambda. \quad (2.1)$$

Тут ε - амплітуда модуляцій радіусу, а λ - довжина хвилі збурень. Покладемо значення початкового радіуса, r_0 , рівне одиниці, $r_0(z, \varepsilon = 0) = 1$. Залежність радіуса від координати z , рів. 2.1, відповідає збереженню об'єму нанодроту зі зміною амплітуди, ε . В розглядуваних системах граничні умови концентрації вільних атомів, n , є наступними: на нескінченності $n(\infty) = n_0$, а на поверхні нанодроту $n|_{surf} = 0$.

У цьому наближенні на Рис. 2.6 показано розподіл відносної густини дифузійного потоку, $\eta(z) = \Gamma_{surf}^+ / \Gamma_{surf}^+(z = \lambda/2)$, на поверхню нанодроту вздовж ділянки довжиною $\lambda/2$.

Можна бачити, що для довжини хвилі $\lambda = 9$ (Рис. 2.6А) густина дифузійного потоку в області звуження перевищує його значення в області уширення

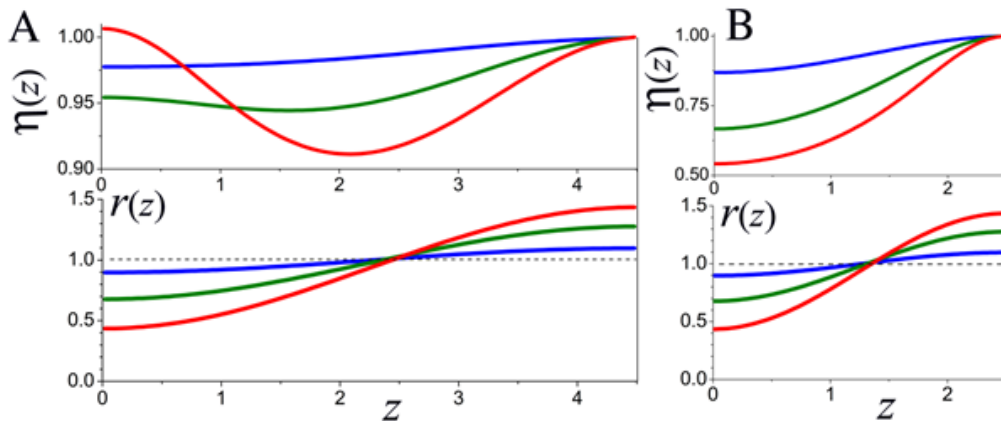


Рис. 2.6. Розподіли відносної густини дифузійного потоку, $\eta(z) = \Gamma_{surf}^+ / \Gamma_{surf}^+(z = \lambda/2)$, та профілів поверхні нанодроту для $\varepsilon = 0.1, 0.3, 0.5$ (синя, зелена та червона криві відповідно). (А) $\lambda = 9$. (В) $\lambda = 5$.

($\eta(z = 0) > 1$), якщо збурення радіусу стають досить великими. При $\lambda = 5 < 2\pi$ ($\lambda = 2\pi$ - нижня межа нестабільних режимів збурень згідно з моделями [84,103]), густина дифузійного потоку в області звуження монотонно зменшується із збільшенням

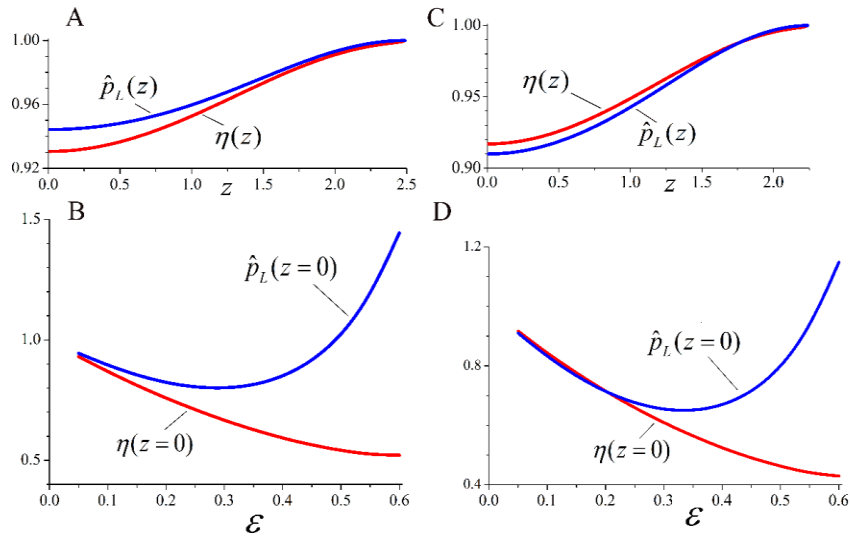


Рис. 2.7. (A та C) Розподіл відносних значень густин потоку, $\eta(z)$ та відносних значень поверхневих тисків $\hat{p}_L(z)$, вздовж поверхні нанодроту з $\varepsilon = 0.05$ для (A) $\lambda = 5$ та (C) $\lambda = 4.5$. (B та D) Залежності $\eta(z)$ і $\hat{p}_L(z)$ в зоні звуження ($z = 0$) від амплітуди збурення, ε , радіусу нанодроту.

амплітуди збурень (Рис. 2.6B) . Така залежність $\eta(z = 0, \varepsilon)$ може призвести до збудження короткохвильових збурень із значеннями довжин хвиль нижче класичної межі $\lambda = 2\pi$ або $k = 1$.

Для більш точного визначення цього діапазону необхідно враховувати дисбаланс між потоками атомів на поверхню та потоками атомів, що випаровуються. Для нанодроту з ізотропними фізичними характеристиками поверхні густина потоку випаровування пропорційна тиску Лапласа або його відносному значенню $\hat{p}_L(z) = p_L(z)/p_L(z = \lambda/2)$. Для циліндричної поверхні ми маємо:

$$p_L \sim \frac{1}{r(z)\xi} - \xi^{-3} \frac{d^2 r(z)}{dz^2}, \quad \xi = \left[1 + \left(\frac{dr(z)}{dz} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (2.2)$$

У самоузгодженій рівновазі поверхні нанодроту з власним паром кількість вільних атомів є приблизно постійною під час процесу розпаду. Іншими словами,

потік атомів на поверхню нанодроту і потік атомів, що сублімують з поверхні рівні між собою

$$\int_0^\lambda [\eta(z) - \gamma \hat{p}_L(z)] r(z) \xi(z) dz = 0, \quad (2.3)$$

де γ - коефіцієнт пропорційності між поверхневим тиском $\hat{p}_L(z)$ та густиною потоку сублімації, величину якого можна знайти з інтегрального рівняння 2.3. Початкові збурення радіусу нанодроту збільшаться, якщо для знайденого параметра γ густина потоку, $\varphi(z) = \eta(z) - \gamma \hat{p}_L(z)$, буде від'ємною в області звуження та додатною в області уширення. Ця умова буде виконуватися, якщо крива $\hat{p}_L(z)$ лежить вище $\eta(z)$.

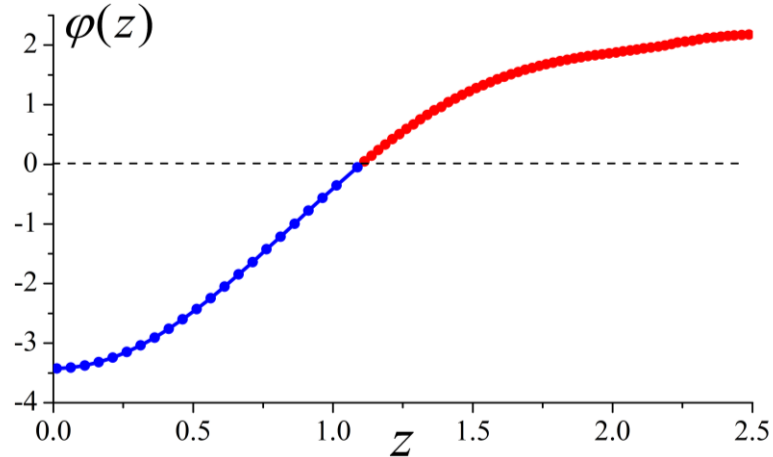


Рис. 2.8. Розподіл густини потоку, $\varphi(z)$, на поверхні нанодроту при $\lambda = 5$ та $\varepsilon = 0.05$. Значення $\varphi(z)$ дано у довільних одиницях.

За даними Рис. 2.7А, нестабільність з довжиною хвилі $\lambda = 5$ дійсно може розвинути, оскільки розрив між монотонними залежностями $\hat{p}_L(z)$ та $\eta(z)$ розширюється із збільшенням величини збурення ε (Рис. 2.7В). Для коротшої довжини хвилі, $\lambda = 4.5$, (Рис. 2.7С), збурення з малою амплітудою будуть затухати. Такий режим може збільшуватися в часі лише для початкових збурень $\varepsilon \gtrsim 0.25$, де

$\hat{p}_L(z=0) > \eta(z=0)$ (Рис. 2.7D). Розподіл густини потоку, $\varphi(z)$, при $\lambda = 5$ і $\varepsilon = 0.05$ показано на Рис. 2.8 (відповідне значення $\alpha = 0.9936$).

Таким чином, вдалося показати лише можливість розвитку короткохвильових збурень нанодроту з довжиною хвилі $4.5 < \lambda < 2\pi$ на основі простої математичної моделі та якісних оцінок без урахування фактора поверхневої дифузії атомів. При $\lambda < 2\pi$ дифузія поверхні із областей уширення (з меншою енергією зв'язку поверхневих атомів) до областей звуження може стримувати розвиток нестабільності.

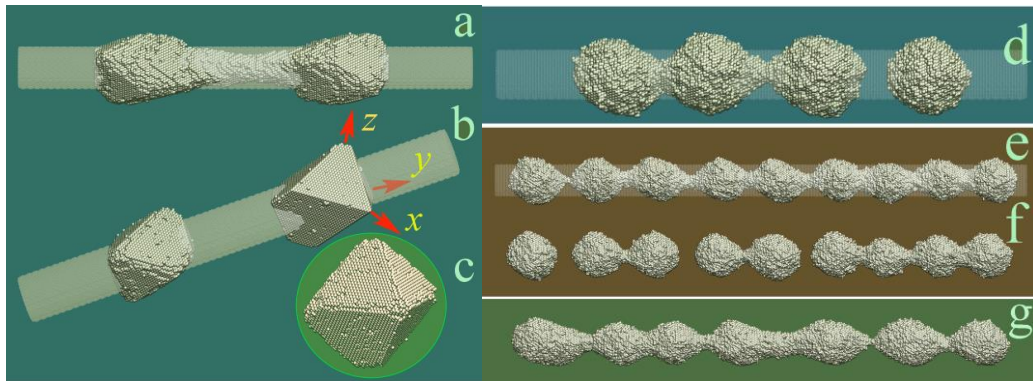


Рис. 2.9. Ефекти обміну поверхні нанодротів з паром вільних атомів. Висока температура: $\alpha = 1.8$ та $p = 0.5$. На підображеннях (a) та (b) показано трансформацію нанодроту у випадку, коли випаровування заблоковано, $L = 160$, $r = 7$, кількість атомів становить 68400, $t = 55$ та $81 (\times 10^6$ МК кроків) відповідно. Підрисункові (c) зображує утворення правого кластера в момент $t = 10^8$ МК кроків. На підрисункові (d) $L = 160$, $r = 9.8$, випаровування враховано, $r_{eff} \approx 7.2$ (циліндр з таким радіусом окреслений на рисункові), $t = 10^6$ і число атомів становить 73100. На підрисунках (e) та (f) $L = 290$, $r = 9$, ймовірність випаровування зменшується на 50%, $r_{eff} \approx 8.15$ (циліндр із таким радіусом показаний на рисунку), і $t = 1.2$ та $2 (\times 10^6$ МК кроків), відповідно; число атомів - 170300. На підрисункові (g) ймовірність випаровування зменшується на 80%, $r_{eff} \approx 8.3$, $t = 2.8 \times 10^6$ МК кроків, а кількість зв'язаних атомів становить - 178800.

Роль обміну атомами між поверхнею нанодроту та власним паром (Рис. 2.8) залежить від середньої концентрації вільних атомів і може домінувати лише із збільшенням температури. На закінчення зауважу, що анізотропія густини поверхневої енергії та той факт, що поверхневі збурення не є точно синусоїдальними

(вираз 2.1), вносять суттєві корективи в динаміку розпаду нанодротів, як показали результати проведених чисельних експериментів.

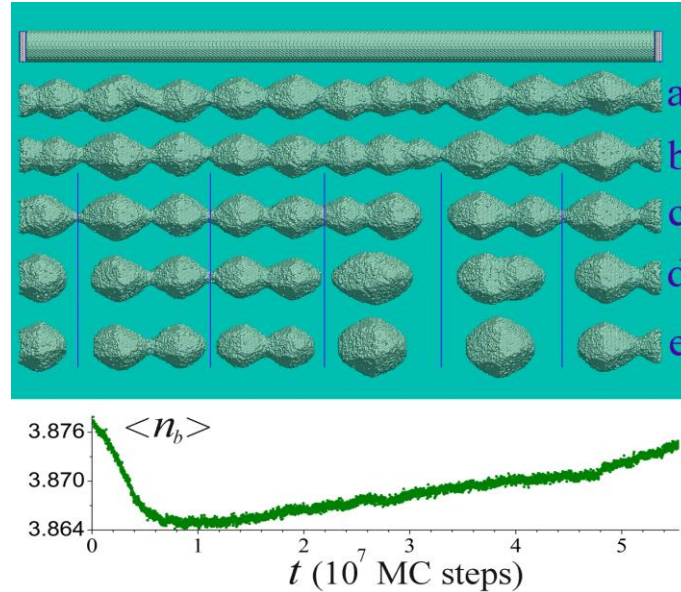


Рис. 2.10. Фрагментація нанодроту в процесі розпаду за сценарієм злиття пар сусідніх областей уширення: $\alpha = 2.7, p = 0.36, d = 21, L = 400, N_0 \approx 388 \times 10^3$ (після встановлення рівноваги з паром $N_t \approx 376.7 \times 10^3$ і $d_{eff} = 20.7$), і $t = 10, 16, 24, 48, 55.3 (\times 10^6)$ МК кроків, відповідно. У верхній частині рисунка показано початкову форму нанодроту з шарами «заморожених атомів» на його кінцях. Графік внизу показує динаміку середньої кількості зв'язків на один атом, $\langle n_b(t) \rangle$.

Результати, представлені на Рис. 2.9, ілюструють роль факторів, обговорених вище. Параметр α обраний малим, що відповідає високій температурі та високій швидкості поверхневої та просторової дифузії атомів. Нагадаю, як саме в моделі регулюється швидкість випаровування атомів з поверхні. Якщо, згідно з початковими правилами моделі, атом має шанс відірватися від поверхні нанодроту, тоді додатковий "фільтр" підтверджує реалізацію відриву з імовірністю P_{filter} . Така техніка дозволяє наочно продемонструвати особливості ролі пару в процесі розпаду.

Якщо випаровування атомів з поверхні нанодроту заблоковано ($P_{filter} = 0$), то періодичні збурення поверхні не спостерігається. Розпад відбувається лише завдяки так званому ефекту на кінцях [73] (підзображення (a), (b) та (c) на Рис. 2.9). Утворені

нанокраплі мають форму октаєдрів. Коли $P_{filter} = 1$ (підображення (d) Рис. 2.9), виникають короткохвильові поверхневі збурення. Зменшення значення P_{filter} до 0,5 не змінює лінійну густину областей уширення (підображення (e) та (f) на Рис. 2.9). Однак помітне значне збільшення довжин хвиль збурень, якщо швидкість випаровування зменшується, $P_{filter} = 0.2$ (підрисунок (g) на Рис. 2.9). Таким чином, густина областей уширення нелінійно залежить від параметра P_{filter} , що вказує на пороговий характер ефекту roughening transition.

Отже, специфічною особливістю кристалічної ґратки типу алмазу є можливість ініціації аномально короткохвильових збурень на поверхні нанодроту ($\lambda \sim (4 - 4.2) \times r_{eff}$) на початковому етапі його динаміки. Однак неможливо зберегти таку короткохвильову структуру аж до розривів у всіх вихідних областях звуження відповідно до законів термодинаміки. Утворення нанокластерів збільшених у розмірах може відбуватися по-різному.

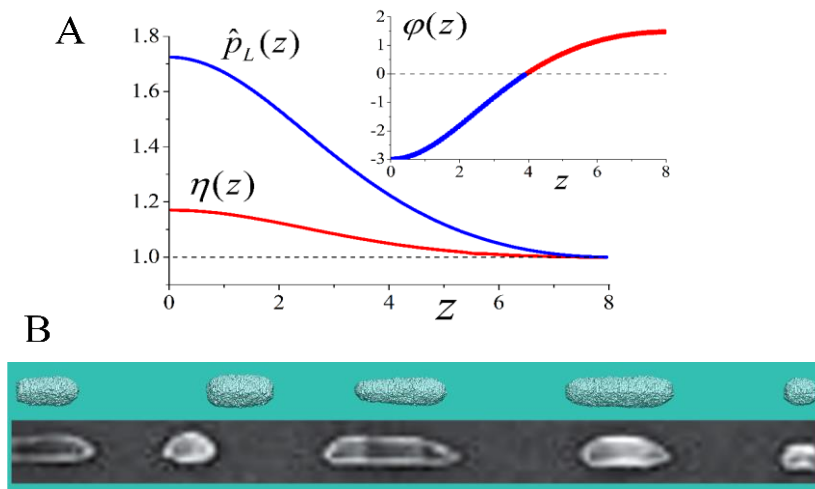


Рис. 2.11. (А) Розподіли відносної густини потоку, $\eta(z)$ та відносного поверхневого тиску, $\hat{p}_L(z)$, вздовж поверхні нанодроту з $\varepsilon = 0.3$ та $\lambda = 16$. На вставці показано розподіл відповідної густини потоку, $\varphi(z)$, (y довільних одиницях), що задовольняє вираз 2.3 при $\gamma \approx 0.852$. (В) Фрагменти нанодротів, отримані в результаті реального експерименту [43] та чисельного моделювання для [100]-нанодроту.

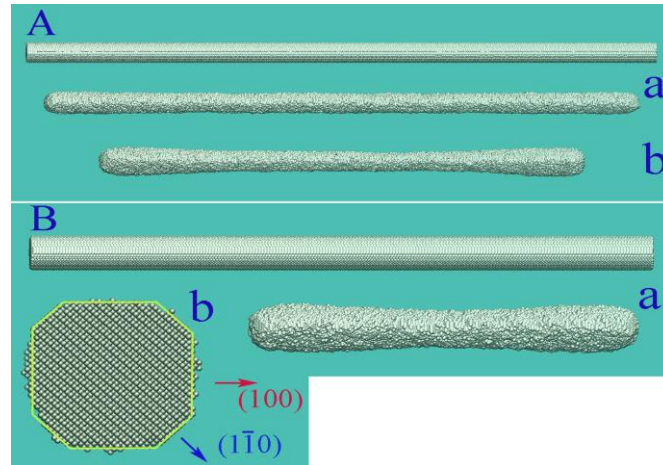


Рис. 2.12. Динаміка скінченних нанодротів з $[100]$ -орієнтацією. (А) $d = 17, L = 500$. На підрисункові (а) форма нанодроту в момент $t = 17 \times 10^6$ МК кроків при низькій температурі ($\alpha = 3$ та $p = 0.32$); На (b) наведено результат при високій температурі ($\alpha = 2.4$ та $p = 0.4$). (В) Динаміка коротшого нанодроту при високій температурі: $d = 17, L = 300$ і $t = 18.5 \times 10^6$ МК кроків. На підзображенні (b) показано вид поперечного перерізу нанодроту в центральній частині. В результаті ізомерного округлення його бічна поверхня обмежена площинами типу (100) та (110) .

Одним із варіантів є злиття пар сусідніх областей уширення в одиничні краплі, що продемонстровано на Рис. 2.10. Тут розглядається динаміка більш товстого нанодроту, ніж той, що показаний на Рис. 2.2С (див. підрозділ 2.2.) при проміжній температурі. Збільшення/зменшення температури змінює довжину модуляцій розміру поперечного перерізу нанодроту, а отже і механізм утворення зазорів (див. пояснення Рис. 2.2 в підрозділі 2.2.).

Вище обговорювалась роль газу вільних атомів, при утворенні короткохвильових областей уширення. Однак, можливі випадки, коли процеси сублімації та десублімації навпаки сприяють формуванню довгохвильових збурень поперечного перерізу нанодроту. Якщо в якісних оцінках довжина хвилі λ зростає, залежності $\eta(\lambda; z, \varepsilon)$ та $\hat{p}_L(\lambda; z, \varepsilon)$ стають немонотонними функціями z (як видно, наприклад, з Рис. 2.6А). Цей ефект ініціює збудження нерегулярностей в динаміці нанодротів і може призвести до зменшення приросту нестабільності при заданому λ . Однак ці нерегулярності можуть бути пригнічені, коли λ перевищує класичне

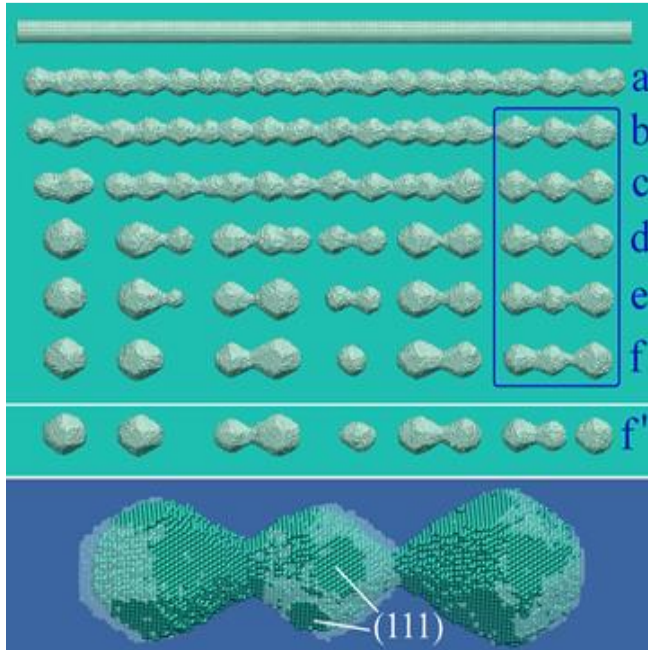


Рис. 2.13. Динаміка нанодроту з $[111]$ -орієнтацією, довжиною $L = 500$, $d = 16$, при низькій температурі $\alpha = 3.0$ і $p = 0.32$. На підображеннях (a), (b), (c), (d), (e) та (f) показано, відповідно, конфігурації нанодроту після $t = 5, 11, 17, 26, 36$, та $50 (\times 10^6)$ МК кроків. На підображенні (f) показано результат іншої симуляції процесу розпаду, починаючи з конфігурації (c), $t = 47 \times 10^6$ (відрив крайньої правої нанокраплі відбувся в момент $t \approx 45 \times 10^6$ МК кроків). Квазістабільна гантелеподібна структура праворуч утворилася за проміжок часу $t = 12 \times 10^6$ МК кроків. Її збільшене зображення показано на нижній вставці, в якій прозорі оливкові кульки позначають атоми в момент часу $t = 17 \times 10^6$ МК кроків, тоді як непрозорі кулі є атомами в момент часу $t = 37 \times 10^6$ МК кроків.

значення ($r_0(z, \varepsilon = 0) = 1$; див. вираз 2.1). Така можливість може бути реалізована, наприклад, при $\lambda = 16$ (див. Рис. 2.11А). Дана якісна оцінка являється досить виправданою; параметр розпаду нанодроту, $\Lambda/r_{eff} \sim 18$, був отриманий при моделюванні динаміки нанодроту з $[100]$ -орієнтацією (Рис. 2.5 та Рис. 2.11В). Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними результатами у співвідношенні середніх значень поперечних розмірів фрагментів нанодротів, їх довжин та відстаней між центрами найближчих нанокластерів. Слід зазначити, що в цьому випадку поверхнева дифузія і просторова дифузія переносять атоми в одному напрямку - від областей звуження до областей уширення. Таким чином, пар вільних атомів може або збуджувати короткохвильові модуляції поперечного перерізу, або стимулювати довгохвильові збурення в залежності від орієнтації нанодроту і відповідно до законів термодинаміки.

Наслідком великого значення параметра розпаду, $\Lambda/r_{eff} \sim 18$, є те, що наностержні скінченної довжини з $[100]$ -орієнтацією можуть бути досить стабільними (Рис. 2.12). Наприклад, у початковій конфігурації, показаній на Рис.

2.12А, довжина нанодроту L становить близько $60r_0$; однак видимих ознак розпаду не спостерігається, в той час як розпад буде відбуватися в орієнтаціях $[111]$ -, $[110]$ - та $[112]$ -типу, навіть якщо співвідношення $L/r_0 \lesssim 40$ (Рис. 2.10, 2.15 та 2.16).

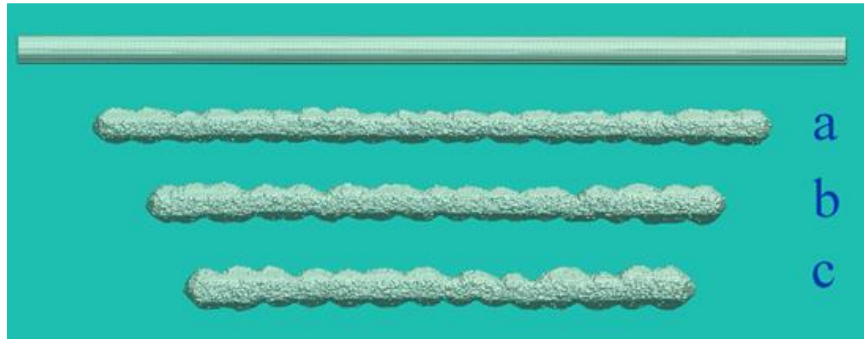


Рис. 2.14. Нанодріт з $[110]$ -орієнтацією, $L = 500$, $d = 16$, проміжна температура $\alpha = 2.7$ і $p = 0.36$. Початкова форма нанодроту, показана зверху, містила приблизно 280,3 тис. атомів, з яких приблизно 263,0 тис. атомів залишилося в нанодроті після встановлення рівноваги з газом. На підзображеннях (a), (b) та (c) показано, відповідно, конфігурації нанодроту після $t = 40, 80$, та $120 (\times 10^6)$ МК кроків.

2.4.2. Породження «довгоживучих» фрагментів

Важливо зазначити, що в процесі розпаду нанодротів часто утворюються відносно короткі фрагменти з числом областей уширення 2-3-4 [72,73,83], які довгий час залишаються в квазірівноважному стані і нагадують андулоїди Делоне [102]. Подальша еволюція призводить або до розпаду на окремі нанокраплі, або до злиття у великий кластер. Наприклад, на Рис. 2.13 показано утворення гантелеподібної структури з трьома областями уширення (зображена всередині синього прямокутника), яка формується на протязі $t = 12 \times 10^6$ МК кроків і тривалий час залишається в стані квазірівноваги. Неоднозначність остаточної форми спостерігається навіть для $t \gtrsim 42 \times 10^6$ МК кроків. Може відбутися як розпад на дві окремі частини (конфігурація (f')) на Рис. 2.13), так і дуже повільне злиття в одну наночастинку, із стану, показаного в конфігурації (f).

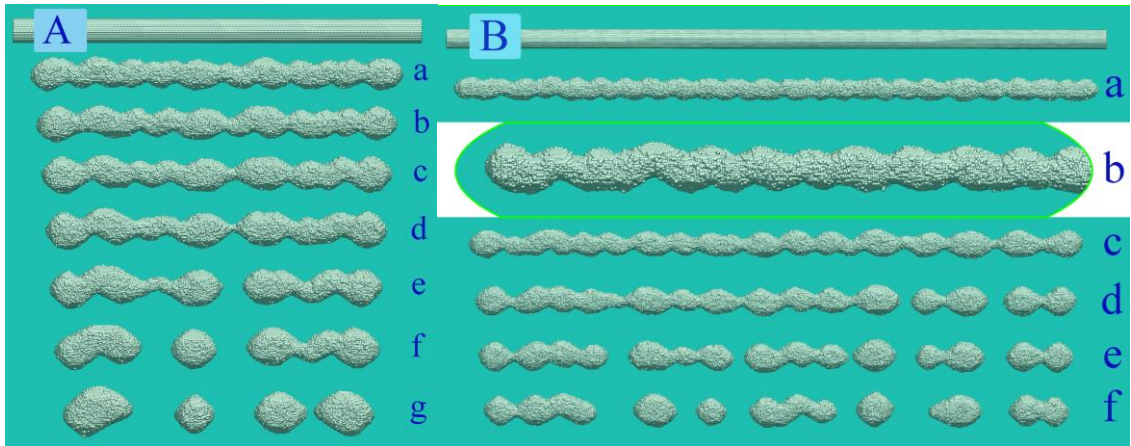


Рис. 2.15. Серія знімків МК симуляцій для нанодроту вздовж $[110]$ напрямку ($\alpha = 2.4$ та $p = 0.40$). (A) $d = 17$, $L = 300$; починаючи згори знімки МК симуляції були зроблені в моменти часу $t = 4, 6, 8, 10, 12, 14, 18 (\times 10^6)$ МК кроків, відповідно. Початковий нанодріт показаний на першому зображенні. (B) $d = 16.5$ та $L = 600$; $t = 2, 4, 7, 10, 12, 15 (\times 10^6)$ МК кроків. На конфігурації (b) представлено лише ліву частину нанодроту.

2.4.3. Неосесиметричні збурення поверхні нанодроту

Схили областей звуження нанодроту з $[111]$ -орієнтацією утворені площинами орієнтації $[100]$ - та $[111]$ -типу. Вісь нанодроту - з хорошим наближенням - є віссю симетрії 3-го порядку (див., наприклад, Рис. 2.2В, Рис. 2.13 (нижня вставка) і Рис. 2.10). Однак навіть для цієї орієнтації часто з'являються фрагменти нанодроту з гелікоїдною та змієподібною морфологією. Рис. 2.14-2.16 демонструють (і) пороговий характер розвитку шорсткості поверхні нанодроту з підвищенням температури, та (ii) порушення осьової симетрії нанодроту на нелінійній стадії розпаду і формування зигзагоподібної структури.

У проміжному тепловому режимі ($\alpha = 2.7$) розпад нанодроту з $[110]$ - орієнтацією не був виявлений навіть за надзвичайно великих часів моделювання (Рис. 2.14). Концентрація пару вільних атомів недостатня для інтенсивного обміну атомами між зарубками та пірамідальними виступами на бічній поверхні нанодроту (зарубки на нанодроті зверху та знизу сформовані гранями типу $[100]$ (Рис. 2.1(d)).

Підвищення температури ($1/T \sim \alpha = 2.4$) 'активує' ефект roughening transition (Рис. 2.15).

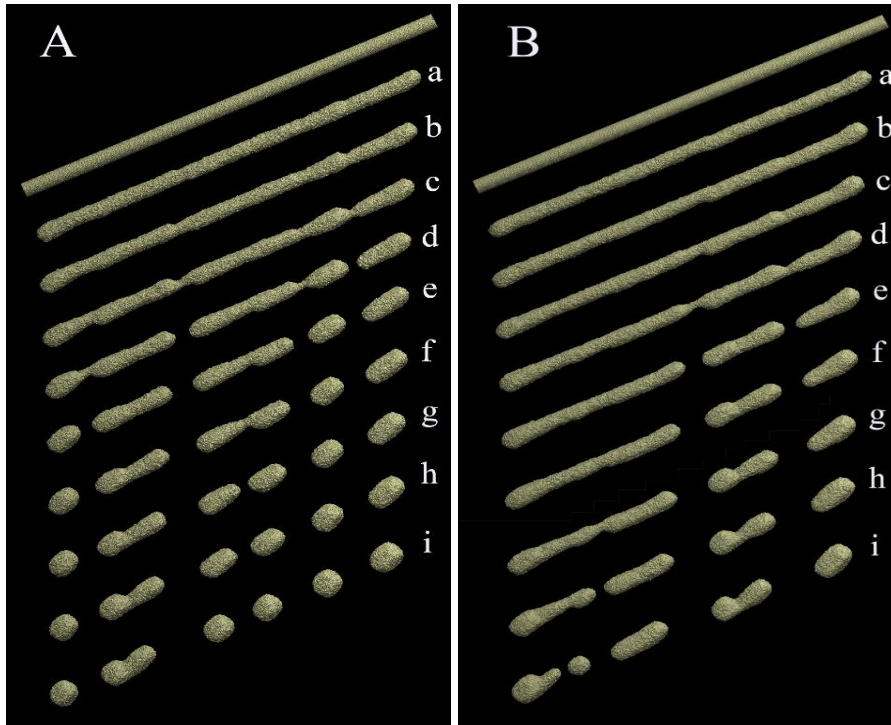


Рис. 2.16. Дві випадкові МК симуляції динаміки нанодротів з $[112]$ -орієнтацією. Гарячий режим ($\alpha = 2.4$, $p = 0.4$, $L = 500$, $d_0 = 17$). Початковий нанодріт, зображений зверху, містить приблизно $N_0 \approx 318.6 \times 10^3$ атома; після встановлення рівноваги з газом $N_t \approx 278.5 \times 10^3$. (A) У конфігураціях (a) - (i) відповідно $t = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 14 (\times 10^6)$ МК кроків. (B) У конфігураціях (a) - (i) $t = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 (\times 10^6)$ МК кроків, відповідно).

Мінімізація вільної енергії під час деформації нанодроту відповідає тому факту, що зарубки на верхній і нижній частинах зміщуються відносно один одного; з'являються вигини нанодроту, і формуються нанокластери неправильної форми (конфігурація (e) на Рис. 2.15A та конфігурація (f) на Рис. 2.15B). На початковому етапі розпаду довжина хвилі $\hat{\lambda}$ періодичних збурень складає $(4 - 4.2) \times r_{eff}$.

У випадку $[112]$ -орієнтації асиметричні зарубки зверху і знизу виникають значною мірою хаотично. Цю випадковість можна побачити не тільки на Рис. 2.4A, а й у додаткових результатах, представлених на Рис. 2.16. Оцінка характерної відстані, $\hat{\lambda}$, між сусідніми зонами звуження на початковій стадії розпаду дає, в цьому випадку, значення $\hat{\lambda} \approx 15r_{eff}$. Якщо припустити, що характерна довжина збурень, $\hat{\lambda}$, дорівнює відношенню довжини нанодроту до середньої кількості утворених крапель ($\langle n_{drop} \rangle \approx 6$), то $\hat{\lambda} \approx 10.5r_{eff}$. Помітна різниця в цих результатах існує, оскільки

утворені, розтягнуті фрагменти нанодроту продовжують розпадатися через ефект на кінцях. Отже, оцінка $\hat{\lambda}$ за кількістю крапель на одиницю довжини є коректною лише при вивченні спонтанного розпаду нев'язких струменів рідини. У випадку нанодроту з кристалічною структурою така оцінка зазвичай призводить до спотвореного уявлення про фізичні механізми його розпаду.

2.5. Висновки до розділу 2

Особливості розпаду нанодротів із кристалічною граткою типу алмазу не є аналогічними до розпаду нанодротів із ГЦК кристалічною структурою. Крім того, ці особливості неможливо описати на основі класичної моделі [84]. Різниця в кількості найближчих сусідів, m_c , і в топології структури міжатомних зв'язків визначають ступінь анізотропії густини поверхневої енергії для нанокластерів однакової форми. Більше того, з'являється додатковий фактор, який суттєво впливає на динаміку нанодроту, а саме обмін атомами між поверхнею нанодроту та навколишнім паром вільних атомів. Ефект реструктуризації поверхні при температурах $T > T_R$ (тобто ефект roughening transition) експериментально вивчений для кремнію в двовимірних системах [93,99], де об'єктами досліджень були кристалічні грані різної орієнтації.

Нанодріт часто вважають одновимірною фізичною системою, і таке наближення в деяких випадках є досить точним. Однак, виходячи з одновимірного наближення, неможливо описати динаміку нанодроту, коли його бічна поверхня утворена поздовжніми смугами/гранями з різною орієнтацією та з різною схильністю до roughening transition. Якщо вісь нанодроту не збігається з віссю симетрії його кристалічної структури, то такі неоднорідності призводять до короткомасштабних вигинів нанодроту та зламів на його поверхні (Рис. 2.4, Рис. 2.14 та Рис.2.15). Слід зазначити, що зміна у часі вигину кінця нанодроту (вгору та вниз) з орієнтацією [112] (Рис. 2.4А) під час його звуження може бути обумовлена тими ж фізичними

факторами, що призводять до періодичних відхилень у напрямку росту нанодроту від загального Si [112] напрямку.

Динаміка розпаду нанодротів, орієнтованих уздовж [111] - та [100] напрямків, симетрії третього та четвертого порядку відповідно, характеризується величезною різницею довжин хвиль, $\hat{\lambda}$, виникаючих модуляцій радіуса нанодроту від $\hat{\lambda}/r_{eff} \sim 4$ до $\hat{\lambda}/r_{eff} \sim 18$. Обидва ці значення суперечать традиційному уявленню про нестабільність Плато-Релея [84]. Перше з них помітно нижче критичного значення 2π , необхідного для розвитку нестабільності, а друге удвічі перевищує загальновідоме значення параметра розпаду, $\hat{\lambda}/r_0 \approx 9$. Причиною розбіжностей між отриманими результатами та аналітичною моделлю є те, що модель не враховує роль пару вільних атомів, що утворюється самим наностержнем при високих температурах. Саме перенесення вільних атомів з однієї області нанодроту в іншу істотно впливає на динаміку процесу розпаду. Відповідні фізичні механізми було кількісно проаналізовано в підрозділі 2.4.1. При цьому виявилось, що результати отримані при аналізі близькі до результатів, отриманих за допомогою моделі Монте-Карло.

В загальному, якісний опис фізичного фактора, що визначає розпад нанодроту, є наступним. Припустимо, що густина поверхневої енергії, σ , є ізотропною. Радіус нанодроту змінюється вздовж поздовжньої координати z , як $\Delta r = -\epsilon \cos(2\pi z/\hat{\lambda})$. Амплітуда модуляції, ϵ , може збільшуватися з часом, якщо в області звуження ($\Delta r \lesssim 0$) густина потоку атомів, що випаровуються $\Gamma_{subl}^-(z)$ домінує над густиною потоку атомів, що повертаються на поверхню, Γ_{surf}^+ , тобто ($\Gamma_{subl}^- > \Gamma_{surf}^+$), а в області уширення ($\Delta r \gtrsim 0$) справедливе зворотнє співвідношення ($\Gamma_{subl}^- < \Gamma_{surf}^+$).

Вищезазначені умови виконуються у випадку довгохвильових збурень $\hat{\lambda} \gtrsim 15r_0$, для яких кривизна поверхні, κ , залежить головним чином від радіуса поперечного перерізу нанодроту, $\kappa \approx r^{-1}(z)$. У деякому наближенні величина Γ_{subl}^-

пропорційна локальній кривизні поверхні, тоді як розподіл $\Gamma_{surf}^+(z=0)$ є функцією цієї кривизни, і в меншій мірі залежить від локального значення радіусу нанодроту. Таким чином, монотонні функції z , $\Gamma_{subl}^-(z)$ та $\Gamma_{surf}^+(z)$, задовольняють нерівності

$$\Gamma_{surf}^+(z=0) > \Gamma_{surf}^+(z=\hat{\lambda}/2), \quad \Gamma_{subl}^-(z=0) > \Gamma_{subl}^-(z=\hat{\lambda}/2), \quad (2.4)$$

та

$$\Gamma_{surf}^+(z=0)/\Gamma_{surf}^+(z=\hat{\lambda}/2) < \Gamma_{subl}^-(z=0)/\Gamma_{subl}^-(z=\hat{\lambda}/2). \quad (2.5)$$

(Слід зазначити, що перша нерівність у (2.4) є несприятливим фактором для розвитку нестабільності.)

Оскільки нанодріт знаходиться в квазірівноважному стані з паром, в якому кількість вільних атомів залишається практично незмінною, то, враховуючи вирази (2.4) та (2.5), цей стан може бути реалізований лише за умов

$$\Gamma_{surf}^+(z\sim 0) - \Gamma_{subl}^-(z\sim 0) < 0 \quad \text{та} \quad \Gamma_{surf}^+(z\sim \lambda/2) - \Gamma_{subl}^-(z\sim \lambda/2) > 0, \quad (2.6)$$

які відповідають розвитку нестабільності. Слід зазначити, що у розглянутому випадку поверхневі дифузійні потоки також спрямовуються із областей звуження нанодроту до областей уширення.

Для короткохвильових збурень, $\hat{\lambda} < 2\pi r_0$, в виразах (2.4) та (2.5), знаки нерівностей змінюються на протилежні, залишаючи справедливою при цьому пару співвідношень в виразі (2.6). Однак фактор поверхневої дифузії в таких випадках гальмує розвиток нестабільності, обмежуючи спектр можливих значень $\hat{\lambda}$ знизу.

Анізотропія густини поверхневої енергії визначає довжину хвилі поверхневих збурень нанодроту в залежності від орієнтації осі нанодроту, та від типу кристалічної решітки у відповідності з базовим законом термодинаміки: вільна енергія нанодроту при заданій температурі не повинна збільшуватися під час його перетворень. Нанодроти з кристалічною ґраткою типу алмазу наочно демонструють особливості прояву їх кристалічної структури: залежно від орієнтації може бути збуджена або

«ультракороткохвильова», або «наддовгохвильова» модуляція поперечного перерізу нанодротів. У першому випадку подальша динаміка областей уширення і утворення одиничних нанокрапель є прямим аналогом відомого механізму Оствальдівського визрівання (сусідні області уширення поглинають один одного; див. Рис. 2.2В). У другому випадку кількість періодичних модуляцій поверхні зазвичай дорівнює кількості утворених крапель (див. Рис. 2.5).

Результати чисельних експериментів добре узгоджуються з раніше отриманими експериментальними даними [43,52]. Однак для повного підтвердження зроблених теоретичних висновків необхідні додаткові експериментальні дослідження.

РОЗДІЛ 3: КІНЕТИКА НАНОДРОТІВ З ОБ'ЄМНОЦЕНТРОВАНОЮ КУБІЧНОЮ КРИСТАЛІЧНОЮ ГРАТКОЮ

3.1. Роль ефектів roughening transition та анізотропії густини поверхневої енергії у розпаді наностержнів з ОЦК граткою

Як вже зазначалося вище, особливості розпаду нанодротів пов'язані зі ступенем анізотропії густини поверхневої енергії σ . У використовуваній моделі враховується взаємодія атомів решітки лише з їх найближчими сусідами. Відносні значення густин поверхневих енергій на гранях з малими індексами Міллера (тобто на гранях (100), (110) та (111)-типу) можна легко встановити, обчисливши відношення n_{br}/A_s ($\sigma \sim n_{br}/A_s$), де n_{br} та A_s - це кількість розірваних зв'язків та частина площі грані на один поверхневий атом відповідно [90,104,105].

Для розглянутої ОЦК решітки $n_{br}^{(100)} = 4$, $n_{br}^{(110)} = 2$, $n_{br}^{(111)} = 6$, with $A_s^{(100)} = a^2$, $A_s^{(110)} = a^2/\sqrt{2}$, $A_s^{(111)} = \sqrt{3}a^2$ (a - стала гратки). Таким чином, мінімальне значення σ досягається на грані (110)-типу та

$$\sigma_{(110)}:\sigma_{(111)}:\sigma_{(100)} = 1:\sqrt{1.5}:\sqrt{2} \approx 1 : 1.22 : 1.41 \quad (3.1)$$

Можливий внесок найближчих шести сусідів другого порядку, який характеризується значенням параметра ρ [104], дає такі співвідношення

$$\sigma_{(110)}:\sigma_{(111)}:\sigma_{(100)} \approx 1 : 1.22 : 1.34 \quad (\text{для W and Mo, } \rho \approx 0.11)$$

$$\sigma_{(110)}:\sigma_{(111)}:\sigma_{(100)} \approx 1 : 1.22 : 1.30 \quad (\text{для V, } \rho \approx 0.18) \quad (3.2)$$

$$\sigma_{(110)}:\sigma_{(111)}:\sigma_{(100)} \approx 1 : 1.23 : 1.30 \quad (\text{для } \alpha - \text{Fe, } \rho \approx 0.2)$$

Значення ρ є відношенням енергії зв'язку з найближчими сусідами другого порядку до енергії зв'язку атома з найближчими сусідами першого порядку. Можна

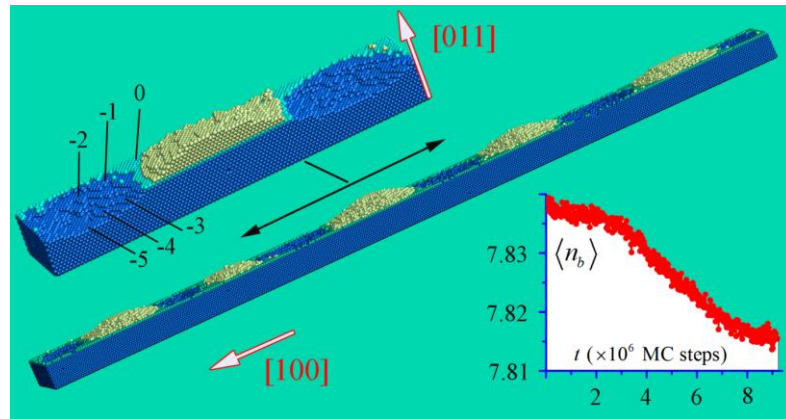


Рис. 3.1. Прояв roughening transition на поверхні пластини (110)-типу, яка є невеликою приповерхневою частиною металевої підкладки. Тільки атоми, що утворюють цю пластину, є рухомими, тоді як навколишні атоми - «заморожені» / нерухомі (рухомі атоми не можуть вийти за межі периметра верхньої грані). Розміри плити: довжина $L = 630$, ширина $w = 70$ і товщина $h = 20$. Одиницею довжини є відстань між сусідніми (100) атомними шарами, $a/2$ (a - постійна решітки). Кількість атомів плити дорівнює $N_0 \approx 232 \times 10^3$. Верхня вставка показує збільшене зображення частини плити. Шари, пофарбовані в жовтий та синій кольори, зображують сформовані ступінчасті ділянки над і під початковою поверхнею / "нульовим" шаром (пофарбованим у зелений) плити відповідно. Вставка в правому нижньому куті демонструє залежність середньої кількості зв'язків на один атом $\langle n_b \rangle$ від часу.

бачити, що при врахуванні взаємодії лише між найближчими сусідами помилка моделі незначна.

Грані з мінімальною поверхневою енергією - найменш віддалені від центру наночастинки, яка приймає форму конструкції Вульфа у рівноважному стані. У випадку ОЦК решітки, ця рівноважна конфігурація - це ромбічний додекаедр, усі 12 граней якого представлені набором $\langle 110 \rangle$ -площин. Слід зазначити, що саме на гранях (110)-типу розвивається roughening transition, як показано на Рис. 3.1. Неважко помітити, що квазіодновимірна наноструктура, яка витягнута вздовж [100]-осі, матиме мінімальну поверхневу енергію, якщо буде обмежена чотирма гранями типу (110). Саме таку форму приймає нанодріт на початковій стадії своєї трансформації (див. вставку В на Рис. 3.2; варто нагадати, що для наноструктур з ОЦК кристалічною ґраткою одиницею довжини є половина сталої ґратки, a).

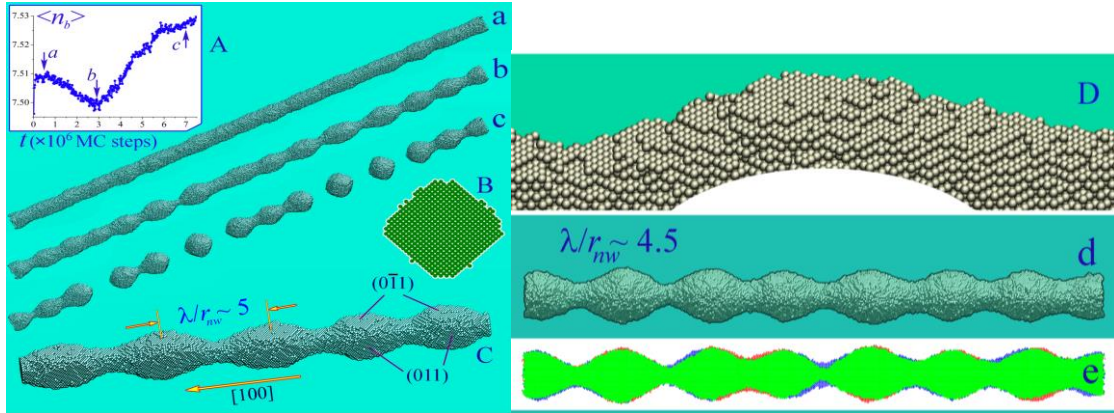


Рис. 3.2. Динаміка розпаду $[100]$ -нанодротів при різних температурних режимах. На підписунках (a), (b) та (c) - зроблених при помірному температурному режимі: $\alpha = 1.5$ and $p = 0.65$; $L = 1000$, діаметр $d_0 = 30$ (~ 4.7 нм для W) і $N_0 \approx 174.7 \times 10^3$ - зображено форми нанодротів в моменти часу $t = 1, 3, \text{ і } 7$ ($\times 10^6$ МК кроків відповідно). На вставці A показана залежність середньої кількості зв'язків на один атом від часу. На вставці B представлений поперечний переріз нанодроту на початкових етапах розпаду. На вставці C зображено фрагмент нанодроту, наведеного в конфігурації (b). На вставці D представлено частину ступінчастої опуклої поверхні як сукупності терас, утворених в результаті ефекта roughening transition. Підписунки (d) та (e) - зроблені при теплому режимі: $\alpha = 1.3, p = 0.69$; $L = 630, d_0 = 40$, та $N_0 \approx 199.7 \times 10^3$ - представляють форми нанодроту в моменти часу $t_1 = 4.3 \times 10^6$ та $t_2 = 13.1 \times 10^6$ МК кроків відповідно. Конфігурація (e) - це накладання проєкцій нанодроту на площину (010) . Зелені та сині області показують форму проєкції нанодроту в момент t_1 , тоді як зелені та червоні області представляють форму проєкції в момент t_2 . Випаровування заблоковано в обох випадках.

Збільшення амплітуди модуляцій поверхні нанодроту в часі (див. конфігурації (a) та (b) на Рис. 3.2) супроводжується зменшенням середньої кількості зв'язків $\langle n_b(t) \rangle$ (див. вставку A на Рис. 3.2), що є характерним для результатів, показаних на Рис. 3.1. Зменшення поверхневої енергії нанодроту (збільшення параметра $\langle n_b(t) \rangle$) відбувається лише під час розпаду на окремі нанокластери, коли площа його бічної поверхні різко зменшується. Вставка D на Рис. 3.2 демонструє формування терас із фрагментів (110) -граней. Схожість у фізичному механізмі еволюції поверхонь пластины і нанодроту (див. Рис. 3.1 і Рис. 3.2) доповнюється також невеликим значенням (нижче критичного значення $2\pi r_{nw}$) параметра розпаду $\lambda/r_{nw} \sim 5$ (вставка C на Рис. 3.2). Однак слід зауважити, що значення цього

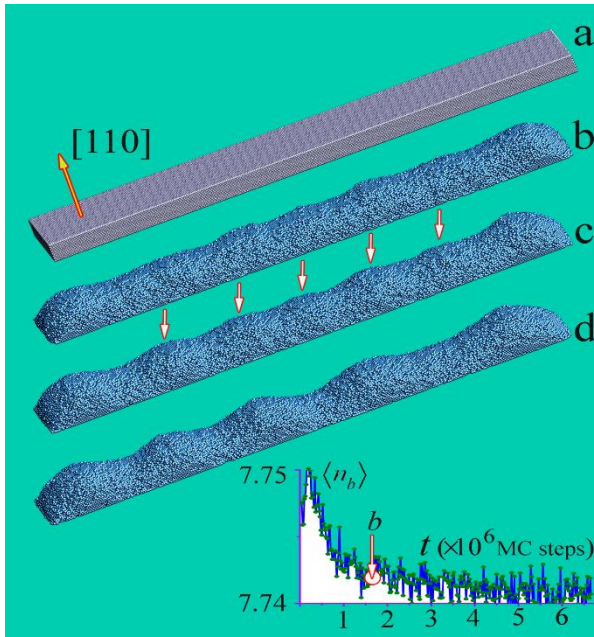


Рис. 3.3. Динаміка плити, що лежить на підкладці з нерухомих атомів. $\alpha = 1.3$ та $p = 0.69$; $L = 560$, $h = 20$, $i w = 80$; $N_0 \approx 240 \times 10^3$. (a), (b), (c) і (d): $t = 0, 1.6, 2.6, 6.7 (\times 10^6)$ МК кроків, відповідно. На вставці показана залежність середньої кількості зв'язків $\langle n_b \rangle$ від часу; точкою позначено момент, коли плита має конфігурацію (b).

співвідношення змінюється залежно від коливань радіусу нанодоту через фізичні особливості перетворення поверхні, які буде розглянуто нижче.

Тераси, сформовані над верхнім шаром початкової плити (0-шаром), показано на Рис. 3.1, будуються атомами, що перескакують з цього 0-шару до початково незаповненого +1-шару. Якщо інтенсивність таких переходів досить висока, атоми шару +1, дрейфуючи вздовж 0-шару, утворюють кластери, що може бути основою для формування подібних кластерів в +2, +3-шарах і т.д. Як результат, на Рис. 3.1 ми можна бачити безліч ступінчастих структур, рівновіддалених одна від одної. Нагадаю, що в використовуваній моделі врахована взаємодія лише найближчих сусідів, а отже спостережуване впорядкування цих структур є несподіваним. Механізмом, що визначає це впорядкування, є поверхнева дифузія атомів, яка забезпечує своєрідну «дальнодіючу взаємодію» між ступінчастими структурами, що формуються.

Відомо, що ефект roughening transition розвивається при температурі, що перевищує певне порогове значення T_R ($T > T_R$), і забезпечує необхідну інтенсивність переходу атомів як мінімум з 0-шару в +1-шар. Результати, показані

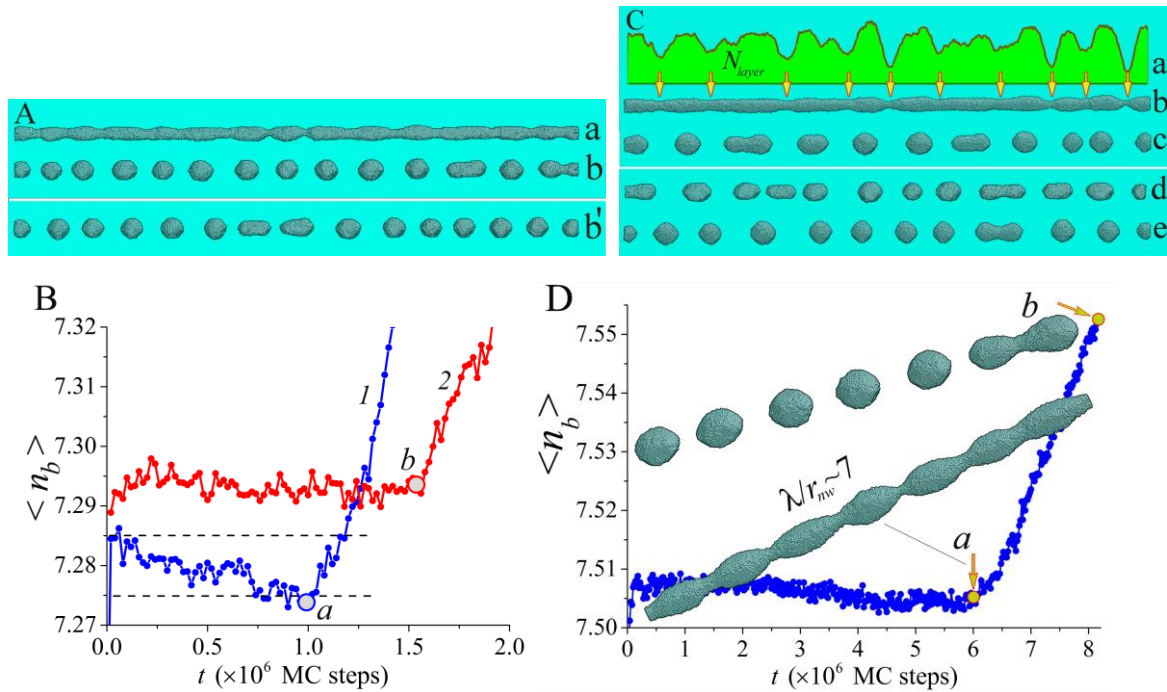


Рис. 3.4. Розпад $[100]$ -нанодроту при помірній температурі: $\alpha = 1.5$ та $p = 0.65$. (A) $L = 1000$ та $d_0 = 20$. (A) Випаровування заблоковано; $\langle \lambda \rangle / r_{nw} \approx 7.1$. На підписунках (a) та (b) зображено систему в моменти $t = 1 \times 10^6$ та 2×10^6 МК кроків, відповідно; на підображенні (b') показано результат для іншого МК моделювання в момент $t = 2.4 \times 10^6$ МК кроків. (B) Характерні залежності середньої кількості зв'язків на один атом, $\langle n_b(t) \rangle$, коли випаровування заблоковано (крива 1) і ввімкнено (крива 2). Відповідна конфігурація нанодроту для точки a показана на підписункові (A) - (a), а для точки b - на підписункові (C) - (b). (C) Розпад нанодроту, коли процес випаровування враховано; $\lambda / r_{nw} \approx 9.5$. Підписунки (a) та (b) показують залежність кількості атомів у (100) -атомних шарах уздовж нанодроту, $\hat{N}_{layer} = N_{layer} / \langle N_{layer} \rangle$ та його конфігурацію при $t = 1.56 \times 10^6$ МК кроків; на підображенні (c) показана фінальна стадія розпаду нанодроту, $t = 2.9 \times 10^6$ МК кроків; підписунки (d) та (e) представляють результати двох інших МК симуляцій процесу в моменти, $t = 2.4 \times 10^6$ та $t = 3.58 \times 10^6$ МК кроків відповідно. (D) Залежність $\langle n_b(t) \rangle$ для довгих нанодротів з радіусом $r_{nw} = 15$. Випаровування ввімкнено. На вставках показані фрагменти нанодроту, що відповідають точкам a і b.

на Рис. 3.1, підписунки (d) та (e) на Рис. 3.2, були отримані в теплому температурному режимі: $\alpha = 1.3$ та $p = 0.69$. Чисельний експеримент з тією ж пластиною, але з помірним нагріванням ($\alpha = 1.5$ та $p = 0.65$), не призвів до формування впорядкованих ступінчастих конструкцій помітної висоти (тобто відповідна температура $T < T_R, T \sim 1/\alpha$). Однак при тій же температурі нанодріт,

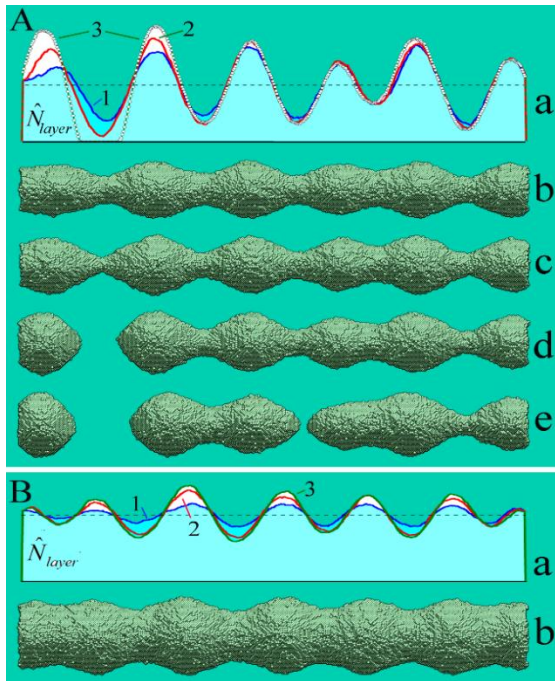


Рис. 3.5. Динаміка товстих нанодротів при помірній температурі: $\tau = 1.5$, $p = 0.65$; $L = 470$. (A) $d_0 = 40$. (a) - Розподіл \hat{N}_{layer} вздовж нанодроту в різні моменти часу: $t = 6, 12, 15 (\times 10^6)$ МК кроків для 1 (синьої), 2 (червоної) та 3 (оливкової) кривих відповідно ($\langle N_{layer} \rangle = 316$). Конфігурації (b), (c) і (d) представляють форми нанодротів у вищезазначені моменти часу та в момент $t = 30 \times 10^6$ МК кроків - конфігурація (e). (B) $d_0 = 60$. (a) - 1 (синя), 2 (червона) та 3 (оливкова) криві представляють розподіл \hat{N}_{layer} вздовж нанодроту в моменти часу: $t = 3, 5, 7 (\times 10^6)$ МК кроків, відповідно ($\langle N_{layer} \rangle = 712$). Конфігурація (b) - форма нанодроту в момент часу $t = 7 \times 10^6$ МК кроків.

який переважно обмежений (110) - гранями, може розпастися на фрагменти (див. Конфігурації (a), (b) і (c) Рис. 3.2) за відносно короткий час порівняно з часом еволюції плити, представленим на Рис.3.1. Цей ефект пов'язаний з дифузійним потоком атомів з країв, які утворені сусідніми (110)-гранями бічної поверхні нанодроту (див. вставку В на Рис. 3.2). При низькій температурі цей потік компенсує зменшення частоти стрибків атомів з (110) граней нанодроту до сусідніх + 1-шарів. Для підтвердження сказаного на Рис. 3.3 представлено експеримент із плитою, яка лежить на підкладці із «замороженими» атомами (бічні грані пластини вільні, на відміну від варіанту, показаного на Рис. 3.1). З наведених даних спостерігається двоступеневе формування періодичних структур на поверхні плити внаслідок roughening transition (Рис. 3.3). На першому етапі дифузійний відтік атомів від верхніх бічних ребер пластини на 0-шар призводить до появи короткохвильових модуляцій з довжиною хвилі $\lambda_1 \approx 560/7 = 80$ (див. конфігурації (b) і (c) на Рис. 3.3), що супроводжується різким зменшенням $\langle n_b(t) \rangle$. Потім відбувається процес повільної релаксації короткохвильових початкових збурень, що призводить до

утворення довгохвильових збурень поверхні. В результаті сусідні східчасті конструкції зливаються (див. конфігурації (c), (d) на Рис. 3.3). На цьому етапі $\lambda_2 \approx 560/5 = 112$, тобто наближається до значення λ для пластини показаній на Рис. 3.1. Очевидно, що кореляція довжин хвиль λ_1 і λ_2 з характерним розміром пластини w не має фізичного сенсу.

Слід зазначити, що довжина хвилі збурень, $\lambda \approx 90$, у конфігурації (d) (див. Рис. 3.2) наближається до величини λ , отриманої на початковому етапі перетворення плити, представленої на Рис. 3.3 ($\lambda_1 \approx 80$). Оскільки відношення $\lambda/r_{nw} \approx 4.5$ наближається до порогу енергетичної нестабільності, форма нанодроту практично застигає у часі і представляє собою аналог періодичної рівноважної структури (андулоїда), характерного для циліндричних струменів рідини [102]. Для випадку рідини такий стан є нестійким і закінчується або розривом струменя, або його переходом у початковий стан із слабкою шумовою модуляцією радіуса. Для нанодроту існує лише один еволюційний шлях - його розпад. У цьому випадку час розпаду, t_{br} , може бути досить довгим. У розглянутому випадку $t_{br} > 13 \times 10^6$ МК кроків, що набагато довше часу формування, $t = 4.3 \times 10^6$ МК кроків, андулоїдоподібної структури (див. конфігурацію (e) на Рис. 3.2).

Значна роль roughening transition в розпаді нанодроту вносить певну інерцію до зміни довжини хвилі збурень λ зі зміною його радіуса. Розпад нанодроту з радіусом $r_{nw} = 15$ (Рис. 3.2, конфігурації (a), (b) і (c)) відповідає довжині хвилі $\lambda \approx 75$ ($\lambda/r_{nw} \approx 5$). Для нанодроту меншого радіусу (див. Рис. 3.4A, $r_{nw} = 10$) $\lambda \approx 71$ ($\lambda/r_{nw} \approx 7.1$) при тих же значеннях параметрів α та p . Тобто довжина хвилі збурень поверхні нанодроту майже однакова для обох випадків, оскільки її утворення зумовлено тим самим механізмом, який дуже опосередковано пов'язаний із характерними поперечними розмірами нанодроту. Якби вказані параметри нестабільності були отримані в реальному експерименті ($\lambda/r_{nw} \approx 5$ та $\lambda/r_{nw} \approx 7$), то

загальність механізму розпаду в цих випадках могла б викликати сумніви. Зауважу, що ця загальність вказується не тільки однаковими довжинами хвиль поверхневих збурень, але й подібністю залежностей $\langle n_b(t) \rangle$ - в обох випадках цей параметр зменшується приблизно на однакове значення до початку перших розривів (див. вставку А на Рис. 3.2 та криву 1 на Рис. 3.4В).

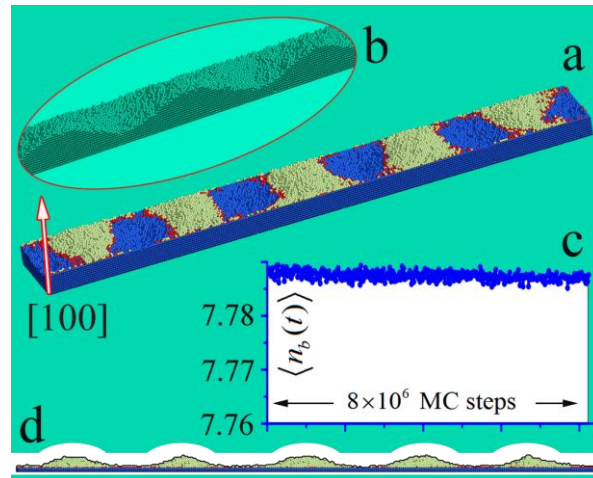


Рис. 3.6. Прояв roughening transition на верхній (100) - грані плити. Теплий режим: $\alpha = 1.3$, $p = 0.69$; $L = 550$, $h = 20$, $w = 70$, та $N_0 \approx 205 \times 10^3$. Бічна поверхня плити (за винятком верхньої поверхні) контактує з «замороженими» атомами. Випаровування заблоковано. Підзображення (a) та (d) детально показують форму пластини в момент $t = 8 (\times 10^6)$ МК кроків. На вставці (b) представлені сформовані горби та ямки на поверхні пластини. Вставка (c) представляє залежність середньої кількості зв'язків на один атом $\langle n_b \rangle$ від часу.

Ефекти roughening transition найбільш яскраво виражені на товстих [100]-нанодротах. Результати, представлені на Рис. 3.5, отримані для помірного температурного режиму, в якому, як вже зазначалося вище, модуляції на площинах (110)-типу не розвиваються. Однак у випадку нанодротів, що представляють квазіодновимірні системи, які обмежені головним чином суміжними (110) гранями, все ж таки можуть розвиватися періодичні модуляції радіусу. Слід відмітити слабку залежність довжин хвиль цих збурень від радіуса нанодроту. В обох варіантах, представлених на Рис. 3.5: $\lambda \approx 80$. Близькість цього значення до оцінки довжин хвиль збурень λ_1 , що спостерігалися на першому етапі еволюції пластини (див. Рис.

3.3), була відзначена раніше при аналізі результатів Рис. 3.2. Тобто у всіх розглянутих випадках відтік атомів із зон, що з'єднують суміжні (110) грані, є визначальним фактором, який стимулює формування ступінчастої конфігурації на цих гранях. (Міжсуміжні зони утворені вузькими стрічками з площин типу (100), на яких, як показано нижче, також відбувається roughening transition).

Оскільки при великих радіусах нанодроту відношення λ/r_{nw} опускається нижче критичного значення, $\lambda < \lambda_{cr} = 4.5r_{nw}$, результуючі періодичні поверхневі модуляції перебувають у метастабільному стані ($\lambda/r_{nw} \approx 4.2$ на Рис. 3.5А та $\lambda/r_{nw} \approx 2.7$ на Рис. 3.5В). Розподіли \hat{N}_{layer} вздовж нанодротів (див. підписунки (а) на Рис. 3.5А і 3.5В) демонструють формування цих станів. Такі «заморожені в часі» конфігурації спостерігаються в багатьох експериментах з нанодротоми з різних матеріалів. Більше того, окрім "природного походження" метастабільних структур, їх поява може стимулюватися зовнішніми умовами, що впливають на поверхню наностержнів (див. наступний підрозділ). Час розпаду товстого нанодроту на окремі наночастинки сильно варіюється і неминуче супроводжується злиттям сусідніх зон уширення у більші нанокластери. На Рис. 3.5А показаний результат чисельного експерименту, коли розрив нанодроту стався за відносно короткий час. Однак навіть після першого розриву динаміка його довшого (правого) фрагмента майже непомітна. У деяких випадках можливе випаровування атомів з поверхні нанодроту. Тоді його нестабільність розвивається в умовах обміну атомами між поверхнею нанодротів і приповерхневим шаром вільних атомів. Детальний аналіз ефекту такого обміну приведений у підрозділі 2.4, де описуються механізми руйнування наностержнів із алмазоподібною кристалічною ґраткою показує, що при під впливом процесів сублімації та десублімації, довжина збурень поверхні може зменшуватися і опускатися нижче відомої класичної межі - $\lambda < \lambda_{cr} = 2\pi r_{nw}$. У випадку ОЦК

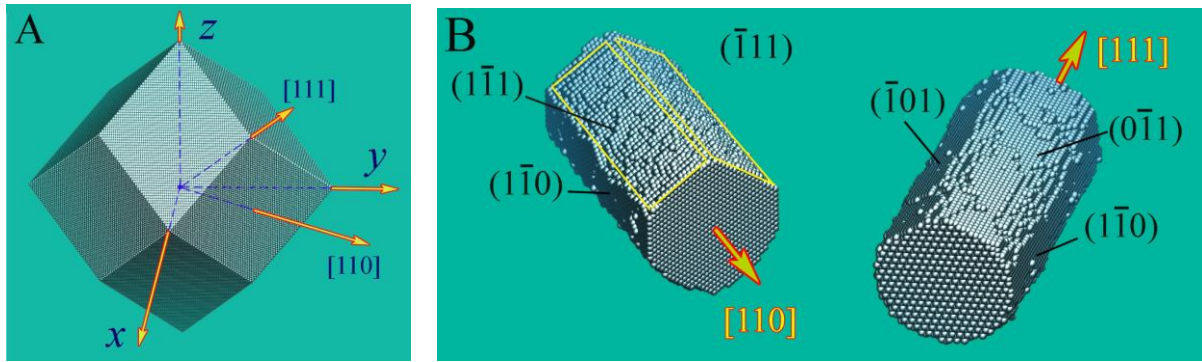


Рис. 3.7. (А) Конфігурація Вульфа для ОЦК кристалічної решітки. (В) Структура бічної поверхні нанодротів з $[110]$ - та $[111]$ -орієнтаціями на початковому етапі еволюції ($\alpha = 1.5$ та $p = 0.65$). Параметри фрагментів нанодротів: $L = 120$, $d_0 = 50$. Прямокутними жовтими контурами позначено межі граней, що покривають поверхню.

кристалічної ґратки реалізується зворотний ефект (див. Рис. 3.4С та 3.4D). Перенесення вільних атомів у приповерхневий шар послаблює роль поверхневої дифузії у розвитку нестабільності - зменшення $\langle n_b(t) \rangle$ дуже слабке (див. криву 2 на Рис. 3.4В), а значення λ перевищує критичне значення λ_{cr} .

Відомо, що roughening transition може відбуватися лише на певних кристалографічних гранях. Для дослідженої ОЦК решітки цього ефекту не було виявлено на грані (111)-типу навіть у теплому режимі ($\alpha = 1.3$ та $p = 0.69$). На гранях (100)-типу цей процес спостерігається (див. Рис. 3.6), хоча він супроводжується дуже незначним зменшенням середньої кількості зв'язків, $\langle n_b(t) \rangle$, що цілком можна пояснити якісно. Загальна площа поверхні плити A_{slab} збільшується з часом, і, здавалося б, $\langle n_b(t) \rangle$ має зменшуватися. Однак схили сформованих пагорбів мають "лускату" структуру, утворену із частин граней (110)-типу, які мають щільну упаковку атомів і мінімальну густину поверхневої енергії, σ . В результаті зростання $A_{slab}(t)$ певною мірою компенсується зменшенням середнього значення $\langle \sigma(t) \rangle_{A_{slab}}$. Якщо нанодріт орієнтований вздовж $[100]$ -осі, то на початковому етапі його еволюції він обмежений не тільки площинами типу (110) (див. Рис. 3.2), але і, строго кажучи, (00 ± 1) - та (0 ± 10) -гранями. Однак внесок цих

граней у значення A_{nw} незначний, оскільки відстань між віссю нанодроту та (100) - площинами перевищує відстань між віссю та (110) - площинами в $\sigma_{(001)}/\sigma_{(110)}$ разів.

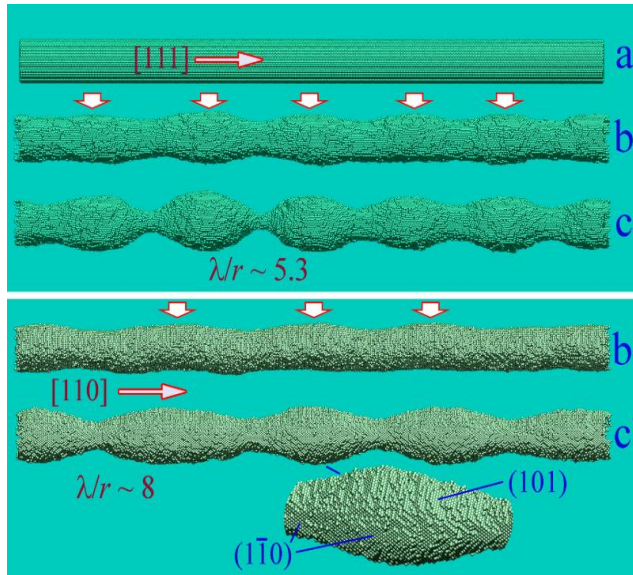


Рис. 3.8. Динаміка ОЦК нанодротів з $[111]$ - та $[110]$ орієнтаціями в теплому режимі. $\alpha = 1.3$ та $p = 0.69$; $L = 630$, $d_0 = 40$, та $N_0 \approx 198 \times 10^3$ атомів. Випаровування заблоковано. На підображенні (a) показано початкову форму $[111]$ нанодроту. Підображення (b) та (c) представляють морфологію його поверхні в моменти $t = 2.4$ та $5.25 (\times 10^6)$ МК кроків відповідно. На підписунках (b') та (c') показана форма нанодроту з $[110]$ -орієнтацією в моменти часу $t = 4.5$ та $10 (\times 10^6)$ МК кроків відповідно. На вставці показано морфологію області уширення. На вставці можна бачити тераси, побудовані з граней (110) - та (101) - типів.

Розглянемо випадки орієнтації осі нанодроту вздовж інших напрямків з низькими індексами Міллера - $[110]$ та $[111]$ - коли вісь нанодроту є віссю його симетрії. Для випадку $[110]$ -орієнтації бічна поверхня нанодроту на початковому етапі еволюції обмежена лише двома площинами (110)-типу (див. Рис. 3.7B). Решта площі утворена чотирма гранями типу (111). Заздалегідь можна припустити, що довжина хвилі збурень, λ , під час розвитку нестабільності буде лежати в діапазоні $\lambda_{cr} < \lambda < \lambda_{max}$, тобто $2\pi < \lambda/r_{nw} < 9$. З одного боку, вклад (110) -граней у загальну площу поверхні становить близько 1/3, так що ефект roughening transition не є домінуючим при визначенні λ ; отже, короткохвильові збурення, $\lambda < \lambda_{cr}$, навряд чи слід очікувати. З іншого боку, схили сформованих областей звуження (схили перешийків) обмежені чотирма гранями типу (110) (див. Рис. 3.7A), які перетинають вісь нанодроту під кутом $\theta = 30^\circ$. Відповідно, густина поверхневої енергії на новоутворених ділянках поверхні буде зменшуватися з часом (згідно з [105], поверхнева енергія лінійно зменшується із зменшенням кута між (hkl) -площинами

та (110) -площиною). Цей фактор стимулює короткохвильові збурення поверхні ($\lambda < \lambda_{max}$) у порівнянні з випадком для ізотропного σ .

При розгляді (111) - орієнтації спрогнозувати результат досить просто. Поверхня такого нанодроту перетворюється на поверхню, обмежену шістьма гранями типу (110), на якій розвивається roughening transition. Отже, очікуваний параметр розпаду, λ/r_{nw} , повинен бути близьким, але трохи більшим, ніж у випадку [100] - орієнтації осі нанодроту ($\lambda/r_{nw} \sim 4.5 - 5$, див. Рис. 3.2). Основою для прогнозування є наступні концепції. Процеси roughening transition, що виникають на (110) - гранях, які обмежують нанодріт на початковому етапі, повинні бути самоузгоджені при формуванні схилів областей звуження, щоб задовольнити необхідні термодинамічні співвідношення. У випадковій (100)-орієнтації нанодроту чотири грані типу (110) з мінімальною густиною поверхневої енергії перетинають вісь нанодроту під кутом 45° і визначають формування перешийків (див. Рис. 3.7А). Для (111) -орієнтації лише три (110) грані перетинають вісь нанодроту під кутом $\sim 55^\circ$ (див. Конфігурацію Вульфа на Рис. 3.7А). Ця різниця в морфології визначає збільшення λ , щоб компенсувати певною мірою ріст загальної площі поверхні нанодроту $A_{nw}(\lambda; t)$ при розвитку короткохвильових збурень ($\lambda < \lambda_{cr}$). Дані, представлені на Рис. 3.8, підтверджують наведені вище результати якісного аналізу обговорюваних процесів: $\lambda/r_{nw} \sim 5.3$.

3.2. Стимуляція ефекту roughening transition

В цьому підрозділі пояснюються цікаві результати, отримані в експериментах [94] з надтонкими золотими нанодротами ($d_0 < 10$ нм) – з гранецентрованою кристалічною решіткою (ГЦК). Слід зауважити, що температури $T > 200^\circ\text{C}$ достатньо для розвитку теплової нестабільності нанодроту діаметром 25 нм [83]. Динаміка золотих наностержнів вивчалась у багатьох роботах. Їх результати

показують, що залежно від орієнтації нанодроту відносно його внутрішньої кристалічної структури довжина хвилі модуляцій поверхні часто наближається до класичного значення $\lambda \sim \lambda_{max} = 9r_{nw}$, але суттєві відхилення від теоретичних прогнозів $\lambda \sim (25 - 30)r_{nw}$ також часто спостерігаються. Результат, представлений в [94], є несподіваним в тому сенсі, що для нанодроту, який опромінений електронним пучком, довжина хвилі збуджених модуляцій радіуса зменшується принаймні до $\lambda \sim 5.5r_{nw} < \lambda_{cr}$ (за моїми оцінками даних представлених в [94]). Амплітуда модуляцій досягає максимуму за кілька хвилин (~ 10 хв), а потім конфігурація нанодроту застигає у часі. Мінімальний радіус кривизни поверхні в областях її звуження та час досягнення квазістаціонарного стану різко зменшуються із збільшенням інтенсивності пучка. Автори відзначають помірне нагрівання нанодроту при опроміненні електронами ($\sim 100^\circ\text{C}$) і вказують на «ефект розміру» - через малий радіус модифікації нанодротів з'являються при слабкому нагріванні. Спостережувані особливості перетворення форми нанодротів, «яка відрізняється від

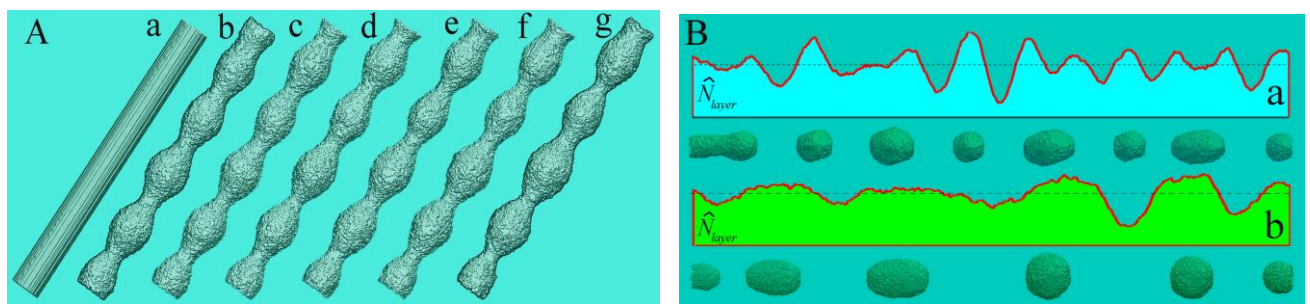


Рис. 3.9. Процеси перетворення ГЦК нанодротів з різними орієнтаціями, коли поверхнева дифузія атомів прискорена зовнішнім впливом. (А) [110]-орієнтація, холодний режим з увімкненим випаровуванням: $\alpha = 1, p = 0.85, L = 350, d_0 = 34$ та $\lambda/r_0 \approx 4.6$. Нанодріт містить $N_t \approx 160 \times 10^3$ атомів. Підзображення (а), (b), (c), (d), (e), (f) і (g) показують стабілізовані в часі короткохвильові конфігурації нанодротів в моменти часу $t = 0.0, 0.36, 0.72, 1.08, 1.44, 1.8$ та $2.16 (\times 10^6)$ МК кроків, відповідно. (В) [111]-орієнтація, теплий режим: $\alpha = 0.9$ та $p = 0.725; L = 720, d_0 = 24, N_t \approx 159 \times 10^3$; на підписункові (а) показано розподіл кількості атомів у атомних шарах (111)-типу уздовж нанодроту, $\hat{N}_{layer} = N_{layer}/\langle N_{layer} \rangle$, при $t = 2.25 \times 10^6$ та конфігурацію нанодроту на заключному етапі його розпаду, $t = 4.5 \times 10^6$ МК кроків; на підписункові (b) показано розпад нанодроту з довгохвильовими модуляціями для більших значень параметра p ($p = 0.8, d_0 = 25$, та $N_t \approx 169 \times 10^3$) моменти $t = 3.9 \times 10^6$ і $t = 7.8 \times 10^6$ МК кроків відповідно.

тієї, що спостерігається у металевих нанодротах діаметром більше 10 нм [94]», пов'язані з посиленням поверхневої дифузії атомів під дією опромінення.

Інтерпретація, представлена нижче, добре корелює з концепціями, представленими авторами [94], які розглядають збільшення коефіцієнта поверхневої дифузії як головний фактор модифікації нанодротів. Взаємодія поверхневих атомів з електронами призводить до зменшення енергії активації стрибків, Δ , і відповідно до збільшення їх частоти (параметр p у нашій моделі). Однак, як показано нижче, спостережувані ефекти у [94] можуть бути реалізовані лише при певних орієнтаціях осі нанодроту, а саме [110]-напряму. У цьому випадку бічна поверхня нанодроту (на початковому етапі еволюції) в основному обмежена чотирма площинами (111)-типу, які відповідають мінімальній густині поверхневої енергії в кристалічній ОЦК решітці. На двох додаткових (00 ± 1) гранях σ також є відносно низькою [104,106]. З цієї причини нанодроти з такою орієнтацією є найбільш стійкими до розпаду [59,83,107]. Природно, що на схилах областей звуження, що розвиваються, значення σ вище, ніж на бічній поверхні областей уширення. Отже, максимальний інкремент розвитку нестабільності зміщується в бік довжин хвиль $\lambda > \lambda_{max}$, що відповідає більшому зменшенню загальної площі поверхні нанодроту, A_{nw} . У роботі [106] в так званому "холодному режимі" ($\alpha = 0.96$ і $p = 0.71$ для ГЦК решітки) помітні модуляції радіуса нанодроту з довжиною хвилі $\lambda/r_{nw} \sim 14.5$ ($r_{nw} = 10$) виникли при $t \approx 8 \times 10^6$ МК кроків. Відповідно, при радіусі $r_{nw} = 17$ очікується, що час розпаду значно зросте, що суперечить результатам, представленим на Рис. 3.9А.

На Рис. 3.9 представлені результати моделювання динаміки нанодротів у випадку помірного температурного режиму ($\alpha = 1$), беручи до уваги, що нагрівання електронним пучком є низьким. Інтенсифікація поверхневої дифузії відображена у збільшенні параметра p ($p = 0.85$; для $\alpha = 1$ у моделі [65-68,70,72,73], $p = 0.725$). Діаметр нанодроту, $d_0 = 34$, у випадку золота відповідає 6,9 нм. Видно, що

насичення амплітуди короткохвильових модуляцій радіуса нанодроту (див. підзображення (b) на Рис. 3.9А; $\lambda/r_{nw} \approx 4.6$) досягається за досить короткий проміжок часу, $t_s = 0.36 \times 10^6$, порівняно з часом розпаду нанодрота за відсутності опромінення електронами ($t > 8 \times 10^6$ -див. вище).

Конфігурація нанодроту практично не змінюється до моменту часу $t \approx 6t_s$. Заморожування еволюції нанодроту при короткохвильових збуреннях, як вже зазначалося вище, є прямим аналогом рівноважних модульованих по радіусу конфігурацій нескінченних струменів рідини - андулоїдів [102]. У випадку наностержнів такі конфігурації в решті-решт руйнуються в результаті злиття сусідніх областей уширення [95].

Зменшенням довжини хвилі λ із часом насичення амплітуди збурень, t_s , можна керувати шляхом варіації значенням параметра p при фіксованому $\alpha = 1$. Таким чином, параметр $\lambda/r_{nw} \sim 5.5$, який спостерігається в [94], досягається, коли p збільшується з 0,725 [72,73,106] до 0,77. Зауважу, що при $p = 0.725$ довжина хвилі збурення становить $\lambda \sim 24r_{nw}$ [106].

Результати, показані на Рис. 3.9А, були отримані з урахуванням сублімації атомів з поверхні нанодроту, що відображає наявність ефекту "бомбардування" в [94]. Однак блокування цього процесу (обчислення динаміки нанодроту без сублімації) практично не змінило модифікації нанодроту (лише незначне, $\sim 7\%$, зменшення λ спостерігається на початковій стадії виникаючих збурень, але ця відмінність поступово зникає з часом).

Тут слід відзначити важливу деталь. Спостережувані ефекти безпосередньо не пов'язані з нагріванням дроту електронним пучком. Основну роль відіграє інтенсифікація поверхневої дифузії. Без цієї інтенсифікації значне нагрівання нанодроту в «гарячому режимі» ($\alpha = 0.8$ і $p = 0.752$) призводить до збудження модуляцій радіуса з довжиною хвилі $\lambda \sim 10r_{nw}$ [106].

Роль електронного пучка у розвитку нестабільності нанодроту є абсолютно неоднозначною (див. Рис. 3.9В). При орієнтації осі вздовж [111]-напрямку бічна поверхня нанодроту обмежена шістьма площинами (110)-типу з найбільшою густиною поверхневої енергії $\sigma_{(110)}$, для випадку ГЦК ґратки. Коли виникає нестабільність, області звуження утворюються трьома гранями (111)-типу і трьома гранями (100)-типу з меншими густинами поверхневої енергії, $\sigma_{(110)} > \sigma_{(100)} > \sigma_{(111)}$ [104]. При такій анізотропії σ довжина хвилі збурень дещо нижча, ніж $\lambda_{max} \approx 9r_{nw}$ (див. конфігурацію (а) на Рис. 3.9В). Зменшення бар'єру активації ($p = 0.8$ замість 0,725) різко збільшує як час розпаду, так і період модуляції перерізу нанодроту, $\lambda \sim 14r_{nw} > \lambda_{max}$. Тобто результат, пов'язаний із впливом інтенсифікації поверхневої дифузії на довжину хвилі збурень, різко залежить від орієнтації осі нанодроту. Зауважу, що ефект суттєвого збільшення довжини хвилі збурень ($\lambda \geq 14r_{nw} > \lambda_{max}$) справді спостерігається в останніх експериментах [108], в яких аномально висока дифузія поверхневих атомів спричинена бомбардуванням нанодротів Ag іонами Ar^+ , що утворюються в низькотемпературній РЧ (радіочастотній) плазмі (температура нанодроту не перевищувала 100°C).

Зі зменшенням порогу активації, Δ , довжина хвилі, λ , помітно зростає для випадку [111]-орієнтації (див. Рис. 3.9В, (b)); однак цей ріст не змінює сценарій розвитку нестабільності: поверхнева енергія зменшується внаслідок більш виразного зменшення $A_{nw}(\lambda)$ ($\partial A_{nw}(\lambda)/\partial \lambda < 0$, якщо $\lambda > \lambda_{cr}$), що супроводжується меншим σ в зонах звуження, ніж в зонах уширення. В орієнтації [110] ситуація кардинально змінюється: поверхнева енергія E_s зростає як за рахунок збільшення $A_{nw}(\lambda)$ при $\lambda < \lambda_{cr}$, так і за рахунок збільшення густини поверхневої енергії, σ , в областях звуження. Виникаюча короткохвильова модифікація поверхні пов'язана з розвитком roughening transition. Слід зазначити, що ефект низького нагрівання нанодроту - як це вже було

згадано в [94] і обговорено вище - має велике значення у випадку опромінення нанодротів.

3.3. Висновки до розділу 3

У цьому розділі було продемонстровано фізичні механізми, на основі яких можуть бути реалізовані нехарактерні сценарії поверхневої динаміки квазіодновимірних систем, що спостерігаються в експериментах. Вищезазначені механізми пов'язані з появою roughening transition на гранях, що обмежують нанодріт/плиту на початковому етапі їх еволюції. Домінування roughening transition в генерації періодичних модуляцій нанодротів можливо, коли у формуванні його бічної поверхні переважають відповідні грані, що залежить від орієнтації самих наностержнів. Якщо нанодріт правильно орієнтований, roughening transition є домінуючим фактором його динаміки, тоді як довжина хвилі збурень і радіус нанодроту безпосередньо не пов'язані. Тому параметр розпаду, λ/r_{nw} , залежить від радіуса і може зменшуватися навіть нижче порога енергетичної нестабільності, тобто $\lambda/r_{nw} \lesssim 4.5$, що призводить до утворення метастабільних станів.

Також було пояснено механізми нестандартних сценаріїв розпаду нанодротів із ГЦК кристалічною структурою, що спостерігалися в експериментах [94,108]. Прискорення поверхневої дифузії під впливом зовнішнього бомбардування електронним пучком та холодною Ar^+ -плазмою при слабкому нагріванні нанодроту призводить до різних ефектів. У разі [110]-орієнтації відношення λ/r_{nw} зменшується з ~ 25 до ~ 5 , що є результатом стимульованого roughening transition. Однак для [111]-орієнтації параметр λ/r_{nw} збільшується з ~ 8 до ~ 14 . Причина полягає в тому, що в першому випадку бічна поверхня нанодроту в основному формується на початковій стадії його динаміки гранями (111)-типу з мінімальною густиною поверхневої енергії.

Таким чином, різноманітні періодично модульовані квазіодновимірні конфігурації можна отримати, змінюючи тип кристалічної структури нанодроту, його орієнтацію та стимулюючи поверхневу дифузію атомів.

РОЗДІЛ 4 ГЕТЕРОГЕННА ТА ГОМОГЕННА НУКЛЕАЦІЇ ПРИ СИНТЕЗІ КВАЗІОДНОВИМІРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ НАНОСТРУКТУР ТИПУ ЯДРО- ОБОЛОНКА

4.1. Особливості використовуваної Монте-Карло моделі при синтезі періодично розміщених нанокластерів на одновимірних підкладках

Для дослідження процесу синтезу нанокластерів на нанодротах було використано кінетичний підхід Монте-Карло (МК), детальний опис якого було представлено вище (див. розділ 1). В даному підрозділі деталізуються лише деякі концепції та атрибути описаної моделі, що використовуються у розглянутій проблемі.

Обчислювальна область / контейнер представляє собою циліндр довжиною L і радіусом R , який охоплює нанодріт радіусом r_0 . Вісь циліндра співпадає з віссю нанодроту ($R \gg r_0$). Ріст нанокластерів на нанодроті, який має кристалічну структуру типу алмазу, визначається дифузійними потоками вільних атомів із навколишнього простору на поверхню нанодроту при заданій концентрації цих атомів, n_{free} , поблизу бокової стінки обчислювальної області. Вільні атоми можуть стрибати у випадкових напрямках із кроком фіксованої довжини, ℓ . Атоми не можуть вистрибнути за межі контейнера; при спробі покинути обчислювальну область атоми просто відбиваються від її стінок. Вони можуть осідати на поверхню нанодроту у вакантних місцях, суміжних з місцями, що вже зайняті атомами нанодроту. Кожне вакантне місце представляє собою область у просторі, обмежене площинами, що формують комірку Вігнера-Зейтца. Якщо один з атомів стрибає в таку комірку, то він приєднується до нанодроту і знаходиться в центрі відповідної комірки. Слід зазначити, що спроба стрибка блокується, коли атоми намагаються стрибнути в окуповані місця решітки. Коли атом приєднаний, він може або рухатися

по поверхні наноструктури (правила поверхневої динаміки описані нижче), або від'єднатися від неї і знову стати вільним.

Динаміку наносистеми представлено у вигляді послідовних кадрів "мультфільму". Для детального опису процесу слід вибрати часовий інтервал між двома послідовними кадрами, Δt , щоб кожен атом за цей час здійснив не більше одного стрибка. Вільні атоми є найбільш рухливими, тому логічним вибором одиниці часу в даній моделі є час розсіювання цих атомів, τ , тобто $\Delta t/\tau = 1$. Частота стрибків зв'язаних атомів поверхні до найближчих вакансій кристалічної решітки, ν , нижча за $1/\Delta t$, $\nu < 1/\Delta t$. У безрозмірних одиницях $\nu < 1$, або $P < 1$, де P ($P = \nu$) - ймовірність стрибка, яка, крім того, є досить неоднорідною на поверхні наноструктури. Тому за одиницю часу випадковим чином сканується вся система вільних і зв'язаних атомів і для вибраних атомів визначається результат двох послідовних випадкових подій - (і) чи матиме місце стрибок атома і (ii) до якої з найближчих вакансій він стрибатиме, якщо стрибок таки відбудеться. Дана процедура обчислення наступного кадру еволюції системи визначається як один Монте-Карло (МК) крок. Таким чином, в середньому кожен вільний атом стрибає один раз за одиницю часу, тоді як атоми решітки мають в середньому лише одну спробу стрибка за один МК крок.

4.1.1. Основні ймовірнісні співвідношення

Атоми, прикріплені до наноструктури, можуть стрибати до найближчих сусідніх вакантних місць решітки. Якщо атом має m_0 найближчих сусідів $m_0 < m_c$; $m_c = 4$ - координаційне число для кристалічної ґратки типу алмазу), то ймовірність стрибка для цього атома складає p^{m_0} , де $p = e^{-\Delta/kT} < 1$, а $m_0\Delta > 0$ - енергія активації. Якщо відбувається стрибок, атом або потрапляє в одну із своїх найближчих вакансій $m_c - m_0$, або залишається на своєму місці. Для кожної із

$(m_c - m_0 + 1)$ можливих вакантних ділянок ($i = 0, 1, \dots, m_c - m_0$) імовірність атома стрибнути в неї, $p_{target}^{(i)}$, пропорційна відповідному коефіцієнту Больцмана, $\sim \exp(m_t^{(i)}|\varepsilon|/kT)$, де $\varepsilon < 0$ характеризує енергію парної взаємодії, а $m_t^{(i)}$ є кількістю найближчих сусідів у можливій вакантній ділянці. Слід зазначити, що індекс $i = 0$ відповідає початковому стану з $m_t^{(0)} \equiv m_0$, а стрибок, для якого $m_t^{(i)} = 0$ при деякому $i > 0$, відповідає відриву атома від поверхні. Імовірність того, що атом залишиться на початковій ділянці протягом поточного МК кроку складає

$$p_{target}^{(0)} = 1 - p^{m_0} + p^{m_0} \exp(m_0|\varepsilon|/kT)/S, \quad S = \sum_0^{m_c - m_0} \exp\left(\frac{m_t^{(i)}|\varepsilon|}{kT}\right), \quad (4.1)$$

а набір імовірностей стрибків до найближчих вакантних місць представлений значеннями

$$p_{target}^{(i)} = p^{m_0} \exp(m_t^{(i)}|\varepsilon|/kT)/S, \quad 0 < i \leq m_c - m_0. \quad (4.2)$$

Динаміка осаджених атомів характеризується двома параметрами. Першим з них є параметр, p , що характеризує імовірність стрибка для зв'язаного атома

$$p = e^{-\Delta/kT} \quad (4.3)$$

Другий параметр, ε , як вже зазначалося вище характеризує локальний зв'язок. В моделі його величина масштабована на kT наступним чином

$$\alpha = |\varepsilon|/kT. \quad (4.4)$$

Підвищення / зниження температури T призводить до змін параметрів моделі, тобто α та p , які корелюються між собою співвідношенням [75]

$$p = (p_0)^{\alpha/\alpha_0}. \quad (4.5)$$

За одиницю довжини вибрано

$$l_0 = a/\sqrt{2}, \quad (4.6)$$

де a - стала ґратки для кубічної кристалічної структури типу алмазу. Довжина l_0 - це відстань між сусідніми атомами для [110] -напрямку.

У попередньо представлених результатах моделювання для матеріалів вуглецевої групи (кремній, Si та германій, Ge) з кристалічною ґраткою типу алмазу [95] використовувались контрольні значення $\alpha_0 = 2.7$ та $p_0 = 0.36$ та вивчався розпад нанодротів для наступних діапазонів значень

$$\alpha = 2.4 - 3.0 \quad \text{and} \quad p = 0.32 - 0.4. \quad (4.7)$$

4.1.2. Фізичні наближення числової моделі

Нижче показано, що морфології синтезованих структур добре узгоджуються із результатами експериментів [43,44]. Тим не менш, слід обговорити деякі конкретні наближення, зроблені в моделі. Перш за все, термічна нестабільність базового нанодроту, яка може призвести до спонтанних періодичних модуляцій його поверхні, ускладнює процес синтезу. Динаміка розпаду нанодротів є дуже анізотропною [95]. Слід нагадати, що у випадку орієнтації [111] (вісь нанодроту - вісь симетрії третього порядку), наностержень розпадається у всіх температурних режимах: гарячому ($\alpha = 2.4$ та $p = 0.4$), теплому ($\alpha = 2.7$ та $p = 0.36$), та холодному ($\alpha = 3.0$ та $p = 0.32$). Розпад нанодроту за відносно короткий час відбувається внаслідок збудження поверхневих збурень з довжиною хвилі $\sim(4.5 - 5.5)r_0$, у зв'язку з roughening transition [95], що є результатом інтенсивного обміну атомами між поверхнею та оточуючим паром вільних атомів [95]. У цій орієнтації

ефект roughening transition також значною мірою визначає морфологію синтезованих періодично модульованих наноструктур.

Нанодропи з орієнтацією [100] та [110] (тобто осі симетрії четвертого та другого порядку відповідно) мають найвищу термічну стабільність. Вони розпадаються лише в гарячому режимі на фрагменти довжиною $\sim 20r_0$. Таким чином, в проміжних і холодних температурних режимах ефекти спонтанних періодичних модуляцій поверхні базового нанодропу не проявляються в синтезі наноструктур, а отже атоми базового нанодропу можна вважати нерухомими. Оскільки доступні комп'ютерні ресурси обмежені, моделювалась динаміка відносно тонких базових нанодропів (у порівнянні з тими, що використовуються в [43,44] та [95]), які можуть спонтанно модифікувати свою поверхню протягом коротшого часу ніж для випадку нанодропів використовуваних в роботах [43,44]. Тим не менш, в деяких випадках, не спотворюючи основних особливостей процесу синтезу, атоми цих нанодропів вважалися нерухомими.

Друге наближення пов'язане з скінченним розміром обчислювальної області, що нав'язує коротку середню довжину вільного пробігу, ℓ , вільних атомів в обчислювальній моделі порівняно з умовами експериментів [43,44], в яких загальний тиск ($\text{SiH}_4 + \text{H}_2$) змінюється в межах 0.3 – 0.6 Торр (рух молекул SiH_4 є хаотичним, температура $T \sim 740 - 850$ °C). Однак, згадане укорочення ℓ є прийнятним, оскільки ріст синтезованих нанокластерів залежить від загального потоку вільних атомів на поверхню нанодропу, Γ^+ , який може бути заданий правильним вибором концентрації n_{free} . У свою чергу, концентрація $n_{free} = \beta n_0$, де $n_0 = 1.4 \times 10^{-3}$ - є безрозмірною одиницею концентрації вільних атомів. Параметр β забезпечує необхідний рівень Γ^+ , так що на початковому етапі синтезу його значення певною мірою перевищує сумарний потік, Γ^- , атомів, що сублімують з поверхні (якщо $d_0 = 4$ (~ 1.6 nm для Ge), тоді $\Gamma^+ \approx \Gamma^-$ при $\beta = 1$).

4.2. Синтез самоупорядкованих нанокластерів на нанодротах із кубічною алмазоподібною ґраткою

У цьому підрозділі розкриваються основні механізми самоорганізації в синтезі системи нанокластерів, що утворюються шляхом осадження атомів германію або кремнію на германієві та кремнієві наностержні, відповідно. Вивчення цього питання дозволяє співставити висновки проведеного мною теоретичного дослідження з численними результатами експериментів [43], проведених у фізичних системах, динаміка яких явно анізотропна, тобто залежить від орієнтації осі базового нанодроту відносно його внутрішньої кристалічної структури (див. Рис. 4.1В). Ця анізотропія проявляється як у формі сформованих кластерів так і в механізмі їх самовпорядкування, що може бути викликане абсолютно різними факторами, як показано буде показано нижче.

Синтез Si-нанокластерів [43] відбувається при досить високій температурі ($T \sim 750^\circ - 900^\circ\text{C}$). За таких температурних режимів і за відсутності зовнішнього

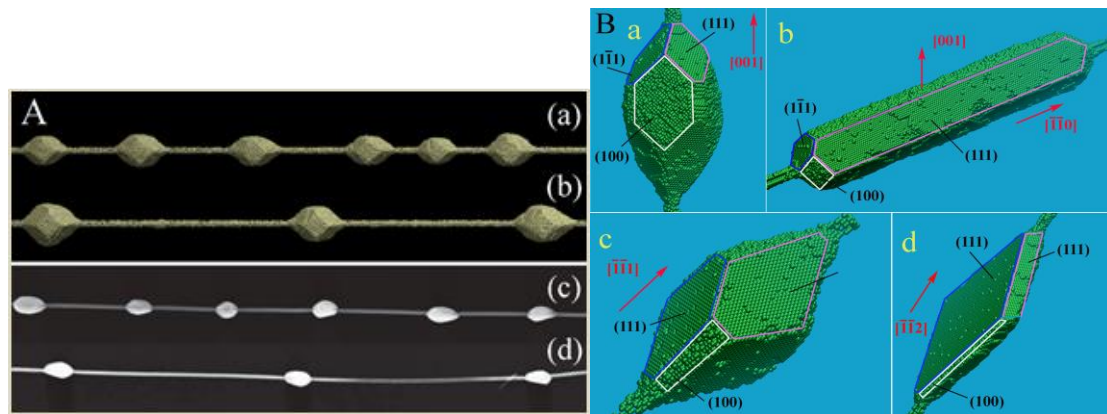


Рис. 4.1. Дифузійний ріст періодичних оболонок на нанодротах із кристалічною структурою типу алмазу. (А) Конфігурації (а) і (b) представляють результати моєї моделі Монте-Карло, отримані для різних зовнішніх потоків вільних атомів, $\Gamma_{surf}^{(+)}$, на поверхню нанодроту: $\Gamma_{surf}^{(+)}(a) > \Gamma_{surf}^{(+)}(b)$ (b). Конфігурації (c) і (d) показують експериментальні результати [43], отримані в подібних умовах при нанесенні атомів Ge на сердечники Si-нанодротів при 520°C . (В) Різні форми синтезованих нанокластерів, сформованих на нанодротах з різною орієнтацією, в результаті моїх чисельних експериментів.

потоків вільних атомів на поверхню нанодріт може розпадатись на окремі нанокраплі в результаті теплової нестійкості [43,95,109,110]. Однак зовнішній дифузійний потік атомів може стабілізувати цю нестабільність, що є досить несподіваним фізичним ефектом, і сформувати одновимірні структури типу ядро-оболонка з періодичними короткохвильовими модуляціями радіуса [43]. Очевидно, що в цьому випадку саме тенденція до спонтанного збудження періодичних поверхневих збурень (з довжиною хвилі $\lambda \approx (4.5 - 5.5)r_0$ в деяких орієнтаціях нанодротів [95]) може "нав'язати" відповідну довжину синтезованих кластерів внаслідок концентрації дифузійних потоків вільних атомів в області виникаючих розширень (зони більшої кривизни поверхні, які відіграють роль зародків для гетерогенної нуклеації). Більше того, ініційований перерозподіл просторових дифузійних потоків збільшує поверхневу дифузію осаджених атомів від широких до вузьких областей, що перешкоджає розпаду структури.

Періодичність, Λ (де Λ - відстань між центрами сусідніх наночастинок), нових нанокластерів може значно перевищувати (див. Рис. 4.1А) значення r_0 ($\Lambda/r_0 \gtrsim 60$ -див. Рис. 4.1А (d)), а отже вона не може бути пов'язаною з проявом термічної нестабільності поверхні нанодроту. При температурі $\sim 550^\circ\text{C}$, час синтезу новоутворених нанокластерів набагато коротший, ніж час розпаду базового кремнієвого нанодроту, який складає кілька десятків годин [43]. Таким чином, інтерпретація утворення періодичного ланцюжка «нанокрапель» з осаджених атомів Ge як прояв нестабільності Плато-Релея [43] в підсистемі поверхневих атомів германію є непереконливою при спостережуваних «гігантських» значеннях параметра Λ/r_0 (Рис. 4.1А (d); (значення параметра Λ/r_0 , передбачене теорією Плато-Релея, становить близько 9). Слід зазначити, що навіть у випадковій синтезу Si-Si наноструктур типу ядро-оболонка ці гігантські значення Λ/r_0 (до $\Lambda/r_0 \gtrsim 80$)

спостерігаються для деяких орієнтацій нанодротів [43], коли термічна нестабільність значно послаблена [95].

Далі представлено результати чисельних експериментів, які демонструють різноманітні сценарії еволюції морфології одновимірних наноструктур залежно від

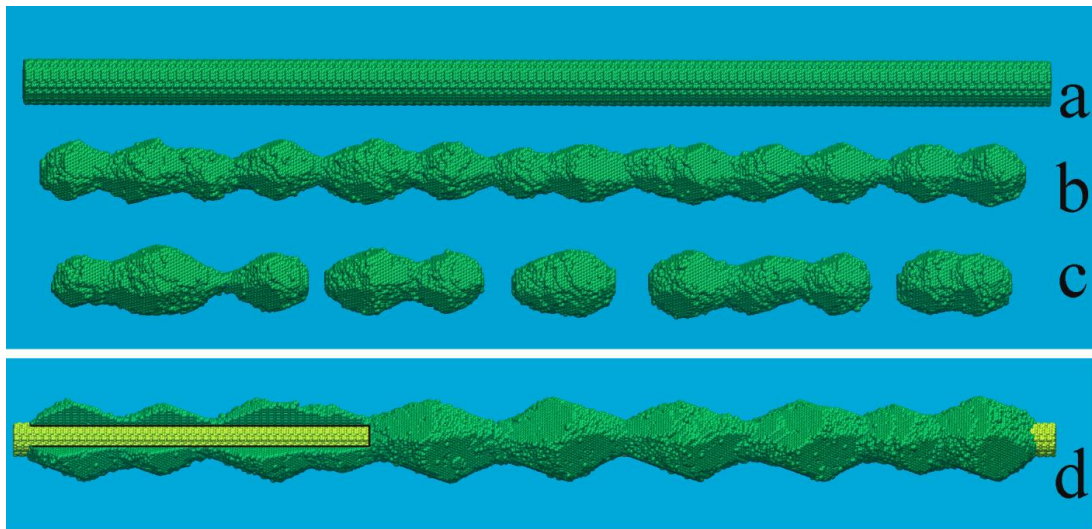


Рис. 4.2. Стабілізація розпаду нанодроту з $[111]$ -орієнтацією дифузійним потоком атомів на його поверхню. Теплий режим ($\alpha = 2.7$, $p = 0.36$, $L = 350$ та $d_0 = 12$ (4.8 нм для Ge)). Конфігурації (a), (b) та (c) зображують форму нанодроту в моменти часу $t = 0, 3.0$, та 5.5 ($\times 10^6$) МК кроків відповідно; на конфігурації (d) показано бічну поверхню нанодроту з $r = 5$ при $t = 5.5 \times 10^6$ МК кроків в режимі синтезу ($\beta = 2.35$). Жовтий циліндр представляє собою початкову форму нанодроту, яка містить $N_0 \approx 77 \times 10^3$ атомів; загальна кількість атомів $N_t \approx 279 \times 10^3$.

орієнтації базового нанодроту, швидкості постачання вільних атомів і температури системи. Ці результати не претендують на кількісне узгодження розрахованих геометричних параметрів синтезованих наноструктур та характерних часів їх синтезу з експериментальними даними, принаймні через обмежені обчислювальні ресурси (в проведених чисельних експериментах найбільший діаметр нанодроту d_0 становить 4.8 нм, а в експериментах [43] $d \gtrsim 30$ нм). Проте встановлені закономірності повністю якісно узгоджуються з результатами, представленими в [43].

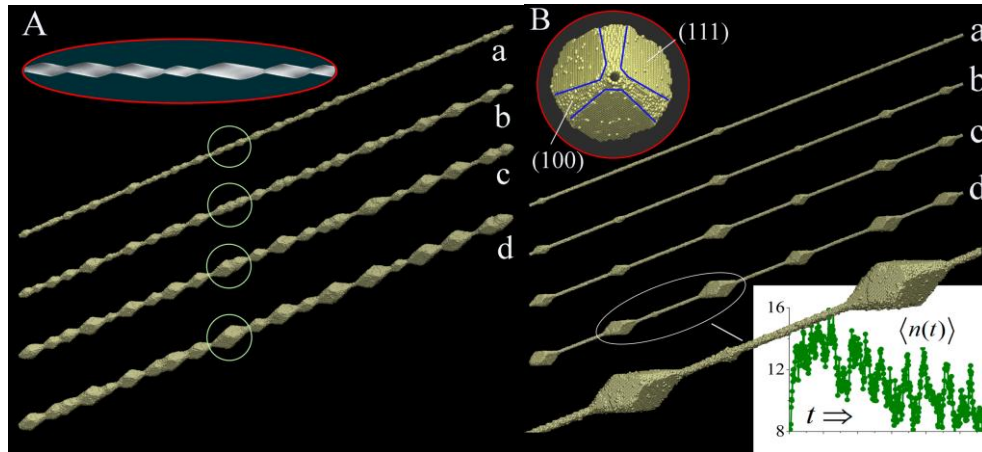


Рис. 4.3. Моделювання росту періодичних оболонок на базових нанодротах з $[111]$ -орієнтацією. (А) Теплий режим: $\alpha = 2.7$, $p = 0.36$, $L = 800$, $d_0 = 4$, та $\beta = 2.65$. У підрисунках (а), (b), (c) та (d): $t = 1.8, 3.6, 5.4$, та $7.2 (\times 10^6)$ МК кроків, відповідно. Кількість атомів в кінці процесу $N_t = 468 \times 10^3$. У зелених колах показано поступове злиття сусідніх нанокластерів. Верхня вставка зображує експериментальну конфігурацію Ge-Ge нанодроту типу ядро-оболонка отриману в [43]. (В) Холодний режим: $\alpha = 3$, $p = 0.32$, $L = 850$, $d = 4$, та $\beta = 1.07$. У підрисунках (а), (b), (c) та (d): $t = 11.45, 17, 30$, та $56.7 (\times 10^6)$ МК кроків, відповідно. Кількість атомів в кінці процесу становить $N_t = 360 \times 10^3$. На верхній вставці показано бічну поверхню сформованих нанокластерів. Нижня вставка ілюструє залежність від часу кількості атомів на одиницю довжини між двома сусідніми нанокластерами в процесі синтезу.

4.2.1. Динаміка просторових і поверхневих дифузійних потоків у процесі синтезу впорядкованих одновимірних структур

Розглянемо фізичні механізми, що відповідають за встановлену можливість стабілізації термічної нестабільності нанодроту при достатній густині потоку осаджених атомів, $\Gamma_{surf}^{(+)}$, на його поверхню. Твердження, що на високому рівні $\Gamma_{surf}^{(+)}$ слід очікувати утворення майже однорідного шару осаджених атомів по товщині, є досить зрозумілим.

Більш важливою та проблематичною є задача утворення окремих кластерів без суттєвих модифікацій перерізу/діаметра нанодроту між сусідніми синтезованими нанокластерами. Реальність такої можливості демонструють дані на Рис. 4.2. Зауважу, що в цьому випадку спонтанні короткохвильові періодичні збурення

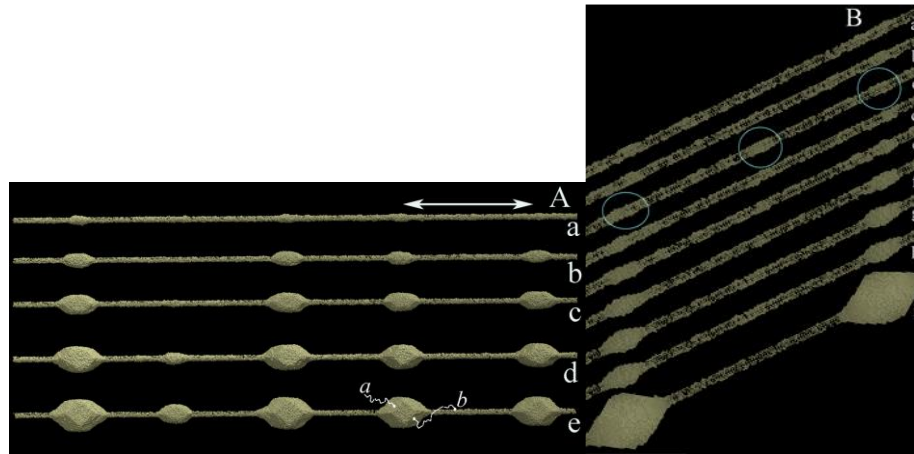


Рис. 4.4. Ріст нанокластерів на нанодротах з $[100]$ -орієнтацією. Холодний режим: $\alpha = 3.0, p = 0.32, L = 600, d = 4$, та $\beta = 1.1$. (А) Підрисунки (а) - (е) зображують конфігурації системи в моменти часу $t = 8, 12, 16, 20, 24.9 (\times 10^6)$ МК кроків відповідно. Кількість адсорбованих атомів в кінці процесу становить $N_t \approx 322 \times 10^3$. (В) Динаміка адсорбованих атомів у зазорі між двома сусідніми нанокластерами (даний інтервал позначений білою стрілкою в частині (А)). Атоми, які спочатку складають нанодріт, не показані. Підрисунки (а) - (і) - це знімки області, зроблені в моменти часу $t = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$, and $20 (\times 10^6)$ МК кроків відповідно. Зародки потенційних нанокластерів показано всередині блакитних кіл. Середній зародок (див. конфігурацію (с)) не виживає конкуренції з сусідами.

поверхні пов'язані з ефектом roughening transition [95,93,99], який спричинений обміном поверхні нанодроту з приповерхневим шаром вільних атомів. Ці спонтанні модуляції поверхні нанодроту викликають перерозподіл густини просторових потоків атомів, що подаються в систему ззовні. Інтенсифікація цих потоків у зони уширення призводить до їх нестабільного росту, в якому «лідери» цього росту поглинають сусідні нанокластери.

На Рис. 4.2 розпад нанодроту зумовлений поверхневими збуреннями з довжиною хвилі $\lambda \approx 4.5r_0$ (див. конфігурацію (b) на якій показано 13 областей уширення). При меншому діаметрі нанодроту ($d_0 = 10$, а не 12), кількість областей уширення має бути більше 13 (близько 16); однак зовнішній потік вільних атомів стабілізує спостережувану нестабільність (Рис. 4.2 (d)) в результаті злиття ядер, що формуються, в більші нанокластери, що відповідає збільшенню ефективного радіуса r_{eff} нанодроту. Слід зазначити, що відношення $\Lambda/r_{eff} \approx 4.5$, яке є результатом

взаємодії поверхні нанодроту з просторовими дифузійними потоками, імітує відношення $\lambda/r_0 \approx 4.5$, спричинене аналогічною взаємодією при виникненні roughening transition.

Таким чином, синтезовану одновимірну структуру можна представити як результат динаміки лише осаджених атомів на «заморожений» початковий нанодріт (див. жовтий стержень на Рис. 4.2 (d)). Апроксимація, в якій атоми базового нанодроту можуть вважатися нерухомими, дозволяє виявити особливості динаміки значних за розмірами одновимірних систем при відносно незначних обчислювальних ресурсах, якщо діаметр базового нанодроту становить $d_0 \sim 2$ нм (кількість осаджених атомів, N_t , збільшується до 500000). Результат відповідного числового експерименту, що імітує результат, представлений на Рис. 4.2, показаний на Рис. 4.3А. (Коли діаметр нанодроту зменшується, параметр β повинен бути збільшений, щоб компенсувати потік сублімації з його поверхні). Поверхневі збурення на початковій стадії синтезу (див. конфігурацію (a) на Рис. 4.3А) можна визначити з нестабільністю епітаксійного росту [111]. Останній етап синтезу (конфігурація (d)) характеризується неминучим злиттям (поглинанням один одного) раніше утворених нанокластерів.

У холодному режимі синтезу (термічна нестабільність значною мірою пригнічується) можуть бути реалізовані більш складні сценарії далекодійної самоорганізації нанокластерів (див. Рис. 4.3В та 4.4А; відстані між нанокраплями значно перевищують їх розміри).

У цьому випадку при низькій густині потоку $\Gamma_{surf}^{(+)}$ ($\beta \leq 1.1$) базовий нанодріт покривається "поверхневим газом" осаджених атомів, який знаходиться в метастабільному стані і в якому формуються ядра нової фази - первинні нанокластери (див. Рис. 4.4В, конфігурація (c)). Подальший ріст кожного з цих ядер супроводжується конкуренцією між ними у поглинанні окремих поверхневих атомів

у проміжних областях. В результаті такої конкуренції поодинокі ядра нової фази опиняються в зонах низької поверхневої густини осаджених атомів і поступово зникають, тобто сусідні ядра поглинають один одного завдяки відомому ефекту дозрівання Оствальда (див. конфігурації (c) - (h) на Рис. 4.4В).

Слід зауважити, що зменшення середньої лінійної густини, $\langle n_s(x, t) \rangle_x$, осаджених атомів в областях між ядрами відбувається, коли їх розміри невеликі по висоті (див. Рис. 4.3В, нижня вставка; максимальне значення $\langle n_s(x, t) \rangle_x$ досягається у конфігурації (a)), так що обговорений нижче «ефект тіні» не проявляється. Таким чином, зменшення $\langle n_s(x, t) \rangle_x$ зумовлене збільшенням потоків поверхневої дифузії до зростаючих ядер, оскільки ймовірність незворотного захоплення одиничних поверхневих атомів зростає в результаті поступового збільшення числа їх зв'язків із зростаючими нанокластерами. Отже, формування високого ступеня регулярності в ланцюзі нанокластерів, що утворюються на початковій стадії, базується на їх “далекодійній взаємодії” через потоки поверхневої дифузії.

Коли висоти зростаючих нанокластерів мають приблизно теж значення, що і радіус базового нанодроту, виникає ефект перерозподілу просторових дифузійних потоків вільних атомів, що призводить до неоднорідності значення $\Gamma_{surf}^{(+)}$ вздовж нанодроту. Фізична інтерпретація цього ефекту є досить простою. Припустимо, що при невеликій висоті нанокластера деякий вільний атом досягає поверхні нанодроту, рухаючись уздовж траєкторії a-b (див. Конфігурацію (e) на Рис. 4.4А). Ріст нанокластера може призвести до закриття таких траєкторій на його поверхні. Насправді зростаючі нанокластери екранують частини просторових дифузійних потоків на поверхню ділянок нанодротів між ними. Цей добре відомий ефект тіні може ефективно не тільки запобігти утворенню нових ядер, але й стати причиною зникнення вже сформованих. У модельній задачі (дві кульки радіусом 10 одиниць розташовані на нанодроті радіусом 2 одиниці і знаходяться на відстані 200 одиниць

одна від одної), густина просторових дифузійних потоків до поверхні нанодроту в центральній області між кульками зменшується на $\sim 10\%$ порівняно з результатом, отриманим за відсутності кульок. Саме цей ефект тіні спричиняє значне зменшення $\langle n_s(x, t) \rangle_x$ на пізніх стадіях синтезу (див. нижню вставку Рис. 4.3В).

Для якісних оцінок приведених нижче зауважу, що розподіл величини $\Gamma_{surf}^{(+)}$ по поверхні нанокластера можна встановити шляхом вирішення електростатичної задачі про знаходження напруженості електричного поля, E_{surf} , на його поверхні, яка вважається зарядженою та провідною, оскільки $\Gamma_{surf}^{(+)} \sim E_{surf}$. Як правило, найвища густина потоку $\Gamma_{surf}^{(+)}$ (значення E_{surf}) досягається в областях високої кривизни поверхні (гострі вершини та гострі краї нанокластера).

Відстань між кластерами, l_{int} , можна легко оцінити в наближенні сталої густини потоку сублімації вздовж поверхні нанодроту $\Gamma_{subl}^{(-)}(x)$. Вираз

$$D_s \frac{d^2 n_s}{dx^2} + \Gamma_{surf}^{(+)} - \Gamma_{subl}^{(-)} = 0; n_s(x=0) = n_s(x=l_{int}) \approx 0 \quad (4.8)$$

описують розподіл $n_s(x)$ уздовж нанодроту в квазістаціонарному стані. Граничні умови відповідають припущенню, що нанокластери безповоротно поглинають атоми дрейфуючі по поверхні, D_s - коефіцієнт дифузії цих атомів. Отже,

$$n_s(x) \approx \frac{\Gamma_{surf}^{(+)} - \Gamma_{subl}^{(-)}}{2D_s} x(1 - x/l_{int}), n_s^{(max)} \left(x = \frac{l_{int}}{2} \right) = \frac{\Gamma_{surf}^{(+)} - \Gamma_{subl}^{(-)}}{8D_s} l_{int}. \quad (4.9)$$

Нові ядра (ядра другого покоління; див. конфігурації (b), (c) і (d) на Рис. 4.4А) можуть досягти критичного розміру, якщо максимальна густина осівших атомів між сусідніми кластерами, $n_s^{(max)}$, перевищує деяке критичне значення $n_s^{(cr)}$: $n_s^{(max)} > n_s^{(cr)}$. Тобто характерну відстань між кластерами можна оцінити наступним чином

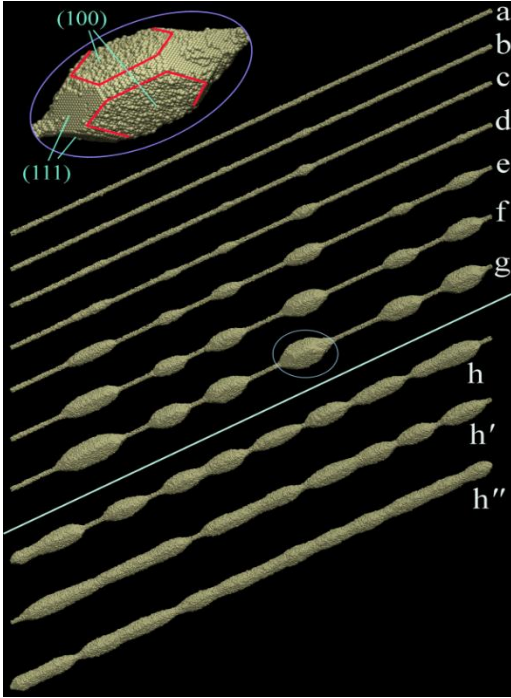


Рис. 4.5. Моделювання синтезу періодичних оболонок на нанодротах з $[100]$ -орієнтацією. Теплий режим: $\alpha = 2.7, p = 0.36, L = 600$, та $d_0 = 4$. На підрисунках (a) - (g) показано динаміку системи при $\beta = 2.5$; $t = 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 (\times 10^6)$ МК кроків; $N_t \approx 322 \times 10^3$. На вставці зверху показано форму одного з нанокластерів, позначених колом у конфігурації (g). Конфігурації (h), (h') і (h'') представляють стани системи (для більших значень β) в моменти часу, коли кількість осаджених атомів досягає $N_t = 300 \times 10^3$; Відповідно, $\beta = 2.55, t = 6.65 \times 10^6$ (h); $\beta = 2.6, t = 5.55 \times 10^6$ (h'); $\beta = 2.7, t = 4.40 \times 10^6$ (h'').

$$l_{int} \sim D_s / (\Gamma_{surf}^{(+)} - \Gamma_{subl}^{(-)}). \quad (4.10)$$

Приблизна залежність (4.10), $l_{int}(\Gamma_{surf}^{(+)})$, де $\Gamma_{surf}^{(+)} \sim \beta$, досить точно відображає чутливість відстаней між нанокластерами до незначних змін параметра β . Результати, представлені на Рис. 4.1 (конфігурація (a)) та Рис. 4.4 (конфігурація (e)), були отримані за однакових умов синтезу ($\alpha = 3.0, p = 0.32, d = 4$, та $\beta = 1.1$). Порівнюючи ці дані, можна побачити, що середні значення відстаней між кластерами, $\langle l_{int} \rangle$, є величинами одного порядку (деякі варіації $\langle l_{int} \rangle$ неминучі в зв'язку з випадковістю процесів, що відбуваються). Однак невеликі зміни параметра β від 1,1 до 1,07 призводять до збільшення $\langle l_{int} \rangle$ більш ніж у 2,5 рази (див. Конфігурацію (b) на Рис. 4.1), що відповідає оцінці (4.10), яка дуже чутлива до різниці $\Gamma_{surf}^{(+)} - \Gamma_{subl}^{(-)}$ при її низьких значеннях.

Бажана періодичність синтезованих кластерів може формуватися при різних температурах, шляхом зміни значення $\Gamma_{surf}^{(+)} \sim \beta$. Середнє значення $\langle l_{int} \rangle$ для конфігурації (g) на Рис. 4.5 та конфігурації (a) на Рис. 4.1 практично однакове, хоча

синтез проводився в різних температурних режимах. У теплому режимі густина потоку сублімації $\Gamma_{subl}^{(-)}$ збільшується, а отже, згідно з оцінкою (4.10), параметр β слід збільшити ($\beta \geq 2.5$ на Рис. 4.5). Збільшення густини потоку $\Gamma_{surf}^{(+)}$ (див. конфігурації (h), (h') і (h'') на Рис. 4.5) призводить до звуження зазорів між сусідніми кластерами аж до утворення майже однорідного покриття базового нанодроту. Цей ефект спостерігається в експериментах [43] і не вимагає детальних пояснень його фізичних механізмів.

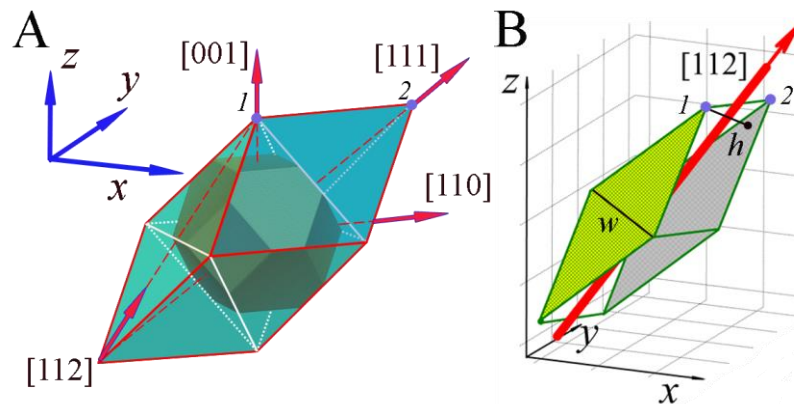


Рис. 4.6. Схеми для пояснення форм синтезованих нанокластерів. (А) Усічений октаедр, вписаний у ромбоедр, представляє конфігурацію Вульфа для алмазної кубічної кристалічної решітки. Сам ромбоедр є наближенням форми нанокластерів, коли базовий нанодріт орієнтований у напрямку $[111]$. (В) Форма сформованих нанокластерів у випадку $[112]$ - орієнтації.

4.2.2. Залежність форми синтезованих нанокластерів від орієнтації нанодроту

На пізніх стадіях синтезу, коли розміри сформованих нанокластерів змінюються досить повільно, можна вважати, що одновимірна система знаходиться в рівновазі з приповерхневим шаром вільних атомів, так що в кожен момент часу її вільна енергія мінімальна для даної морфології. Стан рівноваги ізольованої наночастинки відповідає мінімуму її поверхневої енергії, що досягається, коли

форма наночастинки нагадує конфігурацію Вульфа [112]. Ця форма обмежена площинами з найменшими густинами поверхневої енергії, $\sigma_{[mnl]}$. Відстань кожної грані, $\delta_{[mnl]}$, від загального центру пропорційна відповідному значенню $\sigma_{[mnl]}$, тобто $\delta_{[mnl]}/\sigma_{[mnl]} = const.$

У випадку Si конфігурація Вульфа побудована переважно з граней [111], [100] та [110] ($\sigma_{[111]} < \sigma_{[100]} < \sigma_{[110]}$) - див. усічений октаедр на Рис. 4.6. Слід зазначити, що таке наближення форми нанокрапель не враховує кінетичні процеси на поверхні наночастинок та в приповерхневому шарі. Якщо обмін з навколишнім паром вільних атомів блокується (лише поверхнева дифузія формує рівноважну форму наночастинки), то ця форма близька до октаедра [95] (саме така форма характерна для більшості природних алмазів).

Якщо нанокластер росте на нанодроті, то потоки осаджених атомів на його поверхні відрізняються від потоків, що утворюють ізольовану наночастинку. По-перше, поверхнева дифузія осаджених атомів уздовж базового нанодроту, очевидно, визначає анізотропію потоків, що забезпечують ріст нанокластерів. По-друге, відповідна деформація нанокластера (відносно конфігурації Вульфа) спричиняє перерозподіл просторових дифузійних потоків. Обидва ці фактори призводять до значних модифікацій форми синтезованих нанокластерів (див. Рис. 4.1В).

Форму нанокластерів для нанодроту [111] - орієнтації легко передбачити. Потоки осаджених атомів із сусідніх фрагментів нанодроту витягують нанокластери у напрямку його осі, що, в свою чергу, посилює потік вільних атомів до вершин утвореного ромбоедра, обмеженого в основному шістьма гранями [111] - типу (див. Рис. 4.1В (с) та 4.3В). Подібна ситуація реалізується і для нанодротів з орієнтацією [100] - типу (див. Рис. 4.4 і 4.5). Синтезовані нанокластери імітують конфігурацію Вульфа, витягнуту вздовж осі [100]-типу.

Якщо нанодріт із [111] - орієнтацією поступово повертати в площині (-110) до [112] -орієнтації, то перетворення форми зростаючих нанокластерів відповідає безперервному зменшенню країв ромбоедра типу (1- 2) (див. Рис. 4.6А) до певного граничного розміру (див. Рис. 4.6В). Результати відповідних чисельних експериментів представлені на Рис. 4.7. Слід зауважити, що відношення швидкості росту висоти, h , сплющених нанокластерів до швидкості зміни характерного розміру, w , ромбоподібних бічних [111] граней (див. Рис. 4.6В) змінюється з часом і залежить від параметра β (густини потоку вільних атомів на цих гранях), p (значення $p(T)$ визначає коефіцієнт поверхневої дифузії D_s) і, нарешті, від самого значення w . Якщо середній час осадження вільного атома, τ , на широку (111) -грань більший, ніж час дифузії осадженого атома вздовж цієї грані, τ_D , тобто $\tau > \tau_D$, то $\frac{dw}{dt} > \frac{dh}{dt}$, оскільки осаджені атоми інтенсивно рухаються до країв широких граней та не мають достатньо часу, щоб утворити на них нові шари. Умова, $\tau > \tau_D$, для домінування росту ширини, w , нанокластера над його висотою, h , має вигляд

$$w < w_{cr} \sim \sqrt[4]{D_s/\beta}, \quad (4.11)$$

якщо взяти до уваги оцінки $\tau \sim 1/(\beta w^2)$ та $\tau_D \sim w^2/D_s$. Таким чином, нанокластер переходить у режим переважного росту по висоті, коли $w > w_{cr}$. Це досить якісне твердження демонструється при порівнянні співвідношення h/w для варіантів, представлених на Рис. 4.7А ($p = 0.32, \beta = 1.1$) та Рис. 4.7В ($p = 0.36, \beta = 2.6$).

У першому випадку, для більшої середньої кількості атомів, $\langle n_{cl} \rangle$, в одному кластері ($\langle n_{cl} \rangle_{(7A)} \approx 1.1 \times 10^5 > \langle n_{cl} \rangle_{(7B)} \approx 0.51 \times 10^5$) величина h/w менша через прояв двох самоузгоджених факторів. При повільнішому постачанні вільних атомів до системи, $\beta = 1.1$, поріг $w_{cr}(\beta = 1.1) > w_{cr}(\beta = 2.6)$, що визначає переважний ріст нанокластера в ширину. У свою чергу, коли відношення h/w зменшується, тоді

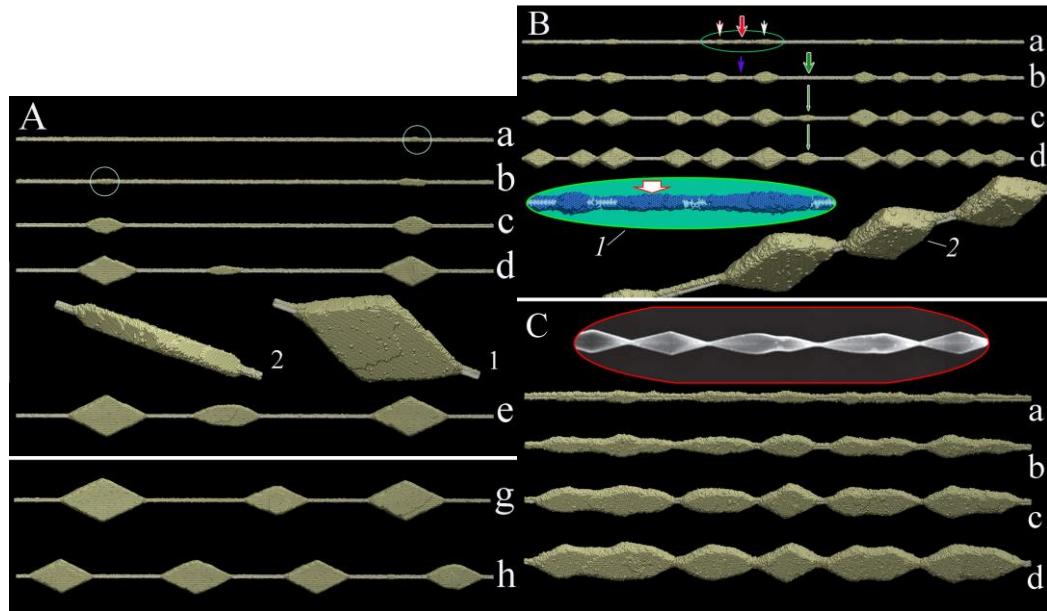


Рис. 4.7. Ріст нанокластерів у дифузійному режимі на $[112]$ - нанодроті. (А) Синтез у холодному режимі: $\alpha = 3$, $p = 0.32$, $L = 780$, $d_0 = 4$ та $\beta = 1.1$. Для конфігурацій (а)-(е): $t = 2, 3.5, 5, 6.5$ and $8 (\times 10^7)$ МК кроків, відповідно ($N_t \approx 367 \times 10^3$). Вставки 1 та 2 показують вигляд збоку та зверху одного з нанокластерів, проілюстрованих у конфігурації (d). На підписунках (g) та (h) представлені результати чисельних експериментів для різних МК симуляцій процесу. В обох випадках число атомів на фінальній стадії складає $N_t = 367 \times 10^3$; $t = 8.01 \times 10^7$ та 6.3×10^7 МК кроків відповідно. (В) Теплий режим: $\alpha = 2.7$, $p = 0.36$, $L = 1000$, $d_0 = 4$, та $\beta = 2.6$. Для конфігурацій (а) - (d): $t = 0.3, 0.6, 0.9$, and $1.17 (\times 10^7)$ МК кроків відповідно ($N_t = 620 \times 10^3$). Червоною стрілкою позначено ядро, яке буде поглинуто сусідами, тоді як оливкові стрілки показують область, де утворюється нанокластер другого покоління. На вставці 1 показано збільшене зображення частини нанодроту, позначене еліпсом у конфігурації (а). На вставці 2 показано форму трьох сусідніх нанокластерів в кінці процесу. (С) Теплий режим: $\alpha = 2.7$, $p = 0.36$, $L = 780$, $d_0 = 4$, та $\beta = 2.75$. Для конфігурацій (а) - (d): $t = 0.2, 0.4, 0.6$, та $0.775 (\times 10^7)$ МК кроків відповідно ($N_t \approx 396 \times 10^3$). На верхній вставці представлено один із експериментальних результатів [43] (зображення нанокластерів Si, сформованих на Si - нанодроті).

густина дифузійного потоку $\Gamma_{surf}^{(+)}$ на периферії ромбоподібного кластера росте відносно його значення в центрі широкої (111) - грані. Це неочевидне твердження можна легко встановити на основі аналогії, зазначеної вище, між розподілом $\Gamma_{surf}^{(+)}$ та електричним полем E_{surf} по поверхні кластера, який вважається зарядженим та

провідним. Відомо, що по мірі того, як плоска конфігурація стає тоншою (менші значення параметра h/w), E_{surf} збільшується по її краях.

При орієнтації нанодроту вздовж $[112]$ - напрямку сценарії самовпорядкування синтезованих нанокластерів такі ж, як і у вищезазначених випадках $[111]$ - та $[100]$ - орієнтацій. На Рис. 4.7А і 4.7В показано формування нанокластерів другого покоління і поглинання найближчими сусідами нанокластера, що виник між ними (див. вставку 1 та конфігурації (b), (c) і (d) на Рис. 4.7В). Збільшення потоку вільних атомів на поверхню нанодроту (див. Рис. 4.7С) зменшує зазори між нанокластерами і призводить до варіації їх розмірів та форми, а в режимах повільного росту (див. Рис. 4.3В, 4.4А і 4.7А) у синтезованій системі помітний вищий рівень упорядкованості.

Форма синтезованих нанокластерів при $[110]$ -орієнтації нанодроту імітує форму коротких фрагментів довгого наностержня, поверхня якого відповідає мінімуму поверхневої енергії. Така поверхня буде утворена конфігурацією Вульфа (див. Рис. 4.6), якщо вона рухається вздовж осі $[110]$: верхня / нижня грані представлені площинами типу (100) , а бічні поверхні двома парами сусідніх (111) площин. Відстань кожної з шести граней $\delta_{[mnl]}$ від осі нанодроту пропорційна відповідному значенню густини поверхневої енергії $\sigma_{[mnl]}$. Відповідно до експериментальних значень $\sigma_{[mnl]}$ для Si $[112]$, відношення $\sigma_{[100]}/\sigma_{[111]} \approx 1.1$. У проведених чисельних експериментах відношення відстані $\delta_{[100]}/\delta_{[111]}$ складає 1,45 (див. крайню праву вставку на Рис. 4.8А). Спостережуване відхилення пов'язане, як вже зазначалось вище, з кінетичними процесами на поверхні нанокластера і в приповерхневому шарі вільних атомів. Осаджені на (111) - гранях атоми "скочуються" до (100) -граней через їх високий коефіцієнт поверхневої дифузії, $D_{s,(111)}$. Ріст нанокластера вздовж $[100]$ - напрямку перерозподіляє дифузійні потоки поблизу його поверхні так, що вони збільшуються біля його верхнього/нижнього

гострого «краю», що, призводить до вищезазначеної нерівності $\delta_{[100]}/\delta_{[111]} > \sigma_{[100]}/\sigma_{[111]}$.

Довжина сформованих $[110]$ -кластерів, l_{clust} , значно перевищує їх характерний поперечний розмір, w , так що відношення l_{clust}/w помітно перевищує аналогічний параметр для інших орієнтацій. Спостережувана різниця пов'язана з різними коефіцієнтами дифузії та різною енергією зв'язку осаджених атомів на бічній поверхні нанокластерів та на їх торцевих стінках. Цю різницю найпростіше

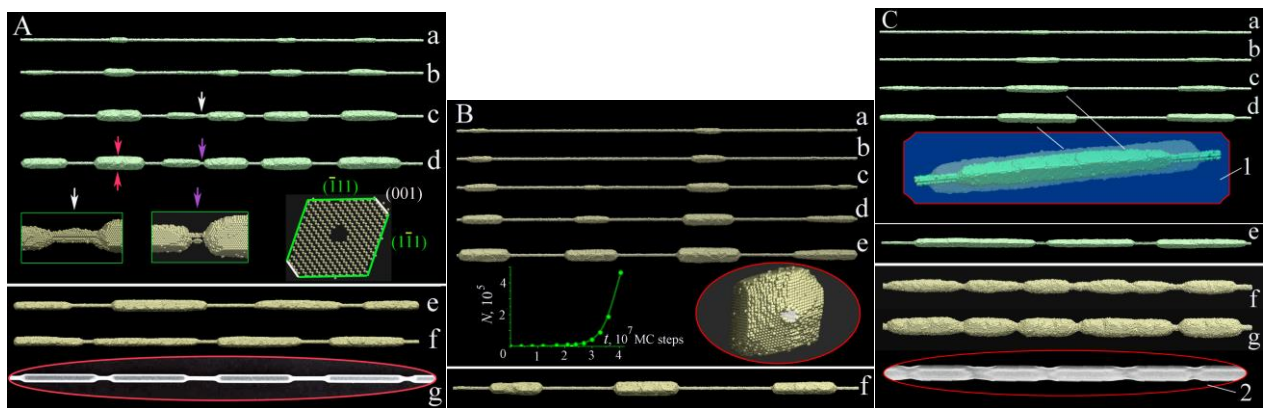


Рис. 4.8. Ріст нанокластерів на нанодропках з орієнтацією $[110]$. (А) Синтез у теплому режимі: $\alpha = 2.7, p = 0.36, L = 900, d_0 = 4$, та $\beta = 2.7$. Конфігурації (a) - (d): $t = 0.5, 0.75, 1.1$, та $1.275 (\times 10^7)$ МК кроків відповідно ($N_t = 490 \times 10^3$). На вставках показано як змінюється у часі відстань між двома нанокластерами, позначена у конфігураціях (c) та (d) білими та фіолетовими стрілками. Вставка справа показує переріз нанокластера, позначеного червоними стрілками. Підрисунки (e) та (f) зображують дві випадкові конфігурації системи з $d_0 = 5$ та $\beta = 2.375$ при $t = 3.13$ and $2.98 (\times 10^7)$ МК кроків, де $N_t = 441.6 \times 10^3$ та 443×10^3 , відповідно. На підрисунку (g) показано експериментальний результат для Si [43]. (В) Теплий режим: $\alpha = 2.7, p = 0.36, L = 900, d_0 = 4$, та $\beta = 2.6$. Конфігурації (a) - (e): $t = 27, 30, 33, 36$, and $40.5 (\times 10^7)$ МК кроків відповідно ($N_t = 464 \times 10^3$). На підрисунку (f) показано результат іншого числового експерименту: $t = 29.4 \times 10^6$ МК кроків і $N_t = 416.5 \times 10^3$. (С) Результати, представлені на підрисунках (a) - (e), отримані в холодному режимі, де $\alpha = 3, p = 0.32, L = 900, d_0 = 4$, та $\beta = 1.2$. Конфігурації (a) - (d): $t = 14, 21, 28, 35.72 (\times 10^6)$, і $N_t = 201.3 \times 10^3$. На підрисунку (e) показано результат іншого МК моделювання, де $t = 40 \times 10^6$ МК кроків і $N_t = 321.4 \times 10^3$. Конфігурації (f) та (g) - результати для гарячого режиму, де $\alpha = 2.4, p = 0.4, L = 480, d_0 = 5, \beta = 5.7$; і $t = 3.0$ та $4.5 (\times 10^6)$ МК кроків відповідно ($N_t = 319 \times 10^3$). На вставці 1 показано ріст центрального нанокластера в часі. На вставці 2 представлено один з експериментальних результатів [43].

продемонструвати, порівнюючи форми нанокластерів, синтезованих на нанодротах, з [110] - та [100] - орієнтаціями.

У першому випадку бічна поверхня нанокластерів (утворена гранями, паралельними осі нанодроту) переважно утворена гранями типу (111), тоді як у другому (тобто для орієнтації [100]) нанокластери обмежені площинами типу [100] та [110] (див. вставку на Рис. 4.5; їх форму вже було представлено вище, як конфігурацію Вульфа, витягнуту вздовж осі [100]). Енергія зв'язку окремих атомів, осаджених на щільно упакованих [100] - та [110] -гранях, вища, ніж у випадку осадження на [111] -граней. Таким чином, будучи досить щільно упакованою бічна поверхня нанокластерів, що ростуть на [100]-нанодроті, характеризується як меншою ймовірністю сублімації, так і повільнішим переміщенням осаджених атомів уздовж поверхні до торцевих стінок нанокластера. У той же час чотири (111)-грані, що утворюють ці торцеві стінки (див. вставку на Рис. 4.5), підтримують інтенсивний дрейф атомів, осаджених на них, до бічної поверхні нанокластера. У зв'язку з вищезазначеними факторами нанокластери на [100]-нанодротах набувають бісероподібної форми. У випадку [110]-орієнтації протилежні ефекти (інтенсивний дрейф з бічної поверхні до торцевих стінок, більша інтенсивність сублімації та менший дрейф від торцевих стінок, які включають фрагменти (100) - граней) призводять до домінуючого росту нанокластерів уздовж нанодроту (див. вставку 1 на Рис. 4.8С). Більше того, початкове видовження нанокластерів на [110]-нанодротах стимулюється перерозподілом просторових дифузійних потоків до їх кінців, що імітує збільшення відповідної напруженості поля E_{surf} , коли відношення w/l_{clust} для зарядженого провідного "цвяха" зменшується.

Відповідність результатів моделювання експериментальним даним (див. Рис. 4.1, 4.3 та 4.7) також показано на Рис. 4.8А та С. Зверніть увагу, що конфігурації (f) та (g) на Рис. 4.8С отримуються в режимі "гарячого" температурного режиму, коли [110] -нанодріт стає чутливим до термічної нестабільності і враховано рух атомів

базового нанодроту. Тим не менше, щільний дифузійний потік вільних атомів придушив цю нестабільність. Цікаво, що елементи утворених ковбасоподібних конструкцій з'єднані між собою короткими глибокими областями звуження, які існують впродовж тривалого часу, як це можна бачити у випадку [111]-орієнтації нанодроту (див. Рис. 4.2).

4.3. Ефекти нерівномірної швидкості подачі вільних атомів

Аналіз наведених вище результатів показує, що впорядкування синтезованих кластерів зумовлене двома механізмами. Перший пов'язаний з поверхневою дифузією осаджених атомів. Ядра, розміри яких перевищують критичне значення, створюють «дифузійні» зони (зони інтенсивного поглинання поодиноких атомів) з характерним розміром \mathcal{L}_{diff} , що визначає мінімальну відстань між сусідніми синтезованими нанокластерами або, іншими словами, основний параметр самовпорядкування. Ретельний аналіз даних, представлених на Рис. 4.3В, 4.4А, 4.7А, 4.7В і 4.8В свідчить про те, що на початковій стадії синтезу найбільш вірогідна відстань між сусідніми ядрами становить приблизно $\sim 2\mathcal{L}_{diff}$, що мінімізує перекриття окремих дифузійних зон і забезпечує стабільний ріст "виживаючих" ядер. Тим не менш, залишається можливим формування кластерів другого покоління серед первинних кластерів на пізніх стадіях синтезу.

Другий механізм упорядкування - перерозподіл просторових дифузійних потоків (що створює "тінь" у проміжках між кластерами) - ефективно включається лише при досить великих (у порівнянні з наностержнем) поперечних розмірах нанокластерів. Таке екранування (ефект тіні) на пізніх стадіях синтезу може призвести до розчинення невеликих нанокластерів, що утворюються в проміжках, що представляє специфічний механізм самовпорядкування із затримкою в часі.

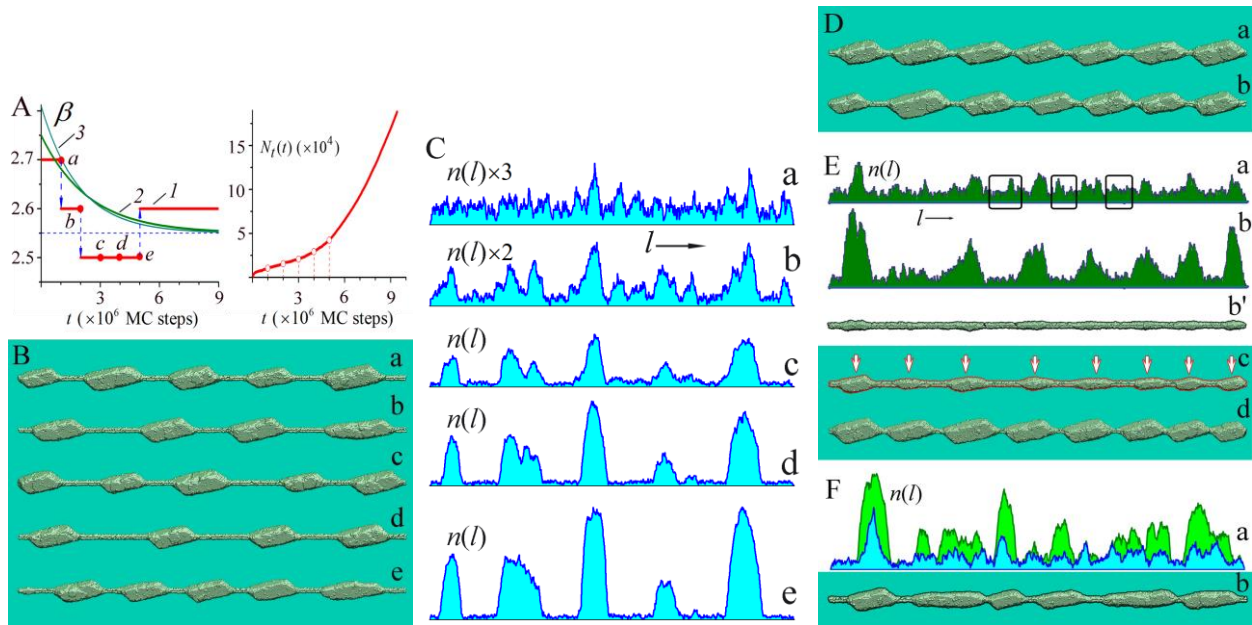


Рис. 4.9. Синтез періодично розташованих нанокластерів на нанодротах з “бісектрисною” орієнтацією. Теплий режим: $\alpha = 2.7$, $p = 0.36$, $L = 500$, та $d = 4$. (А) Три різні залежності параметра β від часу, що використовуються в чисельних експериментах, і характерний ріст кількості осаджених атомів, $N_t(t)$, у часі для поетапного режиму, тобто режиму (1); білі кола відповідають моментам часу (a) - (e), позначеним у залежності (1). В експоненціальних режимах (2) та (3) $\beta = 2.55 + 0.2 \times \exp(-t \times 10^{-6}/2.4)$ та $\beta = 2.55 + 0.26 \times \exp(-t \times 10^{-6}/1.9)$. (В) Остаточні конфігурації, отримані для п'яти різних МК симуляцій процесу з використанням поетапного режиму (1). Для конфігурацій (a), (b), (c), (d) та (e) час синтезу становить $t = 9.4, 9, 11, 9.3, \text{ та } 9 (\times 10^6)$ МК кроків і остаточна кількість осаджених атомів становить $N_t = 190, 169, 185, 148, \text{ та } 153 (\times 10^3)$ відповідно. (С) Динаміка числа атомів в атомних шарах уздовж нанодроту, $n(l)$, для фінальної конфігурації (a), показаної в частині (В). Розподіли (a), (b), (c), (d) та (e) відповідають моментам часу, позначеним a, b, c, d, e в частині (А). (D) Дві випадкові конфігурації нанодроту для експоненціального режиму (2): для конфігурацій (a) та (b) $t = 8.7 \times 10^6$, $N_t = 254 \times 10^3$ та $t = 9.3 \times 10^6$, $N_t = 225 \times 10^3$ відповідно. (Е) Характерна динаміка поверхні нанодроту для експоненціального режиму (3). Діаграми (a) та (b) представляють розподіл $n(l)$ у моменти часу $t = 0.5 \times 10^6$ та $t = 10^6$ МК кроків відповідно (прямокутники позначають скупчення осаджених атомів, ріст яких було подавлено); на конфігураціях (b'), (c) і (d) представлено форми нанодротів у моменти часу $t = 1, 2, 9 (\times 10^6)$ МК кроків, відповідно (відповідна кількість осаджених атомів N_t складає 17, 55 та $235 (\times 10^3)$). (F) Результати експоненціального режиму 3: $\beta = 2.55 + 0.26 \times \exp(-t \times 10^{-6}/1.7)$. (a) Розподіл $n(l)$ у моменти часу $t = 1.2 \times 10^6$ та 2.5×10^6 МК кроків відповідно. (b) Форма нанодроту в момент часу $t = 6 \times 10^6$ МК кроків ($N_t = 127 \times 10^3$).

Проте початкове самовпорядкування визначається процесами поверхневої дифузії. Тобто, згадані вище механізми самоорганізації найбільш ефективно проявляються на різних етапах синтезу, що не завжди забезпечує чітко виражене впорядкування в ланцюзі нанокластерів.

В цьому підрозділі запропоновано режими синтезу, в яких обидва механізми самовпорядкування активуються без часових зсувів відносно один одного, що призводить до помітного збільшення регулярності розташування нанокластерів. Цей метод може бути особливо ефективним при отриманні максимальної кількості поодиноких нанокластерів для даної довжини нанодротів, як показано на Рис. 4.9D та E. Проблема генерації ланцюга щільно упакованих кластерів (як показано на Рис. 4.3A (d) та Рис. 4.5 (h)) пов'язана з тим, що така конфігурація системи може бути синтезована лише при великих значеннях $\Gamma_{surf}^{(+)}$. Однак у цьому випадку досить високою є ймовірність хаотичного розподілу ядер уздовж нанодроту під час епітаксії [113]. Придушення цього хаосу шляхом спонтанного збудження короткохвильових збурень, пов'язаних з розвитком термічної нестабільності базового нанодроту (див. Рис. 4.2), також є проблематичним, оскільки час синтезу зазвичай коротший за характерний час цієї нестабільності [43]. Запропонована стратегія вирішення обговорюваної проблеми полягає в наступному. На початковій короткочасній стадії синтезу, задаючи високу густину потоку, $\Gamma_{surf}^{(+)}$, створити набір ядер щільно розташованих на нанодроті (розташування та розміри яких можуть бути досить випадковими). Потім поступово зменшувати надходження вільних атомів у систему. Такий фокус посилює конкуренцію за виживання в створеній системі ядер, яка буде здійснюватися не лише поверхневими дифузійними потоками, але й тіньовими ефектами від цих відносно низьких, але щільно розташованих ядер. Нарешті, після встановлення самовпорядкування, значення $\Gamma_{surf}^{(+)}(\beta)$ слід збільшити до деякого

середнього рівня, а потім продовжувати синтез нанокластерів до необхідного розміру.

Ефективність контрольованої варіації $\Gamma_{surf}^{(+)}(t) \sim \beta(t)$ у часі показана на Рис. 4.9. Нанодріт орієнтований вздовж вектора, що збігається з бісектрисою між напрямками [112] та [1-10] («бісектрисна» орієнтація), тобто лежить у площині (-1-11), подібно до [112] -нанодроту. З незмінним у часі значенням параметра $\beta(t) = 2.6$, результат для [112] -нанодроту (див. Рис. 4.7В) є відносно нерегулярним у розподілі випадкового значення Λ (Λ - відстань між центрами сусідніх нанокластерів). У той же час поетапна варіація $\beta(t)$ (див. Рис. 4.9А, режим (1)) призводить до більш регулярного самовпорядкування (див. Рис. 4.9В). У кожному з п'яти реалізацій динаміка системи рухається по випадковій «траєкторії» з різною кількістю остаточно синтезованих нанокластерів, в розташуванні яких, однак, спостерігається регулярність у відстанях. На Рис. 4.9С показана динаміка числа атомів у атомних шарах (орієнтованих перпендикулярно осі нанодроту) уздовж наностержня під час найважливішого етапу - формування стабільного самовпорядкованого ланцюга ядер для їх подальшого росту.

Утворення більшої кількості кластерів для тієї ж довжини нанодроту може бути здійснено при великих значеннях $\beta(t)$ на початковому етапі синтезу. Однак динаміку системи великого числа первинних ядер потрібно контролювати таким чином, щоб згодом більші ядра не мали явної переваги в змаганні за виживання порівняно з меншими. Якщо цього не забезпечити, остаточно конфігурація системи значною мірою визначатиметься лише цими "привілейованими" ядрами, які досить хаотично розташовані на нанодроті. Результати чисельних експериментів показують, що експоненціальне зменшення параметра β в часі,

$$\beta(t) = \beta_{st} + \Delta\beta \times \exp(-t/\tau), \quad (4.12)$$

є більш практичним для того, щоб синтез був досить контрольованим (див. Рис. 4.9D, E). Конфігурації нанодротів, представлені на Рис. 4.9D та E отримані шляхом використання експоненціальних $\beta(t)$ -протоколів (2) та (3), відповідно (див. Рис. 4.9A), відповідно. Набір ядер, утворених на початковій стадії синтезу (див. розподіл $n(l)$ на Рис. 4.9E (a)), з часом "очищається" від нерегулярностей (прямокутники позначають первинні ядра, які зникають у конкуренції з найближчими сусідами, які «притягують» просторові дифузійні потоки до своїх піків). Більше значення $\beta(t)$ на початковій стадії синтезу (порівняйте часові протоколи (2) та (3) для $\beta(t)$ на Рис. 4.9A) призводить до більшої середньої кількості утворених нанокластерів (див. Рис. 4.9D та конфігурацію (d) на Рис. 4.9E). Слід зазначити, що вибір параметрів $\Delta\beta$ і τ для заданого середнього значення $\langle\beta\rangle$

$$\langle\beta\rangle = \tau_{synt}^{-1} \int_0^{\tau_{synt}} \beta(t) dt, \quad (4.13)$$

(τ_{synt} - час синтезу) слід оптимізувати для отримання найкращого результату. Наприклад, із надто коротким часовим параметром τ в виразі (13), регулярність синтезованої структури нанокластерів помітно знижується (див. Рис. 4.9F). Фізичні причини спостережуваного ефекту обговорюються на початку цього підрозділу.

4.4. Висновки до розділу 4

Механізми самоорганізації, які розглядалися під час синтезу квазіодновимірних впорядкованих наноструктур, базуються на ширшому класі фізичних процесів, ніж у випадку генерації рельєфних плівок відомим методом осадження під косим кутом [114,115]. У цьому методі основним фактором, що контролює динаміку морфології виростаючих наноструктур (зигзагоподібні, гвинтові та s-подібні наноколони), є ефект тіні в його найпростішому прояві. Осаджені атоми падають на підкладку, яка покрита спочатку утвореними ядрами, в

балістичному режимі під певним кутом. За таких умов зони за виступами на підкладці недоступні для атомів, що рухаються до поверхні, оскільки вони знаходяться в області геометричної тіні. Більш того, осадження під косим кутом проводиться при низьких температурах, коли виключено прояв будь-яких дифузійних процесів.

У випадку, розглянутому в даному розділі, саме поверхнева дифузія призводить до утворення первинних ядер, які досить хаотично розташовані на нанодроті. Кожне з цих ядер створює "поверхневі області тіні" - дифузійні зони - перекриття яких призводить до конкуренції за виживання між первинними ядрами та їх початковому упорядкуванню уздовж нанодроту. Тоді "виживші" нанокластери створюють навколо себе "просторові області тіні", що додає новий фактор, який визначає остаточне впорядкування в квазіодновимірній синтезованій системі. Слід зауважити, що в цьому випадку атоми в просторі, що оточує ці нанокластери, рухаються хаотично, а не безпосередньо до їх поверхонь. За таких умов нанокластер, що адсорбує вільні атоми, створює тінь у всіх напрямках, ефект якої, на відміну від геометричної тіні, що виникає в балістичному режимі, слабшає з віддаленням від його поверхні. В розділі було показано, що використання залежного від часу рівня подачі вільних атомів до системи може мінімізувати "шум" у періодичності синтезованих кластерів шляхом контролю вкладу поверхневих тіньових та просторових тіньових ефектів у процес самовпорядкування.

Різноманітність форм синтезованих нанокластерів досягається зміною орієнтації осі нанодроту відносно внутрішньої кристалічної структури. Особливість морфології кожної синтезованої структури визначається самоузгодженням анізотропних дифузійних потоків (вільних атомів з навколишнього простору і осаджених атомів з сусідніх ділянок нанодроту) з анізотропним розподілом густини поверхневої енергії.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було встановлено методи як забезпечення стійкості нанодротів відносно їх розпаду на окремі наночастинки в результаті розвитку аналога Релеївської нестійкості рідких струменів рідини, так і методи забезпечення розпаду з максимальним рівнем однорідності наночастинок за розміром. Встановлені фізичні механізми створення нанодротів типу ядро-оболонка з періодичною модуляцією радіусу нанодроту вздовж його довжини з наперед заданими проміжками між «нанокраплями» на поверхні ядра, розміром цих нанокрапель та їх морфологією.

При виконанні дисертаційної роботи здобувачем було отримано наступні наукові результати:

1. Проаналізовано проблеми термічної стійкості нанодротів з кубічною гранецентрованою, об'ємноцентрованою та алмазоподібною кристалічними ґратками. Показано, що кінетика розпаду нанодротів може суттєво відрізнятися від розпаду циліндричних струменів рідини для яких параметр розпаду $\Lambda/r_0 \approx 9$. Встановлено, що суттєві відмінності в розпаді наностержнів від струменів рідини насамперед пов'язані анізотропією густини поверхневої енергії нанодротів, що приводить до суттєвих варіацій значень параметра розпаду, Λ/r_0 , часу розпаду та розміру сформованих наночастинок для нанодротів з різною орієнтацією осі відносно їх внутрішньої кристалічної структури. Наприклад було показано, що для випадку ГЦК кристалічної ґратки бічна поверхня наностержнів з [110]-орієнтацією покрита в основному гранями [111]-типу, які мають мінімальну густину поверхневої енергії. В результаті [110]-нанодріт є надзвичайно стійким до розпаду, що виникає лише в гарячому температурному режимі з

- відповідним значенням параметра розпаду $\sim 25 - 30$, що втричі перевищує значення отримане з теоретичних розрахунків. З іншого боку, для ГЦК нанодротів з [100] орієнтацією було встановлено, що розпад відбувається в усіх температурних режимах, а значення параметра Λ/r_0 змінюється в межах від 8 до 9.5. Таким чином, в проведених дослідженнях продемонстровано, що можливість управління орієнтацією нанодроту є інструментом для контролю термічної нестійкості нанодротів, оскільки можна оцінити орієнтацію «основних» граней кристалів (тобто площин конструкції Вульфа) відносно осі наностержня та проаналізувати структуру бічних поверхонь. Це дозволить спрогнозувати різні сценарії розпаду та визначати відповідні параметри для технічних застосувань.
2. На базі відомого виразу (1.11) для дисипативних систем та на основі припущення, що густина поверхневої енергії нанодроту, σ , є парною функцією кута, γ , що лежить між нормаллю до осі нанодроту та нормаллю до поверхні в заданій точці, було створено аналітичну модель, що враховує вплив анізотропії густини поверхневої енергії на процес розпаду. Отримане в даній моделі співвідношення (1.17) дозволяє досить точно оцінити величину параметра розпаду для наностержнів різних орієнтацій. Зокрема, для ГЦК наностержнів з [100] та [111] орієнтаціями оцінка отримана з побудованої аналітичної моделі дала похибку менше 10%. Побудована аналітична модель дозволяє краще інтерпретувати експериментальні результати та дає можливість встановити відносний вплив інших факторів на кінетику процесу.
 3. Встановлено, що залежно від температури та орієнтації осі відносно внутрішньої кристалічної структури, на поверхні нанодротів з алмазоподібною та об'ємноцентрованою кубічною кристалічними ґратками можуть розвиватися високоамплітудні модуляції поперечного перерізу з

- ультракороткими довжинами хвиль, $\lambda \approx 4.2 - 5.5r_0$, що лежать за межами нижнього порогу нестабільності визначеного в аналітичній моделі Ніколса-Маллінза. Показано, що в основі цього процесу лежить добре відомий ефект roughening transition, який проявляється в квазіодновимірних системах / нанодротах з вираженою анізотропією густини поверхневої енергії. Такі наноструктури з короткохвильовими модуляціями радіуса (андулоїди) є надзвичайно стійкими до розпаду оскільки вільна енергія, F , таких систем знаходиться в одному з локальних мінімумів. Продемонстровано, що розпад таких наностержнів на окремі нанокластери як правило відбувається після того як сусідні зони уширення поглинають одна одну. У зв'язку з цим відстань між «нанокраплями» не відповідає довжині хвилі збурень поверхні на початковій стадії розвитку нестійкості і визначається взаємодією різних мод на нелінійній стадії розпаду.
4. Для випадку ГЦК ґратки було інтерпретовано доволі неочікувані експериментальні результати із золотими нанодротами [94] радіусом порядку $\approx 7nm$. Під впливом опромінення електронним пучком на їх поверхні з'явилися модуляції радіуса з довжиною хвилі $\lambda \sim (5.2 - 5.6)r_0 < \lambda_{cr}$. Проведене дослідження показало, що без значного нагрівання нанодроту інтенсифікація поверхневої дифузії атомів наностержня електронним пучком, може стати причиною виникнення ефекту roughening transition, що і призводить до короткохвильових модуляцій поперечного перерізу наностержня. Також для випадків ОЦК та ГЦК решіток продемонстровано, що можна збуджувати або метастабільні структури з довжиною хвилі нижче порога енергетичної нестабільності $\lambda < 4.5r_0$, або нестабільні - з великим значенням довжини хвилі, λ ($\lambda > 14.5r_0$). Управління довжинами хвиль збурень поперечного перерізу дає можливість контролювати відстань між нанокраплями в режимі розпаду

- нанодротів, що робить отримані результати потенційно корисними наприклад для розробки оптичних хвилеводів на основі упорядкованих ланцюгів наночастинок.
5. При вивченні процесів синтезу шляхом дифузійного осадження атомів на одновимірних підкладках було розкрито особливості формування нанокластерів на поверхнях базових наностержнів та встановлено фізичні механізми їх самовпорядкування. Показано, що оскільки трансформація геометрії системи повинна відповідати мінімізації загальної поверхневої енергії в процесі синтезу, морфологія системи буде формуватися в основному фрагментами кристалографічних поверхонь, які мають мінімальну густину поверхневої енергії і визначають рівноважну конфігурацію Вульфа ізольованої наночастинок. У зв'язку з цим спостерігається прояв анізотропії по орієнтації початкової структури нанодроту відносно кристалографічних вісей. Визначено, що основними фізичними механізмами, що відповідають за самовпорядкування є поверхнева дифузія атомів, що є причиною формування ядер з яких виростають нанокластери, та ефект тіні, який суттєво знижує густину просторового дифузійного потоку атомів в міжкластерні інтервали чим запобігає формуванню нанокластерів другого покоління. В проведених дослідженнях показано, що при постійній швидкості подачі атомів в систему ці два механізми самовпорядкування працюють “окремо” – поверхнева дифузія відповідає лише за початкове розташування новоутворених кластерів, а ефект тіні дає суттєвий вклад лише коли нанокластери першого покоління досягли значних розмірів. У зв'язку з цим періодичність нанокластерів на фінальній стадії синтезу часто залишає бажати кращого. Саме тому в даних дослідженнях було запропоновано кілька режимів синтезу нанокластерів, в яких швидкість постачання вільних

атомів змінюється з часом. В такий спосіб вдалося “ввімкнути” два механізми самовпорядкування одночасно, що, в результаті дозволило отримати високовпорядковані системи нанокластерів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ahn, J.-H.; Choi, S.-J.; Han, J.-W.; Park, T. J.; Lee, S. Y.; Choi, Y.-K. Double-Gate Nanowire Field Effect Transistor for a Biosensor. *Nano Lett.* **2010**, *10* (8), 2934–2938.
2. Claussen, J. C.; Franklin, A. D.; Ul Haque, A.; Porterfield, D. M.; Fisher, T. S. Electrochemical Biosensor of Nanocube-Augmented Carbon Nanotube Networks. *ACS Nano* **2009**, *3* (1), 37–44.
3. Wang, Q.; Min, F.; Zhu, J. Preparation of Gold Nanowires and Its Application in Glucose Biosensing. *Mater. Lett.* **2013**, *91*, 9–11.
4. Xue, Z.; Dong, T.; Zhu, Z.; Zhao, Y.; Sun, Y.; Yu, L. Engineering In-Plane Silicon Nanowire Springs for Highly Stretchable Electronics. *J. Semicond.* **2018**, *39* (1), 011001.
5. Zhang, K.; Wang, Z. L.; Yang, Y. Enhanced P3HT/ZnO Nanowire Array Solar Cells by Pyro-Phototronic Effect. *ACS Nano* **2016**, *10* (11), 10331–10338.
6. Yin, Y.; Sun, Y.; Yu, M.; Liu, X.; Jiang, T.; Yang, B.; Liu, D.; Liu, S.; Cao, W. ZnO Nanorod Array Grown on Ag Layer: A Highly Efficient Fluorescence Enhancement Platform. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 8152.
7. Chung, S.-W.; Yu, J.-Y.; Heath, J. R. Silicon Nanowire Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76* (15), 2068–2070.
8. Colli, A.; Hofmann, S.; Fasoli, A.; Ferrari, A. C.; Ducati, C.; Dunin-Borkowski, R. E.; Robertson, J. Synthesis and Optical Properties of Silicon Nanowires Grown by Different Methods. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2006**, *85* (3), 247–253.
9. Au, F. C. K.; Wong, K. W.; Tang, Y. H.; Zhang, Y. F.; Bello, I.; Lee, S. T. Electron Field Emission from Silicon Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75* (12), 1700–1702.

10. Holmes, J. D.; Ziegler, K. J.; Johnston, K. P.; Doty, R. C.; Korgel, B. A. Artificial Atoms of Silicon. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, 582 (H2.5). <https://doi.org/10.1557/proc-582-h2.5>.
11. Ding, S. A.; Ikeda, M.; Fukuda, M.; Miyazaki, S.; Hirose, M. Quantum Confinement Effect in Self-Assembled, Nanometer Silicon Dots. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73 (26), 3881–3883.
12. Marsen, B.; Sattler, K. Fullerene-Structured Nanowires of Silicon. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1999**, 60 (16), 11593–11600.
13. Goldberger, J.; Hochbaum, A. I.; Fan, R.; Yang, P. Silicon Vertically Integrated Nanowire Field Effect Transistors. *Nano Lett.* **2006**, 6 (5), 973–977.
14. Zhong, Z.; Fang, Y.; Lu, W.; Lieber, C. M. Coherent Single Charge Transport in Molecular-Scale Silicon Nanowires. *Nano Lett.* **2005**, 5 (6), 1143–1146.
15. Demami, F.; Ni, L.; Rogel, R.; Salaun, A. C.; Pichon, L. Silicon Nanowires Synthesis for Chemical Sensor Applications. *Procedia Eng.* **2010**, 5, 351–354.
16. Cui, Y.; Wei, Q.; Park, H.; Lieber, C. M. Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. *Science* **2001**, 293 (5533), 1289–1292.
17. Lechuga, L. M.; Tamayo, J.; Álvarez, M.; Carrascosa, L. G.; Yufera, A.; Doldán, R.; Peralías, E.; Rueda, A.; Plaza, J. A.; Zinoviev, K.; Domínguez, C.; Zaballos, A.; Moreno, M.; Martínez-A, C.; Wenn, D.; Harris, N.; Bringer, C.; Bardinal, V.; Camps, T.; Vergnenègre, C.; Fontaine, C.; Díaz, V.; Bernad, A. A Highly Sensitive Microsystem Based on Nanomechanical Biosensors for Genomics Applications. *Sens. Actuators B Chem.* **2006**, 118 (1–2), 2–10.
18. Li, Z.; Chen, Y.; Li, X.; Kamins, T. I.; Nauka, K.; Williams, R. S. Sequence-Specific Label-Free DNA Sensors Based on Silicon Nanowires. *Nano Lett.* **2004**, 4 (2), 245–247.

19. Llobet, J.; Rius, G.; Chuquitarqui, A.; Borrísé, X.; Koops, R.; van Veghel, M.; Perez-Murano, F. Arrays of Suspended Silicon Nanowires Defined by Ion Beam Implantation: Mechanical Coupling and Combination with CMOS Technology. *Nanotechnology* **2018**, *29* (15), 155303.
20. Eom, K.; Park, H. S.; Yoon, D. S.; Kwon, T. Nanomechanical Resonators and Their Applications in Biological/Chemical Detection: Nanomechanics Principles. *Phys. Rep.* **2011**, *503* (4–5), 115–163.
21. Cui, H.; Wang, B.; Wang, W.; Hao, Y.; Liu, C.; Song, K.; Zhang, S.; Wang, S. Frosted Slides Decorated with Silica Nanowires for Detecting Circulating Tumor Cells from Prostate Cancer Patients. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (23), 19545–19553.
22. Legallais, M.; Nguyen, T. T. T.; Cazimajou, T.; Mouis, M.; Salem, B.; Ternon, C. Material Engineering of Percolating Silicon Nanowire Networks for Reliable and Efficient Electronic Devices. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *238* (121871), 121871.
23. Namdari, P.; Daraee, H.; Eatemadi, A. Recent Advances in Silicon Nanowire Biosensors: Synthesis Methods, Properties, and Applications. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11* (1), 406.
24. Hochbaum, A. I.; Fan, R.; He, R.; Yang, P. Controlled Growth of Si Nanowire Arrays for Device Integration. *Nano Lett.* **2005**, *5* (3), 457–460.
25. Yang, C.; Barrelet, C. J.; Capasso, F.; Lieber, C. M. Single P-Type/Intrinsic/n-Type Silicon Nanowires as Nanoscale Avalanche Photodetectors. *Nano Lett.* **2006**, *6* (12), 2929–2934.
26. Vardi, A.; Akopian, N.; Bahir, G.; Doyennette, L.; Tchernycheva, M.; Nevou, L.; Julien, F. H.; Guillot, F.; Monroy, E. Room Temperature Demonstration of GaN/AlN Quantum Dot Intraband Infrared Photodetector at Fiber-Optics Communication Wavelength. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (14), 143101.

27. Dawood, M. K.; Tripathy, S.; Dolmanan, S. B.; Ng, T. H.; Tan, H.; Lam, J. Influence of Catalytic Gold and Silver Metal Nanoparticles on Structural, Optical, and Vibrational Properties of Silicon Nanowires Synthesized by Metal-Assisted Chemical Etching. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112* (7), 073509.
28. Osminkina, L. A.; Gonchar, K. A.; Marshov, V. S.; Bunkov, K. V.; Petrov, D. V.; Golovan, L. A.; Talkenberg, F.; Sivakov, V. A.; Timoshenko, V. Y. Optical Properties of Silicon Nanowire Arrays Formed by Metal-Assisted Chemical Etching: Evidences for Light Localization Effect. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7* (1), 524.
29. Stelzner, T.; Pietsch, M.; Andrä, G.; Falk, F.; Ose, E.; Christiansen, S. Silicon Nanowire-Based Solar Cells. *Nanotechnology* **2008**, *19* (29), 295203.
30. Sivakov, V.; Andrä, G.; Gawlik, A.; Berger, A.; Plentz, J.; Falk, F.; Christiansen, S. H. Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass: Synthesis, Optical Properties, and Cell Parameters. *Nano Lett.* **2009**, *9* (4), 1549–1554.
31. Law, M.; Greene, L.; Johnson, J.; Saykally, R.; Yang, P. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials* **2005**, *4*(6), 455-459.
32. Kempa, T. J.; Lieber, C. M. Semiconductor Nanowire Solar Cells: Synthetic Advances and Tunable Properties. *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86* (1), 13–26.
33. Tanabe, K.; Fontcuberta i Morral, A.; Atwater, H. A.; Aiken, D. J.; Wanlass, M. W. Direct-Bonded GaAs/InGaAs Tandem Solar Cell. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (10), 102106.
34. Misra, S.; Yu, L.; Foldyna, M.; Roca i Cabarrocas, P. High Efficiency and Stable Hydrogenated Amorphous Silicon Radial Junction Solar Cells Built on VLS-Grown Silicon Nanowires. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *118*, 90–95.
35. Tang, J.; Maurice, J.-L.; Chen, W.; Misra, S.; Foldyna, M.; Johnson, E. V.; Roca I Cabarrocas, P. Plasma-Assisted Growth of Silicon Nanowires by Sn Catalyst: Step-by-Step Observation. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11* (1), 455.

36. Wallentin, J.; Anttu, N.; Asoli, D.; Huffman, M.; Aberg, I.; Magnusson, M. H.; Siefert, G.; Fuss-Kailuweit, P.; Dimroth, F.; Witzigmann, B.; Xu, H. Q.; Samuelson, L.; Deppert, K.; Borgström, M. T. InP Nanowire Array Solar Cells Achieving 13.8% Efficiency by Exceeding the Ray Optics Limit. *Science* **2013**, *339* (6123), 1057–1060.
37. Kempa, T. J.; Day, R. W.; Kim, S.-K.; Park, H.-G.; Lieber, C. M. Semiconductor Nanowires: A Platform for Exploring Limits and Concepts for Nano-Enabled Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (3), 719.
38. Kim, S.-K.; Day, R. W.; Cahoon, J. F.; Kempa, T. J.; Song, K.-D.; Park, H.-G.; Lieber, C. M. Tuning Light Absorption in Core/Shell Silicon Nanowire Photovoltaic Devices through Morphological Design. *Nano Lett.* **2012**, *12* (9), 4971–4976.
39. Yu, X.; Shen, X.; Mu, X.; Zhang, J.; Sun, B.; Zeng, L.; Yang, L.; Wu, Y.; He, H.; Yang, D. High Efficiency Organic/Silicon-Nanowire Hybrid Solar Cells: Significance of Strong Inversion Layer. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 17371.
40. Gouda, A. M.; Allam, N. K.; Swillam, M. A. Efficient Fabrication Methodology of Wide Angle Black Silicon for Energy Harvesting Applications. *RSC Adv.* **2017**, *7* (43), 26974–26982.
41. Tian, B.; Zheng, X.; Kempa, T. J.; Fang, Y.; Yu, N.; Yu, G.; Huang, J.; Lieber, C. M. Coaxial Silicon Nanowires as Solar Cells and Nanoelectronic Power Sources. *Nature* **2007**, *449* (7164), 885–889.
42. Khaled, A.; Hameed, M. F. O.; Rahman, B. M. A.; Grattan, K. T. V.; Obayya, S. S. A.; Hussein, M. Characteristics of Silicon Nanowire Solar Cells with a Crescent Nanohole. *Opt. Express* **2020**, *28* (21), 31020–31033.
43. Day, R. W.; Mankin, M. N.; Gao, R.; No, Y.-S.; Kim, S.-K.; Bell, D. C.; Park, H.-G.; Lieber, C. M. Plateau-Rayleigh Crystal Growth of Periodic Shells on One-Dimensional Substrates. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (4), 345–352.

44. Day, R. W.; Mankin, M. N.; Lieber, C. M. Plateau-Rayleigh Crystal Growth of Nanowire Heterostructures: Strain-Modified Surface Chemistry and Morphological Control in One, Two, and Three Dimensions. *Nano Lett.* **2016**, *16* (4), 2830–2836.
45. Lauhon, L. J.; Gudiksen, M. S.; Wang, D.; Lieber, C. M. Epitaxial Core-Shell and Core-Multishell Nanowire Heterostructures. *Nature* **2002**, *420* (6911), 57–61.
46. Mata, M. de la; Zhou, X.; Furtmayr, F.; Teubert, J.; Gradečak, S.; Eickhoff, M.; Fontcuberta i Morral, A.; Arbiol, J. A Review of MBE Grown 0D, 1D and 2D Quantum Structures in a Nanowire. *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices* **2013**, *1* (28), 4300.
47. Hochbaum, A. I.; Chen, R.; Delgado, R. D.; Liang, W.; Garnett, E. C.; Najarian, M.; Majumdar, A.; Yang, P. Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires. *Nature* **2008**, *451* (7175), 163–167.
48. Lim, S. K.; Crawford, S.; Haberfehlner, G.; Gradečak, S. Controlled Modulation of Diameter and Composition along Individual III-V Nitride Nanowires. *Nano Lett.* **2013**, *13* (2), 331–336.
49. Zhang, X.-M.; Akita, H.; Ihara, M. Epitaxial Growth of Silicon Nanowire Arrays at Wafer-Scale Using High-Speed Rotating-Disk CVD for Improved Light-Trapping. *CrystEngComm* **2016**, *18* (33), 6153–6157.
50. Takasaki, M.; Tago, M.; Oaki, Y.; Imai, H. Thermally Induced Fragmentation of Nanoscale Calcite. *RSC Adv.* **2020**, *10* (10), 6088–6091.
51. Zhang, Y.; Yan, Y.; Zhu, F. The Periodic Instability of Diameter of ZnO Nanowires via a Self-Oscillatory Mechanism. *Nanoscale Res. Lett.* **2007**, *2* (10), 492–495.
52. Xue, Z.; Xu, M.; Zhao, Y.; Wang, J.; Jiang, X.; Yu, L.; Wang, J.; Xu, J.; Shi, Y.; Chen, K.; Roca I Cabarrocas, P. Engineering Island-Chain Silicon Nanowires via a Droplet Mediated Plateau-Rayleigh Transformation. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 12836.

53. Biswas, S.; Doherty, J.; Majumdar, D.; Ghoshal, T.; Rahme, K.; Conroy, M.; Singha, A.; Morris, M. A.; Holmes, J. D. Diameter-Controlled Germanium Nanowires with Lamellar Twinning and Polytypes. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (9), 3408–3416.
54. Xue, Z.; Xu, M.; Li, X.; Wang, J.; Jiang, X.; Wei, X.; Yu, L.; Chen, Q.; Wang, J.; Xu, J.; Shi, Y.; Chen, K.; Roca i Cabarrocas, P. In-Plane Self-Turning and Twin Dynamics Renders Large Stretchability to Mono-like Zigzag Silicon Nanowire Springs. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26* (29), 5352–5359.
55. Hwang, S.-W.; Lee, C. H.; Cheng, H.; Jeong, J.-W.; Kang, S.-K.; Kim, J.-H.; Shin, J.; Yang, J.; Liu, Z.; Ameer, G. A.; Huang, Y.; Rogers, J. A. Biodegradable Elastomers and Silicon Nanomembranes/Nanoribbons for Stretchable, Transient Electronics, and Biosensors. *Nano Lett.* **2015**, *15* (5), 2801–2808.
56. Heiss, M.; Fontana, Y.; Gustafsson, A.; Wüst, G.; Magen, C.; O'Regan, D. D.; Luo, J. W.; Ketterer, B.; Conesa-Boj, S.; Kuhlmann, A. V.; Houel, J.; Russo-Averchi, E.; Morante, J. R.; Cantoni, M.; Marzari, N.; Arbiol, J.; Zunger, A.; Warburton, R. J.; Fontcuberta i Morral, A. Self-Assembled Quantum Dots in a Nanowire System for Quantum Photonics. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (5), 439–444.
57. Panciera, F.; Chou, Y.-C.; Reuter, M. C.; Zakharov, D.; Stach, E. A.; Hofmann, S.; Ross, F. M. Synthesis of Nanostructures in Nanowires Using Sequential Catalyst Reactions. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (8), 820–825.
58. Li, H.; Biser, J. M.; Perkins, J. T.; Dutta, S.; Vinci, R. P.; Chan, H. M. Thermal Stability of Cu Nanowires on a Sapphire Substrate. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103* (2), 024315.
59. Rauber, M.; Muench, F.; Toimil-Molares, M. E.; Ensinger, W. Thermal Stability of Electrodeposited Platinum Nanowires and Morphological Transformations at Elevated Temperatures. *Nanotechnology* **2012**, *23* (47), 475710.

60. Volk, A.; Knez, D.; Thaler, P.; Hauser, A. W.; Grogger, W.; Hofer, F.; Ernst, W. E. Thermal Instabilities and Rayleigh Breakup of Ultrathin Silver Nanowires Grown in Helium Nanodroplets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (38), 24570–24575.
61. Gill, S. P. A. Controlling the Rayleigh Instability of Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* (14), 143108..
62. Naik, J. P.; Das, K.; Prewett, P. D.; Raychaudhuri, A. K.; Chen, Y. Liquid-like Instabilities in Gold Nanowires Fabricated by Focused Ion Beam Lithography. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101* (16), 163108.
63. Granberg, F.; Parviainen, S.; Djurabekova, F.; Nordlund, K. Investigation of the Thermal Stability of Cu Nanowires Using Atomistic Simulations. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115* (21), 213518.
64. Maier, S. A.; Kik, P. G.; Atwater, H. A.; Meltzer, S.; Harel, E.; Koel, B. E.; Requicha, A. A. G. Local Detection of Electromagnetic Energy Transport below the Diffraction Limit in Metal Nanoparticle Plasmon Waveguides. *Nat. Mater.* **2003**, *2* (4), 229–232.
65. Gorshkov, V.; Zavalov, A.; Privman, V. Shape Selection in Diffusive Growth of Colloids and Nanoparticles. *Langmuir* **2009**, *25* (14), 7940–7953.
66. Gorshkov, V.; Privman, V. Models of Synthesis of Uniform Colloids and Nanocrystals. *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **2010**, *43* (1), 1–12.
67. Gorshkov, V.; Zavalov, O.; Atanassov, P. B.; Privman, V. Morphology of Nanoclusters and Nanopillars Formed in Nonequilibrium Surface Growth for Catalysis Applications. *Langmuir* **2011**, *27* (13), 8554–8561.
68. Privman, V.; Gorshkov, V.; Zavalov, O. Formation of Nanoclusters and Nanopillars in Nonequilibrium Surface Growth for Catalysis Applications: Growth by Diffusional Transport of Matter in Solution Synthesis. *Heat Mass Transf.* **2014**, *50* (3), 383–392.

69. Gorshkov, V.; Kuzmenko, V.; Privman, V. Nonequilibrium Kinetic Study of Sintering of Dispersed Nanoparticles. *CrystEngComm* **2013**, *15* (36), 7177.
70. Privman, V.; Gorshkov, V.; Yaish, Y. E. Kinetics Modeling of Nanoparticle Growth on and Evaporation off Nanotubes. *J. Appl. Phys.* **2017**, *121* (1), 014301.
71. Sevonkaev, I.; Privman, V.; Goia, D. Synthesis of Dispersed Metal Particles for Applications in Photovoltaics, Catalysis, and Electronics. *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17* (2), 279–297.
72. Gorshkov, V.; Privman, V. Kinetic Monte Carlo Model of Breakup of Nanowires into Chains of Nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2017**, *122* (20), 204301.
73. Gorshkov, V. N.; Sareh, P.; Tereshchuk, V. V.; Soleiman-Fallah, A. Dynamics of Anisotropic Break-up in Nanowires of FCC Lattice Structure. *Adv. Theory Simul.* **2019**, *2* (9), 1900118.
74. Bechstedt, F. *Principles of Surface Physics*, 3rd ed.; Springer Berlin: Berlin, Germany, 2012.
75. Gorshkov, V.; Kuzmenko, V.; Privman, V. Nonequilibrium Kinetic Modeling of Sintering of a Layer of Dispersed Nanocrystals. *CrystEngComm* **2014**, *16* (45), 10395–10409.
76. Gorshkov, V.; Kuzmenko, V.; Privman, V. Mechanisms of Interparticle Bridging in Sintering of Dispersed Nanoparticles. *arXiv [cond-mat.mtrl-sci]*, 2014.
77. Wulff, G. XXV. Zur Frage Der Geschwindigkeit Des Wachstums Und Der Auflösung Der Krystallflächen. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **1901**, *34* (1–6). <https://doi.org/10.1524/zkri.1901.34.1.449>.
78. Herring, C. *Structure and Properties of Solid Surfaces*, (Eds: R. Gomer, C. S. Smith), University of Chicago Press, Chicago, IL 1953, Ch. 1.
79. Mackenzie, J. K.; Moore, A. J. W.; Nicholas, J. F. Bonds Broken at Atomically Flat Crystal Surfaces—I. *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, *23* (3), 185–196.

80. Venables, J. A. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*; Cambridge University Press: Cambridge, England, 2000.
81. Barmparis, G. D.; Lodziana, Z.; Lopez, N.; Remediakis, I. N. Nanoparticle Shapes by Using Wulff Constructions and First-Principles Calculations. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 361–368.
82. Lai, K. C.; Evans, J. W. Reshaping and Sintering of 3D Fcc Metal Nanoclusters: Stochastic Atomistic Modeling with Realistic Surface Diffusion Kinetics. *Phys. Rev. Mater.* **2019**, *3* (2). <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.3.026001>.
83. 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**, *17* (24), 5954–5959.
84. Nichols, F. A.; Mullins, W. W. Morphological Changes of a Surface of Revolution Due to Capillarity-induced Surface Diffusion. *J. Appl. Phys.* **1965**, *36* (6), 1826–1835.
85. Weeks, J. D. The Roughening Transition. In *Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems*; Springer US: Boston, MA, 1980; pp 293–317.
86. Rost, M. J.; van Albada, S. B.; Frenken, J. W. M. Thermally Activated Domain Boundary Formation on a Missing Row Reconstructed Surface: Au(110). *Surf. Sci.* **2003**, *547* (1–2), 71–84.
87. King, D. A.; Woodruff, D. P. Preface. In *Phase Transitions and Adsorbate Restructuring at Metal Surfaces*; Elsevier, 1994; p vii.
88. Karim, S.; Toimil-Molares, M. E.; Ensinger, W.; Balogh, A. G.; Cornelius, T. W.; Khan, E. U.; Neumann, R. Influence of Crystallinity on the Rayleigh Instability of Gold Nanowires. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2007**, *40* (12), 3767–3770.
89. Vigonski, S.; Jansson, V.; Vlassov, S.; Polyakov, B.; Baibuz, E.; Oras, S.; Aabloo, A.; Djurabekova, F.; Zadin, V. Au Nanowire Junction Breakup through Surface Atom Diffusion. *Nanotechnology* **2018**, *29* (1), 015704.

90. Galanakis, I.; Bihlmayer, G.; Bellini, V.; Papanikolaou, N.; Zeller, R.; Blügel, S.; Dederichs, P. H. Broken-Bond Rule for the Surface Energies of Noble Metals. *EPL* **2002**, *58* (5), 751–757.
91. 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**, *85* (22), 5337–5339.
92. Mullins, W. W.; Sekerka, R. F. Stability of a Planar Interface during Solidification of a Dilute Binary Alloy. In *Dynamics of Curved Fronts*; Elsevier, 1988; pp 345–352.
93. Heyraud, J. C.; Métois, J. J.; Bermond, J. M. The Roughening Transition of the Si113 and Si110 Surfaces – an in Situ, Real Time Observation. *Surf. Sci.* **1999**, *425* (1), 48–56.
94. Xu, S.; Li, P.; Lu, Y. In Situ Atomic-Scale Analysis of Rayleigh Instability in Ultrathin Gold Nanowires. *Nano Res.* **2018**, *11* (2), 625–632.
95. Gorshkov, V. N.; Tereshchuk, V. V.; Sareh, P. Restructuring and Breakup of Nanowires with the Diamond Cubic Crystal Structure into Nanoparticles. *Mater. Today Commun.* **2020**, *22* (100727), 100727.
96. Dutta, A.; Chatterjee, S.; Raychaudhuri, A. K.; Moitra, A.; Saha-Dasgupta, T. In-Silico Investigation of Rayleigh Instability in Ultra-Thin Copper Nanowire in Premelting Regime. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115* (24), 244303.
97. Claudin, P.; Durán, O.; Andreotti, B. Dissolution Instability and Roughening Transition. *J. Fluid Mech.* **2017**, *832* (R2). <https://doi.org/10.1017/jfm.2017.711>.
98. Maxson, J. B.; Savage, D. E.; Liu, F.; Tromp, R. M.; Reuter, M. C.; Lagally, M. G. Thermal Roughening of a Thin Film: A New Type of Roughening Transition. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85* (10), 2152–2155.
99. Suzuki, T.; Minoda, H.; Tanishiro, Y.; Yagi, K. REM Studies of the Roughening Transitions of Si High Index Surfaces. *Thin Solid Films* **1999**, *343–344*, 423–426.

100. Dashti-Naserabadi, H.; Saberi, A. A.; Rouhani, S. Roughening Transition and Universality of Single Step Growth Models in (2+1)-Dimensions. *New J. Phys.* **2017**, *19* (6), 063035.
101. Eggers, J.; Villermaux, E. Physics of Liquid Jets. *Rep. Prog. Phys.* **2008**, *71* (3), 036601.
102. Bernoff, A. J.; Bertozzi, A. L.; Witelski, T. P. Axisymmetric Surface Diffusion: Dynamics and Stability of Self-Similar Pinchoff. *J. Stat. Phys.* **1998**, *93* (3/4), 725–776.
103. Plateau, J. *Experimental and Theoretical Statics of Liquids Subject to Molecular Forces Only, 1*, Gauthier-Villars, Paris, **1873**.
104. Wang, S. G.; Tian, E. K.; Lung, C. W. Surface Energy of Arbitrary Crystal Plane of Bcc and Fcc Metals. *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61* (8), 1295–1300.
105. Wen, Y.-N.; Zhang, J.-M. Surface Energy Calculation of the Bcc Metals by Using the MAEAM. *Comput. Mater. Sci.* **2008**, *42* (2), 281–285.
106. Gorshkov, V. N.; Tereshchuk, V. V.; Sareh, P. Diversity of Anisotropy Effects in the Breakup of Metallic FCC Nanowires into Ordered Nanodroplet Chains. *CrystEngComm* **2020**, *22* (15), 2601–2611.
107. Chen, Z.-G.; Cheng, L.; Zou, J.; Yao, X.; Lu, G. Q. M.; Cheng, H.-M. Zinc Sulfide Nanowire Arrays on Silicon Wafers for Field Emitters. *Nanotechnology* **2010**, *21* (6), 065701.
108. Dai, H.; Yu, X.; Zhao, Z.; Shi, D.; Shi, X.; Zhao, J.; Dong, X.; Zhang, D. Low Temperature RF-Plasma Initiated Rapid and Highly Ordered Fracture on Ag Nanowires. *Appl. Sci. (Basel)* **2020**, *10* (4), 1338.
109. Kamins, T. I.; Li, X.; Williams, R. S. Thermal Stability of Ti-Catalyzed Si Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82* (2), 263–265.
110. Wen-Liang, L.; Kai-Wang, Z.; Jian-Xin, Z. Thermal Stability of Silicon Nanowires: Atomistic Simulation Study. *Chin. Physics B* **2009**, *18* (7), 2920–2924.

111. Liu, H.; Dandy, D. S. *Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages*; William Andrew Publishing: Norwich, CT, 1995.
112. Eaglesham, D., White, A., Feldman, L., Moriya, N., Jacobson, D. *Equilibrium shape of Si*. *Phys. Rev. Lett.* **1993** 70 (11), 1643–1646.
113. Ye, H., Yu, J. Germanium epitaxy on silicon. *Science and Technology of Advanced Materials* **2014** 15 (2), 024601.
114. Sibirev, N. V.; Tchernycheva, M.; Timofeeva, M. A.; Harmand, J.-C.; Cirlin, G. E.; Dubrovskii, V. G. Influence of Shadow Effect on the Growth and Shape of InAs Nanowires. *J. Appl. Phys.* **2012**, 111 (10), 104317.
115. Barranco, A.; Borrás, A.; Gonzalez-Elipe, A. R.; Palmero, A. Perspectives on Oblique Angle Deposition of Thin Films: From Fundamentals to Devices. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, 76, 59–153.