Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 539.211:539.22

РАСЧЁТ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ МЕДНЫХ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ И ОРИЕНТАЦИИ

В.С. Мясниченко, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, П.М. Ершов, Е.М. Давыденкова,
Н.Ю. Сдобняков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

virtson@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.477

Аннотация: Используется решеточный метод Монте-Карло для поиска структуры поверхности кристаллических нанопроволок меди различной ориентации. Наблюдается фрагментация проволок толщиной 3,3 нм на отдельные сферические наночастицы. При повороте нанопроволоки с начальной ориентацией вдоль кристаллографической оси [100] его поверхностная энергия монотонно растёт до определенного значения угла поворота, с дальнейшим снижением при ориентации вдоль оси [110]. Зависимости поверхностной энергии от диаметра нанопроволоки не выявлено.

Ключевые слова: поверхность, метод Монте-Карло, потенциал сильной связи, кристаллическая решетка, нанопроволока, фрагментация, неустойчивость Рэлея-Плато.

1. Введение

Нитевидные нанокристаллы (ННК) представляют собой анизотропные непланарные нанообъекты, перпендикулярные поверхности подложки, с типичным поперечным размером в несколько нанометров и длиной до десятков микрометров [1].

На данный момент существует несколько методов выращивания нановискеров: молекулярно-пучковая эпитаксия, газофазная эпитаксия и газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений. ННК являются перспективным материалом для применения в нанофотонике, а также в наноэлектронике [2, 3]. Кроме того, также обнаружены уникальные свойства нановискеров из оксидных материалов, в частности, на основе меди [4, 5].

Нами уже предпринимались попытки изучения свободной поверхностной свободной энергии, в частности, для нанокластеров меди в зависимости от температуры в широком диапазоне размеров [6] методом молекулярной динамики с использованием модели погруженного атома и потенциала сильной связи. В [6] было установлено, что свободная поверхностная энергия уменьшается с увеличением размера наночастицы, но возрастает с увеличением температуры, а также было отмечено, что величина свободной поверхностной энергии с увеличением размера становится более чувствительной к изменению температуры. Данный результат имеет особую важность с учетом возможного производства [7] и дальнейшего технологического использования наночастиц меди. Таким образом, учитывая специфику наноразмерных объектов, задача по расчету

поверхностной энергии металлических наночастиц с учетом размерных эффектов размера и формы остается актуальной и может быть связана с проблемой стабильности наноразмерных объектов [8].

2. Методика компьютерного эксперимента

Поиск энергетически выгодных конфигураций металлических наноструктур, в том числе для сравнения их поверхностной энергии, не является тривиальной задачей с вычислительной точки зрения. Задача эквивалентна минимизации функции/поверхности потенциальной энергии, которая функция имеет чрезвычайно большое количество локальных минимумов. Таким образом, возникает вопрос о разработке эффективных и действенных методов.

Предлагаемый способ имеет отличительные особенности от известных. Используется решеточный метод Монте-Карло с различными решетками как регулярными наборами точек в трехмерном пространстве. Начальные положения атомов в узлах могут быть заданы, так и выбираться случайным образом. Далее производится процедура медленного (несколько десятков миллионов шагов на градус) охлаждения, что имитирует отжиг. Автоматическое растяжение/сжатие конечной заполненной решетки выполняется для того, чтобы найти более оптимальное решение.

В модели реализованы периодические граничные условия (ГУ), позволяющие использовать метод для моделирования одномерных наноструктур, в том числе ННК, а также двумерных наноплёнок. В настоящей работе использовались периодические ГУ вдоль одной оси X :

$$r_{ij} = \sqrt{|\Delta x_{ij}|^2 + |\Delta y_{ij}|^2 + |\Delta z_{ij}|^2}, |\Delta x_{ij}| = \min \left\{ |x_i - x_j|, |L_x - |x_i - x_j|| \right\},$$

где x_i и x_j это x -координаты атомов внутри периодического блока, L_x — это размер блока (величина периода вдоль оси).

Полученные структуры, в виде совокупности атомов в определенных позициях, релаксируются при низких температурах в рамках метода молекулярной динамики. Взаимодействие между атомами на всех этапах компьютерного эксперимента рассчитывалось с использованием многочастичного потенциала сильной связи (tight-binding potential) Клери и Росато [9]. Схема вычислений реализованного метода более подробно описана в [10]. Поскольку метод не является детерминированным, выполняется несколько прогонов алгоритма во время поиска оптимальной структуры. Одна из полученных после релаксации конфигураций используется в качестве приближения глобального минимума.

В работе использовался поворот блока модельной решетки на угол от до 45 градусов относительно кристаллографического направления [100].

При этом соблюдалось условие непрерывности ГЦК решётки за счёт сдвига/разориентации левого края периодического блока относительно правого края «виртуального продолжения» блока на чётное число атомных рядов. Использовались одиннадцать различных углов поворота: 0,0; 5,7; 11,3; 16,7; 21,8; 26,6; 31,0; 35,0; 38,7; 42,0; 45,0 градусов. Поворот на угол более 45 градусов приведет к получению зеркальных структур и поэтому не рассматривался. Внешний вид расчётного блока длиной 40 атомных рядов при некоторых углах поворота представлен на рис. 1.

Рис. 1. Вид расчётного блока при углах поворота: а – 0 градусов, б – 21,8 градусов, в – 35 градусов, г – 45 градусов.

Рис. 2. Зависимость (а) относительной длины блока L_{rel} и (б) угла поворота φ от величины разориентации на краях расчётного блока (в атомных слоях n).

Конфигурацию блока с ориентацией вдоль кристаллографического направления $[100]$ будем называть ‘нулевой’. При повороте происходит постепенное удлинение блока относительно нулевой конфигурации, показанное на рис. 2 а. Поэтому требуется пропорционально увеличивать число атомов на блок, для получения отрезков ННК одной толщины.

3. Результаты для медных нанокристаллов

Рассмотрены нанопроволоки меди диаметром поперечного сечения 3,3 нм, 4,2 нм, 5 нм и 5,6 нм. Размер нулевой конфигурации (без поворота): 5000, 8000, 11000 и 15000 атомов меди соответственно. Расчётный блок имел толщину 6,5 нм и 21440 узлов в конфигурации без поворота. Инициализация положения атомов в узлах производилась случайным образом.

Конечная структура получена путем медленного охлаждения от 2000 К. Наблюдался разделение ННК толщиной 3,3 нм на отдельные наночастицы, форма которых близкой к сферической (см. рис. 3). Это является следствием эффекта неустойчивости Рэлея-Плато.

Рис. 3. Вид наноструктуры с начальным диаметром 3,3 нм при угле поворота: а – одна НЧ при 21,8 градусов, б – две НЧ при 45 градусов.

Фрагментация медных нанопроволок не наблюдается нами для диаметров 4,2 нм и более. Это имеет большое значение во всех применениях, когда нановоловока подвергается воздействию повышенных температур. Термоиндуцированная фрагментация ННК вызывает нарушение электропроводности и препятствовать функционированию нанопроводной электроники, в частности прозрачных проводящих покрытий [11].

В общем случае форма поверхности нановолокна ограничена формой расчётного блока. Поверхность нулевой конфигурации (см. рис. 1 а) образована гранями типов (100) и (110) при преобладании первого типа, а поверхность блока с углом поворота 45 градусов (см. рис. 1 г) и ориентацией вдоль оси [110] образована гранями типов (100), (110) и (111). Однако размеры расчётного блока вдоль неперIODических осей выбраны «с запасом» с целью минимизации данного эффекта.

Рис. 4 иллюстрирует полученную форму двух модельных нанопроволок диаметром сечения 4,2 нм и распределение их поверхностных атомов по координационным числам.

Рис. 4. Вид нановолокна с начальным диаметром 4,2 нм при угле поворота: а – 21,8 градусов, б – 35 градусов.

Наблюдается образование ступенек на поверхности нанокристалла. Края ступенек образованы атомами с низким координационным числом (Z) равным 5–7. Судя по внешнему виду, наибольшее число ступенек на единицу поверхности образуется в конфигурациях с промежуточными углами поворота 16,7–38,7 градусов.

Однако расчёт среднего координационного числа (см. рис. 5 а) показывает монотонный рост данного показателя за счёт увеличения доли внутренних атомов с координацией 12 и появления плотноупакованных граней типа (111) с $Z=9$ при повороте решетки. Площадь самой поверхности (не показана на рисунках) убывает до угла поворота 26,6 градусов, а затем возрастает.

Зависимость поверхностной энергии ε от угла поворота расчётного блока показана на рис. 5 б. Полученные величины поверхностной энергии, при одинаковых углах поворота, статистически не различаются для рассмотренных диаметров нанопроволоки, такая зависимость нами не выявлена. Потребуется проведение дальнейших исследований с большим диапазоном диаметров для построения размерной зависимости ε .

Рис. 5. Зависимость среднего координационного числа Z (а) и поверхностной энергии ε ГПК нановолокон меди (б) от угла поворота φ .

4. Выводы

При использовании решеточного метода Монте-Карло наблюдается фрагментация нанопроволок толщиной 3,3 нм на отдельные сферические наночастицы. При повороте нановолокна толщиной 4,2 нм и более, с начальной ориентацией вдоль оси $[100]$, его поверхностная энергия монотонно растёт вплоть до угла поворота 38,7 градусов. Дальнейшее снижение поверхностной энергии в области 45 градусов объясняется появлением граней типа (110), (111), и уменьшением числа атомных ступенек на поверхности.

Авторы благодарят Rossen Mikhov и Leoneed Kirilov из Института информационных и коммуникационных технологий Болгарской академии наук за реализацию решеточного метода Монте-Карло.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-38-00571 мол_а, № 18-03-00132 а).

Библиографический список:

1. **Самсоненко, Ю.Б.** Исследование процессов самокаталитического роста $GaAs$ нитевидных кристаллов на модифицированных поверхностях $Si(111)$, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии / Ю.Б. Самсоненко, Г.Э. Цырлин, А.И. Хребтов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – Вып. 4. – С. 441-445.
2. **Cui, Y.** Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species // Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C.M. Lieber // Science. – 2001. – V. 293. – I. 5533. – P. 1289-1292.
3. **Ohlsson, B.J.** Growth and characterization of $GaAs$ and $InAs$ nano-whiskers and $InAs/GaAs$ heterostructures / B.J. Ohlsson, M.T. Bjork, A.I. Persson, et al. // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2002. – V. 13. – I. 2-4. – P. 1126-1130.

4. **Zhang, Q.** *CuO* nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications / Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, et al. // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 60. – P. 208-237.
5. **Abramova, A.N.** Nanowhisker of copper oxide: fabrication technique, structural features and mechanical properties / A.N. Abramova, M.V. Dorogov, S. Vlassov, et al. // *Material Physics and Mechanics*. – 2014. – V. 19. – I. 1. – P. 88-95.
6. **Myasnichenko, V.S.** Molecular dynamic investigation of size-dependent surface energy of icosahedral copper nanoparticles at different temperature / V.S. Myasnichenko, M. Razavi, M. Outokesh, et al. // *Letters on materials*. – 2016. – V. 6. – I. 4. – P. 266-270.
7. **Zhang, X.** One-step preparation of copper nanorods with rectangular cross sections / X. Zhang, D. Zhang, X. Ni, H. Zheng // *Solid State Communications*. – 2006. – V. 139. – I. 8. – P. 412-414.
8. **Samsonov, V.M.** On thermodynamic stability conditions for nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.N. Bazulev // *Surface Science*. – 2003. – V. 532-535. – P. 526-530.
9. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
10. **Myasnichenko, V.** Simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization / V. Myasnichenko, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova, N. Sdobnyakov // In: *Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2017. Studies in Computational Intelligence*; Ed. by K. Georgiev, M. Todorov, I. Georgiev. – 2019. – V. 793. – P. 277-289.
11. **De S.** Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: Extremely high DC to optical conductivity ratios / S. De, T.M. Higgins, P.E. Lyons, E.M. Doherty, et al. // *ACS Nano*. 2009. – V. 3. – № 7. – P. 1767-1774.

References:

1. **Samsonenko, Yu.B.** Issledovanie processov samokataliticheskogo rosta *GaAs* nitevidnyh kristallov na modifitsirovannyh poverhnostyah *Si(111)*, poluchennyh metodom molekulyarnopuchkovoy epitaksii / Yu.B. Samsonenko, G.E. Cyrilin, A.I. Khrebtov i dr. // *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. – 2011. – V. 45. – I. 4. – P. 441-445.
2. **Cui, Y.** Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species // Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C.M. Lieber // *Science*. – 2001. – V. 293. – I. 5533. – P. 1289-1292.
3. **Ohlsson, B.J.** Growth and characterization of *GaAs* and *InAs* nano-whiskers and *InAs/GaAs* heterostructures / B.J. Ohlsson, M.T. Bjork, A.I. Persson, et al. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2002. – V. 13. – I. 2-4. – P. 1126-1130.
4. **Zhang, Q.** *CuO* nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications / Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, et al. // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 60. – P. 208-237.
5. **Abramova, A.N.** Nanowhisker of copper oxide: fabrication technique, structural features and mechanical properties / A.N. Abramova, M.V. Dorogov, S. Vlassov, et al. // *Material Physics and Mechanics*. – 2014. – V. 19. – I. 1. – P. 88-95.
6. **Myasnichenko, V.S.** Molecular dynamic investigation of size-dependent surface energy of icosahedral copper nanoparticles at different temperature / V.S. Myasnichenko, M. Razavi, M. Outokesh, et al. // *Letters on materials*. – 2016. – V. 6. – I. 4. – P. 266-270.
7. **Zhang, X.** One-step preparation of copper nanorods with rectangular cross sections / X. Zhang, D. Zhang, X. Ni, H. Zheng // *Solid State Communications*. – 2006. – V. 139.

– I. 8. – P. 412-414.

8. **Samsonov, V.M.** On thermodynamic stability conditions for nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.N. Bazulev // *Surface Science*. – 2003. – V. 532-535. – P. 526-530.

9. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.

10. **Myasnichenko, V.** Simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization / V. Myasnichenko, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova, N. Sdobnyakov // In: *Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2017. Studies in Computational Intelligence*; Ed. by K. Georgiev, M. Todorov, I. Georgiev. – 2019. – V. 793. – P. 277-289.

11. **De S.** Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: Extremely high DC to optical conductivity ratios / S. De, T.M. Higgins, P.E. Lyons, E.M. Doherty, et al. // *ACS Nano*. 2009. – V. 3. – № 7. – P. 1767-1774.

CALCULATION OF THE SURFACE ENERGY OF COPPER NANOWIRES OF DIFFERENT THICKNESS AND ORIENTATION

V.S. Myasnichenko, A.Yu. Kolosov, D.N. Sokolov, E.M. Davydenkova, N.Yu. Sdobnyakov
Tver State University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.477

Abstract: The Monte-Carlo lattice method is used to search for the surface structure of crystalline copper nanowires of various orientations. Fragmentation of 3,3 nm thick wires into individual spherical nanoparticles is observed. When a nanowire with an initial orientation along the [100] crystallographic axis is rotated, its surface energy increases monotonically to a certain value of the angle of rotation, with a further decrease with orientation along the [110] axis. A dependence of the surface energy on the nanowire's diameter was not revealed.

Keywords: *surface, Monte Carlo method, tight-binding potential, crystal lattice, nanowire, Rayleigh-Plato instability, fragmentation.*

Мясниченко Владимир Сергеевич – научный сотрудник ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Колосов Андрей Юрьевич – научный сотрудник ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Соколов Денис Николаевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Ершов Павел Михайлович – аспирант кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Давыденкова Екатерина Михайловна – студентка 4 курса, кафедра общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Сдобняков Николай Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Vladimir S. Myasnichenko – Researcher, Tver State University

Andrey Yu. Kolosov – Researcher, Tver State University

Denis N. Sokolov – Ph. D., Researcher, Tver State University

Pavel M. Ershov – postgraduate student of the General Physics Department, Tver State University

Ekaterina M. Davydenkova – 4th year student, General Physics Department, Tver State University

Nickolay Yu. Sdobnyakov – Ph. D., Docent of the General Physics Department, Tver State University