

## 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 нанодропу набагато нижча температури плавлення матеріалу з якого він був синтезований). На заключній стадії такі модуляції приводять до розпаду нанодропу 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 нанодропи 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 ґраткою 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 модуляції 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 модуляції радіусу нанодроту від анізотропії густини поверхневої енергії, що дозволив з високою точністю передбачити значення довжини хвилі модуляції 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 модуляції 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 напряму 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.