

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет

В. М. Борисюк, О. В. Максакова

**ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ДВОВИМІРНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ
ТА МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК**

Монографія

Рекомендовано вченою радою Сумського державного університету



Суми
Сумський державний університет
2020

УДК [539.1:539.3:539.4]:004.94
Б82

Рецензенти:

О. Г. Пономарьов – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу фізики пучків заряджених частинок Інституту прикладної фізики НАН України (м. Суми);

О. Д. Погребняк – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри наноелектроніки Сумського державного університету

*Рекомендовано до видання
вченою радою Сумського державного університету
(протокол № 6 від 27 грудня 2019 року)*

Борисюк В. М.

Б82 Фізичні властивості двовимірних наноматеріалів та металевих наночастинок : монографія / В. М. Борисюк, О. В. Максакова. – Суми : Сумський державний університет, 2020. – 100 с.

ISBN 978-966-657-810-8

Монографія містить результати досліджень фізичних властивостей двовимірних наноматеріалів і металевих наночастинок методами класичної молекулярної динаміки та комп'ютерного моделювання. Розглянуто зразки двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ з $n = 1, 2, 3$, а також металеві, біметалеві наночастинок зі структурою «ядро – оболонка». Подано результати моделювання процесів деформації та зазначених зразків, і розраховано значення механічних параметрів, такі як модулі пружності та жорсткість за умови згину. Також викладено результати моделювання процесів плавлення двовимірних карбідів титану та металевих наночастинок зі структурою «ядро – оболонка», розраховано структурні параметри, а також значення температур, за яких відбувається руйнування зразків.

УДК [539.1:539.3:539.4]:004.94

ISBN 978-966-657-810-8

© Борисюк В. М., Максакова О. В., 2020
© Сумський державний університет, 2020

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1 ДЕФОРМАЦІЯ РОЗТЯГУ ДВОВИМІРНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ.....	12
1.1 Комп'ютерна модель для дослідження деформації розтягу у двовимірних карбідах титану	12
1.2 Результати моделювання деформації розтягу у двовимірних карбідах титану.....	16
РОЗДІЛ 2 ДЕФОРМАЦІЯ ЗГИНУ ТА ЖОРСТКІСТЬ ЗА УМОВИ ЗГИНУ ДВОВИМІРНИХ КАРБІДІВ ТИТАНУ	25
2.1 Комп'ютерна модель дослідження міжатомної взаємодії у двовимірних карбідах титану	25
2.2 Результати моделювання згинальної деформації у двовимірних карбідах титану.....	27
2.3 Розрахунок механічних параметрів зразків у двовимірних карбідах титану.....	31
РОЗДІЛ 3 МОДЕЛЮВАННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТА РУЙНУВАННЯ ЗА ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР ЗРАЗКІВ ДВОВИМІРНИХ КАРБІДІВ ТИТАНУ	36
3.1 Комп'ютерна модель для дослідження температурної стабільності у двовимірних карбідах титану.....	36
3.2 Результати моделювання процесу плавлення у двовимірних карбідах титану.....	43
РОЗДІЛ 4 БІМЕТАЛЕВІ НАНОДРОТИ Au–Ag: МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗА РІЗНИХ ВИДІВ ДЕФОРМАЦІЇ	56

4.1 Комп'ютерна модель дослідження сил міжатомної взаємодії атомів Au та Ag	56
4.2 Результати моделювання деформації розтягу та стискання Au–Ag-нанодроту	63
4.3 Дослідження поведінки Au–Ag-нанодроту за умови деформації зсуву	67
РОЗДІЛ 5 МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ПЛАВЛЕННЯ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК Au–Ag	71
5.1 Комп'ютерна модель дослідження процесу плавлення Au–Ag-наночастинки	71
5.2 Результати моделювання процесу плавлення Au–Ag-наночастинки	73
РОЗДІЛ 6 МОДЕЛЮВАННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТА ПЛАВЛЕННЯ МЕТАЛЕВОЇ НАНОЧАСТИНКИ Au@Pd	78
6.1 Комп'ютерна модель дослідження температурної стабільності та процесу плавлення металевої наночастинки Au@Pd	78
6.2 Результати моделювання температурної стабільності та процесу плавлення металевої наночастинки Au@Pd	79
ВИСНОВКИ	86
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	89

ВСТУП

Двовимірні карбіди титану $Ti_{n+1}C_n$ належать до великої родини карбідів і нітридів перехідних металів, так званих максенів (англ. MXenes), що мають товщину від 3 до 7 атомних шарів [1]. Більшість теоретичних і експериментальних досліджень максенів спрямовані на надзвичайні електричні та електрохімічні властивості зазначених сполук [2–8]. Існує також зацікавленість використовувати максени як підсилювачі в полімерних композитах [9], тому вивчення колоїдної стійкості вказаних двовимірних матеріалів у органічних розчинниках є актуальним завданням досліджень [10]. Проте є мало відомостей про механічні властивості максенів, за винятком декількох обчислювальних спроб визначення модуля Юнга, напружено-деформованої поведінки та механізмів руйнування окремих зразків зазначених двовимірних наноматеріалів [11, 12].

З моменту відкриття двовимірних матеріалів було розроблено декілька передових експериментальних методик дослідження їхніх механічних властивостей [13–16]. Проте реалізація таких методів для максенів являє собою складне завдання через невеликі (кілька мікрометрів) латеральні розміри наявних сьогодні двовимірних зразків зазначених наноматеріалів [17]. Дотепер не повідомлялося про експериментальні дослідження механічних властивостей нанорозмірних листів окремих максенів. Крім того, базальні площини всіх максенів, що синтезуються сьогодні, мають функціональні групи, які містять кисень і фтор, що робить експериментальні дослідження пружних властивостей чистих нанорозмірних зразків зазначених двовимірних наноматеріалів неможливими, принаймні сьогодні. А отже, вся поточна інформація про властивості чистих зразків максенів може бути отримана тільки з обчислювальних досліджень.

У перших двох розділах монографії наведені результати досліджень механічних властивостей двовимірних карбідів титану під час деформації розтягування та згину. Також наведені результати розрахунків наближених значень модуля пружності та жорсткості за умови згину. Жорсткість за умови згину (англ. Bending rigidity) є важливим параметром, що характеризує пружні властивості матеріалу за згинальної деформації. Вказаний параметр характеризує механічну стійкість об'єкта до зовнішньої згинальної сили. Вивчення поведінки двовимірних матеріалів за згинальної деформації ставить особливий інтерес через їхнє потенційне застосування як мембран і резонаторів у пристроях наноелектроніки [18–21], а також у різноманітних композитах. Нещодавно було показано, що $Ti_{n+1}C_n$ -максени більш стійкі до згину, ніж графен, оскільки шари Ti_3C_2 залишаються в планарній формі в композитних полімерних розчинах [9]. Жорсткість за умови згину пов'язана в межах загальної теорії пластин [22] і може бути розрахована за допомогою наведення згинального навантаження в центральну зону зразка та вимірювання відповідного відхилення.

Нещодавно механічні властивості максенів були досліджені за допомогою методів молекулярної динаміки [11] та теорії функціоналу густини (англ. DFT) [12]. Зокрема було показано, що модуль Юнга для максенів є меншим, ніж відповідний параметр графену, однак більша товщина моношарів максенів порівняно з графеном дозволила авторам [12] припустити, що жорсткість за умови згину для максенів повинна бути значно вищою, ніж для графену. Дотепер ця гіпотеза довгий час залишалася недослідженою. У монографії містяться результати моделювання методами класичної молекулярної динаміки згинальної деформації нанострічок двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$. Наведено результати обчислень пружних параметрів двовимірного Ti_2C під час згинання, а також наведено порів-

няння їх з аналогічними даними для інших двовимірних матеріалів.

У наступному розділі монографії репрезентовані результати дослідження температурної стабільності двовимірних карбідів титану. Температурна стабільність є одним із найважливіших характеристик будь-якого матеріалу, який використовується під час виготовлення деталей і компонентів електронних пристроїв. Цей параметр є ще більш важливим у різних нанотехнологіях, оскільки наночастинки зазвичай характеризуються меншою температурою плавлення порівняно з мікро- та макрооб'єктами [23–26].

Експериментальні дослідження температурної стабільності двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ на прикладі систем Ti_2C та Ti_3C_2 подані в роботах [27, 28], де автори вивчали термостійкість, фазові перетворення та окислення зразків із поверхневими групами F та OH під час нагрівання в атмосфері кисню та аргону. Однак дотепер не повідомлялося фундаментальних даних про плавлення зразків $Ti_{n+1}C_n$ без поверхневих груп із точним визначенням температури плавлення. У цій монографії описано дослідження поведінки двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ ($n = 1, 2, 3$) у межах моделювання методами класичної молекулярної динаміки. Зазначений метод моделювання широко використовуються для дослідження поведінки плавлення різних наноматеріалів, таких як металеві наночастинки [24, 29], вуглецеві нанотрубки [30] і двовимірні кристали [31, 32], оскільки це потужний інструмент, який може надати корисні дані щодо плавлення на наномасштабі.

Крім двовимірних наноматеріалів, значний інтерес серед низькорозмірних систем становлять металеві наночастинки (англ. Metal nanoparticles (NPs)), оскільки вони широко використовуються як гетерогенні каталізатори та в електрохімічних процесах [33]. Згідно з конвенцією Міжнародного союзу фундаментальної та прикладної хімії

(англ. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) граничний (максимальний) розмір металевих наночастинок повинен відповідати 100 нм. Розрізняють два типи металевих наночастинок: нанокластери, або нанокристали, і власне наночастинки. До першого типу відносять частинки впорядкованої будови (часто центросиметричні) розміром 1–5 нм, що містять до 1000 атомів, до другого – наночастинки розміром 5–100 нм, що складаються із 10³–10⁸ атомів. Ниткоподібні і пластинчасті частинки можуть містити набагато більшу кількість атомів і мати один або два виміри, які перевищують порогове значення, але їхні властивості в певному напрямку залишаються характерними для речовини нанокристалічного стану. Якщо металева наночастка має складну форму і будову, то як характеристичний розмір розглядають не лінійний розмір частинки загалом, а розмір її структурного елемента. Такі частинки зазвичай називають металевими наноструктурами, причому їхні лінійні розміри можуть значно перевищувати 100 нм.

Відмінності в лінійних розмірах металевих наночастинок роблять доцільним ділити їх на нуль- (0D), одно- (1D), дво- (2D) і тривимірні (3D) наночастинки. До нульвимірних відносять вільні і стабілізовані кластери, фулерени, ендофулерени і квантові точки. Клас одновимірних наноструктур репрезентований набагато більшою різноманітністю нанооб'єктів – це наностержні, нанонитки, нанотрубки і нанострічки. Серед двовимірних наноструктур виділяють тонкі плівки товщиною до сотень нанометрів, гетероструктури, плівки Ленгмюра – Блоджетт, нанопластинки, адсорбційні, і самозбірні моношари, а також двовимірні масиви об'єктів, розміри яких лежать у нанометровому діапазоні. До класу тривимірних наноструктур необхідно відносити як самі наночастинки і наночастинки в оболонці,

так і наноккомпозити і тривимірні самоорганізовані масиви нанооб'єктів.

Значний інтерес у класі одновимірних наноструктур становлять біметалеві наночастинки, оскільки вони дозволяють розробляти та проектувати нові структури з індивідуальними характеристиками, які не спостерігаються в монометалевих і сипких матеріалах [34–36]. Зокрема багато сучасних досліджень спрямовані на структури типу «ядро – оболонка» (англ. Core@Shell). Такі наночастинки широко застосовуються в напівпровідниках, оптоелектроніці, квантових точках, біологічному маркуванні і нанокаталізі [37–39].

Серед таких структур трапляються різні типи будов і форм. Так, наприклад, існують наночастинки з одиночною оболонкою, кількома оболонками, суцільною пористою оболонкою і ядром або порожнистим ядром, а також сферичної, кубічної, призматичної, шестикутної, восьмигранної, дискової, дротяної, стержневої і трубкової форм [34]. Однак найбільш поширеними є концентричні сферичні структури, коли внутрішнє ядро оточене однією або декількома оболонками з іншого матеріалу. Як матеріал для наноструктур типу «ядро – оболонка» використовується широкий діапазон комбінацій з органічних і неорганічних матеріалів.

Для розроблення і виробництва наночастинок з індивідуальними властивостями важливе розуміння структурних і термодинамічних властивостей металевих наночастинок. За останні десятиліття проводилося безліч як теоретичних, так і практичних досліджень плавлення і поверхневого плавлення біметалевих наночастинок різних форм і розмірів. Однак ці властивості не можуть бути зрозумілі лише з експериментальних даних через малі масштаби і складність структур біметалевих кластерів. Отже, необхідно також використовувати побудову аналітичних моделей і чисельне

моделювання процесів. Наступні розділи монографії присвячені описанню досліджень металевих наноструктур.

Отже, монографія має таку структуру. У першому та другому розділах для двовимірних карбідів титану із загальною хімічною формулою $Ti_{n+1}C_n$ побудовано комп'ютерну схему для чисельного моделювання динамічної поведінки досліджуваних зразків. Розроблена комп'ютерна модель ґрунтується на методах класичної молекулярної динаміки та дозволяє досліджувати основні фізичні та структурні властивості зазначених модельних зразків. У межах розробленої моделі було реалізовано алгоритм дії зовнішньої згинальної сили та сили розтягу на досліджуваний зразок, що дозволило дослідити механічні властивості $Ti_{n+1}C_n$ під час згинальної деформації та деформації розтягу. Проведено моделювання згинальної деформації та деформації розтягу двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$, під час якого були розраховані атомістичні конфігурації та фізичні характеристики досліджуваних зразків.

У третьому розділі розроблено комп'ютерні схеми для чисельного моделювання процесів плавлення двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ -систем у межах методів класичної молекулярної динаміки. Запропонована комп'ютерна модель дозволяє досліджувати структурні властивості зазначених модельних зразків під час зростання температури та розраховувати наближені значення температури плавлення. Реалізовано алгоритм підвищення температури з використанням методу термостата Берендсена, що дозволило проаналізувати температурну стабільність і поведінку під час плавлення досліджуваних зразків. Проведено моделювання процесів плавлення, під час якого були розраховані атомістичні конфігурації, середні значення потенціальної енергії та структурні параметри досліджуваних зразків, такі як функції радіального розподілу та показники Ліндемана.

У четвертому та п'ятому розділах розглядається динамічний процес деформації біметалічних нанодротин Au–Ag під дією різних видів деформацій: розтягнення, стискання, зсуву, а також проводиться дослідження структурних змін і поведінку біметалевих наночастинок сферичної форми зі структурою «ядро (Au) – оболонка (Ag)» під час підвищення зовнішньої температури.

Шостий розділ описує моделювання температурної стабільності біметалевої Au@Pd-наночастинки в межах методів молекулярної динаміки та визначення температури плавлення досліджуваного зразка. За результатами проведеного дослідження було отримано температурну залежність показника Ліндемана і середньої потенційної енергії, а також функції радіального розподілу для розглянутого зразка за різних значень температури. За результатами моделювання було побудовано атомістичні конфігурації зразка та досліджено динаміку змін його структури. Проведені розрахунки дали можливість отримати значення температури, близько до якої відбувається руйнування кристалічної структури досліджуваної наночастинки.

РОЗДІЛ 1

ДЕФОРМАЦІЯ РОЗТЯГУ

ДВОВИМІРНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Розділ присвячений огляду фізичних процесів, що відбуваються у двовимірних наноматеріалах під час деформації розтягу.

1.1 Комп'ютерна модель для дослідження деформації розтягу у двовимірних карбідах титану

Моделювання деформації розтягу зразків $Ti_{n+1}C_n$ було проведено в межах методів молекулярної динаміки (МД) [40], а отримані дані порівнювалися з даними розрахунків із перших принципів [12]. Відповідно до обраного алгоритму було розглянуто $Ti_{n+1}C_n$ -зразки, де $n = 1, 2$ та 3 , розташовані в декартовій системі координат. Всі зображення атомістичних конфігурацій $Ti_{n+1}C_n$ були отримані за допомогою програмного забезпечення Visual Molecular Dynamics [40]. Відомо, що Ti_2C та Ti_3C_2 є одними з перших досліджених максенів [1, 17], тоді як для Ti_4C_3 було проведено лише теоретичне моделювання [41]. Для моделювання деформації розтягу зразків $Ti_{n+1}C_n$ атоми титану та вуглецю розміщували в початкових положеннях відповідно до кристалічної ґратки максенів [17]. Міжатомні відстані в межах п'яти приграничних атомних шарів із кожного боку в x -напрямку залишалися фіксованими під час моделювання, а періодичні та вільні граничні умови застосовувалися до y - та z -напрянків відповідно. Схематичне зображення експериментальної конфігурації подано на рисунку 1.1.

Деталі методики проведення навантаження розтягу описано в роботі [42]. Під час деформації розтягування п'яти приграничних атомних шарів із фіксованою міжатоною відстанню на одному боці зразка розтягувалися

в напрямку x зі швидкістю деформації $0,0004 \text{ ps}^{-1}$, тоді як відповідні атомні шари на протилежному боці зразка залишалися фіксованими. Латеральні розміри (x і y)-зразків, варіювалися в межах від $19,50 \text{ nm} \times 16,84 \text{ nm}$ до $38,71 \text{ nm} \times 33,47 \text{ nm}$ відповідно, а загальна кількість атомів змінювалася від 12 288 до 87 808 залежно від типу максену та його розмірів.

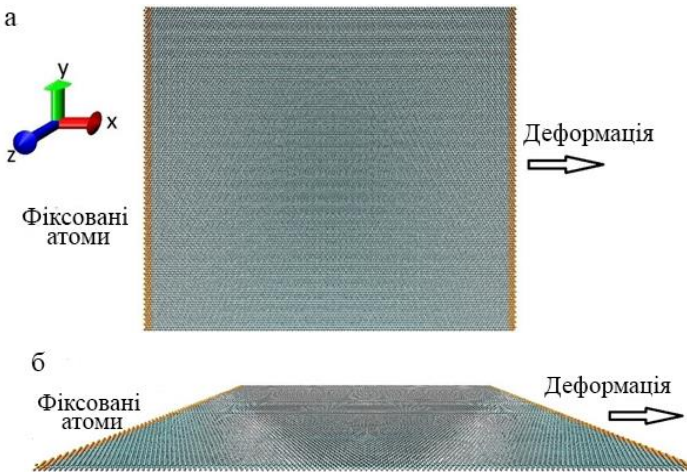


Рисунок 1.1 – Конфігурація досліджуваної системи зразка Ti_2C із латеральними розмірами $38,71 \text{ nm} \times 33,47 \text{ nm}$, що складається із 49 152 атомів. Фіксовані атоми на краях подані жовтим кольором з обох боків

Міжатомний зв'язок у МАХ-фазах, як відомо, є поєднанням металевих, ковалентного та іонного типів зв'язків [17, 43]. Тому для моделювання взаємодій між різними типами атомів було використано різні типи міжатомних потенціалів.

У роботі [8] продемонстровано, що $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n$ є металевими провідниками, а отже, у титанових шарах матеріа-

лів переважним повинен бути металевий тип зв'язку. З огляду на це припущення для описання взаємодії між атомами титану в $Ti_{n+1}C_n$ -зразках був використаний метод зануреного атома (англ. Embedded Atom Method (EAM)) [44]). Узагальнений потенціал EAM-методу широко застосовується в МД металів і сплавів і добре відтворює основні властивості вихідного матеріалу [45, 46].

Емпірична потенціальна енергетична функція (англ. Empirical potential energy function), параметризована для взаємодії C–Ti [47], була застосована для розрахунку сили взаємодії між атомами титану та вуглецю. Відповідно до цієї функції загальна потенційна енергія системи подається як обмежена сума потенціалів парного та тричастинного доданків, де парний доданок описується потенціалом Леннарда-Джонса (LJ) [48]

$$U_{ij} = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1.1)$$

де r_{ij} – відстань між атомами i та j ;

r_0 і ε_0 – рівноважна відстань і мінімальна енергія при r_0 відповідно.

Тричастинний доданок для атомів i, j, k описується потенціалом Аксілрода – Теллера (AT) [50]

$$W_{ijk} = \frac{Z(1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k)}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3}, \quad (1.2)$$

де r_{ij}, r_{ik} і r_{jk} – відстані між відповідними парами атомів;

Z – тричастинний параметр інтенсивності;

θ_i, θ_j і θ_k – кути трикутника, утвореного r_{ij}, r_{ik} і r_{jk} .

Параметри потенціалів Леннард – Джонса та Аксірода – Теллера для С–Ті-взаємодії були отримані на підставі розрахунків методами теорії функціонала густини (DFT) для моделювання покриття титаном одношарових вуглецевих нанотрубок у роботі [47]. Рівноважна міжатомна відстань парного потенціалу (1.3) була скоригована відповідно до $Ti_{n+1}C_n$ -структури [17]. Атоми вуглецю в $Ti_{n+1}C_n$ хімічно не пов'язані між собою, тому С–С-взаємодії описуються лише потенціалом Леннард – Джонса. Для потенціалів методу зануреного атома (ЕАМ) і Леннард – Джонса (LJ) відстань відсічки r_c^{EAM} становила 0,9 нм.

Для дослідження пружних властивостей $Ti_{n+1}C_n$ до зразків було застосовано деформацію розтягу, а напруження під час деформації обчислювали згідно з теоремою віріала [42, 51]

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^N r_{\alpha\beta}^i f_{\alpha\beta}^j - m^\alpha v_i^\alpha v_j^\alpha \right), \quad (1.3)$$

де ij – декартові координати;

α і β – індекси атомів;

$r_{\alpha\beta}^i$ і $f_{\alpha\beta}^i$ – відповідні компоненти відстані і сили між атомами α і β ;

m – маса атома;

V – об'єм блоку моделювання.

Значення напружень були розраховані з рівняння (1.3), далі результати експерименту було усереднено за 2000 значень. Значення модуля Юнга були отримані з лінійної регресії пружної ділянки змодельованих кривих залежності напруження від деформації.

Обчислювальний код реалізований за допомогою масивно-паралельних обчислень, передбачених платформою NVIDIA CUDA [52, 53]. Алгоритми програмного пакета LAMMPS [54] частково був використаний для обчислення міжатомних сил.

1.2 Результати моделювання деформації розтягу у двовимірних карбідах титану

На початку моделювання всі атоми системи були розміщені у вихідних положеннях, щоб утворити ідеальний зразок $Ti_{n+1}C_n$. За допомогою термостата Берендена [49] температура підтримувалася на рівні 300 К. Під час моделювання реєстрували потенційну енергію частинок, температуру системи та швидкість. Типові графіки залежності потенціальної енергії (E_{pot}) та температури, а також розподіл швидкості для Ti_2C -зразка подано на рисунку 1.2.

Як демонструє рисунок 1.2, потенціальна енергія системи після декількох великих коливань на початку циклу досягає рівноважного значення з передбачуваними статистичними коливаннями навколо неї. Розподіл швидкостей повторює профіль Максвелла – Больцмана, тоді як температура системи підтримується на рівні 300 К. Знімки атомної конфігурації зразків після врівноваження систем подані на рисунку 1.3.

Після врівноваження до зразків було застосовано процедуру навантаження розтягу, під час якої напруження обчислювалися за рівнянням (1.3). На рисунку 1.4 подані криві залежності напруження від деформації, отримані для зразків Ti_2C , Ti_3C_2 та Ti_4C_3 під час експерименту.

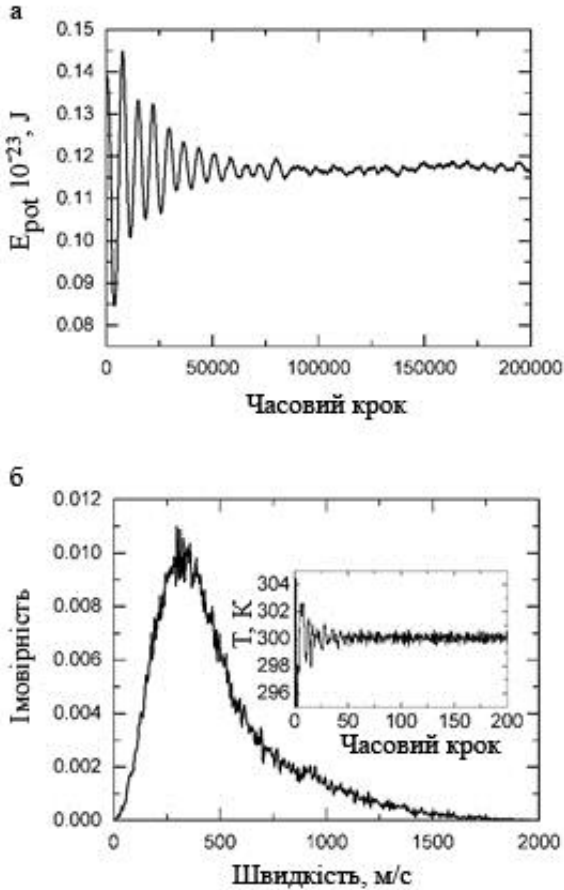


Рисунок 1.2 – Залежність потенціальної енергії від часового кроку (а) та розподіл ймовірностей швидкостей (б) для зразка Ti_2C (внутрішня панель демонструє температуру системи під час моделювання)

Усі отримані криві мають схожу форму з початковою лінійною областю, пов'язану з пружною деформацією. Зі збільшенням сили напруження деформація продовжує зростати до критичного значення – границі плинності, за

яким відбувається різке падіння кривої, пов'язане з руйнуванням зразка.

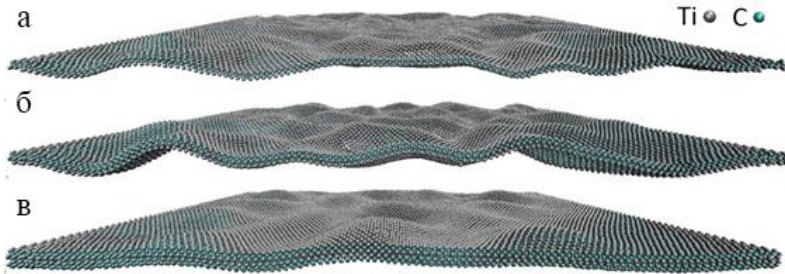


Рисунок 1.3 – Атомні конфігурації $Ti_{n+1}C_n$ -зразків після врівноваження за 300 К: а) Ti_2C ; б) Ti_3C_2 ; в) Ti_4C_3

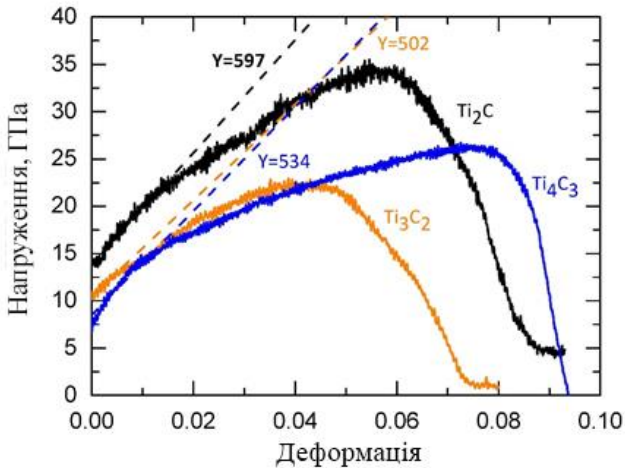


Рисунок 1.4 – Криві залежності напружень від деформації, отримані для зразків Ti_2C , Ti_3C_2 та Ti_4C_3 під час деформації розтягу. Штрихові лінії показують лінійну регресію кривих

Значення модуля Юнга, отримані лінійною регресією кривих, при $\varepsilon < 0,01$, становлять 597 ГПа, 502 ГПа та 534 ГПа для Ti_2C , Ti_3C_2 і Ti_4C_3 -зразків відповідно. Помилка інтерполяції даних у межах 10 Ці результати близькі до опублікованих, отриманих із розрахунків із перших принципів [12].

Найвище значення модуля Юнга отримано для Ti_2C -максенів, яке поступово зменшувалося зі збільшенням товщини шару максену. За результатами моделювання зразки Ti_4C_3 показують найвищі значення деформації до руйнування.

За критичного напруження усі зразки $Ti_{n+1}C_n$ демонструють схожу поведінку пружної деформації: у структурі не утворюються значні дефекти, а загальна деформація зразка розподіляється за міжатомними зв'язками, що призводить до їхнього розтягу. З подальшим збільшенням напруження відбуваються дещо інші зміни у зразках $Ti_{n+1}C_n$.

Для найтоншого Ti_2C -максену розрив зв'язків починається в крайніх атомних шарах зразка в точках найвищого локального напруження та поширюється глибше в напрямку центру вздовж атомних шарів, що зміщуються. Розтріскування матеріалу супроводжується збіганням Ti_2C -листа навколо утворених щілин. Також тріщини починають утворюватися на протилежному боці зразка поруч із фіксованими атомами, коли деформація набуває певного значення.

Після повного розірвання зразка справа він продовжує збігатися через високу поверхневу енергію та вільні граничні умови в z -напрямку. Однак функція радіального розподілу (англ. Radial distribution function, RDF) [55], розрахована для зразка Ti_2C після його руйнування в кінці процесу моделювання, показує, що в пом'ятому Ti_2C атоми все одно локально зберігають свою структуру подібно до поведінки зібраної нанострічки графену. Знімки зміни

атомної конфігурації зразка Ti_2C за різних значень напруження подані на рисунку 1.5.

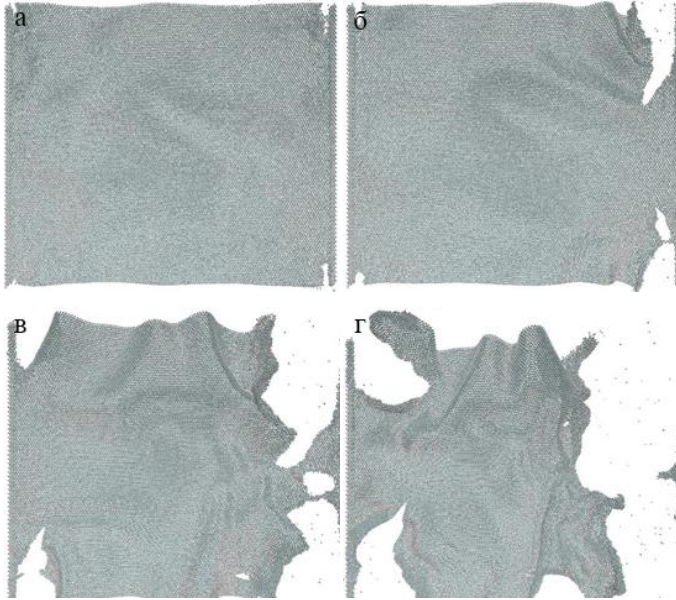


Рисунок 1.5 – Зміна атомної конфігурації Ti_2C -зразка під час різних деформацій: а) 0,025; б) 0,05; в) 0,065; г) 0,08

Зміни в атомній конфігурації зразка Ti_3C_2 схожі на поведінку тоншого Ti_2C , однак має дещо меншу тенденцію до зібрання під час деформації розтягу, що, ймовірно, пов'язано з його товщиною: він має 5 атомних шарів, тоді як Ti_2C лише 3. На рисунку 1.6 видно, що лише краї вздовж тріщини дещо зібрані, а сам зразок значною мірою зберігає початкову форму. Така поведінка є очікуваною, оскільки Ti_3C_2 -максен є товщим, а отже, повинен бути більш жорстким, ніж Ti_2C .

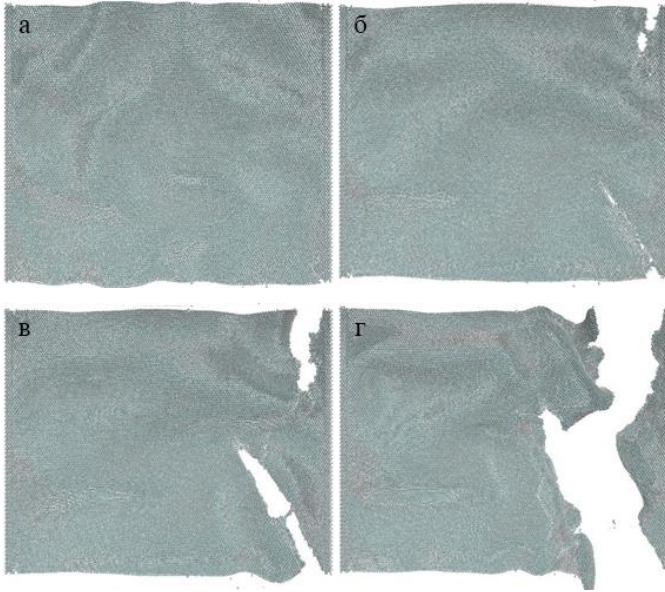


Рисунок 1.6 – Зміна атомної конфігурації Ti_3C_2 під час різних деформацій: а) 0,04; б) 0,06; в) 0,075; г) 0,1

На відміну від Ti_2C і Ti_3C_2 , тріщини в Ti_4C_3 -зразку з'являються спочатку в центральній частині. Зі зростанням напруження ці тріщини збільшуються в розмірах, що призводить до повного руйнування зразка з утворенням декількох фрагментів Ti_4C_3 (рис. 1.7). Утворені лусочки меншого розміру зберігають листоподібний вигляд в умовах вільних границь, тоді як більші за розмірами та гнучкіші лусочки деформуються завдяки поверхневому натягу. Важливо зазначити, що Ti_4AlC_3 -MAX-фаза або Ti_4C_3 все ще залишаються гіпотетичними матеріалами, які не були експериментально виготовлені.

Для виявлення змін у структурі $Ti_{n+1}C_n$ -зразків функції радіального розподілу [56] були розраховані наприкінці моделювання деформації розтягу (рис. 1.8). Незважаючи на

те, що ця функція не вказує на детальні зміни в локальному порядку, вона надає інформацію про структуру матеріалів.

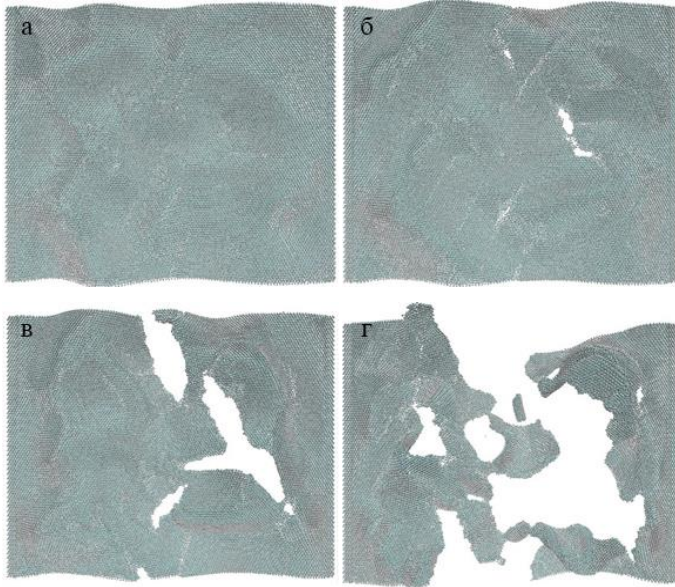
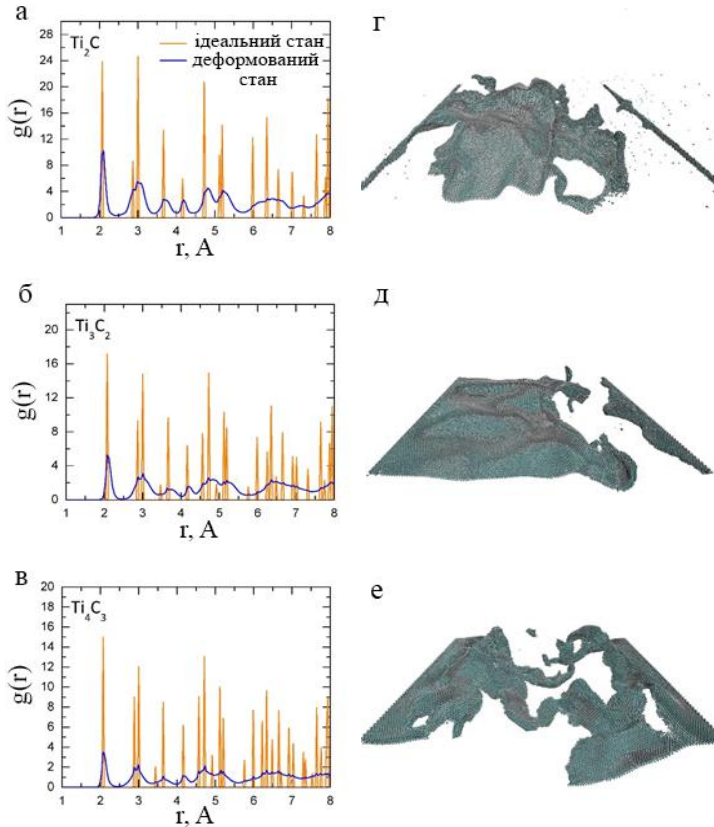


Рисунок 1.7 – Зміна атомної конфігурації Ti_4C_3 під час різних деформацій: а) 0,025; б) 0,035; в) 0,06; г) 0,1

З рисунка 1.8 очевидно, що ближній порядок, пов'язаний із локальною структурою максенів, зберігається в атомній конфігурації для всіх зразків.

У наведених моделюваннях були використані три значення швидкості деформації: $0,0002 \text{ ps}^{-1}$, $0,004 \text{ ps}^{-1}$ та $0,001 \text{ ps}^{-1}$. Результати моделювання подані на рисунку 1.9. Як і очікувалося, всі криві залежності напруження від деформації, отримані за різних швидкостей деформації, мають лінійну область пружної деформації, одночасно нахил у цій області не залежить від швидкості деформації. Вертикальні стрілки показують границі міцності для кожної кривої.



Рисунки 1.8 – Функції радіального розподілу (зліва) та відповідні знімки атомної конфігурації (справа) $Ti_{n+1}C_n$ -зразків після руйнування під час деформації розтягу: а, г) Ti_2C ; б, д) Ti_3C_2 ; в, е) Ti_4C_3

Зсув границь міцності в бік більших значень деформації зі збільшенням швидкості деформації спостерігався для всіх $Ti_{n+1}C_n$ -зразків під час моделювання. Це явище відоме як ефект швидкості деформації [57], який спостерігався експериментально в металах і має кілька теоретичних пояснень, обговорених у роботі [58].

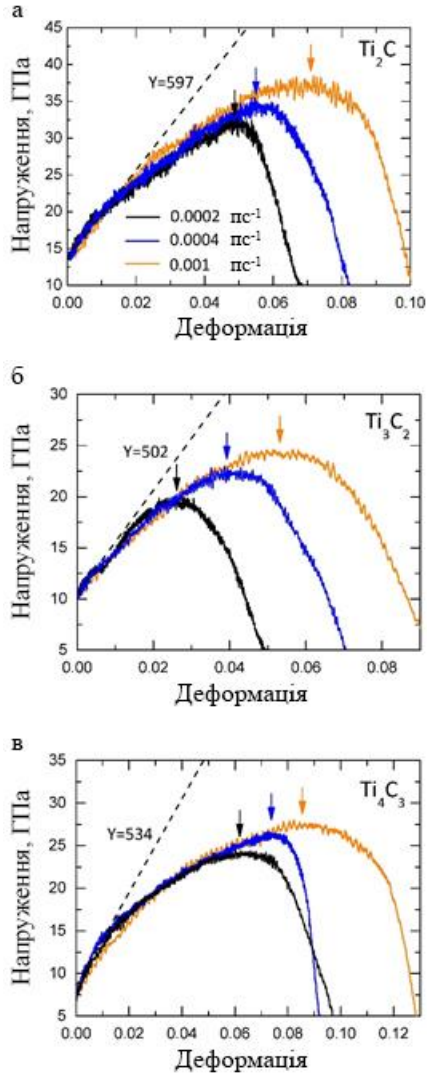


Рисунок 1.9 – Криві залежності напруження від деформації для $Ti_{n+1}C_n$ -зразків за різних швидкостей деформації: а) Ti_2C ; б) Ti_3C_2 ; в) Ti_4C_3 . Пунктирними лініями позначена область лінійної залежності напруження від деформації

РОЗДІЛ 2

ДЕФОРМАЦІЯ ЗГИНУ ТА ЖОРСТКІСТЬ ЗА УМОВИ ЗГИНУ ДВОВИМІРНИХ КАРБІДІВ ТИТАНУ

Розділ присвячений огляду фізичних процесів, що відбуваються у двовимірних наноматеріалах під час згинальної деформації.

2.1 Комп'ютерна модель дослідження міжатомної взаємодії у двовимірних карбідах титану

Для моделювання згинальної деформації зразка Ti_2C під зовнішнім навантаженням була використана методика, розроблена для розрахунку жорсткості за умови згину нанострічок графену (англ. GNR – Graphene nanoribbon) [59, 60]. Так, відповідно до алгоритму [59] було розглянуто нанострічку Ti_2C із довжиною 12,0 нм і шириною 1,1 нм, розташовану в декартовій системі координат. Періодичні граничні умови були застосовані в напрямку y . Три шари атомів на обох краях нанострічки лишалися нерухомими під час моделювання. Зовнішня згинальна сила була застосована до атомів титану в центральній частині верхнього шару зразка Ti_2C . Схематичне зображення експериментальної конфігурації подано на рисунку 2.1.

У межах загальної теорії пластин [22] жорсткість за умови згину пов'язана із зовнішньою силою згину F і відхиленням у центрі пластини w через рівняння

$$\frac{F}{w} = \frac{D}{\beta L^2}, \quad (2.1)$$

де L – довжина пластини, а β – емпірична константа в діапазоні від 0,0056 до 0,00725 за умови зміни співвідношення довжини до ширини пластини від 1 до ∞ .

Зовнішня сила застосовувалася за допомогою алгоритму постійної сили (англ. Constant force algorithm) [61]. Під дією зовнішньої сили система досягала стаціонарного стану, після чого центральне відхилення вимірювалося як середнє вертикальне положення навантажених атомів протягом наступних 5×10^5 кроків моделювання. Після розрахунку центрального відхилення зовнішня сила збільшувалася і процедура повторювалася. Отже, задаючи зовнішнє навантаження F і вимірюючи відповідне відхилення в центрі w , жорсткість за умови згину D можна розрахувати за допомогою рівняння (2.1).

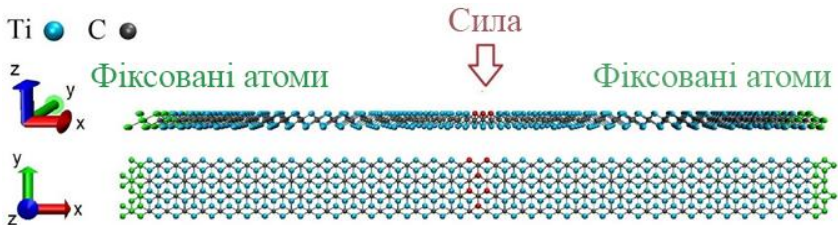


Рисунок 2.1 – Конфігурація досліджуваної системи.

Фіксовані атоми на краях Ti_2C -зразка подані зеленим кольором. Зовнішня сила застосовується до центральних атомів титану, поданих червоним кольором

Температура системи підтримувалася на рівні 1 К, як у роботі [59], з використанням термостата Берендсена [49]. Рівняння руху були інтегровані з кроком $dt = 0,2$ фс.

Моделювання максенів методами класичної молекулярної динаміки є складним завданням через відсутність відповідного потенціалу міжатомної взаємодії. Ця ситуація може змінитися з нещодавньою параметризацією потенціалу ReaxFF [62, 63]. Проте ReaxFF та схожі реактивні (так звані REBO (англ. Reactive Empirical Bond-Order) потенціали (див, наприклад, [64])) досить вимогливі до обчислю-

вальної потужності, що обмежує розмір атомного ансамблю та/або час моделювання. Для правильного відтворення явищ, пов'язаних із дуже великою кількістю частинок на великих масштабах часу, параметризація традиційних (не-REBO) класичних потенціалів, залишається важливим завданням для масштабного моделювання механічних властивостей максенів і їхніх композитів. У запропонованому початковому дослідженні була використана проста техніка обчислення міжатомних сил у $Ti_{n+1}C_n$ -максенах, описана в попередньому розділі.

2.2 Результати моделювання згинальної деформації у двовимірних карбідах титану

Моделювання було розпочато зі значення зовнішньої сили $F = 0,03$ нН і вимірювання відповідного центрального відхилення w після того, як системою досягався стаціонарний стан. Далі відбувалося збільшення сили з кроком $\Delta F = 0,03$ нН, після того як всі необхідні дані були записані. Залежність центрального прогину нанострічки Ti_2C від прикладеної згинальної сили подано на рисунку 2.2 а. Згідно з рисунком залежність починається з майже лінійної області, у якій ефективний коефіцієнт жорсткості зразка $k_{eff} = F/w$ (поданий на внутрішній панелі на рисунку 2.2 а) залишається майже постійним.

У цьому режимі кожне значення сили, що змінюється з кроком $\Delta F = 0,03$ нН, призводить до відповідного приросту центрального відхилення $\Delta w \approx 0,037$ нм. У момент коли прикладена сила досягає значення $F \approx 0,6$ нН (що відповідає центральному прогину $w \approx 0,7$ нм), ефективний коефіцієнт жорсткості зразка Ti_2C починає зростати від початкового значення $k_{eff} \approx 0,82$ Н/м, унаслідок чого також збільшується приріст центрального відхилення Δw нанострічки при $\Delta F = 0,03$ нН (рис. 2.2 б, область I).

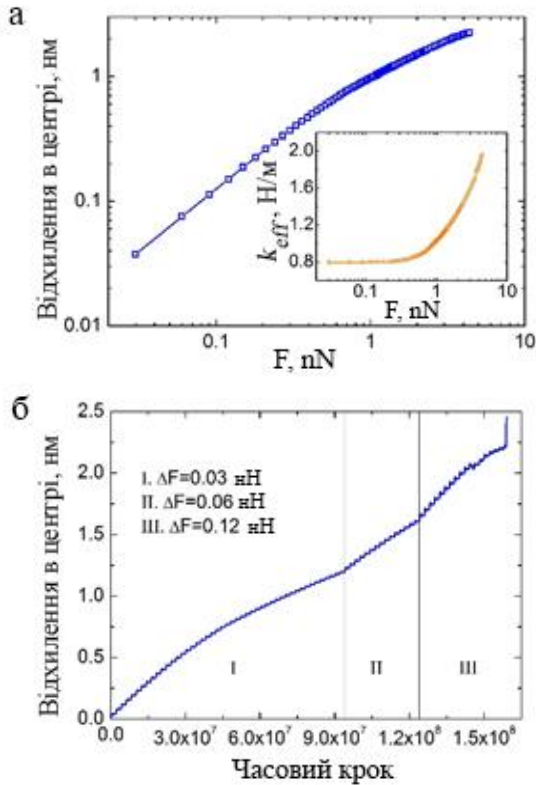


Рисунок 2.2 – Відхилення в центрі нанострічки Ti_2C як функція прикладеної сили згину. Внутрішня панель демонструє залежність ефективного коефіцієнта жорсткості (а). Часова залежність прогину з позначеними областями різного збільшення сили (б)

Щоб підтримувати Δw у межах одного діапазону впродовж всього експерименту, приріст сили був збільшений до $\Delta F = 0,06$ нН у момент, коли прикладене навантаження та відповідний прогин досягли значень $F = 1,44$ нН та $w \approx 12,27$ Е відповідно (рис. 2.2 б, область II) і до $\Delta F = 0,12$ нН, коли навантаження і відхилення дорівнювали

$F = 2,34$ нН та $w \approx 1,641$ нм відповідно (рис. 2.2 б, область III). Загальна часова залежність центрального відхилення за різних значень приросту сили ΔF подана на рисунку 2.2 б.

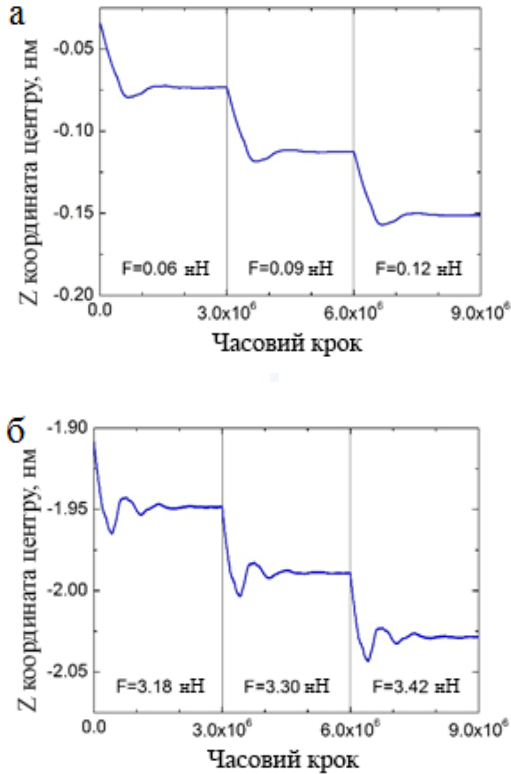


Рисунок 2.3 – Відхилення в центрі нанострічки Ti_2C як функція прикладеної сили згину. Часові залежності координати Z нанострічки Ti_2C під час трьох кроків індентації за малих (а) і великих (б) відхилень

Типові часові залежності вертикальної координати центральної області зразка під час трьох кроків інденатації з різними значеннями приросту згинальної сили подані на рисунках 2.3 а та 2.3 б. Як демонструють рисунки, за малих відхилень спостерігається лише незначна вертикальна віддача (рис. 2.3 а), тоді як в нелінійному режимі спостерігаються помітні згасальні коливання (рис. 2.3 б).

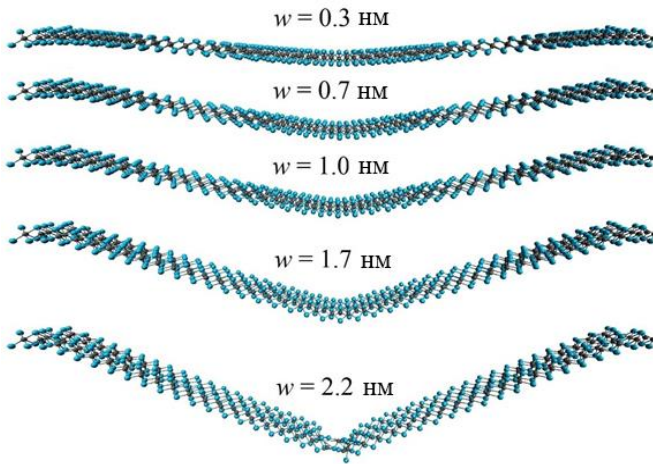


Рисунок 2.4 – Зміна атомної конфігурації нанострічки Ti_2C під зовнішньою згинальною силою за різних значень центрального прогину w . Початок пошкодження зразка продемонстровано на останньому знімку ($w = 2,2$ нм)

Розрив зразка Ti_2C розпочався тоді, коли згинальна сила досягла значення $F \approx 4,50$ нН, з найбільшим зафіксованим відхиленням $w \approx 2,231$ нм. Знімки атомної конфігурації нанострічки Ti_2C за різних центральних прогинів подані на рисунку 2.4.

2.3 Розрахунок механічних параметрів зразків у двовимірних карбідах титану

На рисунку 2.5 подана розрахована жорсткість за умови згину як функція вимірюваного центрального відхилення (головна панель) і прикладеної сили (вставка). У межах лінійного режиму відхилення (до значень $w = 0,4 \div 0,5$ нм), жорсткість за умови згину дещо збільшується від початкового значення $D \approx 5,21$ еВ, після чого нелінійно зростає за високих w .

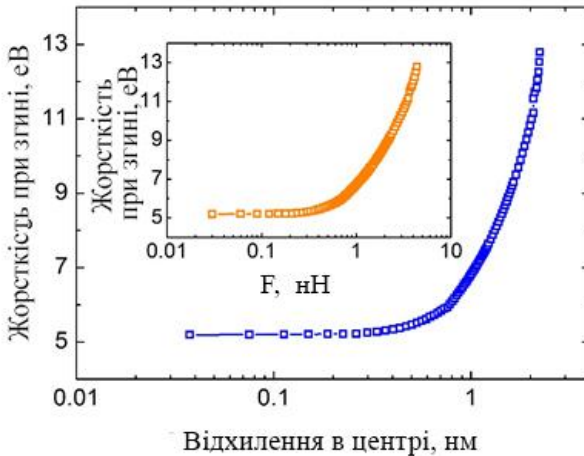


Рисунок 2.5 – Розрахована жорсткість за умови згину нанострічки Ti_2C як функція прогину всередині (основний графік) і прикладена сила (вставка)

У разі подальшого збільшення прикладеної сили жорсткість за умови згину зростає до максимального значення $D \approx 12,79$ еВ безпосередньо перед руйнуванням зразка.

Необхідно зазначити, що жорсткість за умови згину, як очікується, має збільшуватися з товщиною зразка h пропорційно $\propto h^3$, тому вивчення поведінки під час згинання

максенів $Ti_{n+1}C_n$ з $n > 1$ становить особливий інтерес. А отже, динамічні моделювання нанострічок Ti_3C_2 і Ti_4C_3 під згинальним навантаженням також були виконані.

Для вивчення згинальних властивостей нанострічок Ti_3C_2 та Ti_4C_3 було використано вищенаведена методологію обчислень із додатковими граничними умовами. Зокрема граничні атоми вздовж довгого краю нанострічок були зафіксовані в xy -площині під час згинання, оскільки було виявлено, що без цього обмеження зразок має тенденцію до нахилу в площині zy (див. рис. 2.1), а також до прогресуючої деформації кручення, що робило дослідження. Крім того, для запобігання стискуванню зразка в точці, де було прикладене навантаження, згинальна сила застосовувалася до всіх центральних атомів, на відміну від застосування лише до верхніх атомів Ti у разі Ti_2C , описаному вище. Порівняльний аналіз показує, що додаткові обмеження не впливають на результати, отримані для нанострічки Ti_2C , з періодичними граничними умовами та нормальною силою, застосованою тільки до найвищих атомів Ti , однак ці додаткові обмеження необхідні для збереження згинальної поведінки зразків протягом усього моделювання.

Результати зазначених моделювань подані на рисунках 2.6 і 2.7. На рисунку 2.6 подані загальні часові залежності нормальної координати центру для нанострічок Ti_3C_2 та Ti_4C_3 під час інденатації з приростом сили $\Delta F = 0,51$ нН і $\Delta F = 0,72$ нН для Ti_3C_2 і Ti_4C_3 відповідно. Як демонструє рисунок, пошкодження зразків починається з менших значень центрального відхилення ($w \approx 1,7$ нм) порівняно з Ti_2C . До того ж пластична деформація зразків разом із пошкодженням нанострічки Ti_3C_2 у середній частині спостерігалася за відхилення $w \approx 1$ нм, що призвело до немонотонних залежностей відхилення від прикладеного навантаження (див. рис. 2.7 і 2.8).

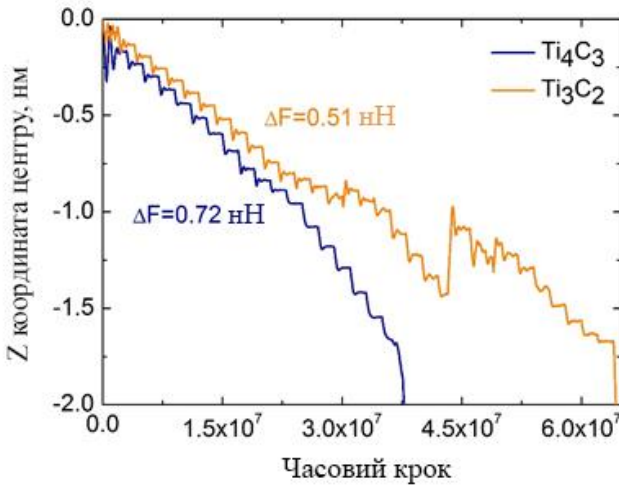


Рисунок 2.6 – Часові залежності координати Z середньої точки для нанострічок Ti_3C_2 і Ti_4C_3 під час моделювання згинального навантаження; відповідні прирости сили зображені на графіку

На рисунку 2.6 подано відхилення нанострічок Ti_3C_2 і Ti_4C_3 як функції прикладеної сили згину (розрахункові значення жорсткості за згину D показані у вставці). Обидві залежності є нерегулярними із областями, де підвищення сили згину призводить до зменшення відхилення через пластичну деформацію та розрив зразків. На відміну від нанострічки Ti_2C , лінійний режим деформації згинання не спостерігався ні для Ti_3C_2 , ні для Ti_4C_3 .

Вкладка на рисунку 2.7 демонструє, що за малих відхилень жорсткість згинання нанострічки Ti_3C_2 нелінійно зростає від вихідного значення $D \approx 49,55$ еВ, що відповідає невеликій прикладеній силі. За більших навантажень ($F > 2,55$ нН) жорсткості за умови згину $D(F)$ змінюється нерегулярно через пошкодження зразка в центральній частині. Залежність $D(F)$ для зразка Ti_4C_3 також по-

чинається з нелінійного зростання жорсткості за умови згину з $D \approx 47,43$ еВ, після чого спостерігається зниження, пов'язане з пластичною деформацією після точки розриву на $F \approx 9,0$ нН.

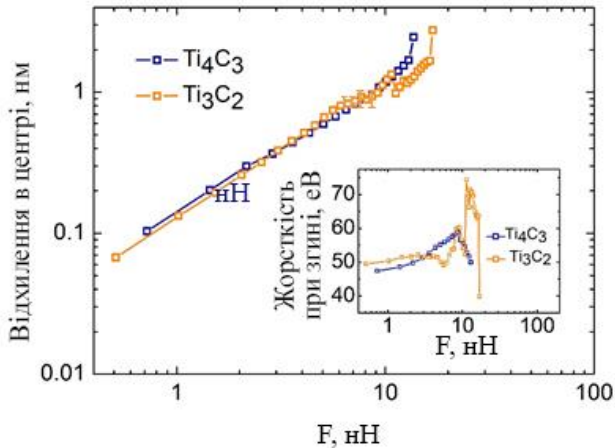


Рисунок 2.7 – Відхилення нанострічок Ti_3C_2 і Ti_4C_3 як функції прикладеної сили згину; вставка демонструє відповідні залежності жорсткості за умови згину

Знімки атомних конфігурацій нанострічок Ti_3C_2 і Ti_4C_3 за різних прогинах подані на рисунку 2.8. Знімки демонструють, що зразок Ti_3C_2 зазнає інтенсивної пластичної деформації, яка поширюється в $[001]$ напрямку навколо точки завантаження, що в подальшому призводить до розриву.

На відміну від цього, зразок Ti_4C_3 зберігає свою структуру під час деформації згинання безпосередньо до руйнування нанострічки, за якого в точці навантаження та прилеглих областях з'являються декілька тріщин, а потім

відбувається розлам нанострічки на великі блоки (див. останній знімок на рисунку 2.8) Така динаміка руйнування також спостерігалася під час моделювання деформації розтягнення Ti_2C , Ti_3C_2 і Ti_4C_3 [11].

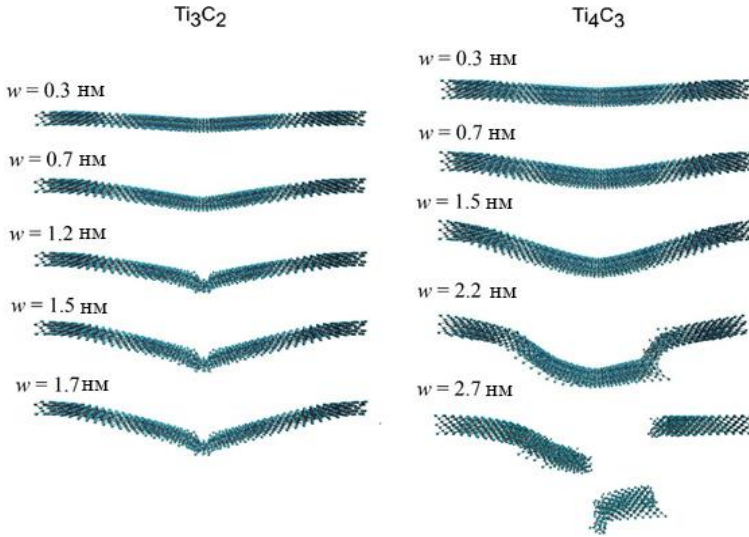


Рисунок 2.8 – Зміна атомної конфігурації нанострічок Ti_3C_2 (ліва панель) і Ti_4C_3 (права панель) під зовнішньою силою за різних центральних прогинів w

Водночас варто зазначити, що загалом вимірне значення жорсткості згинання двовимірних матеріалів може залежати від багатьох факторів, таких як температура [66], розмір і форма зразка [67], техніка вимірювання та інше (див. посилання в роботі [59]), тому отримані величини можна розглядати лише як перші приблизні значення механічних параметрів згинання максенів. Проте отримані залежності є інформативними та якісно узгоджуються з аналогічними даними, наведеними для графену [59, 49] та двовимірного дисульфиду молібдену MoS_2 [13].

РОЗДІЛ 3

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТА РУЙНУВАННЯ ЗА ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР ЗРАЗКІВ ДВОВИМІРНИХ КАРБІДІВ ТИТАНУ

Розділ присвячений огляду фізичних процесів, що відбуваються під час плавлення двовимірних наноматеріалів.

3.1 Комп'ютерна модель для дослідження температурної стабільності у двовимірних карбідах титану

Основною проблемою під час моделювання двовимірних карбідів титану методами класичної молекулярної динаміки є відсутність надійного потенціалу міжатомної взаємодії, який би точно відтворював хімічну і фізичну взаємодію між атомами. Встановлено, що використання параметризації потенціалу ReaxFF [62, 63, 68] дозволяє точно описати хімічні зв'язки в $Ti_{n+1}C_n$ -максенах. Однак зазначена модель містить складні математичні вирази, і отже, моделювання великих зразків вимагає великої обчислювальної потужності. Описана в цьому розділі модель використовує більш простий підхід [11, 69], заснований на комбінації міжатомних потенціалів, що дозволяє проводити моделювання методами молекулярної динаміки відносно великих за розмірами $Ti_{n+1}C_n$ -максенів.

У межах проведеного моделювання не розглядаються фазові переходи та утворення нових сполук під час нагрівання. Основною метою проведеного дослідження є виявлення температури фактичного руйнування $Ti_{n+1}C_n$ -максенів, а описані нові дані можуть стати корисними для подальшого вивчення термодинамічних властивостей двовимірних карбідів титану та розроблення нових електронних і механічних пристроїв на їхній основі.

У моделюванні розглядалися зразки $Ti_{n+1}C_n$ (де $n = 1, 2, 3$) прямокутної форми з латеральними розмірами $20 \text{ nm} \times 17 \text{ nm}$, розташовані в декартовій системі координат із періодичними граничними умовами в напрямку x і вільними граничними умовами в напрямку z . Приклад типової конфігурації системи поданий на рисунку 3.1.

Нагрівання і плавлення зразків було змодельоване через підвищення температури атомів за допомогою термостата Берендсена [49] відповідно до алгоритму, описаного в роботі [24]. Температура зразків збільшувалася від початкового значення 300 K із кроком 50 K . З підвищенням температури система досягала рівноважного стану, після чого всі дані, необхідні для розрахунку структурних параметрів, були записані і процедура повторювалась.

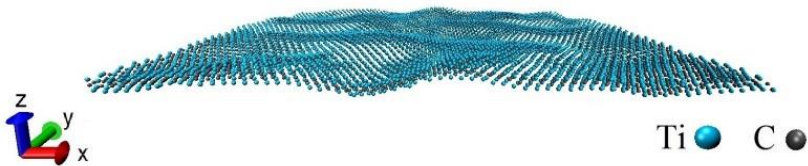


Рисунок 3.1 – Вигляд типової конфігурації досліджуваної системи на прикладі Ti_2C за температури 300 K

Для розрахунку взаємодії міжатомних сил у зразках під час нагрівання та моделювання процесу плавлення був використаний розроблений комп'ютерний алгоритм для паралельних обчислень. Детальна інформація щодо розробленого підходу та відповідних міжатомних потенціалів описується в роботах [69–72] та [44, 47] відповідно. Далі буде наведено стислий опис моделі, що дає змогу зрозуміти основний принцип процесу моделювання.

Як зазначалось у розділах 1–2, сили взаємодії між атомами титану та вуглецю розраховувалися за допомогою

моделі емпіричної потенціальної енергії, у межах якої потенціальна енергія системи може бути подана у вигляді суми парного та тричастинного потенціалів [47] відповідно рівнянь (1.1)–(1.2). У цьому розділі більш детально буде описана модель міжатомної взаємодії для атомів титану.

Взаємодія між атомами титану в зразках двовимірних карбідів $Ti_{n+1}C_n$ розраховувалася в межах методу зануреного атома [44], у якому потенціальна енергія системи може бути подана у вигляді суми

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \varphi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i), \quad (3.1)$$

де $\varphi(r_{ij})$ – парна енергія між атомами i та j на відстані r_{ij} ;

$F(\rho_i)$ – локальна енергія занурення i -атома в зону простору, що характеризується електронною густиною ρ_i .

Для кожного з доданків у рівнянні (3.1) була підібрана аналітична форма залежності за допомогою апроксимації даних, отриманих із розрахунків із перших принципів [68]. Так, парна енергія міжатомної взаємодії має вигляд

$$\varphi(r) = \frac{A \cdot \exp \left[-\alpha \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - k \right)^{20}} - \frac{B \cdot \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}}, \quad (3.2)$$

де r_e – рівноважна відстань між двома атомами заданого типу, що є найближчими сусідами;

A, B, α, β – параметри апроксимації;

k, λ – додаткові параметри для забезпечення рівності нулю енергії взаємодії на значних міжатомних відстанях.

Локальна енергія занурення як функція електронної густини $F(\rho_i)$ розраховується в декілька етапів. Спочатку знаходиться електронна густина ρ_i за допомогою формули

$$\rho_i = \sum_{i,j \neq i} f(r_{ij}), \quad (3.3)$$

де $f(r_{ij})$ – локальна електронна густина в зоні атома i , яка задається рівністю

$$f(r) = \frac{f_e \cdot \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}}, \quad (3.4)$$

що має такий самий вигляд, як і другий доданок у формулі (3.2) з таким самим значеннями параметрів β і λ . Далі потрібно розраховувати функції електронної густини $F(\rho_i)$, які залежно від значення ρ_i , задаються трьома рівняннями

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, \quad (3.5)$$

$$\rho < \rho_n, \quad \rho_n = 0,85\rho_e,$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \quad (3.6)$$

$$\rho_n < \rho < \rho_0, \quad \rho_0 = 1,15\rho_e,$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right] \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta, \quad (3.7)$$

$$\rho_0 \leq \rho,$$

Така форма функції електронної густини $F(\rho_i)$ необхідна для більш реалістичної апроксимації енергії занурення, яка повинна відтворювати властивості матеріалу в широкому діапазоні значень ρ .

Числові значення параметрів потенціалу для титану наведені в таблиці 3.1.

Для виявлення фазових змін і оцінювання температур плавлення зразків у розглянутих діапазонах температур були розраховані кількісні структурні параметри, такі як показник Ліндемана [73], а також температурні залежності потенційних енергій і функцій радіального розподілу [55].

Показник Ліндемана є широко використовуваним параметром у моделюваннях процесу плавлення методами молекулярної динаміки. Зазначений параметр вказує на зміни кристалічної структури зразка внаслідок теплового розупорядковування атомів. Локальний показник Ліндемана атома визначається як [73]

$$q_i = \frac{1}{N-1} \sum_{i \neq j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle}, \quad (3.8)$$

де r_{ij} – відстань між атомами i та j , кутові дужки означають усереднення за часом за сталого значення температури.

Таблиця 3.1 – Значення числових параметрів із методу зануреного атома для титану [44]

Ti			
r_e	2,933 872	F_{n1}	-0,198262
f_e	1,863 200	F_{n2}	0,683 779
ρ_e	25,565 138	F_{n3}	-2,321 732
α	8,775 431	F_0	-3,22
β	4,680 230	F_1	0
A	0,373 601	F_2	0,608 587
B	0,570 968	F_3	-0,750 710
k	0,5	η	0,558 572
λ	1,0	F_e	-3,219 176
F_{n0}	-3,203 773		

Індекс Ліндемана Q зразка, що складається з N атомів, можна оцінити за допомогою усереднення за всіма атомами в системі.

Загалом температуру плавлення зразка можна визначити з критичного значення показника Ліндемана q_c . Діапазон значень $q_c \approx 0,1 - 0,15$ зазвичай використовують як критерій плавлення для об'ємних твердих структур. Проте в останніх дослідженнях для визначення температури плавлення нанорозмірних зразків, було запропоновано значно меншу величину $q_c \approx 0,03$ [28]. Крім фактичного значення показника Ліндемана, його температурна залежність також дає інформацію про плавлення зразка. Як відомо, за низьких температур показник Ліндемана також низький і повільно зростає майже лінійно із зростанням температури. Спочатку плавлення можна очікувати перехід до нелінійної поведінки і різкого збільшення Q . Отже, вивчаючи величину і критичну поведінку показника Ліндемана, отриманого з рівняння (3.1), можна оцінити температуру плавлення зразка.

Крім показників Ліндемана, були розраховані функції радіального розподілу (ФРР) для досліджуваних зразків до і після плавлення [55].

Вказані залежності визначаються як відносна ймовірність знаходження пари атомів на визначеній відстані один від одного. Піки на кривій функції радіального розподілу відповідають найбільш ймовірним міжатомним відстаням у зразку. Для ідеального кристала вигляд вказаної залежності мав би нескінченно вузькі та високі піки, тоді як для реальних зразків піки дещо розмиті внаслідок теплових рухів атомів. Інший зміст функції радіального розподілу – середня кількість атомів у сферичній оболонці деякого радіуса та деякої товщини з певним атомом у центрі.

ФРР може бути визначена з використанням гістограм дискредитованих парних міжатомних відстаней. Якщо h_n – кількість атомних пар (i, j) , для відстаней, між якими виконується умова [55]

$$(n-1)\Delta r \leq r_{ij} \leq n\Delta r, \quad (3.9)$$

де Δr – параметр дискретизації міжатомних відстаней.

Тоді, вважаючи, що Δr має достатньо малі значення, функції радіального розподілу $g(r_n)$ можна розрахувати як

$$g(r_n) = \frac{Vh_n}{2\pi N_m^2 r_n^2 \Delta r}, \quad (3.10)$$

$$r_n = \left(n - \frac{1}{2} \right) \Delta r, \quad (3.11)$$

де V – об'єм зразка;

h_n – кількість атомних пар (i, j) ;

N_m – загальна кількість атомів;

Δr – параметр дискретизації міжатомних відстаней, що має сенс товщини оболонки.

Розрахована в такий спосіб функція радіального розподілу матиме аналогічний зміст, що і структурний фактор.

Отже, знаходячи відстані між кожною парою атомів зразка, можна отримати кількісні параметри його структури.

3.2 Результати моделювання процесу плавлення у двовимірних карбідах титану

Розраховані внаслідок проведеного моделювання кількісні параметри структури та атомістичні конфігурації двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ подані на рисунках 3.2–3.8.

Атомістичні конфігурації двовимірного Ti_2C за температур 1050 К та 1250 К, що відповідають кристалічній та аморфній будові, продемонстровано на рис. 3.3 а і 3.3 б відповідно. Температурні залежності потенційної енергії та показника Ліндемана розраховані для зразка Ti_3C_2 , наведені на рисунку 3.4 а та 3.4 б відповідно.

Порівнюючи результати, отримані для Ti_2C та Ti_3C_2 , встановлено, що для більш товстого карбїду титану Ti_3C_2 показник Ліндемана перевищує критичне значення за температури приблизно 1500 К.

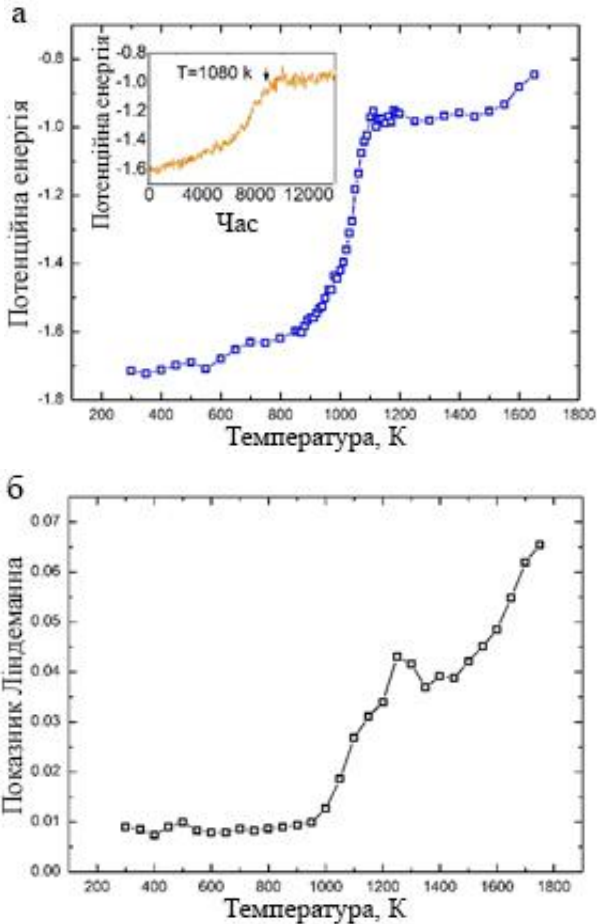


Рисунок 3.2 – Температурна залежність потенціальної енергії (а) та показника Ліндемана (б) для зразка Ti_2C

На відповідній температурній залежності потенціальної енергії за значень температури, близьких до 1500 К, також спостерігається характерне різке зростання з подальшим уповільненням росту.

Конфігурації зразка двовимірного Ti_3C_2 із кристалічною та аморфною будовами за температур 1450 К і 1650 К наведені на рис. 3.5 а та 3.5 б відповідно.

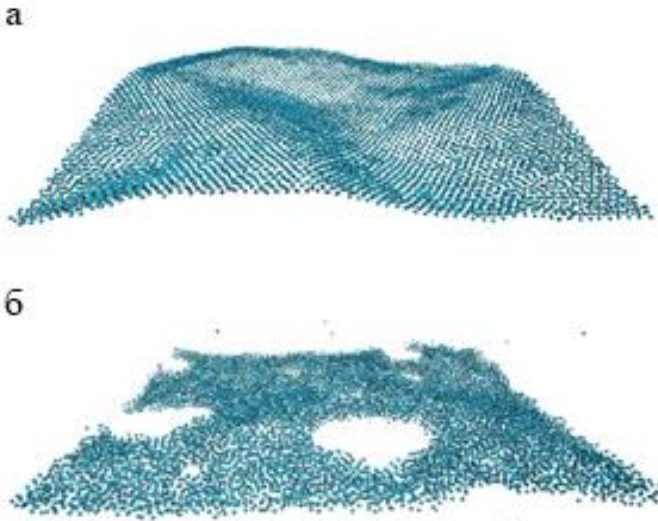


Рисунок 3.3 – Атомістичні конфігурації зразка Ti_2C за температури 1050 К (а) та 1250 К (б)

Помітною відмінністю в поведінці зразків Ti_2C і Ti_3C_2 під час руйнування під дією температури є утворення локальних порожніх областей в об'ємі тоншого зразка Ti_2C , тоді як більш товстий зразок Ti_3C_2 характеризується руйнуванням кристалічної структури по всьому об'єму. Таку відмінність можна пояснити більшою товщиною та більшою

кількістю атомів Ti_3C_2 порівняно з Ti_2C і, відповідно, більшим проміжком часом, потрібним для руйнування матеріалу.

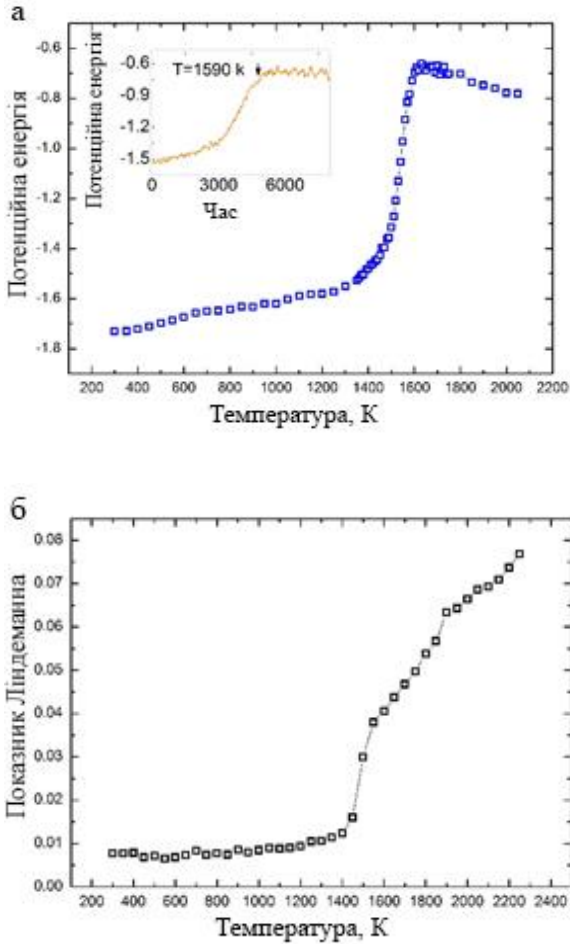


Рисунок 3.4 – Температурна залежність потенціальної енергії (а) та показника Ліндемана (б) для зразка Ti_3C_2

На рисунку 3.6 наведені аналогічні залежності, розраховані для двовимірного Ti_3C_4 . На підставі проведених розрахунків для найбільш товстого зразка Ti_3C_4 перевищення критичного значення показника Ліндемана та характерне зростання потенційної енергії спостерігається за температур, близьких до значення 1700 K, яке може вважатися за наближену температуру плавлення.

а



б

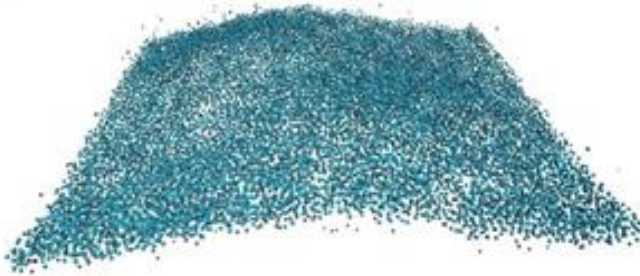


Рисунок 3.5 – Атомістичні конфігурації зразка Ti_3C_2 за температури 1450 K (а) та 1650 K (б)

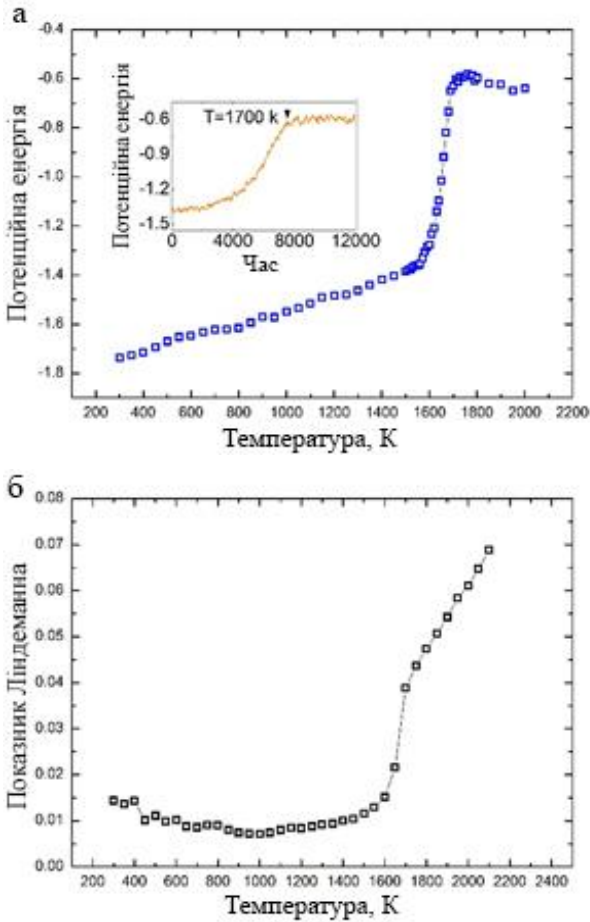


Рисунок 3.6 – Температурна залежність потенціальної енергії (а) та показника Ліндемана (б) для зразка Ti_4C_3

Атомістичні конфігурації для зразка Ti_4C_3 за температур 1600 К та 1750 К, що відповідають кристалічному та аморфному станам, подані на рисунку 3.7 а та 3.7 б відповідно.

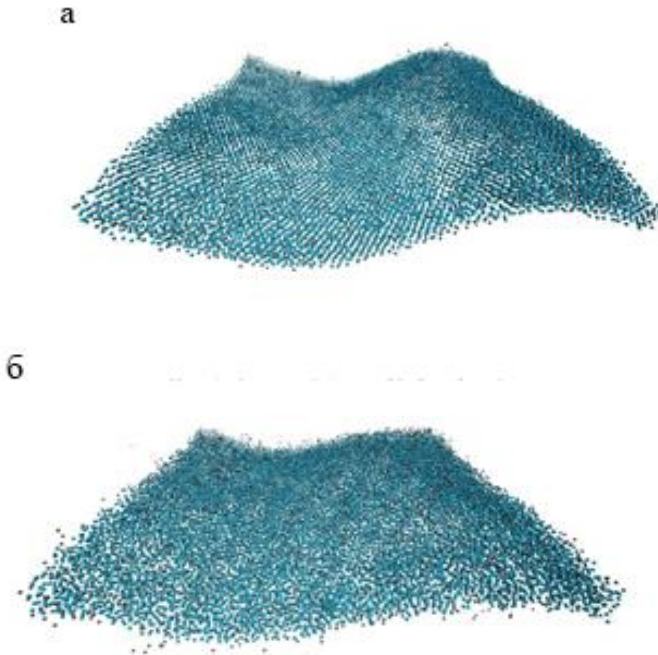


Рисунок 3.7 – Атомістичні конфігурації зразка Ti_4C_3 за температури 1600 К (а) та 1750 К (б)

Для кількісної характеристики атомних конфігурацій також були розраховані функції радіального розподілу за початкових температур, наближених температур плавлення і максимальних модельованих температур. Отримані залежності подані на рисунку 3.8. Як видно з рисунка, залежності, отримані для початкових зразків, мають типові форми для кристалічних структур із чітко помітними піками, що відповідають рівноважними міжатомними відстанями. Отже, у початкових конфігураціях зразків спостерігається далекий порядок у розміщенні атомів.

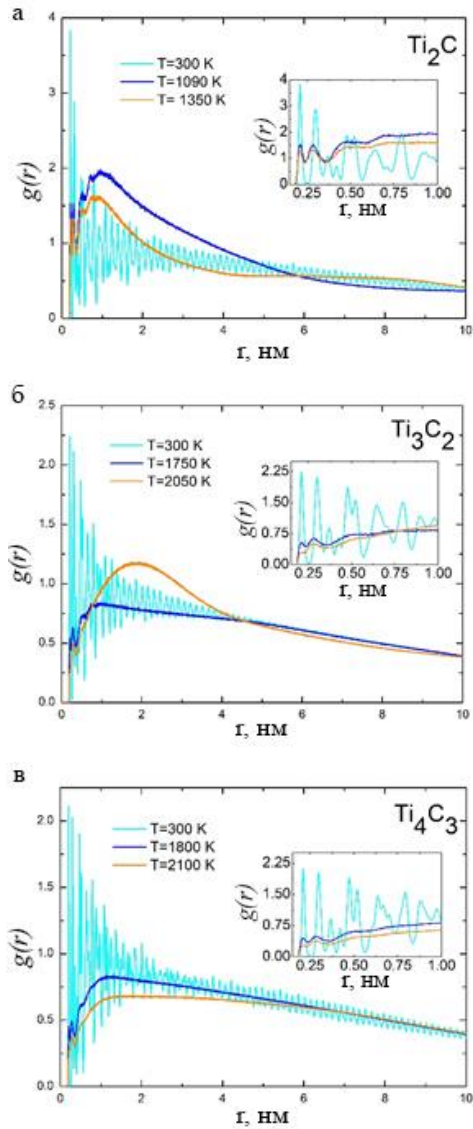


Рисунок 3.8 – Функції радіального розподілу для досліджуваних зразків за різних температур. Внутрішні панелі демонструють поведінку за малих відстаней

За температур, вищих за температури плавлення, розраховані залежності характеризуються лише ближнім порядком. Залишкові піки інтенсивності, які все ж таки присутні в залежностях, можуть стосуватися різних рівноважних відстаней відповідних міжатомних потенціалів, що використовувалися в моделюванні. А отже, репрезентовані дані підтверджують аморфну структуру зразків після температури плавлення.

Температурні залежності середньої потенційної енергії, розраховані навколо передбачуваних точок плавлення (рис. 3.9), також демонструють типову поведінку для зразків плавлення із областями невеликого приросту, швидким зростанням до фазового переходу і подальшим уповільненням.

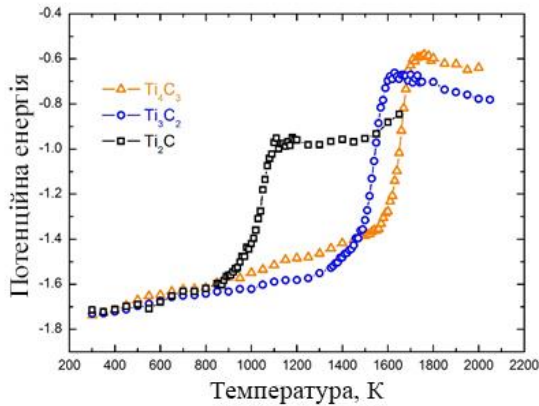


Рисунок 3.9 – Порівняльні залежності потенційної енергії від температури для досліджуваних зразків $Ti_{n+1}C_n$

Така форма температурної залежності потенційної енергії спостерігалася під час моделювань плавлення різ-

номанітних наноструктур [24, 29, 30]. Порівняльні знімки системи за різних температур, що вказують на зміну атомної структури внаслідок переходу від кристалічної до аморфної конфігурації, подані на рисунку 3.10.

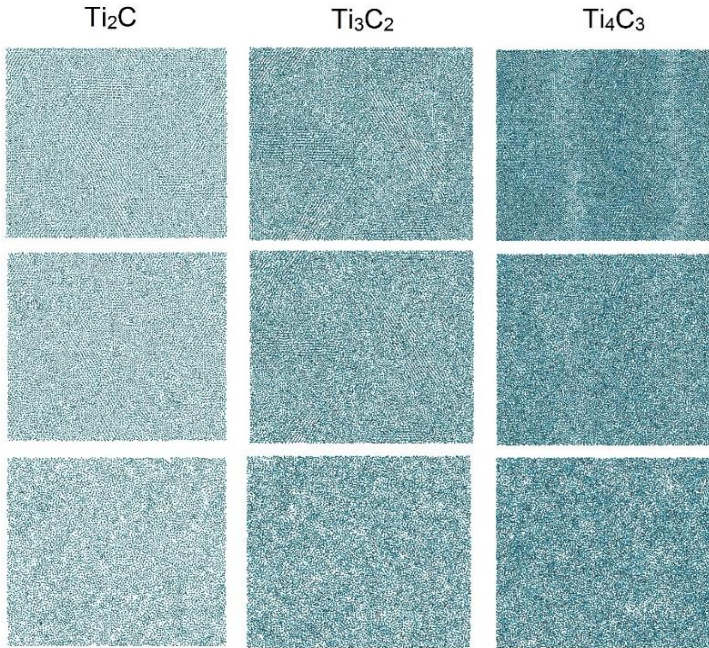


Рисунок 3.10 – Загальний вид досліджуваних зразків $Ti_{n+1}C_n$ за різних температур із характерними кристалічною (верхні панелі), перехідною (середні панелі) та аморфною (нижні панелі) конфігураціями. Відповідні значення температур становлять 1000 К, 1050 К і 1120 К для зразка Ti_2C , 1450 К, 1550 К і 1650 К для зразка Ti_3C_2 та 1510 К, 1670 К і 1710 К для зразка Ti_3C_4

Знімки, подані в середніх і нижніх панелях рисунку 3.10, зроблені за температур, вищих за розраховані температури плавлення, де зразки мають локальні області аморфної фази, що вказує на руйнування кристалічної структури.

Загальний вид фінальних атомістичних конфігурацій зразків за максимальної модельованої температури в проєкціях зверху та збоку подано на рисунку 3.11.

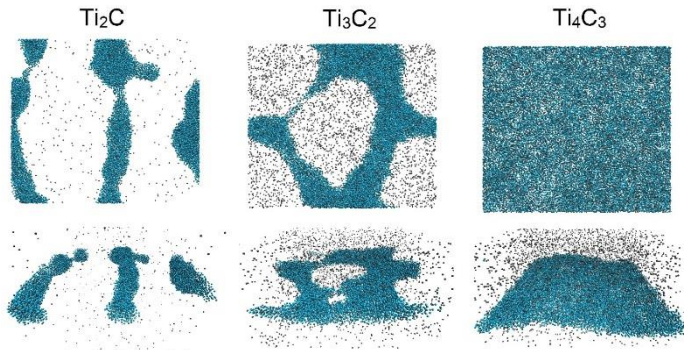


Рисунок 3.11 – Атомістичні конфігурації досліджуваних зразків $Ti_{n+1}C_n$ за максимальних температур моделювання. Вид зверху (верхній ряд) і вид збоку (нижній ряд)

Як продемонстровано на рисунку після повного руйнування двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ внаслідок плавлення, більшість атомів вуглецю випаровуються із зразків і продовжують рухатись у просторі модельованої комірки. Водночас атоми титану мають тенденцію до утворення безперервних (завдяки періодичним граничним умовам у площині xy) наноструктур, що мають форму нанодротів для Ti_2C і Ti_3C_2 , тоді як для зразка Ti_4C_3 атоми титану разом із деякою кількістю атомів вуглецю зберігають фор-

му прямокутного листа без порожнин. Ця ситуація може бути пояснена найбільшою товщиною зразка Ti_4C_3 .

Іншою причиною такої конфігурації може бути більша кількість частинок, що беруть участь у моделюванні, що, зі свого боку, вимагає більше часу для упорядкування в більш енергетично ефективну конфігурацію. Загалом така поведінка атомів Ti і C після плавлення зразків визначається різним міжатомним потенціалом, що використовується в моделюванні методами молекулярної динаміки для міжатомної взаємодії $Ti-Ti$, $Ti-C$ і $C-C$.

Отже, оскільки розроблений підхід не репродукує утворення хімічних зв'язків (а саме – $C-C$ або $Ti-C$), атоми титану, що взаємодіють у межах методу зануреного атома, показують типову металеву поведінку, утворюючи аморфні структури подібні до наночастинок, тоді як атоми вуглецю взаємодіють із титаном і з кожним іншим через простий потенціал Леннард-Джонса (формула (3.2)) і не утворюють жодних специфічних сполук і конфігурацій. Водночас варто зазначити, що під час використання реактивних міжатомних потенціалів можна очікувати утворення кубічного карбіду титану TiC [68] або інших характерних сполук, що утворюються під час нагрівання до високих температур.

Потрібно зазначити, що отримані значення температур плавлення збільшуються зі зростанням товщини зразків. Так, найнижче значення (близько 1050 K) було отримано для зразка Ti_2C , що має товщину три атомних шари. Відповідно більш високі значення температур плавлення (близько 1500 K і 1700 K) спостерігалися для зразків Ti_3C_2 і Ti_4C_3 , що мають товщину відповідно п'ять і сім атомних шарів.

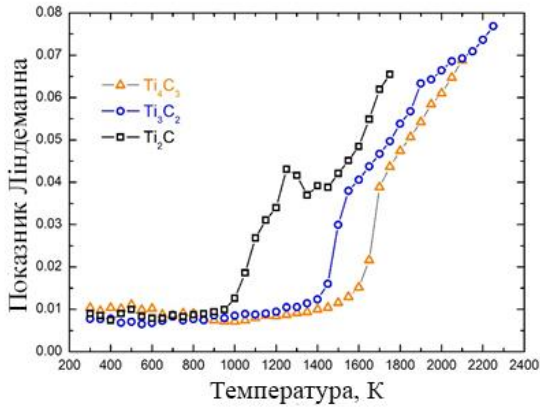


Рисунок 3.12 – Порівняльні залежності показника Ліндеманна від температури для зразків $Ti_{n+1}C_n$

Порівняння температурних залежностей показника Ліндеманна для трьох досліджуваних зразків, що демонструє зростання температури плавлення зі збільшенням товщини зразка продемонстровано на рисунку 3.12.

РОЗДІЛ 4

БІМЕТАЛЕВІ НАНОДРОТИ Au–Ag: МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗА РІЗНИХ ВИДІВ ДЕФОРМАЦІЇ

Розділ присвячений огляду механічних властивостей і фізичних процесів, що відбуваються під час зовнішнього впливу на біметалеві Au–Ag нанодрооти зі структурою «ядро (Au) – оболонка (Ag)».

4.1 Комп'ютерна модель дослідження сил міжатомної взаємодії атомів Au та Ag

У розділі будуть досліджені механічні параметри біметалевих Au–Ag-нанодротів зі структурою «ядро (Au) – оболонка (Ag)» під час деформації під зовнішньою дією. Будуть розглянуті випадки деформації розтягнення, стискування та зсуву, унаслідок чого обчислені динамічні криві напружень і деформацій. З отриманих залежностей розраховані такі параметри, як модуль Юнга, модуль зсуву та коефіцієнт Пуассона. Також у процесі обчислень були отримані миттєві атомарні конфігурації системи під час процесу деформації.

Вибір хімічного складу наноструктур, що досліджувалися в роботі, обумовлений тим, що золото та срібло добре поєднуються в різноманітних сполуках, оскільки мають гранецентровані кубічні кристалічні решітки зі сталими $a_{\text{Au}} = 0,4078$ нм, $a_{\text{Ag}} = 0,4086$ нм відповідно. А також тим, що наночастинки Au–Ag різної структури широко використовуються в нанoeлектроніці та можуть бути отримані різними методами [14, 74–77].

Біметалеві Au–Ag-нанодрооти мають структуру «ядро – оболонка» та циліндричну форму з відношенням дов-

жини до діаметра, що дорівнює 2. Такий вибір геометричної форми досліджуваних об'єктів обумовлений необхідністю уникнути небажаних розмірних ефектів, описаних у літературі [78]. Довжина нанодроту дорівнює 8 нм, діаметр внутрішньої частини (ядра) дорівнює 1,5 нм. Початкова атомістична конфігурація досліджуваного нанодроту подана на рисунку 4.1.

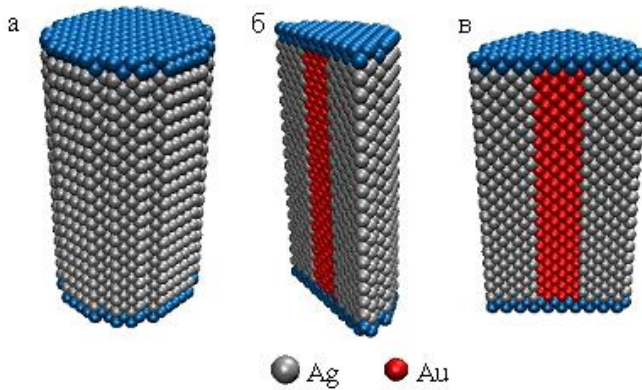


Рисунок 4.1 – Початкова атомістична конфігурація Au–Ag-нанодроту. Загальний вигляд (а) і повздовжній переріз (б, в). Граничні атоми з фіксованими міжатомними відстанями виділені синім кольором

Для створення початкової конфігурації зразка атоми золота та срібла були розміщені у вузлах гранецентрованої кубічної решітки з відповідними значеннями сталих решітки. Відстані між атомами у двох крайніх атомарних шарах на кожній з основ циліндра підтримувалися незмінними для запобігання релаксації під час деформування та для забезпечення відповідних граничних умов.

З метою дослідження динамічної поведінки системи під час зовнішньої дії була застосована процедура розтяг-

нення та стискання, під час якої обчислювалися залежності механічних напружень від деформації.

Моделювання зовнішньої дії проводилося так: до атомів зразка, що розміщуються у двох крайніх атомарних шарах, прикладалося зміщення з постійною швидкістю $0,004 \text{ пс}^{-1}$. Напрямок прикладеного зсуву визначався так, щоб протилежні основи циліндра поступово зсувалися в напрямку одна від одної – для розтягнення та назустріч – для стискання.

Під час моделювання процесів деформації металевих нанодротів, описання міжатомної взаємодії було проведено за допомогою методу зануреного атома (EAM) [44, 46]. Як відомо, повна потенціальна енергія, апроксимована в межах методу EAM широко використовується в моделюванні металевих сплавів методами молекулярної динаміки і реалістично відтворює основні властивості металів, такі як постійна решітки, міжатомна відстань, енергія взаємодії між атомами та інші [1, 44, 46].

Детально підхід EAM описаний у попередньому розділі, але оскільки в цьому разі він стосується взаємодії атомів різних металів, нижче буде наведено його повний опис включно із моделлю для сплавів. Як було зазначено в попередніх розділах, у межах методу зануреного атома, потенціальна енергія металевого кристала може бути репрезентована у вигляді суми двох компонентів, кожен із яких описує відповідні механізми взаємодії

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \varphi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i), \quad (4.1)$$

де $\varphi(r_{ij})$ – парна енергія між атомами i та j на відстані r_{ij} ;

$F(\rho_i)$ – локальна енергія занурення i -атома в області простору, що характеризується електронною густиною ρ_i .

Для кожного з доданків у рівнянні (4.1) була підібрана аналітична форма залежності за допомогою апроксимації даних, отриманих із розрахунків із перших принципів [44]. Так, парна енергія міжатомної взаємодії має вигляд

$$\phi(r) = \frac{A \cdot \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - k\right)^{20}} - \frac{B \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}}, \quad (4.2)$$

де r_e – рівноважна відстань між двома атомами заданого типу, що є найближчими сусідами;

A, B, α, β – параметри апроксимації;

k, λ – додаткові параметри для забезпечення рівності нулю енергії взаємодії на значних міжатомних відстанях.

Локальна енергія занурення як функція електронної густини $F(\rho_i)$ розраховується в декілька етапів. Спочатку знаходиться електронна густина ρ_i за допомогою формули

$$\rho_i = \sum_{i,j \neq i} f(r_{ij}), \quad (4.3)$$

де $f(r_{ij})$ – локальна електронна густина в зоні атома i , яка задається рівністю

$$f(r) = \frac{f_e \cdot \exp\left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}}, \quad (4.4)$$

що має такий самий вигляд, як і другий доданок у формулі (4.2), з такими самими значеннями параметрів β і λ . Далі необхідно розраховувати функції електронної густини $F(\rho)$, які залежно від значення ρ , задаються трьома рівняннями

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1\right)^i, \quad (4.5)$$

$$\rho < \rho_n, \quad \rho_n = 0,85\rho_e,$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1\right)^i, \quad (4.6)$$

$$\rho_n < \rho < \rho_0, \quad \rho_0 = 1,15\rho_e,$$

$$F(\rho) = F_c \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_c}\right)^\eta \right] \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_c}\right)^\eta, \quad (4.7)$$

$$\rho_0 \leq \rho,$$

Такий спосіб задавання функції електронної густини $F(\rho_i)$ необхідний для реалістичної апроксимації енергії занурення, яка повинна відтворювати властивості матеріалу

в широкому діапазоні значень ρ . Формули (4.1)–(4.7) аналогічні до виразів, що були використані для опису взаємодії між атомами титану в розділах 1–3.

Сили, що діють між атомами різних типів, можуть бути розраховані з використанням моделі ЕАМ сплаву [44]. Парна енергія $\varphi^{ab}(r_{ij})$ між атомами типу a і b обчислюється як

$$\varphi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \varphi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \varphi^{bb}(r) \right) \quad (4.8)$$

Аналітичні вирази та чисельні параметри для функцій, що використовувалися у виразах (4.1)–(4.8), для більшості металів можна знайти в роботі [44]. У розділі розглядаються металеві наноструктури, до хімічного складу яких входять атоми золота та срібла, числові параметри для розрахунків сил взаємодії між ними наведені в таблиці 4.1.

Варто зазначити, що повний алгоритм розрахунків руху частинок методами молекулярної динаміки передбачає отримання аналітичних виразів для сил міжатомної взаємодії $F(r_{ij})$ на підставі наведених залежностей для потенціальної енергії через рівняння

$$F(r) = - \frac{\partial U}{\partial r} \quad (4.9)$$

та подальше чисельне інтегрування рівнянь руху для кожного з атомів i

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i(r_i). \quad (4.10)$$

Отже, використовуючи значення, наведені в таблиці 4.1, а також рівняння (4.1)–(4.10) можна дослідити динаміку біметалевих нанодротин під дією зовнішнього впливу.

Таблиця 4.1 – Значення розрахованих механічних параметрів і наявних експериментальних даних із [44, 46]

Au				Ag			
r_e	2,481987	F_{n1}	-0,059605	r_e	2,933872	F_{n1}	-0,198262
f_e	1,885957	F_{n2}	0,193065	f_e	1,863200	F_{n2}	0,683779
ρ_e	20,041463	F_{n3}	-2,282322	ρ_e	25,565138	F_{n3}	-2,321732
α	9,818270	F_0	-2,54	α	8,775431	F_0	-3,22
β	5,236411	F_1	0	β	4,680230	F_1	0
A	0,392811	F_2	0,200269	A	0,373601	F_2	0,608587
B	0,646243	F_3	-0,148770	B	0,570968	F_3	-0,750710
k	0,170306	η	0,391750	k	0,5	η	0,558572
λ	0,340613	F_e	-2,539945	λ	1,0	F_e	-3,219176
F_{n0}	-2,534992	F_{n0}	-0,059605	F_{n0}	-3,203773	F_{n0}	-0,198262

Під час деформування зразка механічні напруження обчислювалися за допомогою теореми віріалу [51] відповідно до формули (1.3).

Температура зразка підтримувалася на рівні $T = 300$ К за допомогою термостата Берендсена [49].

4.2 Результати моделювання деформації розтягу та стискання Au–Ag-нанодроту

Для дослідження механічних властивостей біметалевих Au–Ag-нанодротів була застосована описана вище чисельна процедура моделювання деформації розтягнення та стискання, обчислені відповідні криві навантаження та миттєві атомістичні конфігурації системи. Залежність механічних напружень від деформації наведена на рисунку 4.2.

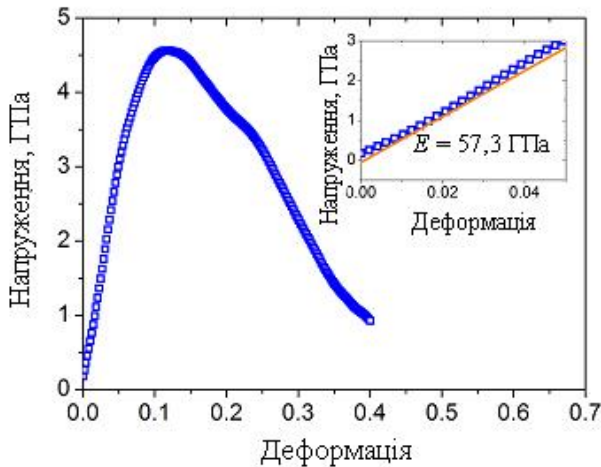


Рисунок 4.2 – Залежність механічних напружень від деформації для біметалевого Au–Ag-нанодроту.

На вставці наведена збільшена лінійна ділянка кривої навантаження з лінійною апроксимацією

Видно, що отримана крива навантажень має типову форму з лінійною ділянкою на початку та подальшу нелінійну частину, що відповідає пластичній деформації. Точка з максимальним значенням напруги відповідає границі міцності, після якої зразок зазнає пластичної деформації з подальшим руйнуванням. Граничному значенню механічних напружень, після якого зразок зазнає пластичної деформації, відповідає значення $\varepsilon \geq 0,1$. Атомістичні конфігурації зразка під час деформації розтягнення наведені на рисунку 4.3.

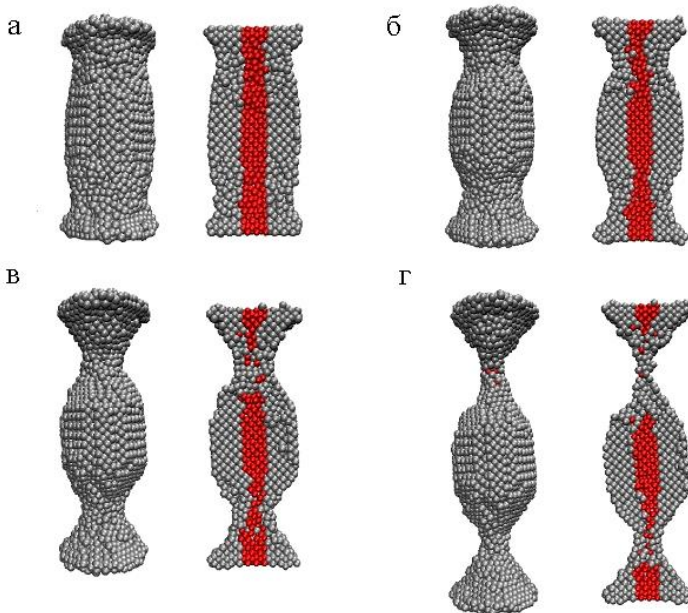


Рисунок 4.3 – Атомістичні конфігурації Au–Ag-нанодоту в загальному вигляді та перерізі за деформації розтягнення 15 % (а), 30 % (б), 60 % (в) і 100 % (г)

Як демонструє рисунок, після точки, що відповідає границі міцності, на зразку стають помітними області з формуванням шийок плинності. До того ж є Au–Ag-нанодроти зберігають структуру «ядро – оболонка» в більшій частині зразка під час пластичної деформації та подальшого руйнування.

Для більш детального дослідження механічних властивостей нанодротів до зразка була також застосована чисельна процедура моделювання деформації стискання. Криві навантаження, отримані для деформації стискання, наведені на рисунку 4.4.

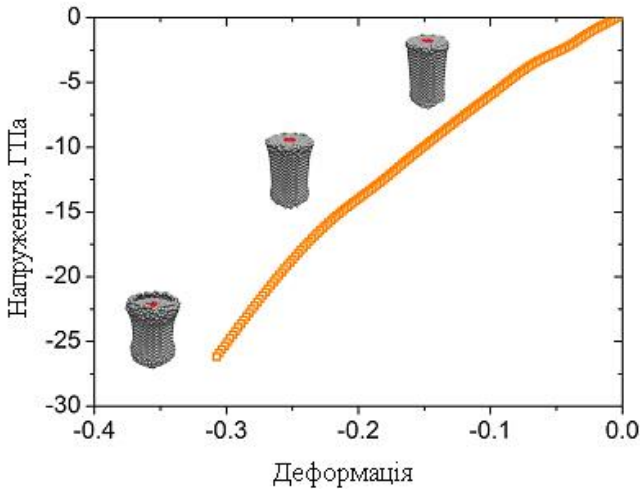


Рисунок 4.4 – Залежність механічних напружень від деформації для біметалевого Au–Ag-нанодроту

Крива навантажень, отримана для деформації стискання, також має лінійну ділянку пружної деформації та нелінійні області, що відповідають пластичній деформації та руйнуванню.

Атомістичні конфігурації нанодроту під час стискання подані на рисунку 4.5. Як демонструє рисунок, кристалічна структура з гранецентрованою кубічною решіткою зберігається в центральній частині стиснутого зразка, тоді як області аморфного стану утворюються з боків нанодроту.

З отриманих кривих навантаження для деформацій розтягнення та стискання був розрахований модуль Юнга Au–Ag-нанодроту за допомогою лінійної інтерполяції пружної частини залежностей. Деформаційні криві стискання та розтягнення дають приблизно однакове значення $E = 57,3$ ГПа.

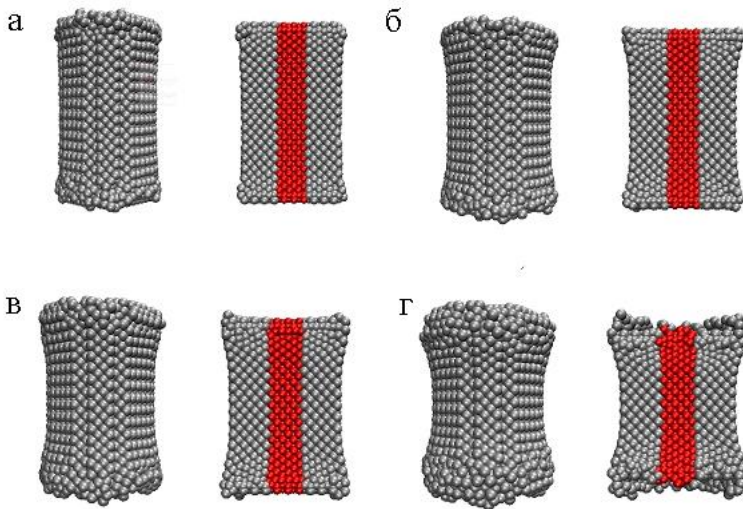


Рисунок 4.5 – Атомістичні конфігурації Au–Ag-нанодроту в загальному вигляді та перерізі під час деформації стискання 5 % (а), 10 % (б), 15 % (в) і 25 % (г)

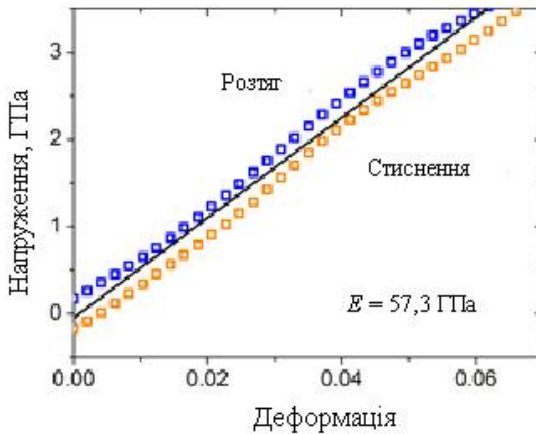


Рисунок 4.6 – Лінійна інтерполяція кривих навантаження, отриманих під час деформацій розтягнення та стискання для Au–Ag-нанодроту

Інтерполяційний аналіз отриманих кривих навантажень наведений на рисунку 4.6. Обчислені значення модуля Юнга близькі до значень, отриманих для золотих нанодротів методами молекулярної динаміки [79].

4.3 Дослідження поведінки Au–Ag-нанодроту за умови деформації зсуву

Для подальшого дослідження механічних властивостей Au–Ag-нанодроту до зразка була застосована чисельна процедура моделювання деформації зсуву. За деформації зсуву одна з основ циліндра нанодроту лишалася нерухомою, тоді як протилежна зсувалася в напрямку, перпендикулярному до вісі циліндра з постійною швидкістю.

Розрахована для деформації зсуву крива навантаження подана на рисунку 4.7. Отримана залежність має щодалі більший вигляд за малих значень зсуву, що відповідає

пружним деформаціям, з подальшим спаданням, пов'язаним із пластичними деформаціями та руйнуванням зразка.

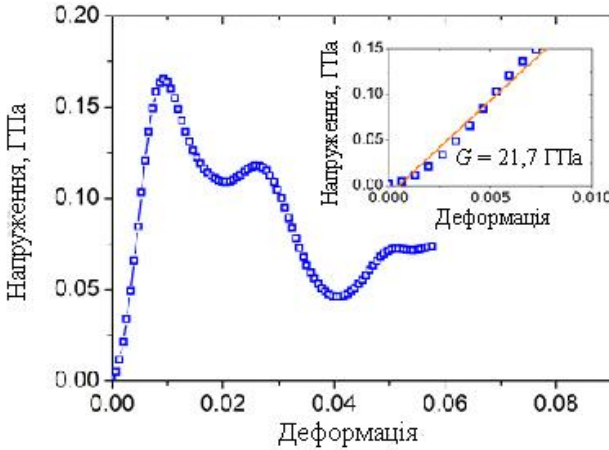


Рисунок 4.7 – Крива навантажень для Au–Ag-нанодроту, розрахована під час деформації зсуву. На внутрішній панелі подано пружну ділянку залежності з лінійною інтерполяцією

Лінійна апроксимація кривої навантаження за малих значень деформації $\varepsilon < 1\%$ дає значення модуля зсуву, що дорівнює $G \approx 21,7$ ГПа.

Використовуючи обчислені значення модуля Юнга E та модуля зсуву G , можна отримати ефективне значення коефіцієнта Пуассона ν за допомогою стандартного співвідношення

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}. \quad (4.11)$$

Рівняння (4.11) дає значення коефіцієнта Пуассона $\nu \approx 0,32$. Оскільки механічні властивості нанорозмірних систем структур сильно залежать від розмірів, отримані

механічні параметри можна розглядати як наближені значення, що потребують більш детального вивчення.

Атомістичні конфігурації нанодроту за різних значень деформації зсуву наведені на рисунку 4.8.

Як демонструє рисунок, пластична деформація зразка стає помітною навіть за значень зсуву $\varepsilon \approx 5\%$, і подальше деформування зразка призводить до його руйнування.

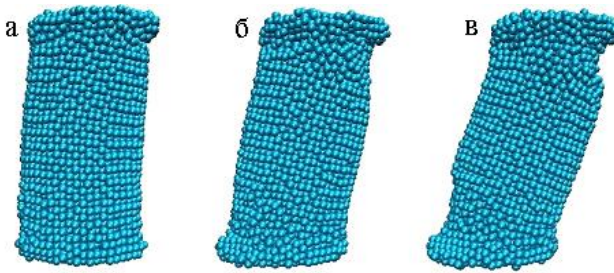


Рисунок 4.8 – Атомістичні конфігурації Au–Ag-нанодроту під час деформацій зсуву 5 % (а), 10 % (б), 15 % (в)

Отже, застосування розробленої чисельної процедури моделювання методами класичної молекулярної динаміки дозволило дослідити механічні властивості біметалевих Au–Ag-нанодротів за різних видів деформації. Унаслідок моделювання були обчислені механічні параметри зразка, такі як модуль пружності, модуль зсуву, коефіцієнт Пуассона. Отримані значення становили $E \approx 57,3$ ГПа, $G \approx 21,7$ ГПа та $\nu \approx 0,32$ відповідно.

Потрібно зазначити, що експериментальне вимірювання розрахованих у роботі параметрів нанодротів є дуже складним завданням, оскільки розміри зразків становлять декілька нанометрів. Тому деякі сучасні технології вимірювання механічних параметрів, що були використані для

дослідження таких наноматеріалів, як, наприклад графен [14] і дисульфід молібдену [13], не завжди можуть бути застосовані до інших нанорозмірних об'єктів. Крім того, металеві наночастинки зазвичай мають набагато менші розміри, ніж наведені для прикладу наноматеріали, тому застосування експериментальних методів може бути практично неможливим. Зважаючи на це, моделювання поведінки нанооб'єктів методами молекулярної динаміки є одним із потужних інструментів для дослідження їхніх властивостей, а отже, отримані в роботі параметри можна розглядати як приблизні значення, які можуть бути підтверджені в подальшому експериментально або іншими розрахунками.

РОЗДІЛ 5 МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ПЛАВЛЕННЯ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК Au–Ag

Розділ присвячений огляду фізичних процесів, що відбуваються під час плавлення металеві наночастинки Au–Ag.

5.1 Комп'ютерна модель дослідження процесу плавлення Au–Ag-наночастинки

У роботі розглядалися Au–Ag-наночастинки сферичної форми зі структурою «ядро (Au) – оболонка (Ag)». Загальний вигляд досліджуваної системи поданий на рисунку 5.1. Атоми золота та срібла були розміщені у вузлах гранецентрованих кубічних решіток із відповідними кристалічними конфігураціями. Моделювання проводилося у вільних граничних умовах у трьох напрямках за умов підтримки ідеального вакууму.

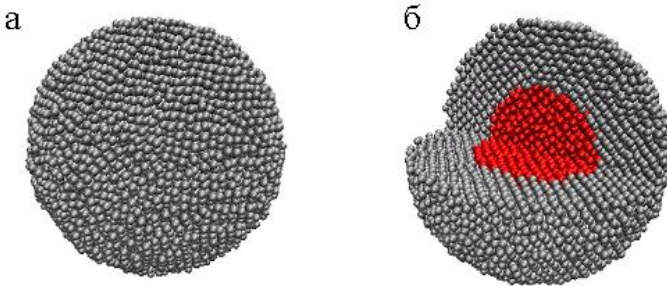


Рисунок 5.1 – Початкові атомістичні конфігурації Au–Ag-наночастинки зі структурою «ядро – оболонка», загальний вигляд (а) і сегментний переріз (б)

Початковий діаметр наночастинок становив 8,5 нм із ядром діаметром 4 нм (див. рис. 5.1). Загальна кількість досліджуваних частинок дорівнювала 15 444 атомів (13 478 атомів Ag і 1966 атомів Au). Для описання взаємодії між атомами був обраний метод зануреного атома (ЕАМ) [78], який також був використаний для дослідження механічних властивостей Au–Ag-нанодротів. Як відомо, повна потенціальна енергія ЕАМ широко використовується в МД моделюванні металевих сплавів і добре пристосована для відтворення основних властивостей матеріалу [78].

Варто зазначити, що дослідження плавлення Au–Ag-наночастинок менших розмірів проводилося в роботах [80–82], тому проведення моделювання також мало на меті аналіз залежності температури плавлення від розмірів наночастинок.

Температура системи, що моделювалася, поступово збільшувалася з початкового значення 300 К до 1500 К за допомогою термостата Берендсена [49] за алгоритмом, описаним у роботі [83, 84].

Для описання змін у структурі наночастинок був використаний показник Ліндемана, який є мірою термального розупорядкування [29]. Локальний показник Ліндемана i -атома визначався за формулою (3.8).

Як зазначалося вище, загальний показник Ліндемана для системи з N атомів розраховується як середнє значення за усіма атомами зразка. Як відомо, у разі збільшенні температури зразка показник Ліндемана зростає лінійно до різкого стрибка, близького до точки плавлення, що можна розглядати як початок фазового переходу. Для масивних зразків залежно від типу матеріалів критичне значення показника Ліндемана, що відповідає точці плавлення, набуває значень у діапазоні 0,1–0,15. Проте останні дослідження показали, що плавлення наночастинок може відбу-

ватися за набагато меншого значення показника Ліндемана q_c у діапазоні 0,03–0,05 [85].

Під час моделювання процесу плавлення показники Ліндемана були розраховані кожні 50 К, а поблизу точки плавлення – кожні 10 К.

Для дослідження структурних змін у зразках також були розраховані функції радіального розподілу за формулами (3.9)–(3.11). Вказані залежності визначаються як відносна ймовірність знаходження пари атомів на визначеній відстані один від одного. Піки на кривій функції радіального розподілу відповідають найбільш ймовірним міжатомним відстаням у зразку. Для ідеального кристала вигляд вказаної залежності мав би нескінченно вузькі та високі піки, тоді як для реальних зразків піки дещо розмиті внаслідок теплових рухів атомів. Функція радіального розподілу полягає ще в тому, що середня кількість атомів у сферичній оболонці деякого радіуса та деякої товщини з певним атомом у центрі.

5.2 Результати моделювання процесу плавлення Au–Ag-наночастинки

Під час моделювання процесу плавлення температура зразка поступово підвищувалася за допомогою перемасштабування відповідних швидкостей атомів за допомогою термостата Берендсена [49]. Далі після досягнення рівноважного значення температури протягом часу $\Delta t = 0,2 \cdot 10^5$ фс проводився запис атомістичних конфігурацій системи, за якими за формулою (5.1) обчислювався показник Ліндемана. Розрахунки проводилися в діапазоні температур 300–1300 К. Унаслідок цього була отримана температурна залежність показника Ліндемана, розрахованого для наночастинок Au–Ag, наведена на рисунку 5.2. Як бачимо з рисунка, отримана залежність демонструє типову

поведінку: монотонно зростає в області до температури плавлення з порогом біля значення $T_C \approx 1100$ К, де перевищує критичне значення $q_c = 0,03$. Під час подальшого зростання температури спостерігалось збільшення індексу Ліндемана q_{Au-Ag} .

Необхідно зазначити, що подальше необмежене зростання q_{Au-Ag} може бути пояснене використанням вільних граничних умов під час моделювання, внаслідок чого разом із підвищенням інтенсивності дифузійних процесів відбувається поступове випаровування.

Для виявлення змін у структурі наночастинки були розраховані функції радіального розподілу $g(r_n)$ для початкової конфігурації за температури $T_C \approx 300$ К, за проміжної температури $T_C \approx 500$ К та за приблизної температури плавлення $T_C \approx 1200$ К (рис. 5.3).

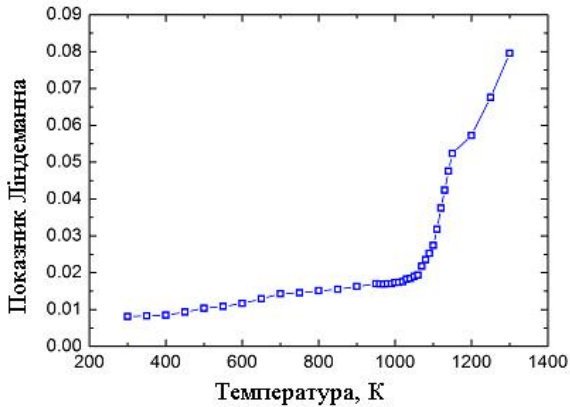


Рисунок 5.2 – Розрахована залежність показника Ліндемана від температури для Au–Ag-наночастинки

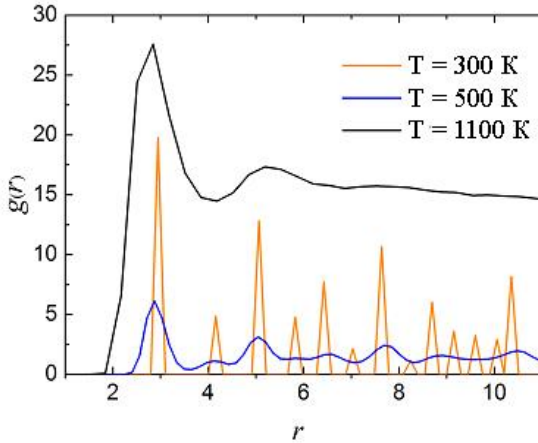


Рисунок 5.3 – Функції радіального розподілу для досліджуваної наночастинки за різних температур

Як видно з отриманих результатів, за 300 К атомна структура наночастинок характеризувалася наявністю далекого порядку, а за 1100 К спостерігався тільки ближній порядок в атомній конфігурації. Отже, температуру, близьку до $T_c \approx 1100$ К, можна розглядати як точку плавлення для досліджених наночастинок.

Зміни в атомістичній конфігурації системи за різних значень температури наведені на рисунку 5.4. На зазначеному рисунку помітно поступову руйнацію кристалічної структури зразка. Так, за температури $T = 300$ К атоми формують майже ідеальну ГЦК-решітку (на рисунку подана [001] площина). Подальше підвищення температури до $T = 500$ К призводить до збільшення теплових флуктуацій атомів і до незначних змін міжатомних відстаней, одночасно загальна кристалічна структура зразка зберігається. За температур $T = 900$ К дальній порядок у кристалічній структурі зразка починає руйнуватися, тоді як структура

«ядро – оболонка» зберігається. Нарешті за температур $T \geq 1100$ К у зразку, інтенсивно відбуваються процеси плавлення, що призводить до руйнування кристалічної структури та будови «ядро – оболонка», зразок стає аморфним.

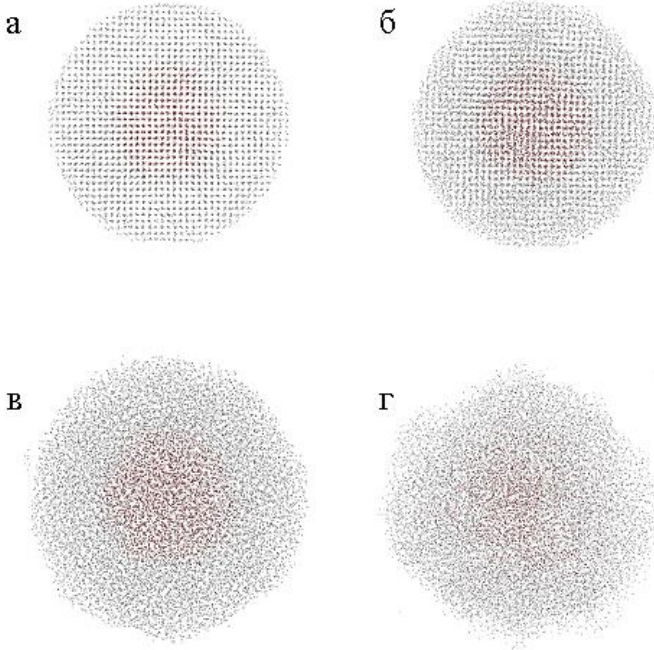


Рисунок 5.4 – Атомістичні конфігурації

Au–Ag-наночастинки зі структурою «ядро – оболонка» за $T = 300$ К (а), $T = 500$ К (б), $T = 900$ К (в) та $T = 1200$ К (г)

Отже, як показує візуальний аналіз, зростання температури викликає збільшення відстаней між атомами наночастинки, що призводить до руйнування вихідної структури кристала. Необхідно зазначити, що за значень вище, ніж приблизна температура плавлення $T_C = 1100$ К, структура «ядро – оболонка» наночастинки була також зруйнована.

Така ситуація може бути пояснена збільшенням швидкості дифузійних процесів.

Загальний вигляд атомістичні конфігурації розпавленої наночастинки (за температури $T = 1200$ К) наведено на рисунку 5.5.

Як демонструє рисунок, за температури плавлення в зразку відсутня чітка границя в структурі «ядро – оболонка» порівняно з початковою конфігурацією. Атоми золота (ядра наночастинки) з часом перестають бути локалізованими в центрі зразка та поступово дифундують у весь його об'єм. Тому із часом за температури, близької до $T_C = 1100$ К, наночастинка являє собою «сплав» атомів золота та срібла.

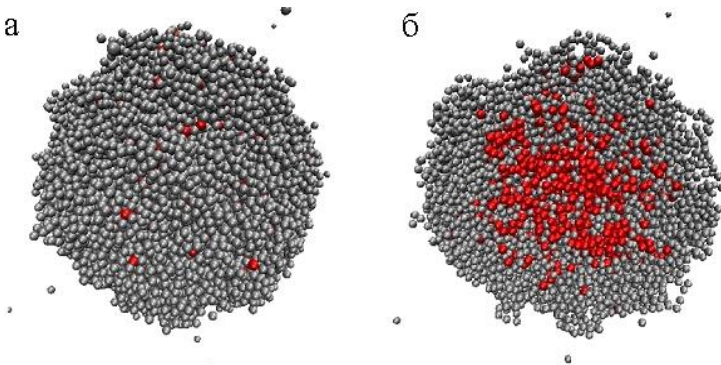


Рисунок 5.5 – Загальний вигляд (а) і переріз (б) Au–Ag-наночастинки за температури $T = 1200$ К

Необхідно зазначити, що в реальних умовах наночастинки синтезуються зазвичай у спеціальних розчинах або адсорбовані на поверхнях інших речовин. Тому експериментально дослідити процес плавлення металевих наночастинок у вакуумі дуже складно.

РОЗДІЛ 6 МОДЕЛЮВАННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТА ПЛАВЛЕННЯ МЕТАЛЕВОЇ НАНОЧАСТИНКИ Au@Pd

Розділ присвячений огляду фізичних процесів, що відбуваються під час плавлення металеві наночастинки Au@Pd.

6.1 Комп'ютерна модель дослідження температурної стабільності та процесу плавлення металеві наночастинки Au@Pd

Розглянемо Au@Pd-наночастинку сферичної форми зі структурою «ядро (золото) – оболонка (паладій)». Моделювання проводилося у вільних граничних умовах у трьох напрямках за підтримки ідеального вакууму. Загальний вигляд початкової атомістичної конфігурації змодельованої наночастинки наведений на рисунку 6.1 (всі зображення атомістичних конфігурацій для Au@Pd-наночастинки побудовані за допомогою програмного пакета OVITO [86]).

Початковий діаметр наночастинки становив ~13 нм, з ядром діаметром ~7,0 нм (див. рис. 6.1). Загальна кількість атомів у експерименті дорівнювала 46 049 (40 274 (87,5 %) атомів Pd і 5775 (12,5 %) атомів Au). Температура досліджуваної системи поступово збільшувалася від початкового значення 300 К до 2500 К за допомогою термостата Берендсена [49]. Розрахунок сил міжатомної взаємодії був проведений у межах методу зануреного атома (англ. Modified embedded-atom method (MEAM)) [87], який широко використовується в моделюванні металевих сплавів методами класичної молекулярної динаміки та, як відомо, достовірно відтворює основні властивості матеріалів. Моделювання було проведено за допомогою програмного пакета LAMMPS [54].

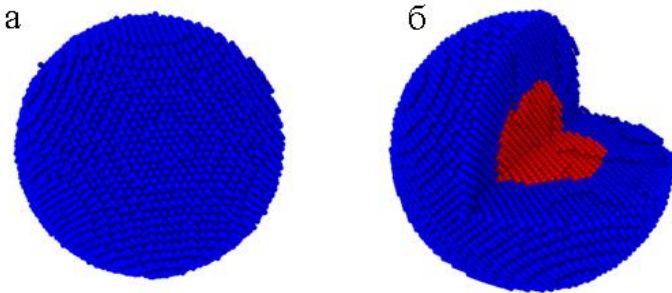


Рисунок 6.1 – Початкові атомістичні конфігурації Au@Pd-наночастинки зі структурою «ядро – оболонка», загальний вигляд (а) і сегментний переріз (б). Атоми паладію (оболонка) позначені синім кольором, атоми золота (ядро) – червоним

Під час моделювання процесу плавлення температура зразка поступово підвищувалася за допомогою перемасштабування відповідних швидкостей атомів за допомогою термостата Берендсена. Далі після досягнення рівноважного значення температури проводився запис атомістичних конфігурацій системи в діапазоні температур 300 К–2500 К та розраховувалися необхідні параметри.

Як числовий параметр, що описує зміни у структурі наночастинки, був використаний показник Ліндемана [73] (див. (3.8)).

Також для кількісної характеристики змін у структурі зразка були розраховані функції радіального розподілу [55] (див. (3.9)–(3.11)).

6.2 Результати моделювання температурної стабільності та процесу плавлення металеві наночастинки Au@Pd

На основі отриманих значень за формулою (6.1) обчислювався показник Ліндемана. Додатково була розрахована температурна залежність середньої потенціальної енергії

наночастинки. Отримані температурні залежності подані на рисунку 6.2.

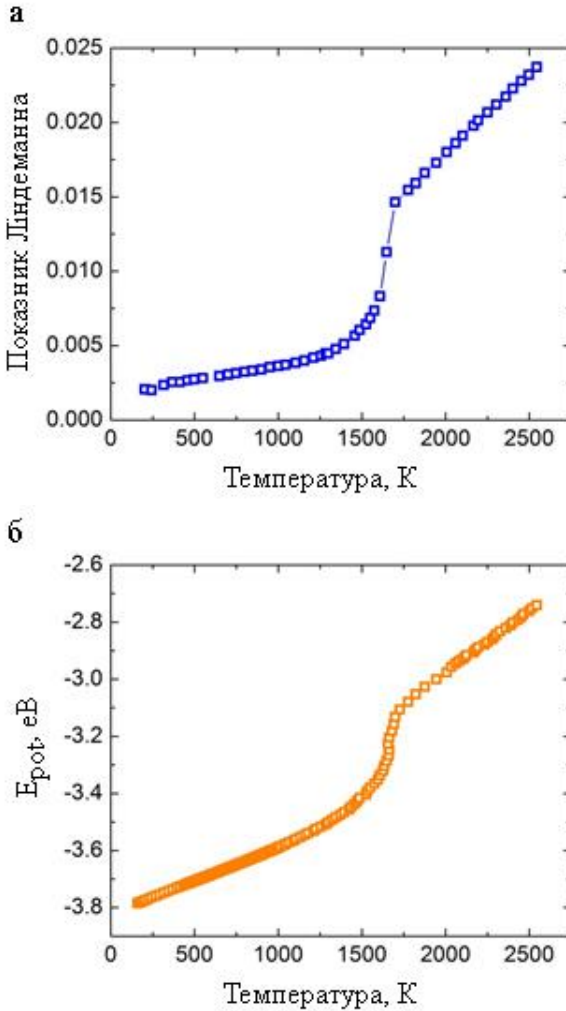


Рисунок 6.2 – Температурна залежність показника Ліндемана (а) та середньої потенційної енергії (б) для Au@Pd-біметалевої наночастинки

Результати демонструють типову поведінку. Отримані залежності монотонно зростають на діапазоні температур $300 \leq T \leq 1500$ К. У разі досягнення температурою значення $T \approx 1600$ К показник Ліндемана та потенціальна енергія починають стрімко зростати, що може слугувати ознакою початку процесу плавлення. За температури $T > 1700$ К спостерігається уповільнення зростання отриманих залежностей із подальшим майже лінійним збільшенням потенціальної енергії та показника Ліндемана Q . Числове значення останнього в цьому разі дорівнює $Q_C \approx 0,015$.

Як повідомлялося в літературі [89], початок процесів плавлення металевих наночастинок сферичної форми спостерігався на поверхні зразка, тобто поверхневі атоми першими втрачали кристалічну структуру та дальній порядок. Крім того, для розглянутої в цій роботі наночастинки матеріали ядра та оболонки мають різні температури плавлення (1337 К для Au та 1828 К для Pd відповідно [90, 91]). Отже, можна очікувати що за однакової температури атоми в різних частинах зразка будуть перебувати в різних стадіях фазового переходу, що повинно відповідати різним значенням показника Ліндемана q_i (1).

На рисунку 6.3 подано розподіл атомів за об'ємом зразка відповідно до значення показника Ліндемана близько до температури плавлення. Для наглядності значення q_i для кожного з атомів подано відповідним кольором. Рисунок демонструє, що на початку процесу плавлення за $T \approx 1600$ К найбільшими значеннями q_i характеризуються атоми паладію на поверхні зразка та атоми золота в ядрі наночастинок. За більш високої температури $T \approx 1650$ К атоми в ядрі наночастинок характеризуються ще більш високим значенням показника Ліндемана порівняно з атомами оболонки, одночасно деякі атоми оболонки в поверхневому шарі наночастинок також мають високі значення q_i .

Отже, можна зробити висновок, що для Au@Pd-наночастинки плавлення ядра починається раніше, ніж оболонки (незважаючи на поверхневий шар), унаслідок нижчої температури плавлення золота порівняно з паладієм. Водночас також спостерігається часткове плавлення поверхневого шару оболонки.

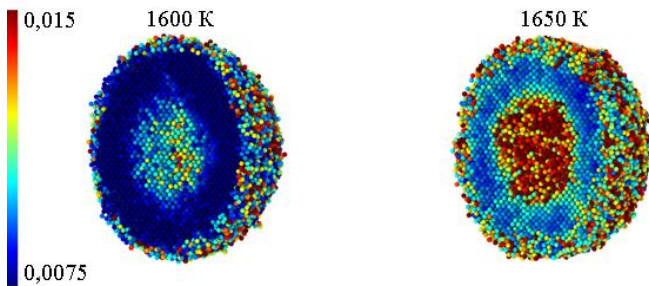


Рисунок 6.3 – Розподіл атомів за об’ємом зразка відповідно до значення показника Ліндемана, близько до плавлення) та за $T \approx 1650$ К (під час плавлення).

Атоми позначені кольором відповідно до значення показника Ліндемана

Для виявлення структурних змін наночастинки були розраховані функції радіального розподілу $g(r)$ для початкової конфігурації за температури $T \approx 300$ К, за підвищеної температури $T \approx 1100$ К, яка менша за очікувану температуру плавлення та за якої повинен зберігатися дальній порядок кристалічної структури та за температури $T \approx 2100$ К, що вища за температуру плавлення і зі зруйнованим дальнім порядком. Зазначені залежності наведені на рисунку 6.4.

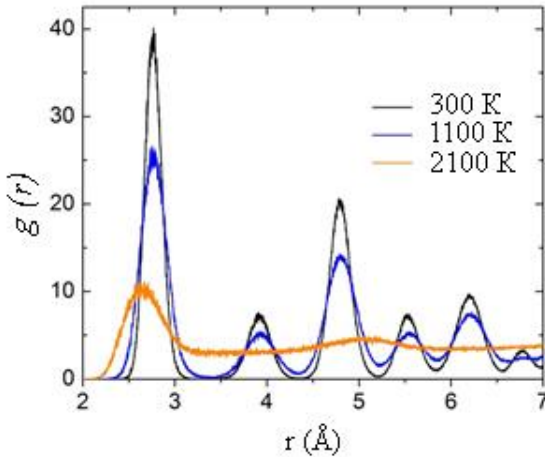


Рисунок 6.4 – Функції радіального розподілу досліджуваного зразка за різних температур

Як демонструє рисунок 6.4, за температур $T \approx 300$ К і $T \approx 1100$ К зразок має чітко виражені піки, що відповідають кристалічній структурі золота та паладію, одночасно $g(r)$ за $T \approx 1100$ К характеризуються зменшенням висоти (інтенсивності) піків. На функції радіального розподілу за $T \approx 1500$ К і $T \approx 2100$ К, помітний тільки перший пік, що відповідає рівноважній відстані між атомами, а решта піків відсутні. За цієї температури радіальна функція розподілу наночастинки має вигляд, типовий для розупорядкованого кристала в аморфному стані.

Загальний вигляд і поперечні перерізи наночастинки за температури плавлення та максимальної температури моделювання наведені на рисунку 6.5. На рисунках добре продемонстровано поступову руйнацію кристалічної структури зразка. Так, за температури $T \approx 300$ К (див. рис. 6.1) атомна структура зразка характеризується наявністю далекого порядку. Подальше підвищення температури призво-

дить до збільшення теплових флуктуацій атомів і змін міжатомних відстаней, тоді як загальна кристалічна структура зразка зберігається до температур близько 1600 К. При $T \approx 1600$ К і вище дальній порядок у кристалічній структурі зразка починає руйнуватися.

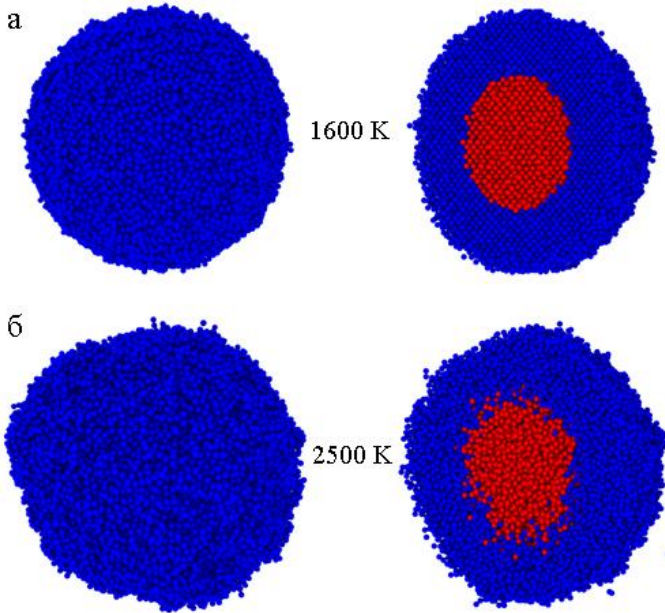


Рисунок 6.5 – Атомістичні конфігурації Au@Pd-наночастинки в загальному вигляді та перерізі за температур 1600 К (а) та 2500 К (б)

Для більш наглядної демонстрації змін в атомістичних конфігураціях на рисунку 6.6 наведено загальний вигляд наночастинки з видимими міжатомними просторами в діапазоні розглянутих температур.

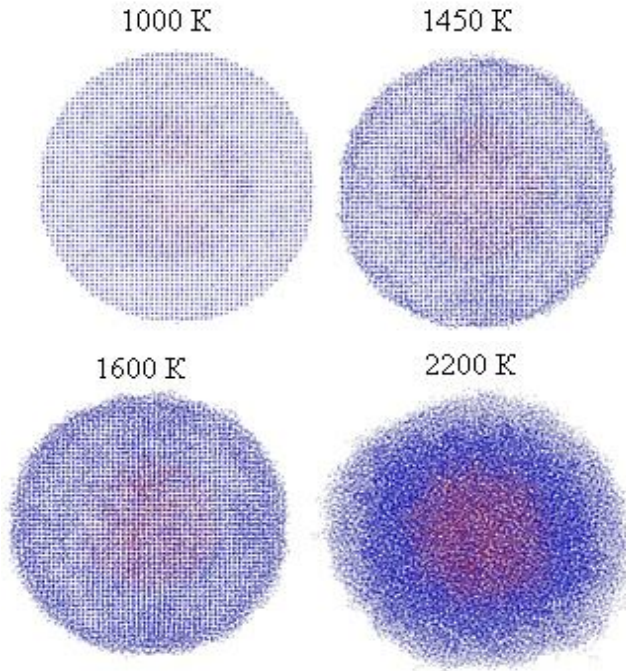


Рисунок 6.6 – Атомістичні конфігурації
(загальний вигляд із видимими міжатомними простором)
Au@Pd-наночастинки за температур 1000 К, 1450 К,
1600 К та 2200 К

На наведених зображеннях добре помітно порушення кристалічної структури наночастинки в разі поступового збільшення температури, починаючи з поверхневого шару та ядра наночастинки. Потрібно зазначити, що за температур $T \approx 2500$ К збільшення швидкості дифузійних процесів призводить до руйнування кристалічної структури.

ВИСНОВКИ

У цьому дослідженні описано комп'ютерну процедуру обчислень та наведено отримані дані моделювання деформації за умови згину та розтягу для двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ ($n = 1, 2, 3$). Встановлено, що завдяки своїй більшій товщині Ti_2C -максен більш стійкий до згинання, ніж атомарно тонкий графен. Це підтверджує перевірку загальних міркувань щодо впливу товщини зразка на гнучкість двовимірних матеріалів. Водночас жорсткість за умови згину для Ti_2C нижче, ніж для дисульфиду молібдену MoS_2 . Це може бути пов'язано з більшою товщиною та різним розміщенням атомів у MoS_2 порівняно з Ti_2C . Лінійний режим деформації згинання не спостерігався для більш товстих нанострічок максенів. Розраховані значення жорсткості за умови згину для Ti_3C_2 і Ti_4C_3 , що становлять 49,55 еВ та 47,43 еВ відповідно, потрібно розглядати лише як ефективні параметри, але вони значно перевищують аналогічні показники для графену, MoS_2 та інших двовимірних матеріалів, що узгоджується з експериментальними спостереженнями прямих одиничних шарів Ti_3C_2 у полімерно-матричних композитах.

Для двовимірних карбідів титану розроблена комп'ютерна модель, що дозволяє досліджувати структурні властивості $Ti_{n+1}C_n$ -зразків під час зростання температури та розраховувати наближені значення температури плавлення. Було реалізовано алгоритм підвищення температури з використанням методу термостата Берендсена, що дозволило проаналізувати температурну стабільність та поведінку під час плавлення досліджуваних зразків. Проведено моделювання процесів плавлення, під час якого були розраховані атомістичні конфігурації, середні значення потенціальної енергії та структурні параметри досліджуваних зразків, такі як функції радіального розподілу та показники

Ліндемана. З отриманих результатів розраховані наближені значення температур плавлення для $Ti_{n+1}C_n$ -систем, які становлять 1050 K, 1500 K і 1700 K для Ti_2C , Ti_3C_2 і Ti_3C_4 відповідно. Отримані дані вказують на те, що плавлення двовимірних карбідів титану відбувається за значно нижчих температур, ніж плавлення графену та двовимірного дисульфиду молібдену.

У межах методів класичної молекулярної динаміки було проведено дослідження біметалевого Au–Ag-нанодроту зі структурою «ядро – оболонка». Було розроблено чисельну процедуру з використанням паралельних обчислень, за допомогою якої були розглянуті процеси деформації розтягнення, стискання та зсуву біметалевих нанодротів. У межах розроблених моделей для досліджуваних зразків були розраховані механічні параметри та атомістичні конфігурації під час деформування. Отримані значення механічних параметрів становили $E \approx 57,3$ ГПа, $G \approx 21,7$ ГПа та $\nu \approx 0,32$ для модуля пружності, модуля зсуву та коефіцієнта Пуассона відповідно. Під час дослідження структури нанодроту в процесі деформації встановлено, що структура «ядро – оболонка» здебільшого зберігається в центральній частині зразка навіть після його руйнування.

З використанням розроблених чисельних схем було розглянуто плавлення біметалевої Au–A-наночастинки. Під час моделювання процесів плавлення було розраховано відповідну температурну залежність показника Ліндемана, функції радіального розподілу для різних значень температури, а також атомістичні конфігурації досліджуваного зразка. За результатами проведених розрахунків було отримано значення температури плавлення наночастинки, за якого відбувається руйнування кристалічної структури.

У межах проведеного моделювання поведінки біметалевої Au@Pd-наночастинки зі структурою «ядро – оболонка» під час нагрівання та плавлення методами класич-

ної молекулярної динаміки були розраховані числові параметри та досліджено динаміку змін її структури під час нагрівання та плавлення. Аналіз отриманих числових даних дозволив встановити приблизне значення температури плавлення зразка, яке становило 1600 К. Аналіз атомістичних конфігурацій, а також розрахунок показників Ліндемана для кожного атома показав, що процес плавлення починається на поверхні наночастинки, а також у її ядрі, що складається з атомів золота, яке характеризується нижчою температурою плавлення. Реалізована модель дозволяє дослідити поведінку під час нагріву та плавлення наночастинок іншого хімічного складу (залежно від наявності параметризованого потенціалу міжатомної взаємодії) розмірів і форми. Зважаючи на те, що експериментально дослідити поведінку металевих наночастинок під час нагріву і плавлення досить складно, на їхні розміри та лабораторні умови синтезу, використаний у роботі підхід може дозволити розширити уявлення про процеси, що протікають у цьому разі на нанорівні. Варто зазначити, що за відсутності експериментального підтвердження отриману в роботі температуру плавлення Au@Pd-наночастинки можна розглядати як наближене значення, яке може бути використане в подальших експериментальних чи теоретичних дослідженнях.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Naguib M. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 / M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser [et al.] // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23. – P. 4248.
2. Er D. Ti_3C_2 MXene as a High Capacity Electrode Material for Metal (Li, Na, K, Ca) Ion Batteries / D. Er, J. Li, M. Naguib [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – P. 11173.
3. Ghidui M. Alkylammonium Cation Intercalation into Ti_3C_2 (MXene): Effects on Properties and Ion-Exchange Capacity Estimation / M. Ghidui, S. Kota, J. Halim [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Vol. 29. – P. 1099.
4. Hu Q. MXene: a new family of promising hydrogen storage medium / Q. Hu, D. Sun, Q. Wu [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117. – P. 14253.
5. Khazaei M. Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides / M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – Vol. 23. – P. 2185.
6. Lukatskaya M. R. Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide / M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren [et al.] // *Science*. – 2013. – Vol. 341. – P. 1502.
7. Naguib M. MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries / M. Naguib, J. Come, B. Dyatkin [et al.] // *Electrochemistry Communications*. – 2012. – Vol. 16. – P. 61.
8. Tang Q. Are MXenes Promising Anode Materials for Li Ion Batteries? Computational Studies on Electronic Properties and Li Storage Capability of Ti_3C_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}$) Monolayer / Q. Tang, Z. Zhou, P. W. Shen // *Journal*

of the American Chemical Society. – 2012. – Vol. 134. – P. 16909.

9. Ling Z. Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance / Z. Ling, C. E. Ren, M.-Q. Zhao [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2014. – Vol. 111. – P. 16676.

10. Maleski K. Dispersions of Two-Dimensional Titanium Carbide MXene in Organic Solvents / K. Maleski, V. N. Mochalin, Y. Gogotsi // Chemistry of Materials. – 2017. – Vol. 29. – P. 1632.

11. Borysiuk V. N. Molecular dynamic study of the mechanical properties of two-dimensional titanium carbides $Ti(n + 1)C(n)$ (MXenes) / V. N. Borysiuk, V. N. Mochalin, Y. Gogotsi // Nanotechnology. – 2015. – Vol. 26. – P. 265705.

12. Kurtoglu M. First principles study of two-dimensional early transition metal carbides / M. Kurtoglu, M. Naguib, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum // MRS Communications. – 2012. – Vol. 2. – P. 133.

13. Castellanos-Gomez A. Elastic Properties of Freely Suspended MoS_2 Nanosheets / A. Castellanos-Gomez, M. Poot, G. A. Steele [et al.] // Advanced Materials. – 2012. – Vol. 24. – P. 772.

14. Lee C. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene / C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone // Science. – 2008. – Vol. 321. – P. 385.

15. Lee J. H. Materials science. Dynamic mechanical behavior of multilayer graphene via supersonic projectile penetration / J. H. Lee, P. E. Loya, J. Lou, E. L. Thomas // Science. – 2014. – Vol. 346. – P. 1092.

16. Nikiforov I. Nanoscale bending of multilayered boron nitride and graphene ribbons: experiment and objective molecular dynamics calculations / I. Nikiforov, D. M. Tang, X. Wei [et al.] // Physical Review Letters. – 2012. – Vol. 109. – P. 025504.

17. Naguib M. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials / M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26. – P. 992.

18. Bunch J. S. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets / J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge [et al.] // *Science*. – 2007. – Vol. 315. – P. 490.

19. Chen C. Performance of monolayer graphene nanomechanical resonators with electrical readout / C. Chen, S. Rosenblatt, K. I. Bolotin [et al.] // *Nature Nano*. – 2009. – Vol. 4. – P. 861.

20. Sazonova V. A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator / V. Sazonova, Y. Yaish, H. Ustunel [et al.] // *Nature*. – 2004. – Vol. 431. – P. 284.

21. van der Zande A. M. Large-Scale Arrays of Single-Layer Graphene Resonators / A.M. van der Zande, R. A. Barton, J. S. Alden [et al.] // *Nano Letters*. – 2010. – Vol. 10. – P. 4869.

22. Timoshenko S. Theory of plates and shells / S. Timoshenko, S. Woinowsky-Krieger. – New York : McGraw-Hill, 1959. – 591.

23. Navrotsky A. Energetics at the nanoscale: Impacts for geochemistry, the environment, and materials / A. Navrotsky // *MRS Bulletin*. – 2016. – Vol. 41. – P. 139.

24. Alarifi H. A. Determination of Complete Melting and Surface Premelting Points of Silver Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulation / H. A. Alarifi, M. Atiş, C. Özdoğan [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – P. 12289.

25. Maksakova O. V. High-temperature in-situ DSC studies of multilayer ZrN/CrN coatings obtained by CA-PVD / O. V. Maksakova, A. D. Pogrebnyak, V. M. Beresnev, S. Plotnikov, S. Simoëš // *High Temperature Material*

Processes An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2019. – Vol. 23, № 3. – P. 221.

26. Maksakova O. V. Multilayered ZrN/CrN coatings with enhanced thermal and mechanical properties / O. V. Maksakova, S. Simoēš, A. D. Pogrebnyak, O. V. Bondar, Ya. O. Kravchenko, T. N. Koltunowicz, Zh. K. Shaimardanov // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 776. – P. 679.

27. Li J. Thermal stability of two-dimensional Ti₂C nanosheets / J. Li, Y. Du, C. Huo [et al.] // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41. – P. 2631.

28. Li Z. Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene Ti₃C₂. / Z. Li, L. Wang, D. Sun, [et al.] // Mater. Sci. Eng. B. – 2015. – Vol. 191. – P. 33.

29. Yang Z. Molecular Dynamics Simulation of the Melting Behavior of Pt-Au Nanoparticles with Core-Shell Structure / Z. Yang, X. Yang, Z. Xu // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Vol. 112. – P. 4937.

30. Zhang K. Melting and premelting of carbon nanotubes / K. Zhang, G.M. Stocks, J. Zhong // Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18. – P. 285703.

31. Los J. H. Melting temperature of graphene / J. H. Los, K. V. Zakharchenko, M. I. Katsnelson, A. Fasolino // Physical Review B. – 2015. – Vol. 91. – P. 045415.

32. Singh S. K. Rippling, buckling, and melting of single- and multilayer MoS₂ / S. K. Singh, M. Neek-Amal, S. Costamagna, F.M. Peeters // Physical Review B. – 2015. – Vol. 91. – P. 014101.

33. Балабанов В. И. Нанотехнологии. Наука будущего / Балабанов В.И. Москва : Эксмо, 2009. – 256 с.

34. Ghosh Ch. R. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications / Ch. R. Ghosh, S. Paria // Chemical reviews. – 2012. – Vol. 112. – P. 2373.

35. Alayoglu S. Surface Composition and Catalytic Evolution of $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) Nanoparticles Under CO/O_2 Reaction in Torr Pressure Regime and at 200°C / S. Alayoglu, F. Tao, V. Altoe [et al.] // *Catalysis Letters*. – 2011. – № 141. – P. 633.

36. Yu W.-Y. Selective Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition on Pd-Au Bimetallic Surfaces / W.-Y. Yu, G. M. Mullen, D. W. Flaherty, C. B. Mullins // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – № 136. – P. 11070.

37. Mejía-Rosales S. J. Two-Stage Melting of Au-Pd Nanoparticles / S. J. Mejía-Rosales, C. Fernández-Navarro, E. Pérez-Tijerina [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 12884.

38. Tsuji M. Crystal Structures and Growth Mechanisms of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Prepared by the Microwave-Polyol Method / M. Tsuji, N. Miyamae, S. Lim [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2006. – Vol. 6. – P. 180107.

39. Baek S.-W. Au@Ag Core Shell Nanocubes for Efficient Plasmonic Light Scattering Effect in Low Bandgap Organic Solar Cells / S.-W. Baek, G. Park, J. Noh [et al.] // *ACS NANO*. – 2014. – Vol. 8. – P. 3302.

40. Humphrey W. VMD: Visual molecular dynamics / W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten // *Journal of Molecular Graphics & Modelling*. – 1996. – Vol. 14. – P. 33.

41. Xie Y. Hybrid density functional study of structural and electronic properties of functionalized $\text{Ti}_{n+1}\text{X}_n$ ($X = \text{C}, \text{N}$) monolayers / Y. Xie, P. R. C. Kent // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 87. – P. 235441.

42. Pei Q. X. A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalized graphene / Q. X. Pei, Y. W. Zhang, V. B. Shenoy // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – P. 898.

43. Barsoum M. W., Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases / M. W. Barsoum, M. Radovic // Annual Review of Materials Research. – 2010. – Vol. 41. – P. 195.

44. Zhou X. W. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers / X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, R. A. Johnson [et al.] // Acta Materialia. – 2001. – Vol. 49. – P. 4005

45. Francis M. F. Atomic assembly of Cu/Ta multilayers: Surface roughness, grain structure, misfit dislocations, and amorphization / M. F. Francis, M. N. Neurock, X. W. Zhou [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 104.

46. Zou W. Growth of giant magnetoresistance multilayers: Effects of processing conditions during radio-frequency diode deposition / W. Zou, H. N. G. Wadley, X. W. Zhou [et al.] // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2001. – Vol. 19. – P. 2414.

47. Oymak H. Titanium coverage on a single-wall carbon nanotube: molecular dynamics simulations / H. Oymak, F. Erkoç // Chemical Physics. – 2004. – Vol. 300. – P. 277.

48. Jones J. E. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas / J. E. Jones // Proceedings of the Royal Society of London A. – 1924. – Vol. 106. – P. 463.

49. Berendsen H. J. C. Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath / H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Vangunsteren // Journal of Chemical Physics. – 1984. – Vol. 81. – P. 3684.

50. Sasaki N. Atomic-scale friction image of graphite in atomic-force microscopy / N. Sasaki, K. Kobayashi, M. Tsukada // Physical Review B. – 1996. – Vol. 54. – P. 2138.

51. Tsai D. H. The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics / D. H. Tsai // The Journal of Chemical Physics. – 1979. – Vol. 70. – P. 1375.

52. Anderson J. A. General purpose molecular dynamics simulations fully implemented on graphics processing units /

J. A. Anderson, C. D. Lorenz, A. Travesset // *Journal of Computational Physics*. – 2008. – Vol. 227. – P. 534.

53. van Meel J. A. Harvesting graphics power for MD simulations // J. A. van Meel, A. Arnold, D. Frenkel [et al.] // *Molecular Simulation*. – 2008. – Vol. 34. – P. 259.

54. Plimpton S. 1995 Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *Journal of Computational Physics* 117 1-19

55. Rapaport D. C. The art of molecular dynamics simulation / D. C. Rapaport. – Cambridge, UK ; New York, NY : Cambridge University Press, 2004.

56. Cendula P. Directional roll-up of nanomembranes mediated by wrinkling / P. Cendula, S. Kiravittaya, I. Monch [et al.] // *Nano letters*. – 2011. – Vol. 11. – P. 2360.

57. Meyers M. A. Dynamic behavior of materials / M. A. Meyers. – New York : Wiley, 1994.

58. Kocks U. F. Thermodynamics and kinetics of slip / U. F. Kocks, A. S. Argon, M. F. Ashby. – Oxford ; New York : Pergamon Press, 1975.

59. Kang J. W. Molecular dynamics study on the bending rigidity of graphene nanoribbons / J. W. Kang, S. Lee // *Computational Materials Science*. – 2013. – Vol. 74. – P. 107.

60. Kim S.-Y. Molecular dynamics simulation study on mechanical responses of nanoindented monolayer-graphene-nanoribbon / S.-Y. Kim, S.-Y. Cho, J. Won Kang, O. Kuen Kwon // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2013. – Vol. 54. – P. 118.

61. Braun O. M. Friction in a solid lubricant film / O. M. Braun, M. Peyrard // *Physical Review E*. – 2001. – Vol. 63. – P. 046110.

62. Osti N. C. Effect of Metal Ion Intercalation on the Structure of MXene and Water Dynamics on its Internal Surfaces / N. C. Osti, M. Naguib, A. Ostadhossein [et al.] //

ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – P. 8859.

63. van Duin A. C. T. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons / A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. A. Goddard // The Journal of Physical Chemistry A. – 2001. – Vol. 105. – P. 9396.

64. Liang T. Properties of Ti/TiC Interfaces from Molecular Dynamics Simulations / T. Liang, M. Ashton, K. Choudhary [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120. – P. 12530.

65. Axilrod B. M. Interaction of the van der Waals Type Between Three Atoms / B. M. Axilrod, E. Teller // The Journal of Chemical Physics. – 1943. – Vol. 11. – P. 299.

66. Liu P. Temperature-dependent bending rigidity of graphene / P. Liu, Y. W. Zhang // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 94. – P. 231912.

67. Wang Q. Simulations of the bending rigidity of graphene / Q. Wang // Physics Letters A. – 2010. – Vol. 374. – P. 1180.

68. Lotfi R. A comparative study on the oxidation of two-dimensional Ti₃C₂ MXene structures in different environments / R. Lotfi, M. Naguib, D. E. Yilmaz [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2018. – Vol. 6. – P. 12733.

69. Borysiuk V. Bending rigidity of two-dimensional titanium carbide (MXene) nanoribbons: A molecular dynamics study / V. N. Borysiuk, V. N. Mochalin, Y. Gogotsi // Computational Materials Science. – 2018. – Vol. 143. – P. 418.

70. Borysiuk V. N. Thermal stability of two-dimensional titanium carbides Ti_n+1C_n (MXenes) from classical molecular dynamics simulations / V. N. Borysiuk, V. N. Mochalin // MRS Communication. – 2019. – Vol. 9. – P. 203.

71. Borysiuk V. N. Atomistic simulation of two-dimensional titanium carbide Ti₂C fracture under uniform tensile strain / V. N. Borysiuk // 2017 IEEE 37th International

Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – 2017. – P. 142.

72. Borysiuk V. Molecular Dynamics Study of the Mechanical Properties of the Grapheme-like Titanium Carbide Ti₂C / Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. – 2014. – Vol. 3, № 1. – P. 01CBNM02.

73. Lindemann F. A. The calculation of molecular vibration frequencies / F. A. Lindemann // Physik. Z. – 1910. – Vol. 11. – P. 609.

74. Superior structural, elastic and electronic properties of 2D titanium nitride MXenes over carbide MXenes: a comprehensive first principles study / Z. Ning, H. Yu, Y. Sanaz, Z. Asle Mohsen // 2D Materials. – 2018. – Vol. 5. – P. 045004.

75. Zhang S. L. The study of melting stage of bulk silicon using molecular dynamics simulation / S. L. Zhang, X. Y. Zhang, L. Qi [et al.] // Physica B: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 406. – P. 2637.

76. Ganz E. The Initial Stages of Melting of Graphene Between 4000 K and 6000 K / E. Ganz, A. B. Ganz, L.-M. Yang, M. Dornfeld // Physical chemistry chemical physics: PCCP. – 2017. – Vol. 19. – P. 3756.

77. Li G. Equilibrium and non-equilibrium free carrier dynamics in 2D Ti₃C₂T_x MXenes: THz spectroscopy study 2D / G. Li, K. Kushnir, Y. Dong [et al.] // Materials. – 2018. – Vol. 5. – P. 035043.

78. Koh S. J. A. Molecular dynamics simulation of size and strain rate dependent mechanical response of FCC metallic nanowires / S. J. A. Koh, H. P. Lee // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17. – P. 3451.

79. Kart H. H. Physical properties of Cu nanoparticles: A molecular dynamics study / H. H. Kart, H. Yildirim, S. Kart

Ozdemir, T. Çağın // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 147. – P. 204.

80. Shvets, U. Elastic Properties of Au, Ag, and Core-shell Au@Ag Nanorods from Molecular Dynamics / U. Shvets, B. Natalich, V. Borysiuk // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2019. – Vol. 11, № 4. – P. 04026.

81. Borysiuk V. Modeling of the elastic properties of the core-shell Au-Ag nanorod / V. Borysiuk, I. Lyashenko // 2016 IEEE 36th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – 2016. – P. 118.

82. Borysiuk V. Atomistic simulations of the mechanical properties of Au-Ag nanorod / V. Borysiuk, U. S. Shvets // *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. – 2016. – P. 01NNPT04-1.

83. Borysiuk V. Atomistic Simulation of the Melting Behavior of the Au-Ag Nanoparticles with Core-Shell Structure / V. Borysiuk, I. Lyashenko // 2015 IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – 2015. – P. 155.

84. Dong Y. Metallic MXenes: A new family of materials for flexible triboelectric nanogenerators / Y. Dong, S. S. K. Mallineni, K. Maleski [et al.] // *Nano Energy*. – 2018. – Vol. 44. – P. 103.

85. Essajai R. Molecular dynamics study of melting properties of gold nanorods / R. Essajai, N. Hassanain // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – Vol. 261. – P. 402.

86. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool / A. Stukowski // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2010. – Vol. 18. – P. 015012.

87. Baskes M. I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities / M. I. Baskes // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 46, № 5. – P. 2727.

88. Zhang K. Melting and premelting of carbon nanotubes / K. Zhang, G. M. Stocks, J. Zhong // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18, № 28. – P. 285703.

89. Борисюк В. М. Визначення температури плавлення біметалевої Au@Ag наночастинки методами комп'ютерного моделювання / В. М. Борисюк, У. С. Швець // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2017. – Т. 9, № 6. – С. 06014.

90. Hammond C. R. The Elements in Handbook of Chemistry and Physics, 81st edition / C. R. Hammond. Edited by D. R. Lide. – Boca Raton : CRC press, 2000. – 2556 p.

91. Lyashenko I. Self-similar behaviour of the shear induced melting regime / I. Lyashenko, V. Borysiuk, N. Manko // 2014 IEEE 34th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – 2014. – P. 214.

Наукове видання

**Борисюк Вадим Миколайович,
Максакова Ольга Василівна**

**ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ДВОВИМІРНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ
ТА МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК**

Монографія

Художнє оформлення обкладинки Є. В. Нікітюка
Редактор І. О. Кругляк
Комп'ютерне верстання Я. О. Кравченко

Формат 60×84/16. Ум. друк. арк. 5,81. Обл.-вид. арк. 4,93. Тираж 300 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007,
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від. 17.12.2007.