УДК 539
УКПП
№ держреєстрації 0117U003923
Інв. №

Міністерство освіти і науки України

Сумський державний університет (СумДУ)

40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2: тел. (0542) 33-41-08, факс (0542) 33-40-49

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
доктор фіз.-мат. наук, проф.

_____ А. М. Чорноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

Фізичні властивості двовимірних наноматеріалів та металевих наночастинок

ПОБУДОВА КРИВИХ НАВАНТАЖЕННЯ ДЛЯ $Ti_{n+1}C_n$ ТА МЕТАЛЕВИХ НАНОСТРУКТУР ПРИ РІЗНИХ ВИДАХ ДЕФОРМАЦІЇ

(проміжний)

Керівник НДР
кандидат фіз.-мат. наук, доцент В. М. Борисюк

2019

Рукопис закінчено 20 грудня 2019 р.

Результати цієї роботи розглянуто на засіданні наукової ради СумДУ, протокол від 26.11.2019 № 5

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, канд. фіз.-мат. наук	(20.12.2019)	В. М. Борисюк (вступ, розділ 2, розділ 3, висновки)
Відповідальний виконавець, науковий співробітник	(20.12.2019)	Я. О. Кравченко (розділ 1)

Виконавці:

Старший науковий співробітник , професор, д. фіз.-мат. наук	(20.12.2019)	Я. О. Ляшенко (розділ 2, висновки).
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук	(20.12.2019)	З. М. Ляшенко (вступ, розділ 1)
Старший науковий співробітник д. фіз.-мат. наук	(20.12.2019)	В. О. Харченко (вступ, розділ 1)
Молодший науковий співробітник	(20.12.2019)	О. В. Максакова (розділ 1)
Аспірант, молодший науковий співробітник	(20.12.2019)	Б. В. Наталіч (розділ 1)
Студент, лаборант	(20.12.2019)	Д. С. Захарова (розділ 1)
Студент, лаборант	(20.12.2019)	М. А. Могильних (розділ 1)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 48 с., 27 рис., 3 табл., 48 джерел.

ДВОВИМІРНІ КАРБІДИ ТИТАНУ, МЕТАЛЕВІ НАНОСТРУКТУРИ, МОЛЕКУЛЯРНА ДИНАМІКА,ДЕФОРМАЦІЯ, КРИВІ НАВАНТАЖЕННЯ, ІНДЕНТУВАННЯ, МОДУЛЬ ПРУЖНОСТІ.

Об’єкт дослідження – фізичні процеси, що відбуваються під час деформації двовимірних наноматеріалів та металевих наночастинок.

Мета роботи – розробка теоретичних та чисельних моделей для опису поведінки двовимірних наноматеріалів та металевих наноструктур під дією зовнішнього впливу та під час деформації.

Метод дослідження – методи класичної молекулярної динаміки з використанням моделі зануреного атома та трьох- частинних потенціалів, методи теорії пружності та статистичної фізики, методи обчислювальної математики тощо.

Розроблено комп’ютерні схеми, для чисельного моделювання процесів деформації двовимірних карбідів титану та металевих наночастинок в рамках методів класичної молекулярної динаміки. Запропонована комп’ютерна модель дозволяє досліджувати механічні параметри металевих наноструктур під час деформації розтягування та стискання, а також двовимірних карбідів титану під час індентування абсолютно жорстким індентером. Реалізовано алгоритм взаємодії наноламінату Ti_2AlC з абсолютно жорстким індентером що дозволило проаналізувати можливість отримання зразків двовимірних карбідів титану Ti_2C.

Проведено моделювання процесів деформації розтягування та стискання металевих наноструктур та процесів індентування зразків $Ti_{n+1}C_n$ під час якого були розраховані криві навантаження, механічні параметри та атомістичні конфігурації досліджуваних зразків.

ЗМІСТ

ВСТУП 5
1 КРИВІ НАВАНТАЖЕННЯ ДЛЯ МЕТАЛЕВИХ НАНОСТРУКТУР ПРИ РІЗНИХ ВИДАХ ДЕФОРМАЦІЇ 9
1.1 Комп'ютерна модель міжатомної взаємодії в зразках біметалевих нанодротів з структурою ядро-оболонка. 9
1.2 Моделювання деформації розтягнення 15
1.3 Моделювіання деформації стискання 18
2 КРИВІ НАВАНТАЖЕННЯ ДЛЯ ДВОВИМІРНИХ КАРБІДІВ ТИТАНУ $Ti_{n+1}C_n$ ПРИ ІНДЕНТУВАННІ АБСОЛЮТНО ЖОРСТКИМ ІНДЕНТЕРОМ 22
2.1 Компютерна модель експерименту 22
2.2 Побудова кривих навантаження при різних параметрах взаємодії зразка з індентером 25
2.3 Індентування при різних температурах 32
3 ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ МЕХАНІЧНОГО РОЗШАРУВАННЯ 35
3.1 Конфігурація експерименту 35
3.2 Дослідження залежності результатів моделювання від параметрів взаємодії 37
3.3 Дослідження залежності результатів моделювання від швидкості індентування 40
ВИСНОВКИ 42
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ 43

ВСТУП

Стійкість матеріалу до механічних пошкоджень, що можуть бути викликані різними чинниками, такими як зовнішній вплив, механічний контакт деталей та компонент у певному механізмі та ін. є важливим параметром який треба враховувати при проектуванні новітніх пристроїв. Зазначена властивість стає ще більш вирішальною у випадку коли мова йде про пристрої, що проектуються та створюються з використанням сучасних нанотехнологій та наноматеріалів, оскільки експериментальне дослідження механічних параметрів двовимірних наноматеріалів являє собою надзвичайно складне (див. [1-3]), а іноді і взагалі неможливе завдання, зважаючи на надзвичайно маленькі розміри досліджуваних зразків. Зокрема, металеві наночастинки зазвичай характеризуються фізичними параметрами, що відрізняються від аналогічних значень, отриманих для відповідних металів [4]. Схожа ситуація спостерігається і для двовимірних наноматеріалів, зразки яких, по більшості своїх властивостей відрізняються від свої вихідних сполук. Яскравим прикладом такої ситуації може слугувати графен [2], який по механічним параметрам значно переважає свій тривимірний аналог – графіт.

А отже, дослідження механічних властивостей зразків сучасних наноматеріалів шляхом комп’ютерного моделювання є додатковим потужним інструментом сучасного матеріалознавства, а отримані за його допомогою результати можуть бути корисними в подальших дослідженнях механічних параметрів двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$, та металевих наночастинок як експериментально так і теоретично.

При виконанні третього етапу науково-дослідної роботи були розглянуті таки типи наноматеріалів як біметалеві нанодроти зі структурою «ядро-оболонка» (англ. Core@Shell). [5-10].

Металеві нанодроти є широко розповсюдженими наноматеріалами, що завдяки своїм покращеним, порівняно з макро- аналогами, властивостям, мають багато перспективних застосувань у пристроях наноелектроніки. Протягом

останніх десятиліть запропонована значна кількість пристроїв, що містять нанодроти в якості провідників в електронних ланцюгах, структурних елементів в логічних пристроях, та пристроях пам'яті, та як сенсори для детектування летючих біологічних і хімічних токсинів. Окрім цього, покращені механічні властивості, зокрема міцність та гнучкість, роблять металеві наноструктури перспективними матеріалами для підсилення композитних матеріалів. [11-13].

Нещодавно винайдені двовимірні карбіди титану $Ti_{n+1}C_n$ є графеноподібними наноматеріалами, що відносяться до сімейства так званих *максенів* (англ. MXenes) – карбідів і нітрідів перехідних металів товщиною, починаючи від трьох атомних шарів [14] з загальною хімічною формулою $M_{n+1}X_n$, де М- перехідний метал а Х- карбон або нітроген. Останні дослідження повідомляють про надзвичайні електричні та електрохімічні властивості максенів, які разом з їх унікальною атомно-тонкою структурою роблять їх перспективними матеріалами для суперконденсаторів, літій-іонних акумуляторів, накопичення водню тощо [15-23]. Окрім цього, завдяки своїм специфічним механічним властивостям, а саме відносно високій жорсткості на вигин [24, 25], максени можуть знайти застосування в наноелектроніці як матеріал для різних датчиків і резонаторів.

Двовимірні карбіди титану $Ti_{n+1}C_n$ також є надзвичайно міцними речовинами (теоретичне значення модуля пружності може досягати близько 500 ГПа), що в поєднанні з їх унікальною атомно-тонкою структурою робить їх перспективними для застосування у якості матеріалів для компонентів пристроїв наноелектроніки, які в процесі роботи зазнають механічного впливу (мембрани, приводи руху та ін.). Окрім цього, зазначені наноматеріали можуть бути використані для підсилення полімерних сполук та в якості захисних покриттів для деталей та компонент, що зазнають значних механічних пошкоджень.

Розроблена методика дозволяє в рамках чисельного експерименту та теоретичних розрахунків отримати результати, які, зазвичай, потребують

проведення значної кількості лабораторних випробувань. Так, дослідження двовимірних наноматеріалів експериментальними методами є надзвичайно складним, а іноді і взагалі неможливим завданням, зважаючи на тонку атомарну структуру та низькі (декілька мікрометрів) латеральні розміри. Окрім цього, зразки двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ отримані експериментально зазвичай мають поверхневі ОН групи, що робить експериментальне дослідження механічних параметрів чистих $Ti_{n+1}C_n$ зразків ще більш складним. А отже використання розробленого теоретичного підходу та схем чисельного моделювання дало можливість вирішити зазначену прикладну проблему без наявності спеціального лабораторного обладнання та значних фінансових витрат.

Отримані в роботі криві навантаження та механічні параметри можуть бути використані в подальших експериментальних та теоретичних дослідженнях фізичних властивостей двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$, та металевих наночастинок, а також при проектуванні компонентів пристроїв наноелектроніки, які в процесі роботи зазнають механічного впливу (мембрани, приводи руху та ін.). Окрім цього, в роботі досліджується процес механічного розшарування наноламінату (наноматеріали з шаровою структурою) Ti_2AlC.

Інтерес до таких досліджень, окрім вивчення механічних властивостей, та отримання уявлення про процеси взаємодії зразків з індентером на нанорівні обумовлений пошуком нових шляхів отримання двовимірних наноматеріалів.
Так, практична цінність результатів, що стосуються дослідження можливості механічного розшарування сполуки Ti_2AlC з утворенням двовимірних фрагментів Ti_2C обумовлена тим, що, зазвичай, двовимірні карбіди титану $Ti_{n+1}C_n$, отримуються хімічними методами,а отже механічне розшарування може стати альтернативним методом отримання наноматеріалів. До того ж, отримані в хімічний спосіб двовимірні карбідів $Ti_{n+1}C_n$ містять поверхневі ОН групи, а отже пошук нових шляхів отримання чистих зразків двовимірних наноматеріалів є актуальним завданням.

Представлений звіт містить основні результати, отриманих при виконанні третього етапу науково-дослідної роботи у 2019 році. У звіті наведено опис розроблених комп’ютерних схем моделювання процесів деформації досліджуваних наноматеріалів, методик побудови кривих навантажень та розрахунку механічних параметрів. Отримані результати представлені у вигляді графічних залежностей та атомістичних конфігурацій розглянутих зразків. У кінці звіту наведені висновки по роботів за етап.

1 КРИВІ НАВАНТАЖЕННЯ ДЛЯ МЕТАЛЕВИХ НАНОСТРУКТУР ПРИ РІЗНИХ ВИДАХ ДЕФОРМАЦІЇ

1.1 Комп'ютерна модель міжатомної взаємодії в зразках біметалевих нанодротів з структурою ядро-оболонка.

При моделюванні процесів деформації металевих нанодротів взаємодія між атомами була описана потенціалом міжатомної взаємодії, що відповідає методу зануреного атома (англ. EAM (Embedded atom method)) [26, 27]. Підхід EAM часто використовується при моделюванні металевих наночастинок різного хімічного складу методами класичної молекулярної динаміки, і, як відомо, реалістично відтворює основні структурні і фізичні властивості металів і сплавів.

В рамках зазначеного потенціалу повна потенційна енергія кристалу може бути представлена у вигляді суми двох доданків, перший з яких описує парну взаємодію, а другий взаємодію через електронну густину:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i,j,i\neq j}\varphi(r_{ij}) + \sum_{i}F(\rho_i), \tag{1.1}$$

де $\varphi(r_{ij})$ – енергія парної взаємодії між атомами i і j на відстані r_{ij}; $F(\rho_i)$ – енергія занурення, тобто енергія що потрібна для розміщення атома i в область простору, з електронної густиною ρ_i.

Кожен з доданків в рівнянні (1.1) має аналітичний вираз, який підібрано апроксимацією даних,що були розраховані з квантово-механічними методами [26]. Відповідно до зазначеної апроксимації, парну енергію взаємодії між парою атомів можна представити у вигляді

$$\varphi(r) = \frac{A\cdot\exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\kappa\right)^{20}} - \frac{B\cdot\exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{20}}, \tag{1.2}$$

де r_e – рівноважна відстань між парою атомів заданого типу; $A, B, \alpha, \beta, \kappa, \lambda$ – числові коефіцієнти.

Для розрахунку енергії занурення в залежності від електронної густини $F(\rho_i)$ потрібно виконати наступні кроки. Спочатку слід розрахувати електронну густину ρ_i

$$\rho_i = \sum_{i,j\neq i} f(r_{ij}), \tag{1.3}$$

де $f(r_{ij})$ – функція, що задає локальну електронну густину поблизу атома *i*, і обчислюється за формулою

$$f(r) = \frac{f_e \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{20}}. \tag{1.4}$$

Вираз (1.4) має аналогічну форму, що і другий доданок у формулі (1.2) з тими ж самими значеннями коефіцієнтів β і λ. Далі, електронна густина $F(\rho_i)$ обчислюється по одному з трьох, наведених нижче в залежності від значення ρ_i

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^{3} F_{ni}\left(\frac{\rho}{\rho_n}-1\right)^i, \quad \rho < \rho_n, \quad \rho_n = 0{,}85\rho_e, \tag{1.5}$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^{3} F_i\left(\frac{\rho}{\rho_e}-1\right)^i, \quad \rho_n \le \rho < \rho_0, \quad \rho_0 = 1{,}15\rho_e, \tag{1.6}$$

$$F(\rho) = F_e\left[1-\ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^{\eta}\right]\cdot\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^{\eta}, \quad \rho_0 \le \rho, \tag{1.7}$$

Визначення функції електронної густини в такий спосіб $F(\rho_i)$ забезпечує більш точне відтворення фізичних та структурних властивостей матеріалу в усьому діапазоні значень ρ_i.

Сили взаємодії між атомами різних металів можуть бути обчислені, з використанням моделі EAM для сплавів [26]. Відповідно останньої, парна енергія взаємодії $\varphi^{ab}(r_{ij})$ між атомами двох типів *a* і *b* може бути розрахована як

$$\varphi^{ab}(r)=\frac{1}{2}\left(\frac{f^{b}(r)}{f^{a}(r)}\varphi^{aa}(r)+\frac{f^{a}(r)}{f^{b}(r)}\varphi^{bb}(r)\right). \quad (1.8)$$

Аналітична форма необхідних для моделювання функцій та числові значення коефіцієнтів, що входять у рівняння (1.1) - (1.8) для різних металів подані у літературі [26, 27], для металів, зразки яких досліджувались в роботі, значення коефіцієнтів наведені у таблиці 1.1 у кінці підрозділу

Далі відповідно до алгоритму моделювання методами молекулярної динаміки,потрібно отримати аналітичні вирази для сил міжатомної взаємодії $F(r_{ij})$ виходячи з заданих виразів для потенціальної енергії:

$$F(r)=-\frac{\partial U}{\partial r} \quad (1.9)$$

після чого проводиться чисельне інтегрування рівнянь руху

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2}=-\frac{\partial U}{\partial r}, \quad (1.10)$$

для усіх атомів системи. Як результат, можна отримати миттєві значення координат, швидкостей, та прискорень для всіх атомів системи, та дослідити її поведінку.

При виконанні третього етапу НДР були досліджені зразки Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt біметалічних нанодротів із структурою ядро-оболонка під час деформації під зовнішнім навантаженням. Були розглянуті випадки деформації розтягнення та стискання з розрахунком деформацій та напруг і побудовою відповідних кривих навантажень. З цих залежностей обчислювався модуль пружності для кожного зразка. Також під час моделювання були отримані поточні атомістичні конфігурації зразків у процесі деформації.

Вибір хімічного складу зразків, досліджених в роботі, обумовлений тим, що срібло, паладій та платина добре поєднуються в різних сполуках, оскільки мають гранецентровані кубічні кристалічні решітки зі сталими $a_{Ag}=0.4086$ нм, $a_{Pd}=0.3890$ $a_{Ag}=0.4086$ та $a_{Pt}=0.3920$ нм відповідно. Крім того, різні види наноструктур з використанням срібла та паладію широко застосовуються в наноелектроніці і можуть бути отримані різними методами [28-31].

При моделюванні були розглянуті зразки біметалевих нанодротів Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt зі структурою ядро-оболонка, що мали форму прямокутного паралелепіпеда з довжиною 240 нм, 241 нм і 236 нм для Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt зразків відповідно. Початкова томістична конфігурація досліджуваних нанодротів показана на рис. 1.

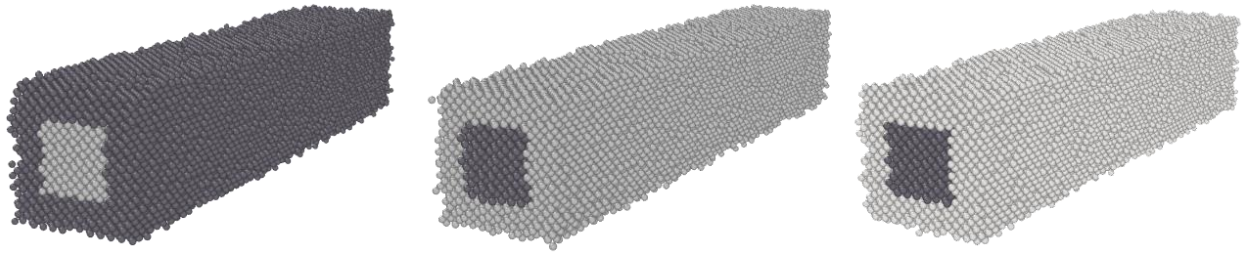

Рисунок 1.1 – Початкова томістична конфігурація нанодротів Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt зліва направо відповідно

У початковій конфігурації зразка атоми металів розміщувалися в вузлах гранецентрованої кубічної решітки з відповідними значеннями сталої решітки. Відстані між атомами в двох зовнішніх атомних шарах на кожному зразка були фіксованими, щоб запобігти релаксації під час деформації і забезпечити відповідні граничні умови.

Для вивчення динамічної поведінки системи під навантаженням до зразка була застосована процедура розтягування, під час якої розраховувались залежності напруження від деформації.

Під час деформації зразка механічні напруження обчислювались з використанням теореми віріалу [32], як

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V}\sum_{\alpha=1}^{N}\left(\frac{1}{2}r_{\alpha\beta}^{i} f_{\alpha\beta}^{j} - m^{\alpha} v_{i}^{\alpha} v_{j}^{\alpha}\right), \tag{1.11}$$

де i і j - компоненти декартових координат; , α, β – атомні індекси; $r_{\alpha\beta}^{i}$, $f_{\alpha\beta}^{j}$ – відповідні векторні компоненти відстаней і сил між атомами α, і β ; m - атомна маса; V - об'єм зразка.

Таким чином, обчисливши відповідні компоненти швидкостей і сил міжатомної взаємодії при заданій деформації ε, можна отримати криву навантаження $\sigma(\varepsilon)$.

Будо проведено моделювання з використанням як термостату Берендсена [32] так і Нозе - Гувера [33, 35] для підтримки температури зразків на рівні $T = 300\,\text{К}$. Комп'ютерна схема для моделювання деформації буда розроблена з використанням програмного пакету для методів класичної молекулярної динаміки LAMMPS [36].

Варто зазначити, що в загальному випадку, при розрахунках механічних праматерів певного зразка, кінцевий результат, буде залежати від багатьох чинників, таких як розміри зразка, швидкість деформації, способи вимірювання, температура зразка, зовнішні умови та інших. Тому отримані при моделюванні результати не обов'язково будуть збігатися з точними значеннями модуля пружності для певного матеріалу. Така різниця може бути особливо помітною, при дослідженні механічних параметрів нанорозмірних зразків. Як відомо, зазвичай нанорозмірні зразки матеріалів характеризуються дещо меншими значеннями механічних параметрів, порівняно зі зразками звичайних розмірів. Тому в наших дослідженнях також можна очікувати результати, що будуть відрізнятися від наявних в літературі значень. Окрім цього, експериментальні підтвердження дослідження механічних параметрів біметалевих нанодротів є достатньо складним завданням, тому отримані в роботі значення модулів пружності можуть розглядатися тільки як наближені механічні параметри, що потребують подальшого підтвердження експериментально.

В таблиці 1.1 наведені значення числових параметрів для металів, зразки яких буди досліджені в роботі.

Таблиця 1.1 – Значення числових параметрів для розрахунків методом зануреного атому за допомогою рівнянь (1.1) – (1.10) для золота (Au), платини (Pt) та палладію (Pd) [26].

Au		Pt		Pd	
r_e	2.885034	r_e	2.771916	r_e	2.750897
f_e	1.529021	f_e	2.336509	f_e	1.595417
ρ_e	21.319637	ρ_e	34.108882	ρ_e	22.770550
α	8.086176	α	7.079952	α	7.605017
β	4.312627	β	3.775974	β	4.056009
A	0.230728	A	0.449644	A	0.385412
B	0.336695	B	0.593713	B	0.545121
k	0.420755	k	0.413484	k	0.425578
λ	0.841511	λ	0.826967	λ	0.851156
F_{n0}	-2.930281	F_{n0}	-4.099542	F_{n0}	-2.320473
F_{n1}	-0.554034	F_{n1}	-0.754764	F_{n1}	-0.421263
F_{n2}	1.489437	F_{n2}	1.766503	F_{n2}	0.966525
F_{n3}	0.886809	F_{n3}	-1.578274	F_{n3}	-0.932685
F_0	2.98	F_0	-4.17	F_0	-2.36
F_1	0	F_1	0	F_1	0
F_2	2.283863	F_2	3.474733	F_2	1.966273
F_3	0.494127	F_3	2.288323	F_3	1.396717
η	1.286960	η	1.393490	η	1.399758
F_e	-2.981365	F_e	-4.174332	F_e	-2.362609

1.2 Моделювання деформації розтягнення

Для вивчення механічних властивостей біметалевих нанодротів Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt було проведено чисельну процедуру моделювання розтягування, що описана вище, та розраховано відповідні криві навантаження та атомістичні конфігурації системи при різних деформаціях. Залежність механічних напружень від деформації показана на рисунку 1.2.

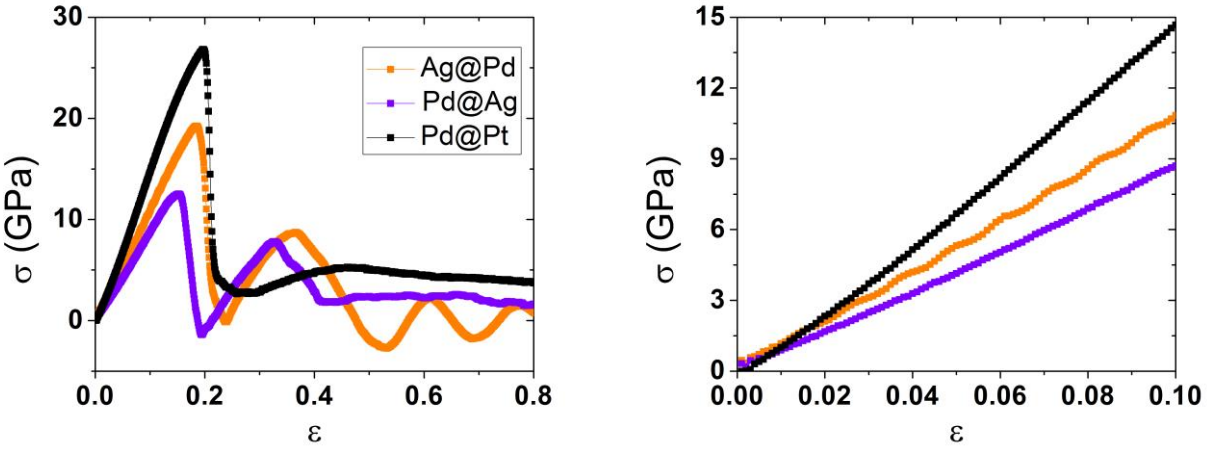

Рисунок 1.2 – Криві навантажень для біметалевих нанодротів Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt (позначено на рисунку відповідним кольором) при моделюванні деформації розтягнення. Загальний вигляд (ліва панель) та збільшена ділянка, що відповідає пружній деформації, яка використовувалась для лінійної апроксимації (права панель).

Як видно з рисунку 1.2, отримані криві навантажень мають типову форму з лінійною ділянкою на початку, що відповідає пружній деформації зразків, та подальшою нелінійною частиною, що відповідає пластичній деформації. Точка з максимальним значенням напружень відповідає межі міцності, після чого зразок зазнає пластичної деформації з подальшим руйнуванням. Критичне значення механічного напруження, після якого зразок зазнає пластичної деформації, для всіх розглянутих зразків знаходиться у межах значень деформації $0.1 \leq \varepsilon \leq 0.2$. Лінійна інтерполяція пружної частини кривих

навантажень дає значення модуля пружності $E = 110$ ГПа, $E = 87{,}5$ ГПа, $E = 153{,}7$ ГПа для зразків Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt відповідно.

Атомністичні конфігурації нанодротів під час деформації розтягування показані на рис. 1.3-1.5.

Як видно з рисунку 1.3, після точки, що відповідає межі міцності, вздовж зразка з'являються кілька областей пластичної деформації. Нанодріт Ag@Pd зберігає структуру ядро-оболонка в більшості частин зразка під час пластичної деформації та подальшого руйнування. При більшій деформації в одній з цих областей утворюється одиничний розрив, що призводить до руйнування зразка і послаблення механічних напружень. Однак в зразку зберігаються не релаксовані до вихідної ГЦК структури області пластичної деформації (нижня панель на рис. 3).

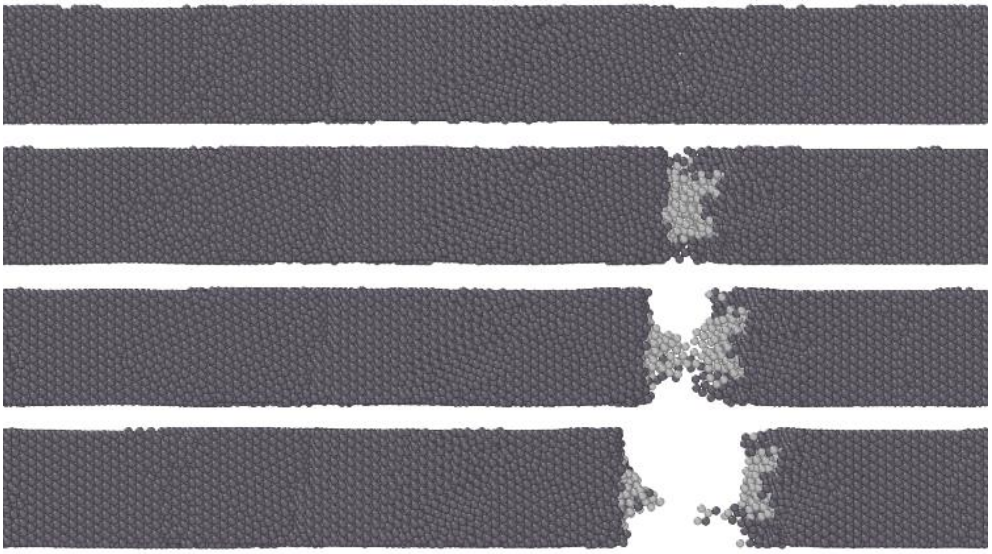

Рисунок 1.3 – Атомістичні конфігурації Ag@Pd нанодроту при деформації 0.1, 0.17, 0.18 і 0.19 зверху вниз.

З рисунків 1.4 та 1.5 видно, що зразки Pd@Ag та Pd@Pt теж зберігають структуру яро - оболонка під час пластичної деформації. Слід також зазначити, що пластична деформація і руйнування зразків Pd@Ag та Pd@Pt розвиваються дещо за різними сценаріями.

Для Pd@Ag нанодроту характерна окрема область пластичної деформації (див. рисунок 1.4), яка в подальшому переходить в локальну область руйнування оболонки зразка при значних деформаціях.

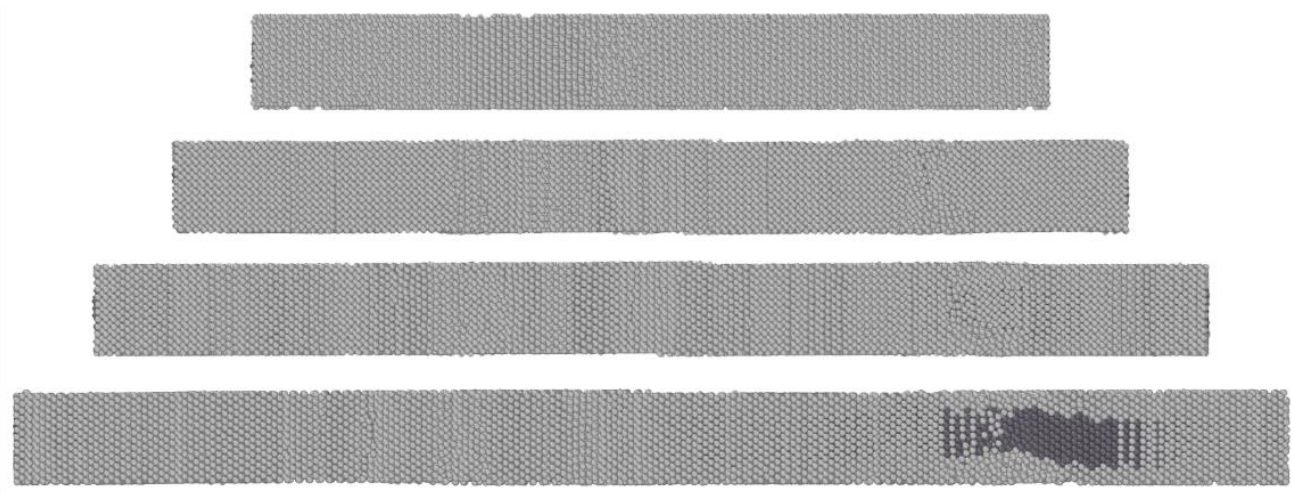

Рисунок 1.4 - Атомістичні конфігурації Pd@Ag нанопроводу при деформації 0.1, 0.2, 0.3 і 0.4 зверху вниз.

На відміну від цього, для Pd@Pt нанодроту вздовж зразка з'являються кілька областей пластичної деформації (див. рисунок 1.5), де при вищих значеннях деформаціях відбуваються характерні розриви оболонки.

Як видно з усіх рисунків, кристалічна структура із гранецентрованою кубічною решіткою зберігається в більшості частин зразків, тоді як ділянки аморфного стану формуються в області руйнування лише Ag@Pd нанодроту. Однак, на відміну від Ag@Pd нанодроту, для зразків Pd@Ag та Pd@Pt утворення пластичних областей, що передують руйнуванню, і саме руйнування зразка не спостерігається. Замість цього відбувається подальше збільшення деформації нанодротів з руйнацією лише оболонки в обох зразках.

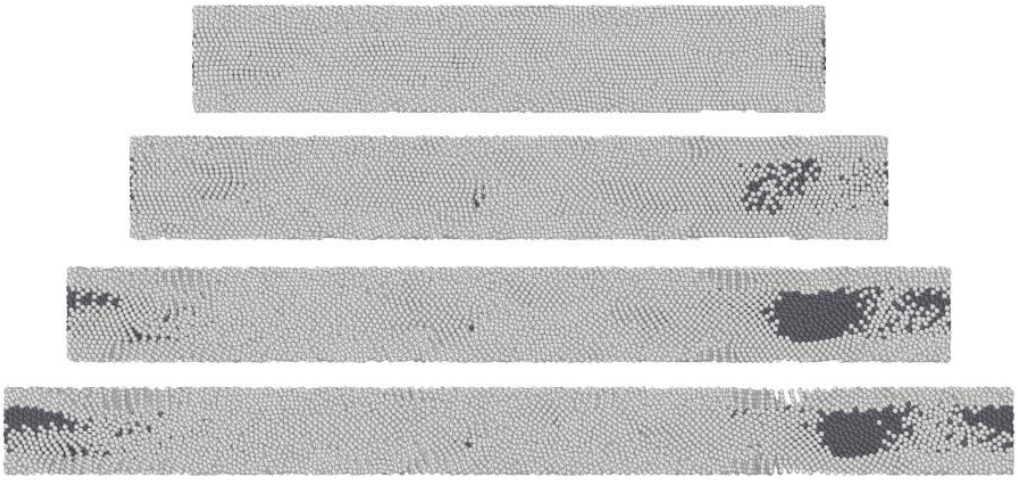

Рисунок 1.5 - Атомістичної конфігурації Pd@Pt нанодроту при деформації 0.1, 0.2, 0.3 і 0.4 зверху вниз.

1.3 Моделювіання деформації стискання

Для більш детального дослідження механічних властивостей досліджуваних нанодротів також було проведено моделювання деформації стискання. Відповідна комп'ютерна процедура також була реалізована з використанням програмного пакету LAMMPS [36].

Атомістичні конфігурації нанодротів під час деформації стискання представлені на рисунку 1.6.

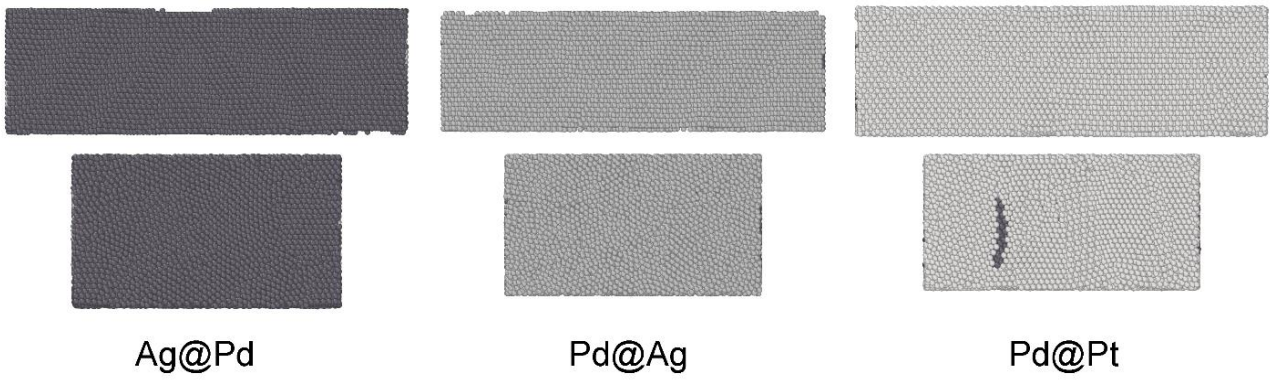

Рисунок 1.6 - Атомістичні конфігурації досліджуваних нанодротів при деформації 0.1(верхня панель) і 0.2 (нижня панель).

Як це випливає з рисунку, при деформації стискання зразки також зберігають структуру ядра-оболонки. Нанодроти Ag@Pd та Pd@Ag стискаються, не порушуючи структури ядро-оболнки , тоді як для Pd@Pt нанодроту в одній з ділянок аморфного стану при більшій деформації утворюється одиничний розрив оболонки.

Криві навантаження, отримані для деформації стискання, наведені на рисунку 1.7.

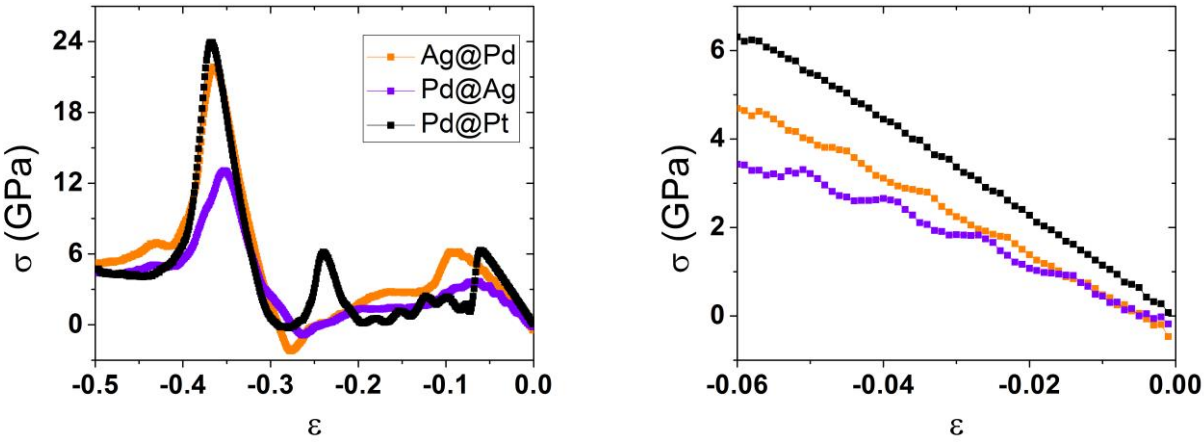

Рис. 1.7 – Криві навантажень для біметалевих нанодротів Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt (позначено на рисунку відповідним кольором) при моделюванні деформації стискання. Загальний вигляд (ліва панель) та збільшена ділянка, що відповідає пружній деформації, яка використовувалась для лінійної апроксимації (права панель).

З рисунку 1.7 видно, що отримані криві навантажень також мають типовий вид з лінійною ділянкою пружної деформації та нелінійні області, що відповідають пластичній деформації та руйнуванню. При цьому, лінійна область залежностей спостерігається при помітно менших значеннях деформацій, порівняно з випадком деформації розтягнення (див. залежності на рисунку 1.2). Окрім цього, ділянки кривих навантажень, що відповідають пластичній деформації, також істотно відрізняються від відповідних залежностей, отриманих для розтягнення.

Окрім цього лінійна інтерполяція пружної частини кривих навантаження дає значення модуля пружності $E = 87{,}5$ ГПа, $E = 63{,}5$ ГПа, $E = 107{,}9$ ГПа для зразків Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt відповідно. Отримані значення пружних параметрів, для стискання відрізняються від значень отриманих для розтягнення, така поведінка, швидше за, все обумовлена різними граничними умовами для процедур стискання і розтягнення.

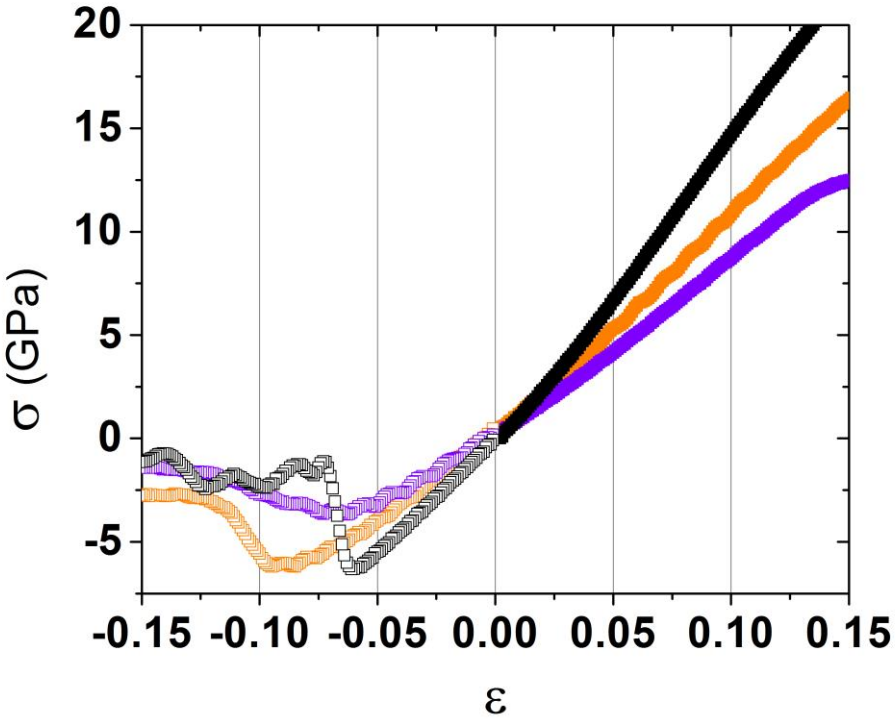

Рис. 1.8 – Загальний вигляд кривих навантаження для біметалевих нанодротів Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt при деформаціях розтягнення стискання.

На рисунку 1.8 наведені криві навантажень, отримані при розтягненні і стисканні для порівняння поведінки зразків при різних типах деформації, побудовані при низьких $-0.15 \le \varepsilon \le 0.15$ значеннях деформації Як видно з рисунку відносна величина кута нахилу лінійної частини зберігається для кожного з розглянутих Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt зразків при розтягненні та стисканні. При цьому для кожного з зазначених зразків спостерігається

зменшення кута нахилу лінійної частини, і, відповідно, модуля пружності при стисканні порівняно із розтягуванням.

Варто зазначити, що експериментальне підтвердження отриманих результатів для розглянутих зразків на даний час відсутнє у літературі, тому отримані значення параметрів можна порівняти з наявними аналогічними даними, отриманими з комп'ютерного моделювання та довідковими значеннями модулів пружності х металів, що входять до складу досліджених зразків

2 КРИВІ НАВАНТАЖЕННЯ ДЛЯ ДВОВИМІРНИХ КАРБІДІВ ТИТАНУ $Ti_{n+1}C_n$ ПРИ ІНДЕНТУВАННІ АБСОЛЮТНО ЖОРСТКИМ ІНДЕНТЕРОМ

2.1 Компютерна модель експерименту

При виконанні НДР також були проведені дослідження поведінки двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ з n =1, 2 та 3 під час індентування абсолютно жорстким індентером.

Були розглянуті зразки $Ti_{n+1}C_n$ круглої форми з радіусом $R_s \approx 10$ nm, розташовані в Декартові системі координат з вільними граничними умовами у напрямку z та фіксованими граничними умовами у площині xy. Абсолютно жорсткий індентер мав напівсферичну форму з радіусом $R_i \approx 1.3$ nm. Індентування проводилось по напрямку осі z. Приклад типової початкової конфігурації системи показаний на рисунку 2.1 (всі зображення атомістичних конфігурацій в й роботі були виготовлені з використанням програмного забезпечення Visual Molecular Dynamics [37]).

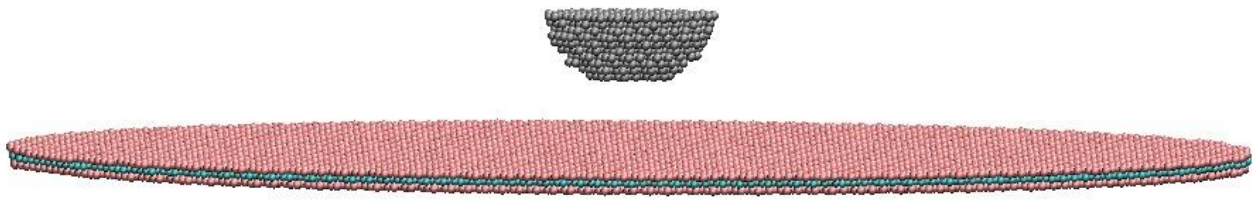

Рисунок 2.1. Приклад загального вигляду типової початкової конфігурації досліджуваної системи зі зразком Ti_2C та абсолютно жорстким індентером. Атоми індетера показані сірим кольором, атоми титану рожевим, атоми вуглецю –ціановим.

Для розрахунку сил міжатомної взаємодії в зразках двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ був використаний комбінований міжатомний потенціал, в рамках

якого взаємодія між атомами титану описувалась в рамках метода зануреного атома [26], описаного в розділі 1. Числові значення параметрів для моделювання взаємодії титан-титан наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Значення числових параметрів для розрахунків методом зануреного атому за допомогою рівнянь (1.1) – (1.10) для титану (Ti) [26].

Ti			
r_e	2.933872	F_{n0}	-0.198262
f_e	1.863200	F_{n1}	0.683779
ρ_e	25.565138	F_{n2}	-2.321732
α	8.775431	F_{n3}	-3.22
β	4.680230	F_0	0
A	0.373601	F_1	0.608587
B	0.570968	F_2	-0.750710
k	0.5	F_3	0.558572
λ	1.0	η	-3.219176
F_e		-3.203773	

Для опису взаємодії титан-вуглець була використана модель емпіричної потенціальної енергії. В рамках зазначеної моделі потенціальна енергія системи може бути представлена як сума доданків, що відповідають парній та трьохкомпонентній взаємодії [38,39-41]:

$$\Phi(r_1, r_2, ...r_N) = \sum_{i<j} U_{ij}(r_i, r_j) + \sum_{i<j<k} W_{ij} k(r_i, r_j, r_k) + ... \qquad (2.1)$$

Одночасна взаємодія чотирьох та більше частинок, та відповідні доданки при цьому не розглядаються.

Для опису внеску парної взаємодії використовується потенціал Леннарда-Джонса [42] у стандартній формі

$$U_{ij} = \begin{cases} \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{6} \right], & r_{ij} \le r_c, \\ 0, r_{ij} > r_c \end{cases} \qquad (2.2)$$

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

r_0 – рівноважна відстань між парою атомів i та j;

ε_0 – мінімальна енергія міжатомної взаємодії;

r_c – радіус дії потенціалу.

Взаємодія трьох частинок i, j, k описується за допомогою потенціалу Акселрода-Теллера [43]

$$W_{ijk} = \frac{Z(1 + 3\cos\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k)}{\left(r_{ij} r_{ik} r_{jk} \right)^3}, \qquad (2.3)$$

де r_{ij}, r_{ik} і r_{jk} – відстань між парою атомів: $i - j$, $i - k$ та $j - k$ відповідно;

Z – параметр інтенсивності трьох-частинної взаємодії;

θ_i, θ_j і θ_k – кути трикутника, зі сторонами r_{ij}, r_{ik} і r_{jk}

Значення числових параметрів для потенціалів Леннарда-Джонса та Акселрода-Теллера для взаємодії титан-вуглець та вуглець - вуглець представлені в роботі [38]. Зазначені параметри були розраховані для при моделювання покриття вуглецевих нанотрубок атомами титану.

Взаємодія між атомами індентера і зразка була описана за допомогою потенціалу Леннарда-Джонса (2.2). Оскільки точні значення енергетичного

параметру взаємодії між індентером і зразком ε_0 не відомі, в роботі було розглянуто три значення параметра $\varepsilon_0 = 0.1$; $\varepsilon_0 = 0.5$; і $\varepsilon_0 = 1.0$ еВ. Окрім цього, для виключення впливу теплових флуктуацій, було також розглянуто моделювання при температурах системи $T = 300$ К і $T = 1$ К. Температура зразків підтримувалась на постійному рівні за допомогою термостату Берендсена [33].

Також були розглянуті випадки з різними швидкостями індентування (швидкість руху індентера), які вимірюються в відносних велечинах $\nu_1 = 0.1 \cdot \upsilon_0$, $\nu_2 = 0.05 \cdot \upsilon_0$, $\nu_3 = 0.01 \cdot \upsilon_0$, де $\upsilon_0 \approx 1333.3$ м/с.

2.2 Побудова кривих навантаження при різних параметрах взаємодії зразка з індентером

Отримані при моделювання поведінки зразка під час індентування криві навантаження для двовимірного карбіду титану Ti_2C при різних параметрах взаємодії представлені на рисунку 2.2.

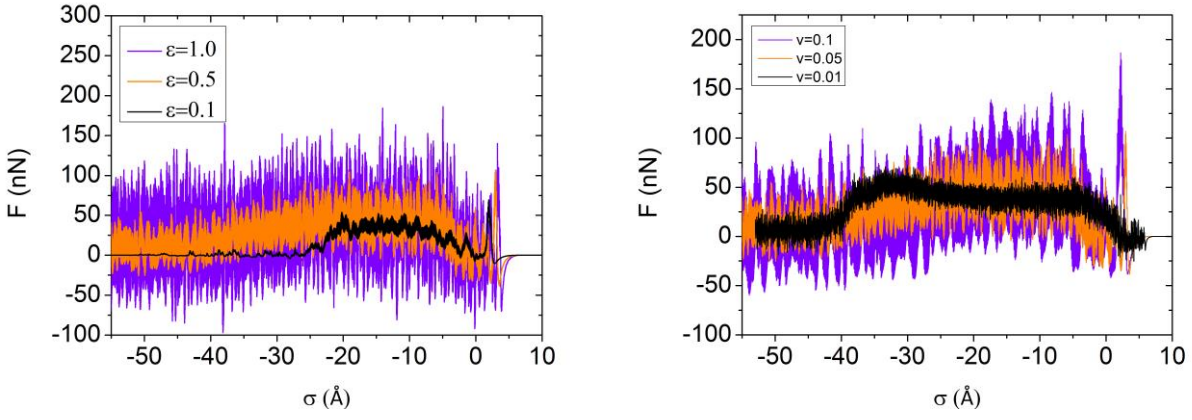

Рисунок 2.2. Криві навантаження, розраховані для зразка Ti_2C при різних значення енергетичного параметру взаємодії ε_0 (ліва панель) та різних швидкостях індентування (права панель) при температурі зразка $T = 300$ К. Значення параметру взаємодії та швидкості наведені на графіках.

На зазначеному рисунку наведені криві навантаження, отримані при індентуванні зразка Ti_2C при трьох різних значеннях параметра взаємодії ε_0, та трьох різних значеннях швидкості ν, як зазначалось вище. По осі абсцис на графіка наведено Z координату індентера, який рухається вертикально вниз (вздовж осі Z) з початкового положення Z= 10. При цьому рівноважне положення верхнього шару зразка Ti_2C знаходиться на рівні Z= 0.

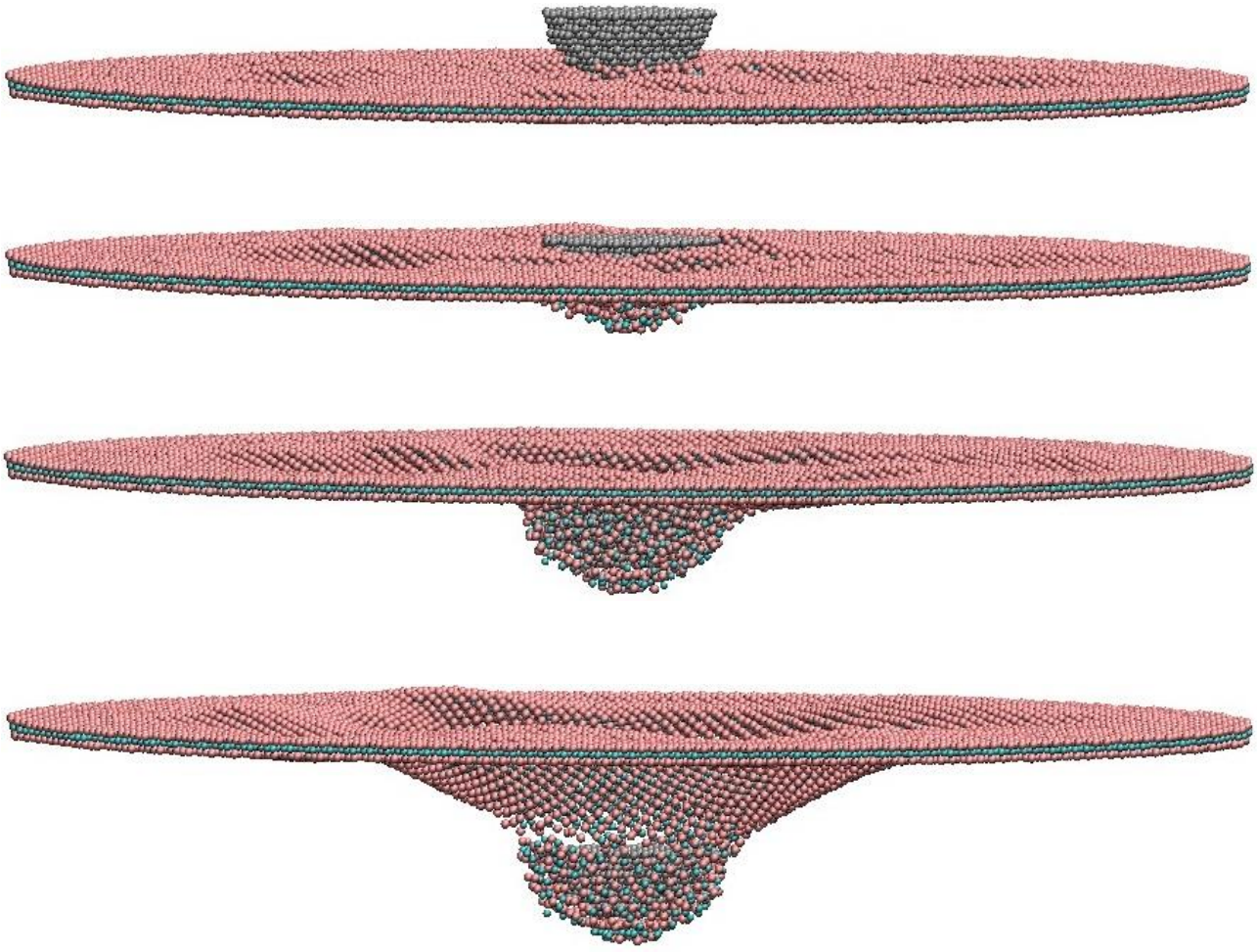

Рисунок 2.3. Атомістичні конфігурації зразка Ti_2C під час індентування при температурі $T = 300$ К, параметрі взаємодії $\varepsilon_0 = 0.5$ еВ та швидкості індентування $\nu_2 = 0.05$ та при різних значеннях вертикальної координати центра індентера.

Як видно з рисунку, усі розраховані криві характеризуються присутністю значних флуктуацій, інтенсивність яких зростає як і зі зростанням параметру взаємодії ε_0, так і зі зростанням швидкості руху індентера ν.

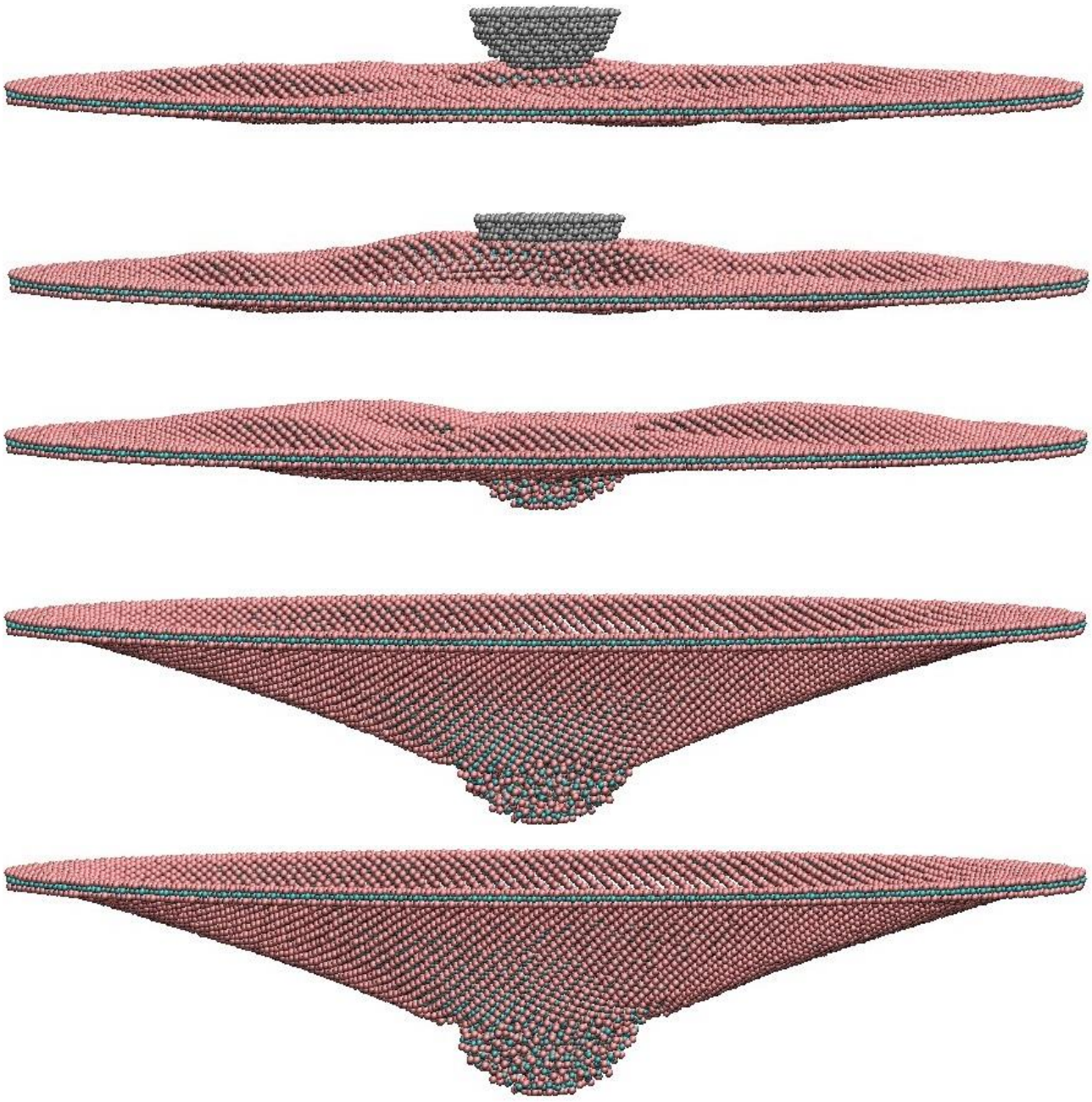

Рисунок 2.4. Атомістичні конфігурації зразка Ti_2C під час індентування при температурі $T = 300$ К, параметрі взаємодії $\varepsilon_0 = 0.5$ еВ та швидкості індентування $\nu_2 = 0.01$ та при різних значеннях вертикальної координати центра індентера.

При цьому, також отримані криві навантаження мають характерні ділянки, що відповідають зближенню індентера зі зразком, в діапазоні значень приблизно $0<\sigma<5$, після чого відбувається деформації зразка, та його руйнування. Динамічні зміни в атомістичних конфігураціях зразка при індентуванні показані на рисунку 2.3.

Руйнування зразка в центральній частині супроводжується зменшенням сили взаємодії зразка з індентером на відповідних кривих навантаження. Для випадку, наведеному на рисунку 2.3 руйнування зразка спостерігається при значеннях деформації в центрі (координаті нижньої атомної площини індентера) приблизно $\sigma \approx -2.5$ нм. При цьому, я к виходить з рисунку 2.2, при індентуванні з найменшою швидкістю $\nu_3 = 0.01$, початок руйнування зразка відбувається при найбільшій відносній деформації в центрі, при значенні близько $\sigma \approx -3.5$ нм. Також варто відмітити, що при низькій відносній швидкості індентування, отримана крива навантаження характеризуються найменшою відносною інтенсивністю флуктуацій.

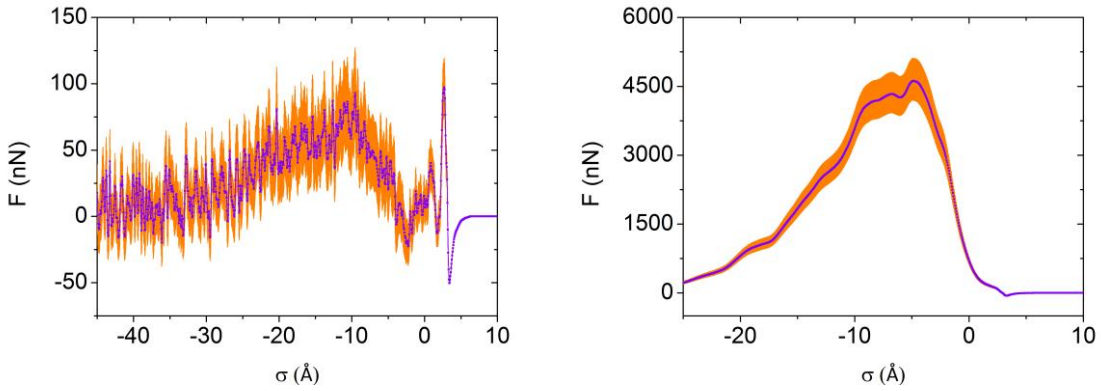

Рисунок 2.5. Криві навантаження, розраховані для зразка Ti_3C_2 при параметрі взаємодії $\varepsilon_0 = 0.5$ еВ та швидкості індентування $\nu_2 = 0.05$ та при температурі зразка 300 К (ліва панель) і 1 К (права панель). Рожевим кольором позначено загальний вигляд кривих навантаження, фіолетовим – усереднені за часом дані.

Атомістичні конфігурації зразка при індентуванні зі швидкістю $\nu_3 = 0.01$ та параметром взаємодії $\varepsilon_0 = 0.5\,\text{eB}$ показані на рисунку 2.4. На наведених знімках конфігурацій помітно значно більші, в порівнянні з випадком при , деформації зразка в центральній частині перед руйнуванням. Також варто відмітити низьку відносну інтенсивність теплових коливань двовимірного зразка.

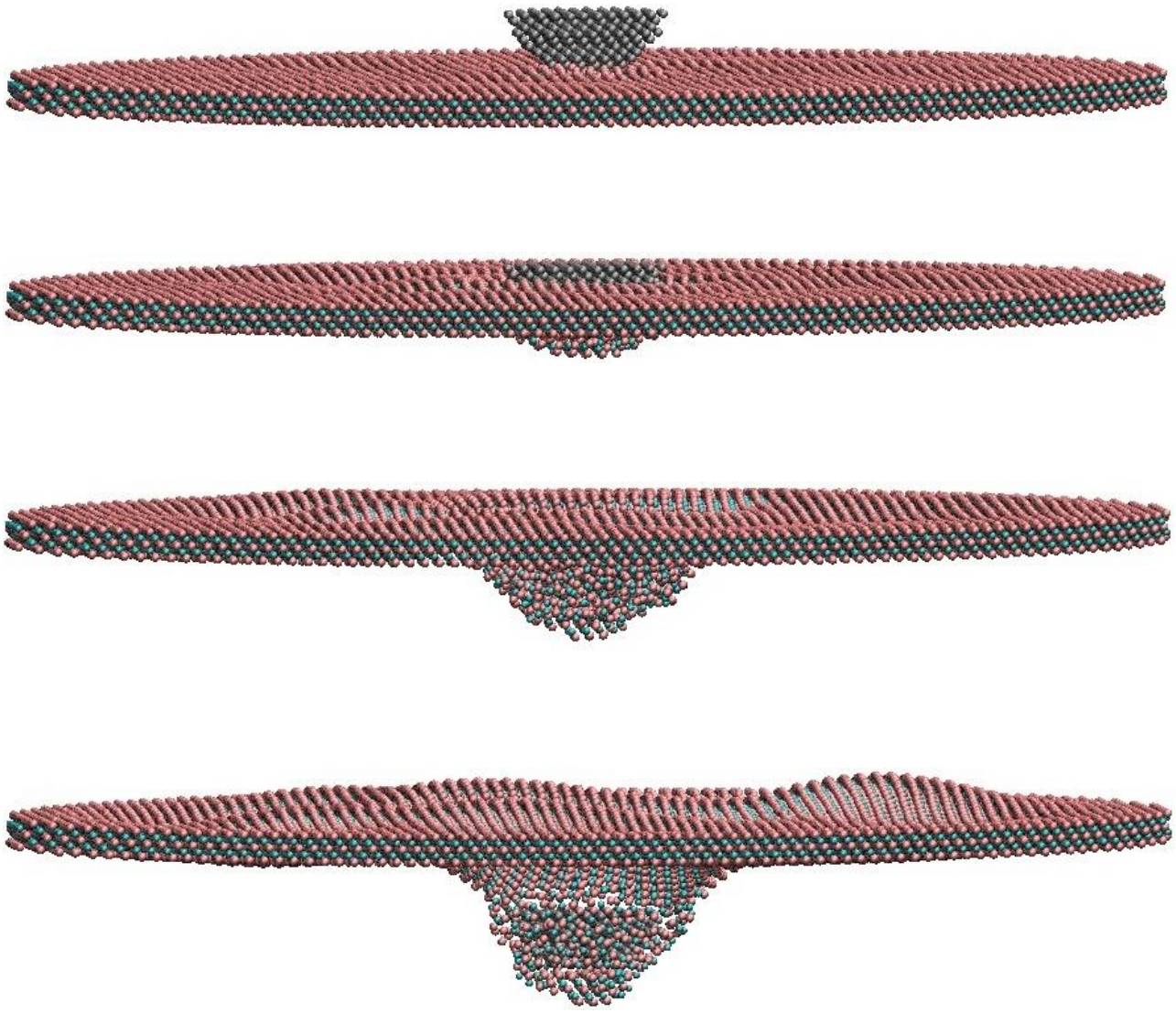

Рисунок 2.6. Атомістичні конфігурації зразка Ti_3C_2 під час індентування при параметрі взаємодії $\varepsilon_0 = 0.5\,\text{eB}$ та швидкості індентування $\nu_2 = 0.05$ та при температурі зразка 300 К та при різних значеннях вертикальної координати центра індентера.

Також будо проведено моделювання індентування двовимірного зразка Ti_3C_2 при значенні параметрів параметру взаємодії $\varepsilon_0 = 0.5\,\text{eB}$ та швидкості індентування $\nu_2 = 0.05$, а також при різних температурах. Розраховані криві навантаження та знімки атомістичних конфігурацій наведені на рисунках 2.5 та 2.6 відповідно.

На рисунку 2.5 наведені криві навантаження (повні залежності та усереднені дані), отримані при температурах $T = 300$ (ліва панель) К і $T = 1$ К (права панель). Як видно з рисунку, залежність, отримана при $T = 1$ К характеризуються значно меншою інтенсивністю флуктуацій, порівняно з температурою $T = 300$ К. З атомістичних конфігурацій, наведених на рисунку 2.6 випливає що руйнування зразка відбувається локально в центральній області, без деформації по всьому зразку у порівнянні зі зразком Ti_2C.

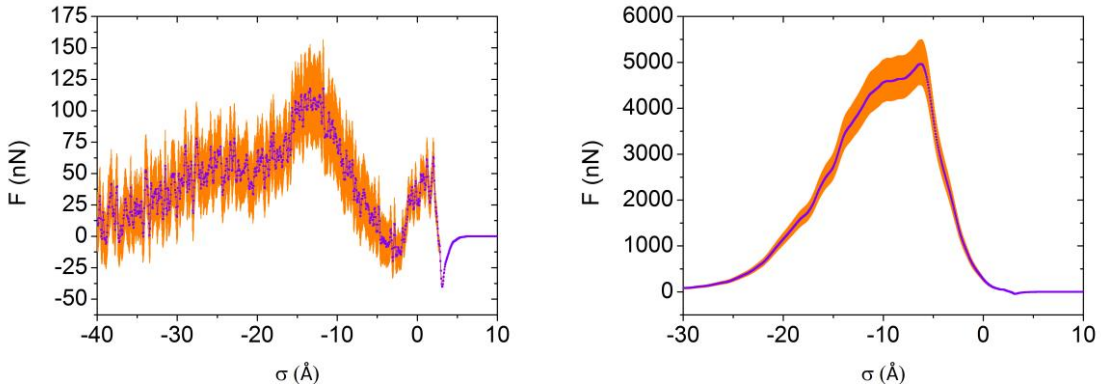

Рисунок 2.7. Криві навантаження, розраховані для зразка Ti_4C_3 при параметрі взаємодії $\varepsilon_0 = 0.5\,\text{eB}$ та швидкості індентування $\nu_2 = 0.05$ та при температурі зразка 300 К (ліва панель) і 1 К (права панель).. Рожевим кольором позначено загальний вигляд кривих навантаження, фіолетовим – усереднені за часом дані.

Аналогічним чином було досліджено поведінку двовимірного зразка Ti_4C_3. Відповідні криві навантаження та атомістичні конфігурації наведені на рисунках 2.7 та 2.8. Як видно з рисунків, отримані залежності мають типовий характер, для всіх досліджуваних зразків $Ti_{n+1}C_n$. При цьому, атомістичні конфігурації показують ще більш виражений локальний характер руйнування

зразка області контакту з індентером, порівняно із зразками Ti_2C і Ti_3C_2. Окрім цього, як це випливає з рисунку 2.7, початок руйнування зразка Ti_4C_3 відбувається при значеннях деформації близько $\sigma \approx -1.5$ нм, що є більшим за відповідне значення для Ti_3C_2 і меншим для Ti_2C.

Рисунок 2.8. Атомістичні конфігурації зразка Ti_4C_3 під час індентування при параметрі взаємодії $\varepsilon_0 = 0.5$ еВ та швидкості індентування $v_2 = 0.05$ та при температурі зразка 300 К та при різних значеннях вертикальної координати центра індентера.

Таким чином, можна зробити висновок про нелінійний характер залежності критичної деформації від товщини зразка. При цьому слід врахувати вплив теплових флуктуацій і відносні розміри зразків по глибині.

2.3 Індентування при різних температурах

Як зазначалось вище, криві навантаження, розраховані під час індентації зразка при температурі $T = 300$ К, характеризуються значними тепловими флуктуаціями, що може сильно ускладнити розрахунок відповідних механічних параметрів. У зв'язку з цим, було проведено моделювання індентації зразків при температурі $T = 1$ К. Порівняльний аналіз результатів, отриманих при різних температурах наведений на рисунку 2.9.

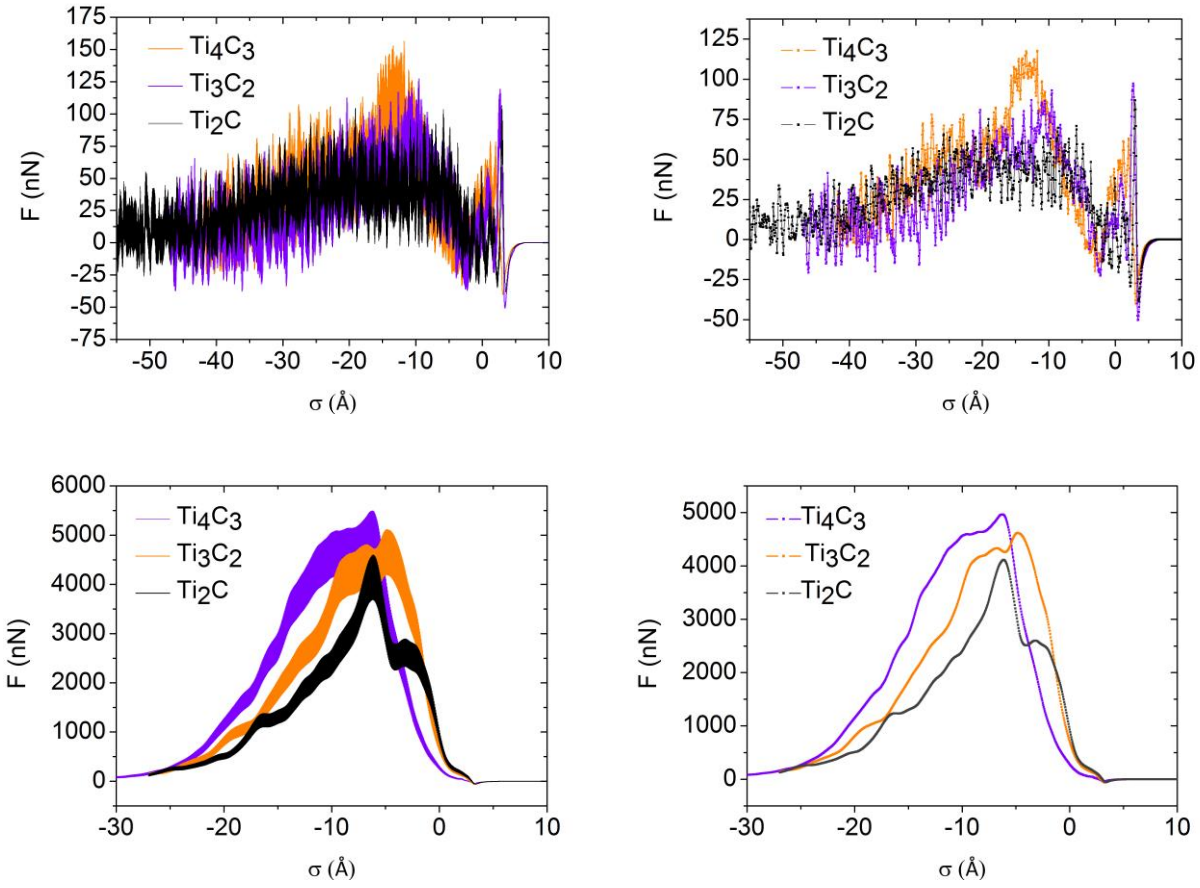

Рисунок 2.9. Криві навантаження, розраховані для зразків Ti_2C Ti_3C_2 Ti_4C_3 при параметрі взаємодії $\varepsilon_0 = 0.5$ еВ та швидкості індентування $\nu_2 = 0.05$ та при температурі систем 300 К (верхня панель) і 1 К (нижня панель). На лівих панелях рисунку наведено загальний вигляд кривих навантаження, на правих – усереднені за часом дані. Відповідність кривих зразкам зазначена на рисунку.

Як видно з представлених залежностей при температурі системи 1 К, розраховані криві навантажень майже не містять теплових флуктуацій, порівняно з залежностями, отриманими при 300 К. При цьому також помітний нелінійний характер залежності деформації руйнування від товщини зразка.

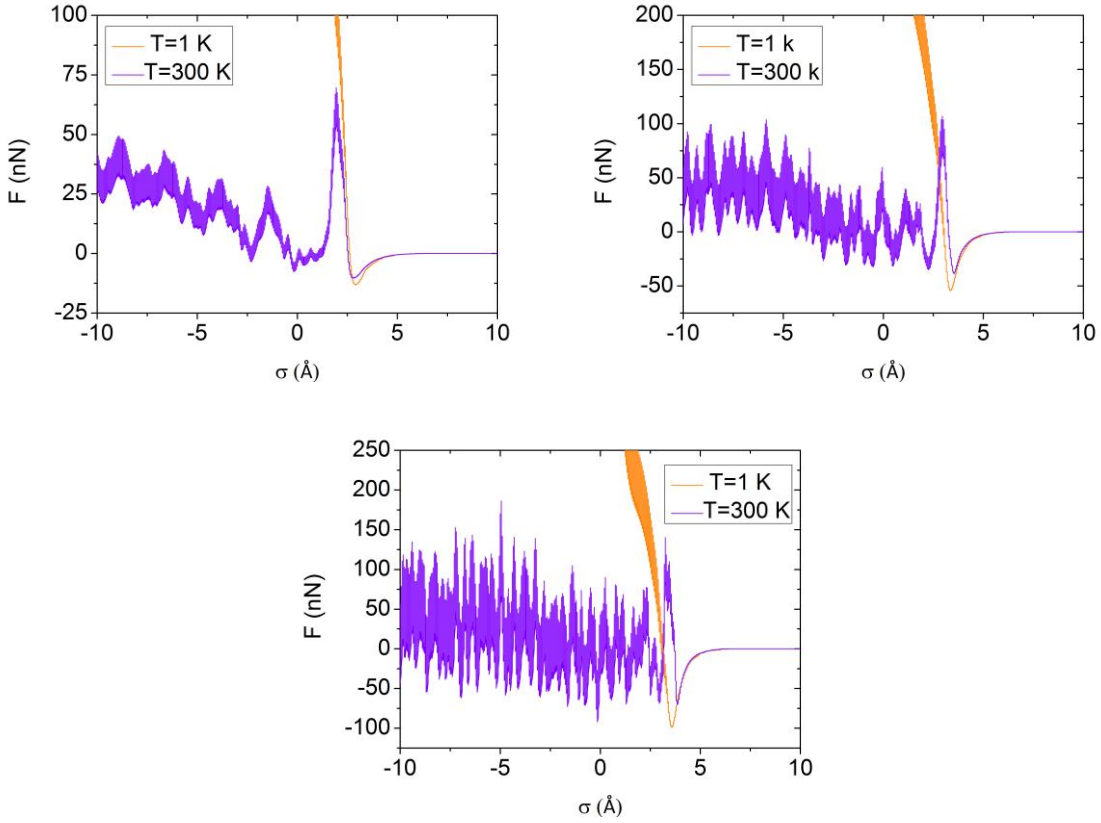

Рисунок 2.10. Порівняльний аналіз кривих навантаження розрахованих для зразка Ti_2C при температурі систем 300 К і 1 К, та при параметрі взаємодії $\varepsilon_0 = 0.1$ еВ (верхня ліва панель), $\varepsilon_0 = 0.5$ еВ (верхня права) $\varepsilon_0 = 1.0$ еВ (нижня панель) та швидкості індентування $\nu_2 = 0.05$.

На рисунку 2.10 наведено порівняння кривих навантажень, розрахованих для зразка Ti_2C при температурі систем 300 К і 1 К та при різних параметрах взаємодії ε_0. Як видно з рисунку, у випадку $\varepsilon_0 = 0.1$ еВ криві, отримані при різних температурах майже збігаються до моменту контакту індентера з поверхнею зразка, після чого, для кривої при більш високій температурі

спостерігаються значні флуктуації на отриманій залежності. Для випадку $\varepsilon_0 = 0.5$ еВ і спостерігається менш виражене співпадіння кривих до моменту контакту, що також проявляється і для випадку $\varepsilon_0 = 1.0$ еВ.

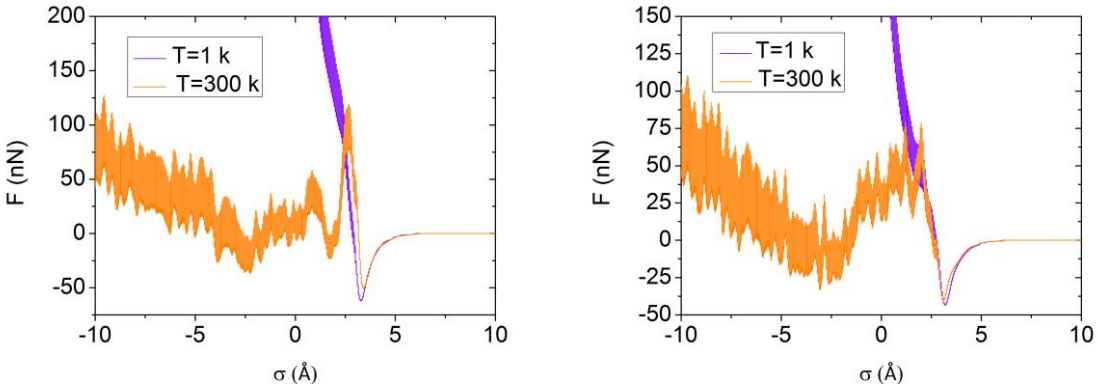

Рисунок 2.11. Порівняльний аналіз кривих навантаження розрахованих для зразка Ti_3C_2 (ліва панель) Ti_4C_3 (права панель) при температурі систем 300 К і 1 К, та при параметрі взаємодії $\varepsilon_0 = 0.5$ еВ $\nu_2 = 0.05$.

На рисунку 2.11 наведено аналогічні порівняльні залежності для зразків Ti_3C_2 і Ti_4C_3. Як видно зразок Ti_4C_3 характеризується менш вираженими розбіжностями в залежностях, отриманих при різних температурах, до моменту контакту.

Таким чином, можна зробити висновок, що визначальний внесок теплових флуктуацій проявляється після заглиблення індентера в зразок, тому для визначення механічних параметрів доцільніше використовувати залежності, отримані при температурі системи 1 К.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ МЕХАНІЧНОГО РОЗШАРУВАННЯ

3.1 Конфігурація експерименту

Як було зазначено у вступі, в роботі було досліджено можливість отримання двовимірних зразків карбіду титану Ti_2C шляхом механічного розшарування наноламінату Ti_2AlC [43-45]. Слід зазначити, що наноламінати $Ti_{n+1}AlC_n$ характеризуються підвищеними механічними властивостями та мають широкі перспективи застосування [46, 47].

Загальний вигляд схеми експерименту показаний на рисунку 3.1. Система складається зі зразка Ti_2AlC квадратної форми, з періодичними граничними умовами у площині *xy* та вільними умовами вздовж осі *z*. Атоми в нижній площині зразка Ti_2AlC були жорстко закріплені на місті, для запобігання зсуву системи вздовж осі *z*. Температура системи підтримувалась на рівні 300 К за допомогою термостату Берендсена.

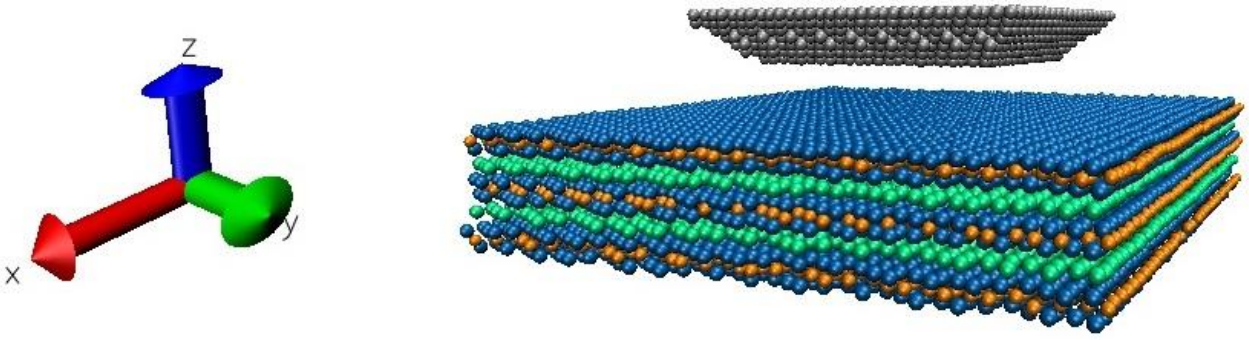

Рисунок 3.1. Приклади загального вигляду типової початкової конфігурації досліджуваної системи зі зразком Ti_2AlC та абсолютно жорстким індентером. Атоми індетера показані сірим кольором, атоми титану синім, атоми вуглецю – жовтим, атоми алюмінію - зеленим.

Сили міжатомної взаємодії між атомами титану та алюмінію були розраховані в рамках методу зануреного атома для сплавів, описаного в

розділі 1. Числові значення параметрів для моделювання наведені в таблиці 3.1 [26].

Таблиця 3.1 – Значення числових параметрів для розрахунків методом зануреного атому за допомогою рівнянь (1.1) – (1.10) для алюмінію (Al) [26].

Al			
r_e	2.886166	F_{n0}	-2.806783
f_e	1.392302	F_{n1}	-0.059605
ρ_e	20.226537	F_{n2}	0.193065
α	6.942419	F_{n3}	-2.282322
β	3.702623	F_0	-2.83
A	0.251519	F_1	0
B	0.313394	F_2	0.929508
k	0.313394	F_3	-0.682320
λ	0.79024	η	0.779208
F_e		-2.829437	

Взаємодія між індентером та зразком моделювалась відповідно до схеми, описаній в розділі 2 для моделювання індентування зразків $Ti_{n+1}C_n$. Оскільки точна параметризація взаємодії індентера і зразка відсутня, аналогічно тому як і в експериментах з індентуванням були досліджені випадки з різними значеннями енергетичного параметра взаємодії і зразка $\varepsilon_0 = 0.1$ еВ, $\varepsilon_0 = 0.25$ еВ, $\varepsilon_0 = 0.5$ еВ, $\varepsilon_0 = 1.0$ еВ [48]. Окрім цього, також було розглянуто дві різні швидкості індентування $\nu_1 = 0.2 \cdot \upsilon_0$ і $\nu_2 = 0.05 \cdot \upsilon_0$.

Оскільки метою дослідження було вивчення можливості отримання зразків двовимірних Ti_2C, в моделюванні використовувався абсолютно

жорсткий індентер пірамідальної форми, з контактною площиною, паралельною поверхні зразка (рисунок 3.1).

3.2 Дослідження залежності результатів моделювання від параметрів взаємодії

Розраховані в результаті моделювання атомістичні конфігурації системи показані на рисунках 3.2 -3.7.

При значеннях параметру $\varepsilon_0 = 0.1$ еВ і $\varepsilon_0 = 0.25$ сили взаємодії індентера зі зразком повертаються до нульових значень, при відведенні індентера від зразка після індентування, що свідчить при відсутності на індентера фрагментів зразка. Це виходить з атомістичних конфігурацій системи після індентування, показаних на рисунках 3.2-3.3. Як можна бачити з рисунків, в зазначених випадках взаємодія протікає по схожому механізму, після початку відведення індентера від зразка, частина атомів на поверхні Ti_2AlC продовжує рухатись у тому самому напрямку що і індентер, завдяки сили адгезії. При досягненні індентером деякої висоти над зразком, захоплені атоми втрачають силу взаємодії з поверхнею індентера і повертаються у вихідне положення. При цьому на поверхні Ti_2AlC лишаються помітні сліди індентування (рисунок 3.4).

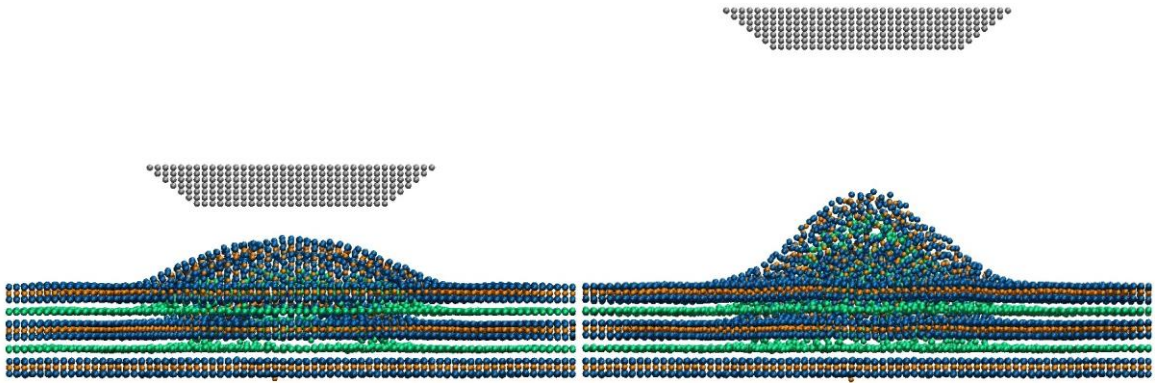

Рисунок 3.3. Атомістичні конфігурації системи при значенні параметру взаємодії $\varepsilon_0 = 0.1$ еВ та швидкості індентування $v_1 = 0.2$ при різних положеннях індентера.

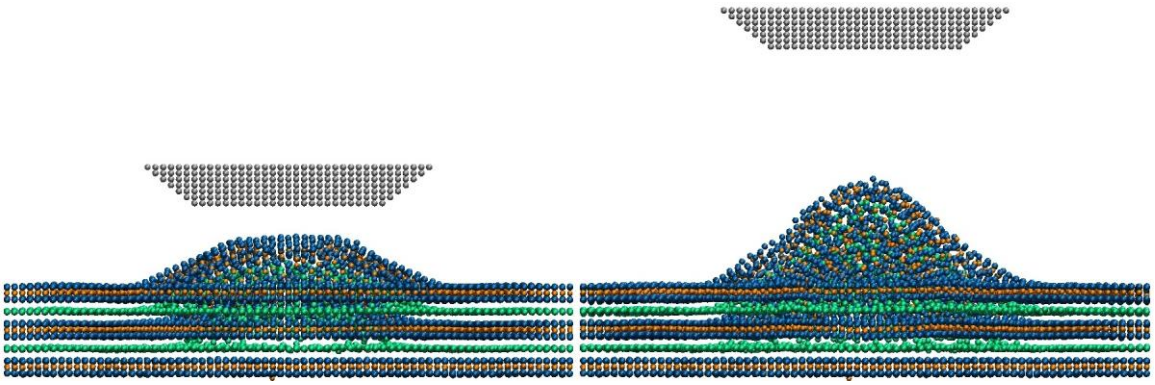

Рисунок 3.3. Атомістичні конфігурації системи при значенні параметру взаємодії $\varepsilon_0 = 0.25$ еВ та швидкості індентування $v_1 = 0.2$ при різних положеннях індентера.

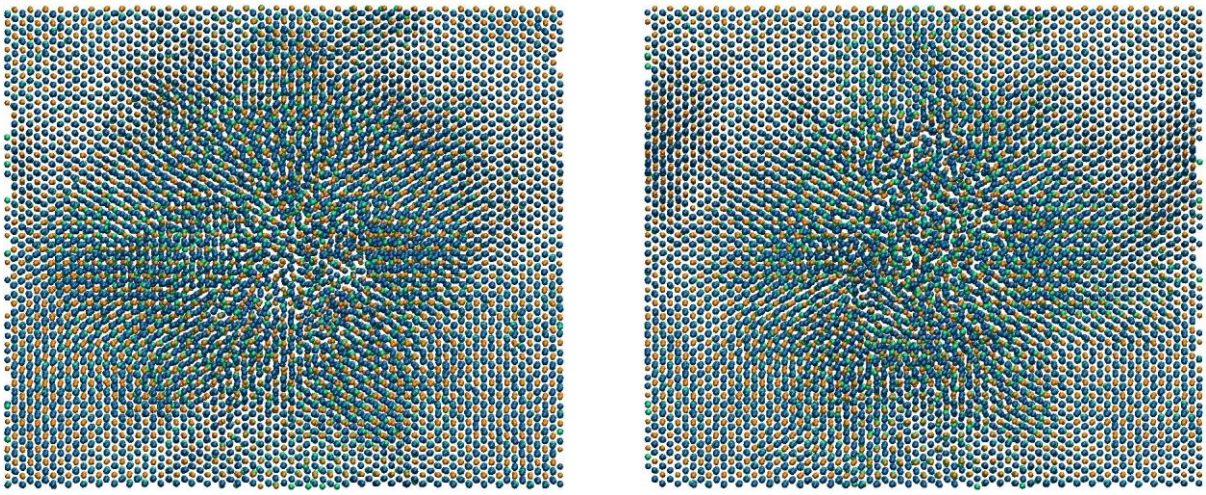

Рисунок 3.4. Загальний вигляд поверхні зразка після індентування при значеннях параметра взаємодії $\varepsilon_0 = 0.1$ еВ (ліва панель) і $\varepsilon_0 = 0.25$ еВ (права панель).

При значенні параметра $\varepsilon_0 = 0.5$ еВ після індентування на індентері залишається частина атомів зразка (рисунок 3.5), чому відповідає не нульова сила взаємодії після відведення індентера від зразка на значну відстань. Але при цьому, атоми вуглецю і титану втрачають структуру двовимірного карбіду Ti_2C.

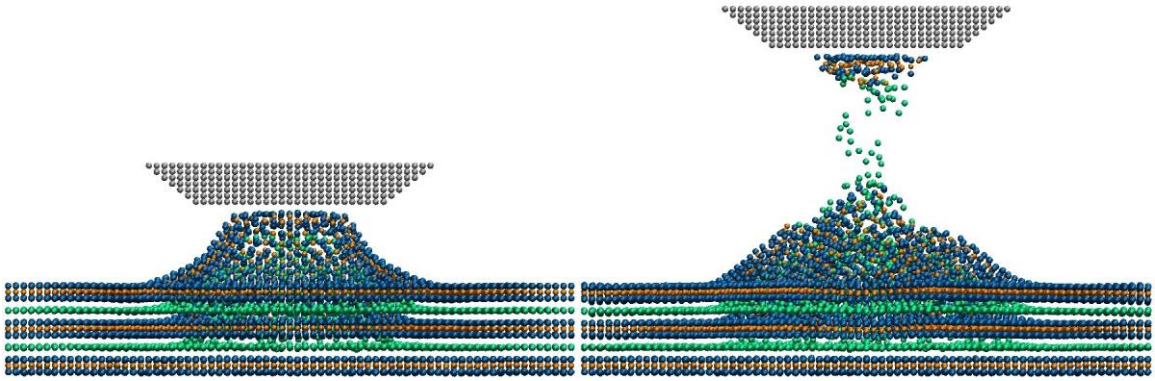

Рисунок 3.5. Атомістичні конфігурації системи при значенні параметру взаємодії $\varepsilon_0 = 0.5$ еВ та швидкості індентування $v_1 = 0.2$ при різних положеннях індентера.

При найбільшому з розглянутих значень параметра $\varepsilon_0 = 1.0$ еВ також спостерігається прилипання атомів зразка до поверхні індентера.

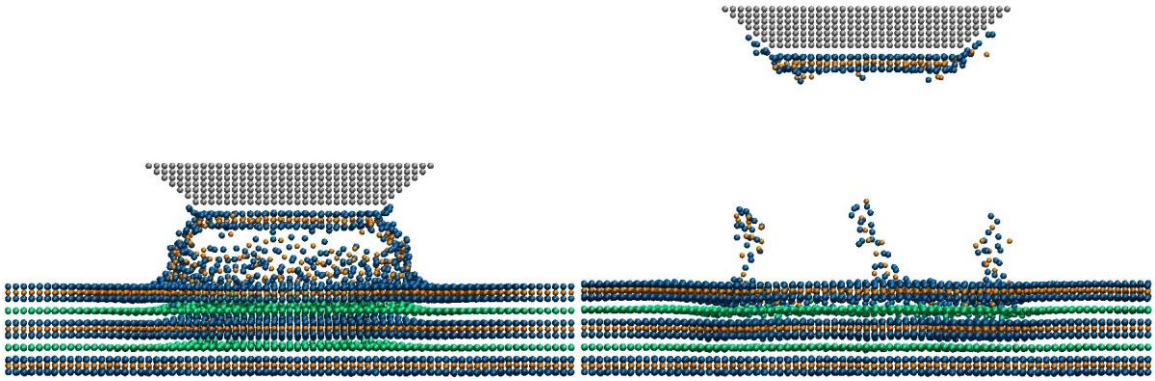

Рисунок 3.6. Атомістичні конфігурації системи при значенні параметру взаємодії $\varepsilon_0 = 1.0$ еВ та швидкості індентування $v_1 = 0.2$ при різних положеннях індентера.

При цьому, як видно з рисунку 3.6, фрагмент зразка, що залишається на індентері після відведення зберігає двовимірну структуру Ti_2C.

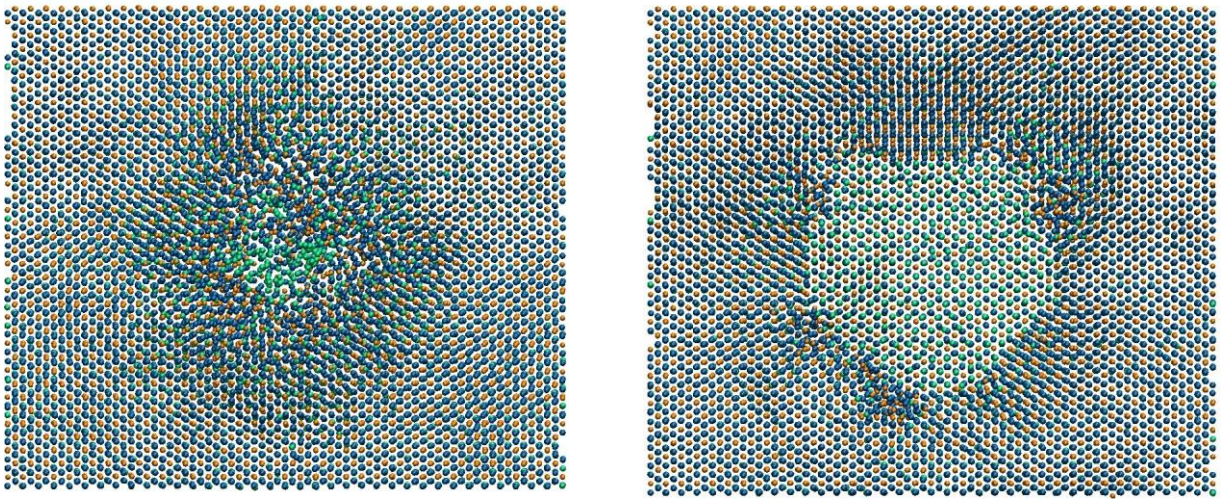

Рисунок 3.7 Загальний вигляд поверхні зразка після індентування при значеннях параметра взаємодії $\varepsilon_0 = 0.5$ еВ (ліва панель) і $\varepsilon_0 = 1.0$ еВ (права панель).

Загальний вигляд поверхні зразка після індентування при значеннях параметра $\varepsilon_0 = 0.5$ еВ і $\varepsilon_0 = 1.0$ еВ, коли спостерігається утворення фрагмента на індентері , показано на рисунку 3.7.

3.3 Дослідження залежності результатів моделювання від швидкості індентування

Як і в дослідженнях, описаних в розділі 2, було проведено моделювання взаємодії індентера та зразка Ti_2AlC при швидкості руху індентера $v_2 = 0.05$. При цьому варто відмітити, що при низькій швидкості руху індентера, для утворення фрагменту достатньо значно меншої глибини індентування.

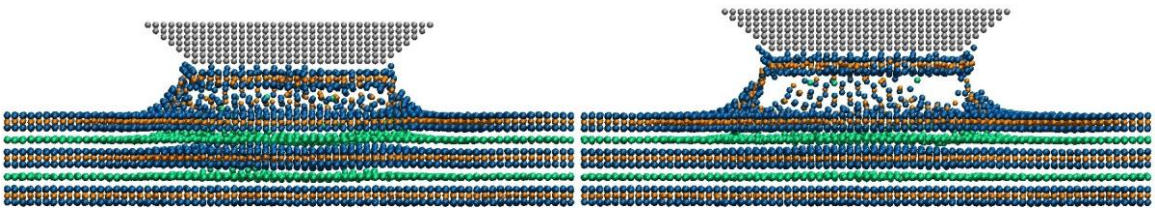

Рисунок 3.8. Атомістичні конфігурації системи при значенні параметру взаємодії $\varepsilon_0 = 1.0$ еВ та швидкості індентування $v_2 = 0.05$ при різних положеннях індентера.

Атомістичні конфігурації зразка і індентера при індентуванні зі швидкістю $\nu_2 = 0.05$ наведені на рисунку 3.8.

Як видно, з наведених рисунків, розмір утвореного фрагмента приблизно дорівнює розміру зони контакту індентера зі зразком, а отже, використовуючи конфігурації та геометричні форми контактної зони індентера можна отримати зразки двовимірного карбіду титану Ti_2C потрібної форми та розмірів.

Таким чином утворення фрагменту Ti_2C шляхом механічного розшарування спостерігається при значеннях параметра взаємодії $\varepsilon_0 \geq 0.5$ еВ, та при різній глибині індентації, в залежності від швидкості руху індентера.

ВИСНОВКИ

Були розроблені комп’ютерні алгоритми та програмні коди для моделювання процесу індентування $Ti_{n+1}C_n$ зразків з метою дослідження їх механічних властивостей та можливості отримання двовимірних карбідів титану шляхом механічного розшарування сполуки Ti_2AlC. А також розроблені числові схеми для моделювання металевих нанодротів зі структурою ядро - оболонка (англ. core@shell) при деформаціях розтягнення та стискання.

По результатам комп’ютерного моделювання для зразків біметалевих нанодротів Ag@Pd, Au@Pd, Pd@Ag і Pd@Pt зі структурою ядро - оболонка побудовані криві навантаження при деформаціях розтягнення та стискання. Шляхом інтерполяції лінійних ділянок отриманих залежностей розраховані модулі пружності досліджуваних зразків.

Проведено моделювання процесів індентування зразків двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ абсолютно жорстким індентером при різних параметрах взаємодії зі зразком. Для зазначених процесів розраховано криві навантаження та атомістичні конфігурації.

Також проведено моделювання взаємодії трикомпонентної сполуки Ti_2AlC з абсолютно жорстким індентером. Знайдені значення параметрів взаємодії при яких спостерігається механічне розшарування вихідного зразка з утворенням фрагменту двовимірного карбіду Ti_2C.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Elastic Properties of Freely Suspended MoS_2 Nanosheets / A. Castellanos-Gomez, M. Poot, G.A. Steele [et al.] // Advanced Materials. – 2012. – 24. – P. 772.
2. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene / C. Lee, X.D. Wei, J.W. Kysar, J. Hone // Science. – 2008. – 321. – P. 385.
3. Dynamic mechanical behavior of multilayer graphene via supersonic projectile penetration / J.H. Lee, P.E. Loya, J. Lou, E.L. Thomas // Science. – 2014. – 346. – P. 1092.
4. Navrotsky A. Energetics at the nanoscale: Impacts for geochemistry, the environment, and materials. // MRS Bulletin. – 2016. – 41. – P. 139.
5. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications / Ch. R.Ghosh, S. Paria // Chemical reviews. – 2012. – 112. – P. 2373.
6. S. Alayoglu, F. Tao, V. Altoe [et al.] Surface Composition and Catalytic Evolution of AuxPd1−x (x = 0.25, 0.50 and 0.75) Nanoparticles Under CO/O2 Reaction in Torr Pressure Regime and at 200 °C // Catal Lett. - 2011. - №141. - C. 633-640.
7. W.-Y. Yu, G. M. Mullen, D. W. Flaherty, C.B. Mullins Selective Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition on Pd-Au Bimetallic Surfaces // J Am Chem Soc. - 2014. - №136. - C. 11070-11078.
8. 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. – 110. – P. 12884.
9. 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. – 6. – P. 180107.

10. Au@Ag Core Shell Nanocubes for Efficient Plasmonic Light Scattering Effect in Low Bandgap Organic Solar Cells / Se-Woong Baek, Garam Park, Jonghyeon Noh [et al.] // ACS NANO. – 2014. – 8. – P. 3302–3312.

11.. Modeling inelasticity and failure in gold nanowires / H.S. Park, J.A. Zimmerman // Phys. Rev. B. – 2005. – 72. – P. 054106.

12. C.M. Lieber, Nanoscale science and technology: building a big future from small things. // MRS Bulletin. – 2003. – 28(07). – P.486–491.

13. Nanowires as building blocks for self-assembling logic and memory circuits / N. I. Kovtyukhova and T. E. Mallouk // Chemistry. – 2002. – 8. – P. 4355

14. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 / M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser [et al.] // Advanced Materials. – 2011. – 23. – P. 4248.

15. 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. – 6. – P. 11173.

16. Alkylammonium Cation Intercalation into Ti_3C_2 (MXene): Effects on Properties and Ion-Exchange Capacity Estimation / M. Ghidiu, S. Kota, J. Halim, [et al.] // Chemistry of Materials. – 2017. – 29. – P. 1099.

17. MXene: a new family of promising hydrogen storage medium / Q. Hu, D. Sun, Q. Wu, [et al.] // J Phys Chem A.– 2013. – 117. – P. 14253.

18. 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. – 23. – P. 2185.

19. Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide / M.R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C.E. Ren, [et al.] // Science.– 2013. – 341. – P. 1502.

20. MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries / M. Naguib, J. Come, B. Dyatkin [et al.] // Electrochemistry Communications.– 2012. – 16. – P. 61.

21. 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 $Ti_3C_2X_2$ (X = F, OH) Monolayer / Q. Tang, Z. Zhou, P.W. Shen // Journal of the American Chemical Society.– 2012. – 134. – P. 16909.

22. 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. – 111. – P. 16676.

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

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

25. Borysiuk V. Bending rigidity of two-dimensional titanium carbide (MXene) nanoribbons: A molecular dynamics study / Vadym N. Borysiuk, Vadym N. Mochalin, Yury Gogotsi // Computational Materials Science. – 2018. –V. 143. – P. 418–424.

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

27. 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-Vacuum Surfaces and Films. – 2001. –19. – P. 2414.

28. Park S. Y. Antibacterial metal-fiber hybrid with covalent assembly of silver and palladium nanoparticles on cellulose fibers / S. Y. Park, S.-Ye. Ryu, S.-Ye.

Kwak // International Conference on Biology, Environment and Chemistry IPCBEE (IACSIT Press, Singapore). – 2011.– V. 1. – P. 183– 186.

29. Abdel-Fattah W. I. Synthesis of biogenic Ag@Pd core- shell nanoparticles having anti– cancer/anti– microbial functions / W. I Abdel-Fattah, A. S. M. Sallam, N. A. Attawa [et al.]. // Materials Research Express. – 2014. – 1, 3. – P. 035024.

30. Li D. Ch. Ch. Core-shell Au@Pd nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction via core-shell Au@Ag/Pd constructions / D. Ch. Ch. Li, H. Liu, F. Ye [et al.] // Sci Rep-UK – 2015. – 5. – P. 11949.

31. Zhanga T. Preparation and characterization of Ag– Pd bimetallic nano – catalysts in thermosensitive microgel nano-reactor / T. Zhanga, L. Li, Zh. Yea [et al.] // RSC Adv. – 2018. – Vol. 8. – P. 18252– 18259.

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

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

34. A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods/ Nosé, S // Journal of Chemical Physics. – 1984. – 81(1). – P. 511-519.

35. Kinetic moments method for the canonical ensemble distribution / Hoover William G.; Holian Brad Lee // Physics Letters A. –1996. – 211(5). – P. 253-257.

36. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / S. Plimpton // J Comp Phys. –1995. – 117. – P. 1-19.

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

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

39. 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. – 26. – P. 265705.

40. Borysiuk V. Bending rigidity of two-dimensional titanium carbide (MXene) nanoribbons: A molecular dynamics study / Vadym N. Borysiuk, Vadym N. Mochalin, Yury Gogotsi // Computational Materials Science. – 2018. –V. 143. – P. 418–424.

41. Thermal stability of two-dimensional titanium carbides $Ti_{n+1}C_n$ (MXenes) from classical molecular dynamics / Vadym Borysiuk, Vadym N. Mochalin // MRS Communications. – 2019. –V. 9. – P. 203–208.

42. Jones J. E. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas / J. E. Jones. // Proc. R. Soc. Lond. A. –1924. –vol. 106. – P. 463.

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

44. Barsoum M. W. The $M_{N+1}AX_N$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates / M. W. Barsoum // Progress in Solid State Chemistry. – 2000. – 28. –P. 201.

45. Incipient and regular kink bands in fully dense and 10 vol.% porous Ti_2AlC / A. Zhou, M. Barsoum, S. Basu [et al.] // Acta Materialia. –2006. – 54. – P. 1631.

46. Zhou A. G., Barsoum M. W. Kinking nonlinear elastic deformation of Ti_3AlC_2, Ti2AlC, $Ti_3Al(C_{0.5},N_{0.5})_2$ and $Ti_2Al(C_{0.5},N_{0.5})$ / A. G. Zhou, M. W. Barsoum // Journal of Alloys and Compounds – 2010. – 498. – P. 62. Incipient and regular

kink bands in fully dense and 10 vol.% porous Ti_2AlC / A. Zhou, M. Barsoum, S. Basu [et al.] // Acta Materialia. –2006. – 54. – P. 1631.

47. Zhou A. G., Barsoum M. W. Kinking nonlinear elastic deformation of Ti_3AlC_2, Ti2AlC, $Ti_3Al(C_{0.5},N_{0.5})_2$ and $Ti_2Al(C_{0.5},N_{0.5})$ / A. G. Zhou, M. W. Barsoum // Journal of Alloys and Compounds – 2010. – 498. – P. 62.

48. Khomenko A.V. Molecular dynamics of cleavage and flake formation during the interaction of a graphite surface with a rigid nanoasperity / A.V. Khomenko, N.V. Prodanov // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – P. 1234 – 1243.