

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Борисюк Вадим Миколайович

УДК 539.32; 539.21

Механічні властивості та фазові переходи в $T_{n+1}C_n$ максенах і металевих наноматеріалах під дією зовнішнього впливу деформації та температури

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Суми – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Сумському державному університеті
Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Гогоці Юрій Георгійович,
директор Інституту Наноматеріалів
Університету Дрекселя, м. Філадельфія, США.

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Татаренко Валентин Андрійович,
директор Інституту металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України, м. Київ;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Іващенко Володимир Іванович,
завідувач відділу фізичного матеріалознавства
тугоплавких сполук Інституту проблем
матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України, м. Київ;

доктор фізико-математичних наук,
старший дослідник
Пацаган Тарас Миколайович,
старший науковий співробітник
відділу теорії м'якої речовини Інституту фізики
конденсованих систем НАН України, м. Львів.

Захист відбудеться «06» травня 2021 р. о 12-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус Ц, ауд. 219.

E-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua.

Із дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на сайті інституційного репозитарію СумДУ. Режим доступу:
<https://sumdu.edu.ua/uk/science/science-info/scientific-infrastructure/specialized-council/permanent-specialized-council/111-55-051-02.html>

Автореферат розісланий «05» квітня 2021 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Ю. О. Шкурдода

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. З часів відкриття графену двовимірні (2D) матеріали все більше привертають увагу науковців усього світу. Підвищена зацікавленість цими матеріалами обумовлена їх унікальною структурою, адже ці зразки мають товщину в декілька атомних шарів. Атомарно тонка структура 2D матеріалів визначає їх покращені фізико-хімічні властивості і відкриває широкий потенціал застосування в багатьох галузях науки й техніки. Серед найбільш відомих двовимірних наноматеріалів, окрім графену, можна виділити дисульфід молібдену MoS_2 , двовимірний нітрид бору BN, а також нещодавно винайдені нітриди та карбіди перехідних металів із загальною хімічною формулою M_{n+1}X_n (M – перехідний метал, X – вуглець або нітроген), так звані максени (англ. MXenes) [1*]. З часу свого відкриття максени є предметом численних наукових досліджень, що демонструють значні перспективи їх застосування в нанoeлектроніці в якості матеріалів для суперконденсаторів, літєвих та інших батарей, у якості сенсорів, для зміцнення полімерних композитів, в оптичних пристроях та в інших галузях. А отже, детальне вивчення фізико-механічних властивостей максенів є надзвичайно важливим і актуальним. Дослідження двовимірних максенів експериментальними методами є значно складнішим завданням у порівнянні з об'ємними зразками звичайних розмірів. Така ситуація обумовлена атомарно тонкою структурою та надзвичайно малими (декілька мікрометрів) латеральним розмірам M_{n+1}X_n зразків, до того ж поверхня максенів зазвичай містить функціональні групи, що ще більш ускладнює вивчення їх властивостей. Значно спростити завдання з дослідження наноматеріалів дозволяє чисельне моделювання та побудова феноменологічних моделей з подальшим аналізом отриманих результатів.

Окрім двовимірних наноматеріалів, значний інтерес серед низькорозмірних систем представляють металеві наночастинки (НЧ), оскільки вони дають змогу розробляти та проєктувати нові наноматеріали з індивідуальними характеристиками, які не спостерігаються в об'ємних зразках вихідних матеріалів. Зокрема, багато сучасних досліджень спрямовані на структури типу «ядро-оболонка» (англ. Core@Shell). Такі наночастинки знаходять численні застосування в нанoeлектроніці та інших галузях. Серед НЧ зустрічаються різні типи будов і форм, однак найбільш поширеними є концентричні сферичні структури, коли внутрішнє ядро оточене однією або декількома оболонками з іншого матеріалу. У якості матеріалів для таких наноструктур часто використовуються різні комбінації деяких благородних металів.

Для розроблення і виготовлення компонентів пристроїв із наноматеріалів, що мають певні характеристики, важливе розуміння їх фізичних властивостей. За останні десятиліття проводилася значна кількість як теоретичних, так і практичних досліджень плавлення й поверхневого плавлення біметалевих наночастинок різних форм і розмірів. Однак ці властивості не можуть бути зрозумілі виключно з експериментальних даних через малі масштаби і складність структур біметалевих кластерів. Отже, необхідно також використовувати побудову аналітичних моделей і комп'ютерне моделювання процесів.

Так, дослідження властивостей двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ та металевих наноматеріалів у рамках теоретичного підходу та комп'ютерного моделювання, запропонованих у дисертаційній роботі, має високу актуальність, оскільки надає можливість вирішити важливу прикладну проблему без наявності спеціального лабораторного обладнання та значних фінансових витрат.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Результати досліджень, які включені до дисертаційної роботи, отримані в рамках виконання ряду НДР у Сумському державному університеті, у яких дисертант був керівником або виконавцем. НДР, що фінансувались коштом загального фонду державного бюджету: «Фізичні властивості двовимірних матеріалів та металевих наночастинок» (2017–2020 рр., № 0117U003923, науковий керівник), «Термодинамічна теорія фазових переходів між структурними станами межового мастила із урахуванням просторової неоднорідності» (2016–2018 рр., № 0116U006818, виконавець), «Моделювання тертя металевих наночастинок і межових плівок рідин, що взаємодіють із атомарно-гладкими поверхнями» (2012–2014 рр., № 0112U001380, виконавець). Грант Президента України в рамках конкурсу ДФФД Ф63 «Динамічні характеристики самоподібних низькорозмірних систем, що формуються при інтенсивній зовнішній дії у віддаленні від рівноваги» (2016 р., № 0116U006576, науковий керівник). НДР, які виконувались у межах робочого часу науково-педагогічного працівника: «Дослідження статистичних властивостей самоподібних систем» (2011–2016 рр., № 0111U009803, науковий керівник). Також здобувач отримував індивідуальні гранти за програмою міжнародного стажування МОН України.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей структурних змін та фазових перетворень у двовимірних карбідах титану й металевих наночастинках під різним типом зовнішньої дії, а також зв'язку цих перетворень із фізичними властивостями досліджуваних зразків.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- розробити теоретичну модель для дослідження поведінки зразків двовимірних карбідів титану та металевих наноструктур під зовнішнім впливом, використовуючи методи класичної молекулярної динаміки;
- у рамках розробленої моделі дослідити динаміку руйнування та розрахувати ефективні механічні параметри для зразків двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ за деформації розтягу;
- передбачити у розробленій моделі можливість дослідження поведінки зразків $Ti_{n+1}C_n$ за зовнішньої згинаючої деформації; розрахувати криві навантаження та ефективні пружні параметри для досліджуваних зразків;
- узагальнити запропонований підхід для можливості атомістичного моделювання трьохкомпонентних наноламінатів $Ti_{n+1}AlC_n$, які є об'ємними прекурсорами $Ti_{n+1}C_n$ максенів;
- дослідити поведінку трьохкомпонентних наноламінатів $Ti_{n+1}AlC_n$ за деформації розтягу, розрахувати ефективні значення механічних параметрів та описати особливості руйнування зразків;

– перевірити можливість механічного розшарування зразка Ti_2AlC з утворенням двовимірного фрагменту Ti_2C за допомогою комп'ютерного моделювання його взаємодії з абсолютно жорстким нановиступом;

– дослідити температурну стабільність зразків $Ti_{n+1}C_n$ максенів, використовуючи алгоритм термостату Берендсена, та визначити діапазони температур, в яких зазначені зразки зберігають двовимірну структуру;

– реалізувати можливість моделювання поведінки металевих наночастинок зі структурою «ядро-оболонка» у рамках запропонованого підходу та дослідити поведінку обраних зразків під дією зовнішнього впливу деформації та температури;

– дослідити особливості процесу росту металевих наночастинок на поверхні двовимірного Ti_2C максену та розробити схему розрахунку кількісних структурних характеристик адсорбованих металевих кластерів;

– розробити феноменологічну модель та провести теоретичний опис фазових переходів між різними режимами тертя в зоні механічного контакту атомарно гладких поверхонь.

Об'єкт дослідження – процеси деформації та фазові переходи, що відбуваються в наноматеріалах за різних видів зовнішнього впливу.

Предмет досліджень – механічні та структурні характеристики двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$, наноламінітів $Ti_{n+1}AlC_n$ і металевих Au, Ag, Pt, Pd наночастинок, а також поведінка зразків під час руйнування та плавлення.

Відповідно до поставлених завдань використовувалися такі **методи дослідження**: для кожної із зазначених задач була створена теоретична модель та програмні коди, що містили розроблений дисертантом підхід до моделювання $Ti_{n+1}C_n$. Для моделювання міжатомної взаємодії у двовимірних карбідах титану в рамках методів класичної молекулярної динаміки був застосований комбінований міжатомний потенціал. Відповідно до цього підходу для описання взаємодії між атомами титану використовувався метод зануреного атому (англ. Embedded Atom Method (EAM)) у той час, як взаємодія титан-вуглець була описана за допомогою емпіричної функції потенційної енергії (англ. Potential Energy Function) з використанням потенціалу Леннард-Джонса та Аксілрода-Теллера. Комп'ютерний алгоритм розрахунку міжатомної взаємодії в зразках двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ був реалізований технологіями паралельних обчислень на графічному процесорі (GPU) NVIDIA CUDA. Моделювання біметалевих нанодротів проводилося зі застосуванням програмного пакету LAMMPS. Згинаюча деформація зразків під зовнішню дію реалізована в рамках алгоритму постійної сили (англ. Constant force algorithm). Моделювання процесу плавлення зразків виконане за допомогою алгоритму термостату Берендсена. Для описання взаємодії титан–алюміній у трьох компонентних наноламінатах $Ti_{n+1}AlC_n$ так само використовувався метод зануреного атому. Сили міжатомної взаємодії в біметалевих нанодротах зі структурою «ядро-оболонка» були розраховані за допомогою EAM потенціалу для сплавів. Взаємодія між абсолютно жорстким індентером та зразками двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ описана за допомогою потенціалу Леннард-Джонса. Для контролю температури зразків

також використовувався термостат Берендсена. Зображення атомістичних конфігурацій отримані в середовищі програмного забезпечення Visual Molecular Dynamics і OVITO.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Розроблена оригінальна теоретична модель, що базується на методах класичної молекулярної динаміки, яка може бути використана для дослідження поведінки зразків двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ під зовнішньою дією деформації та температури.

2. Уперше описана динаміка руйнування зразків $Ti_{n+1}C_n$ з $n = 1, 2, 3$ на атомістичному рівні та визначений зв'язок товщини зразка й механізмів руйнування. Показано, що для $Ti_{n+1}C_n$ максенів під час розтягування має місце ефект швидкості деформації (англ. strain rate effect).

3. Уперше проведено моделювання згинаючої деформації для $Ti_{n+1}C_n$ максенів методами класичної молекулярної динаміки. Вперше розрахована жорсткість на вигин (англ. bending rigidity) та ефективний коефіцієнт жорсткості, у результаті чого підтверджене припущення, що двовимірний карбід титану Ti_2C характеризується більшим спротивом згинаючій деформації, ніж графен. Показано, що жорсткість на вигин збільшується зі збільшенням товщини зразків максенів.

4. Запропонована емпірична модель для вивчення механічних властивостей наноламінітів $Ti_{n+1}AlC_n$, у рамках якої досліджені механічні властивості зазначених зразків, розраховані відповідні криві навантаження та ефективні модулі пружності. Вперше через комп'ютерне моделювання було перевірено можливість механічного розшарування наноламінату Ti_2AlC з утворенням двовимірного фрагменту максену Ti_2C . В рамках розробленої моделі знайдені параметри взаємодії зразок-індентер, за яких відбувається розшарування.

5. Уперше проаналізована температурна стабільність двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ у рамках запропонованого підходу. Шляхом розрахунку показника Ліндемманна визначені діапазони температур, в яких досліджувані зразки зберігають свою двовимірну структуру. Установлено, що термічне руйнування двовимірних карбідів титану відбувається за значно нижчих температурах, ніж плавлення графену.

6. Визначені наближені значення температур плавлення та описані процеси аморфізації для металевих Au, Ag, Pt, Pd наночастинок зі структурою «ядро-оболонка» різного хімічного складу і форми, використовуючи розрахунок просторового розподілу показника Ліндемманна та температурних залежностей структурних параметрів.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані в процесі виконання роботи результати мають фундаментальне значення та дозволяють розширити уявлення про фізичні процеси, які відбуваються на атомну рівні в сучасних наноматеріалах. Також дисертаційні дослідження дали змогу розраховувати деякі фізичні параметри двовимірних карбідів титану та металевих наноструктур, експериментальне отримання яких є досить складним науковим завданням, що потребує високовартісного обладнання та спеціальної лабораторії. Отримані результати можуть бути використані в прикладних дослідженнях та розробках

пристроїв наноелектроніки, зокрема, для вибору потрібного матеріалу для певних компонентів, а також під час створення гібридних наноматеріалів зі спеціальними властивостями. Крім цього, ці результати та напрацювання можуть бути в нагоді для подальших теоретичних та експериментальних досліджень. Розроблені теоретичні моделі, що описують поведінку зразків, дадуть змогу прогнозувати поведінку двовимірних наноматеріалів та металевих наночастинок за різних умов.

Особистий внесок дисертанта. У дисертації представлені результати досліджень, виконані безпосередньо здобувачем або за його участі. Ідеї, методики досліджень, отримані результати та положення, що виносяться на захист, належать дисертанту та викладені в роботах [1-35]. Частина результатів отримана в співавторстві з науковим консультантом професором Ю. Г. Гогоці [1-2, 32, 33] під час стажування дисертанта в Університет Дрекселя, США, та професором Вадимом Мочалінім [1-3, 32, 33] (Міссурійський університет науки і технологій, США). Деякі результати [5-8, 27, 28, 30] отримані в співавторстві з професором Я. О. Ляшенком та Н. М. Манько, у тому числі під керівництвом професора В. Л. Попова [5-7] (Берлінський технічний університет, Німеччина) також під час стажування. Роботи [9-17, 22, 28-31] виконані під керівництвом дисертанта. У роботах [18-21, 23-25, 27, 31-35] дисертант приймав безпосередню участь, як співавтор. Електронно-мікроскопічні дослідження в роботах [20-22] проводилися професором В. І. Перекрестовим. Постановка задачі з розрахунку показника Херста для поверхонь конденсатів та обговорення результатів моделювання в роботах [23-25] відбувалася разом із професором О. Д. Погребняком, А. А. Багдасаряном та Я. О. Кравченком.

Здобувач приймав повноцінну участь в усіх опублікованих працях на всіх етапах виконання роботи: постановка задачі, виконання аналітичних та числових розрахунків, написання комп'ютерних програм, обговорення та інтерпретація результатів, підготовка та публікація наукових статей. У роботах [1-4, 9-17, 22, 28-31] здобувачу належить головна роль у виборі тематики, розробленні методик та інтерпретації результатів досліджень. У публікаціях [5-8, 18-21, 23-25, 27, 31-35] участь автора полягала в розробленні теоретичних та комп'ютерних моделей, проведенні досліджень та інтерпретації результатів. Особисто автором підготовлені тексти статей [1-4, 9-12, 16-17, 22, 26, 28-31]. Зокрема, автор особисто:

- у статті [1] розробив теоретичну модель та програмні коди для моделювання двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ методами молекулярної динаміки, провів розрахунки кривих навантажень і атомістичних конфігурацій, проаналізував динаміку руйнування зразків;

- у статті [2] реалізував модель згинаючої деформації, побудував криві навантажень, розрахував значення жорсткості під час згинання для $Ti_{n+1}C_n$ максенів та ефективний коефіцієнт жорсткості для Ti_2C , дослідив залежність жорсткості за згинання від товщини зразків $Ti_{n+1}C_n$;

- у статті [3] провів теоретичний аналіз процесів плавлення $Ti_{n+1}C_n$ максенів, виконав розрахунок температурних залежностей показника Ліндеманна та потенціальної енергії, а також функцій радіального розподілу, отримав наближені

значення температур плавлення досліджуваних зразків;

- у статті [4] виконав увесь зазначений обсяг робіт;

- у статтях [5-7] брав участь у створенні теоретичних моделей для процедури комп'ютерного моделювання механічних контактів у рамках методу редукції розмірності, проведенні розрахунків, інтерпретації результатів та підготовці тексту статей;

- у статті [8] провів розрахунок узагальненого показника Херста для часових залежностей та їх аналіз, підготував текст розділу 4;

- у статтях [9-13] розрахував температурні залежності показника Ліндемманна та функції радіального розподілу;

- у роботах [14-15] автору належить матеріал представлений у дисертації;

- у статтях [16-17] побудував криві навантажень для Au@Ag нанодроту, проводив розрахунок ефективних механічних параметрів та атомістичних конфігурацій;

- у статті [18] розробив програмні коди для розрахунків фрактальних розмірностей;

- у статтях [19-21] брав участь у створенні математичної моделі та провів розрахунок кількісних параметрів мережевої структури металевих конденсатів;

- у статтях [22-25] розробив математичну модель та програмні коди для розрахунків узагальненого показника Херста;

- у статті [26] виконав увесь зазначений обсяг робіт.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати роботи опубліковані й обговорювалися на: International conference IEEE International scientific conference on electronics and nanotechnology «ELNANO» (Київ, 2014, 2015, 2016, 2017 pp.); IEEE International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (Львів, 2016, Затока 2017 і 2018 pp.); MRS Fall Meeting and exhibit (Бостон, США, 2016 p.); MRS Spring Meeting and exhibit (Фінікс, США 2018 p.); International Conference on Material Strength and Applied Mechanics (Київ, 2019 p.). Усі опубліковані матеріали були представлені до обговорення на конференціях або дисертантом, або співавторами робіт, без заочної публікації.

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 35 наукових працях, серед яких 11 статей в іноземних наукових виданнях [1-3, 5-7, 9, 13, 20, 21, 23], 13 статей у фахових виданнях України [4, 8, 10-12, 16-19, 22, 24-26], 1 монографія [14], 1 глава книги [15], 7 статей у матеріалах конференцій [27-31, 34-35] і 2 тези доповідей на конференціях [32, 33], з яких 29 робіт у видавництвах, що індексуються наукометричними базами даних Scopus та/або Web of Science Core Collection [1-11, 15, 17-31, 34-35].

Структура і зміст роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків і списку використаних джерел. Робота викладена на 301 друкованій сторінці, містить 137 рисунків і 6 таблиць. Список використаної літератури налічує 288 джерел, які були безпосередньо використані при роботі над дисертацією.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та основні завдання досліджень, визначені новизна та практичне значення одержаних результатів, зазначений зв'язок дисертації із науково-дослідними роботами наукової установи, у якій виконувалась дисертація. Наведені дані про апробацію одержаних результатів, визначені методи досліджень, особистий внесок здобувача та структура роботи.

Перший розділ роботи «Фізичні властивості $Ti_{n+1}C_n$ максенів, $Ti_{n+1}AlC_n$ наноламінітів та металевих наночастинок (літературний огляд)» присвячений аналізу методів дослідження наноматеріалів, які розглядаються в оригінальних розділах дисертаційної роботи і складається із трьох підрозділів.

У *першому підрозділі* проведений аналіз літературних джерел, де висвітлені наявні результати досліджень фізичних і електрохімічних властивостей двовимірних карбідів і нітридів перехідних металів – максенів. Детально розглянуті роботи, у яких відображені відомі властивості максенів та показані перспективні напрями їх можливого застосування. Також проаналізовані наявні в літературі експериментальні та теоретичні методи дослідження механічних властивостей двовимірних карбідів титану.

У *другому підрозділі* розглянуті основні відомості про об'ємні прекурсори максенів – MAX фази (*англ.* MAX phases), що є трьох компонентними сполуками з наноламінованою структурою. Наведені основні відомості про результати досліджень механічних властивостей наноламінітів $Ti_{n+1}AlC_n$ теоретичними та експериментальними методами.

У *третьому підрозділі* коротко оглянуті наявні в літературі результати досліджень металевих наночастинок зі структурою «ядро-оболонка». Проведений аналіз механічних і термодинамічних властивостей наночастинок, що були досліджені методами молекулярної динаміки.

Другий розділ дисертації «Механічні властивості $Ti_{n+1}C_n$ максенів» присвячений дослідженню динаміки руйнування та розрахунку ефективних механічних параметрів двовимірних карбідів титану під різними видами зовнішнього навантаження. Розділ складається з чотирьох підрозділів.

У *першому підрозділі* обґрунтовується запропонована теоретична модель для дослідження поведінки $Ti_{n+1}C_n$ максенів під дією зовнішнього впливу. Розроблена модель базується на методах класичної молекулярної динаміки та використовує комбінований потенціал міжатомної взаємодії. Так, взаємодія між атомами титану описується в рамках метода зануреного атома, відповідно до якого енергія міжатомної взаємодії може бути представлена у вигляді суми парної енергії $\varphi(r_{ij})$

та енергії занурення $F(\rho_i)$:

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

Парна енергія визначається як

$$\varphi(r_{ij}) = \frac{A \cdot \exp\left[-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - \kappa\right)^{20}} - \frac{B \cdot \exp\left[-\beta \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - \lambda\right)^{20}}, \quad (2)$$

а енергія занурення $F(\rho_i)$ розраховується за складнішою процедурою, яка описана у відповідних літературних джерелах. До рівняння (2) входить відстань r_{ij} між атомами i та j , а також числові параметри потенціалу.

Сили взаємодії між атомами титану та вуглецю розраховувалися за допомогою моделі емпіричної потенціальної енергії, у рамках якої потенціальна енергія системи може бути представлена у вигляді суми парного та трьох-частинного потенціалів

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i < j} U_{ij}(r_i, r_j) + \sum_{i < j < k} W_{ijk}(r_i, r_j, r_k). \quad (3)$$

В останній рівності потенціальна енергія парної взаємодії описується стандартною формою потенціалу Леннард-Джонса

$$U_{ij} = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^6 \right], \quad (4)$$

де r_{ij} , як і раніше, – відстань між атомами i та j ; r_0 і ε – рівноважна відстань та мінімальна енергія міжатомної взаємодії.

Енергія взаємодії трьох атомів i , j , k визначається потенціалом Аксілрода-Теллера

$$W_{ijk} = \frac{Z(1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k)}{\left(r_{ij} r_{ik} r_{jk}\right)^3}, \quad (5)$$

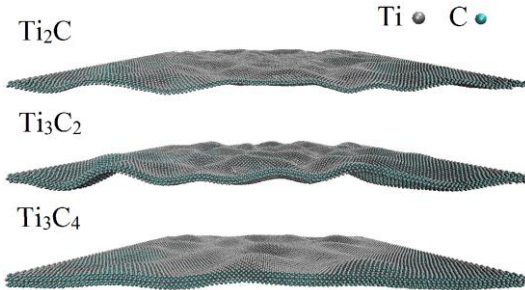


Рис. 1. Атомістичні конфігурації $Ti_{n+1}C_n$ зразків для температури $T=300$ K

де r_{ij} , r_{ik} і r_{jk} – відстані між атомними парами: $i-j$, $i-k$ та $j-k$ відповідно; Z – параметр інтенсивності трьох-частинної взаємодії; θ_i , θ_j і θ_k – кути трикутника, утвореного векторами r_{ij} , r_{ik} і r_{jk} .

Розроблений підхід дає змогу моделювати динамічну поведінку і відстежувати зміни в атомістичних конфі-

гураціях досліджуваних матеріалів. Зображення зразків $Ti_{n+1}C_n$ максенів з $n = 1, 2$ і 3 за температури $T = 300$ К із приблизними розмірами $38,71 \times 33,47$ нм показані на рис. 1. Усі три досліджені зразки мають характерні коливання різної амплітуди на поверхні матеріалу, що викликані тепловим рухом атомів.

У *другому підрозділі* проведений розрахунок кривих навантаження та ефективних пружних параметрів двовимірних карбідів титану за деформації розтягнення. Були розглянуті релаксовані зразки $Ti_{n+1}C_n$ максенів, показані на рис. 1, розташовані в прямокутній системі координат, як це відображено на рис. 2.

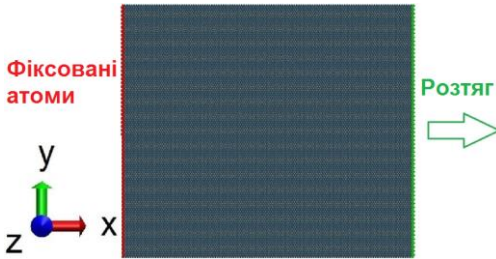


Рис. 2. Схематична конфігурація експерименту

Під час деформації розтягу зразка механічні напруження в зразку σ_{ij} обчислювались із використанням теореми віріалу:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^N r_{\alpha\beta}^i f_{\alpha\beta}^j - m^\alpha v_i^\alpha v_j^\alpha \right), \quad (6)$$

де i, j – компоненти прямокутних координат, α і β – атомні індекси,

$r_{\alpha\beta}^i, f_{\alpha\beta}^j$ – відповідні компоненти векторів сил та відстаней між атомами α і β ,
 v_i, v_j – компоненти швидкостей, m – маса атому, V – об'єм зразка.

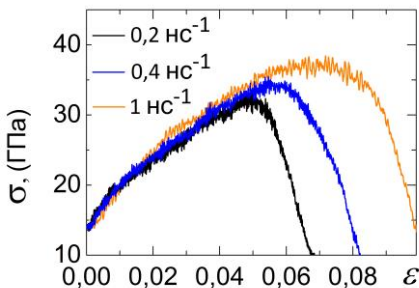


Рис. 3 Криві навантаження, розраховані для Ti_2C максена за різних швидкостей деформації (позначено на рисунку)

Криві навантажень $\sigma(\varepsilon)$ для зразка Ti_2C , що були розраховані з рівняння (6) за різних швидкостей деформації, наведені на рис. 3.

Для досліджуваного зразка характерним є, так званий, ефект швидкості деформації (англ. *strain rate effect*), який полягає в зміщенні критичної деформації в бік більших значень зі збільшенням швидкості деформації. Ефективний модуль пружності, отриманий за малих

деформацій, становив приблизно 600 ГПа, що узгоджується з наявними в літературі даними [1*].

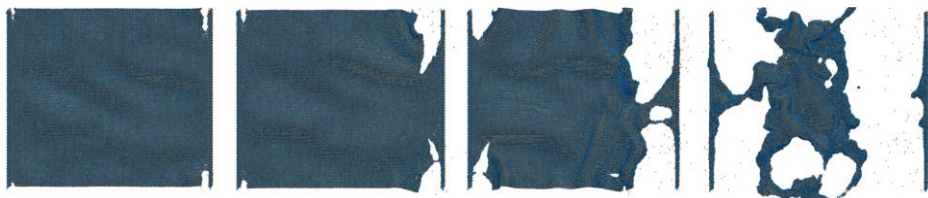


Рис. 4. Зміна атомістичної конфігурації зразка Ti_2C для деформацій 0,025, 0,05, 0,065 і 0,08 зліва направо

Динаміку руйнування зразка Ti_2C можна простежити зі знімків атомістичних конфігурацій, наведених на рис. 4. Характерною особливістю руйнування Ti_2C максену є згортання вільних країв зразка, які утворюються вздовж лінії розриву.

Зразки Ti_3C_2 і Ti_4C_3 були досліджені аналогічним чином. Для проведених експериментів спостерігались типова поведінка кривих навантаження – пружна ділянка на початку залежності, нелінійна ділянка пластичної деформації та

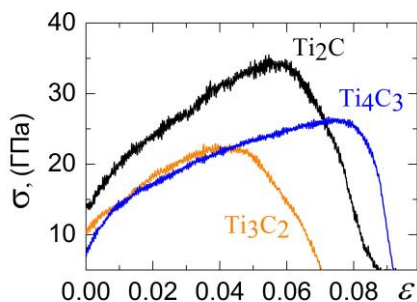


Рис. 5. Криві навантаження розраховані для трьох зразків $Ti_{n+1}C_n$ за деформації розтягу

руйнування зразка. Зразки Ti_3C_2 і Ti_4C_3 так само характеризувалися наявністю ефекту швидкості деформації. Отримані ефективні механічні параметри якісно узгоджуються з наявними в літературі даними. Водночас механізм руйнування більш товстих зразків дещо відрізнявся від найтоншого Ti_2C із загальною тенденцією до поведінки, типової для крихких матеріалів під час збільшення товщини зразка. Криві навантаження, розраховані для всіх досліджених зразків за однакової швидкості деформації, наведені на рис. 5.

У третьому підрозділі проведені розрахунки жорсткості під час згинання для нанострічок $Ti_{n+1}C_n$. Жорсткість за згинання є важливим параметром, що характеризує пружні властивості матеріалу під час згинаючої деформації. Зазначений параметр характеризує механічну стійкість об'єкту до зовнішньої згинаючої сили. Вивчення поведінки двовимірних матеріалів під час згинаючої деформації представляє особливий інтерес через їх потенційне застосування в якості мембран та резонаторів у пристроях наноелектроніки, а також у різноманітних композитах. У рамках загальної теорії пластин, жорсткість за згинання D пов'язана із зовнішньою силою згину F і відхиленням у центрі пластини w через рівняння

$$\frac{F}{w} = \frac{D}{\beta L^2}, \quad (7)$$

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

Отже, жорсткість під час згинання нанострічки максену може бути розрахована з рівняння (7) за допомогою наведення згинаючого навантаження в центрі зразка та вимірювання відповідного відхилення. Зміна атомістичної конфігурації Ti_2C нанострічки під час дії згинаючого навантаження для різного значення відхилення w до моменту руйнування зразка показана на рис. 6. Залежності, що входять до рівняння (7), наведені на рис. 7. Для явної демонстрації лінійного режиму деформації на рис. 7 також представлена залежність ефективного коефіцієнта пружності k_{eff} , який дорівнює відношення прикладеної сили F до відхилення w .

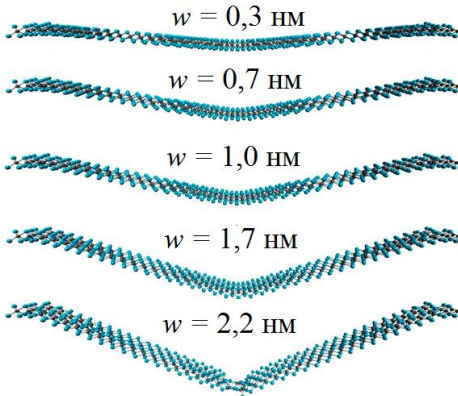


Рис. 6. Зміна атомістичної конфігурації Ti_2C нанострічки при різних значеннях відхилення w (позначено на рисунку).

Як випливає з одержаних залежностей, лінійний режим деформації спостерігається за відхилень $w < 0,3$ нм. У цьому випадку має місце лінійна залежність прогину в центрі нанострічки від прикладеного навантаження. Для цього режиму кожне збільшення сили на величину $\Delta F = 0,03$ нН призводить до відповідного приросту центрального відхилення $\Delta w \approx 0,037$ нм, що на графіку відповідає майже незмінному значенню жорсткості за згинання D та коефіцієнта пружності k_{eff} . У монет, коли прикладена сила досягає значення $F \approx 0,6$ нН (центрального прогину $w \approx 0,7$ нм), ефективний коефіцієнт жорсткості зразка Ti_2C починає збільшуватися від початкового значення $k_{\text{eff}} \approx 0,82$ Н/м. У межах лінійного режиму відхилення (до значень $\Delta w \leq 0,4$ нм), жорсткість за згинання дещо збільшується від початкового значення $D \approx 5,21$ еВ. Подальше збільшення згинаючого навантаження призводить до нелінійної залежності $w(F)$, для якої характерні збільшення значень D і k . Руйнування зразка Ti_2C з утворенням двох фрагментів спостерігалось на ділянці прикладення зовнішнього навантаження за $F \approx 4,5$ нН із найбільшим зафіксованим відхиленням $\Delta w \approx 2,23$ нм.

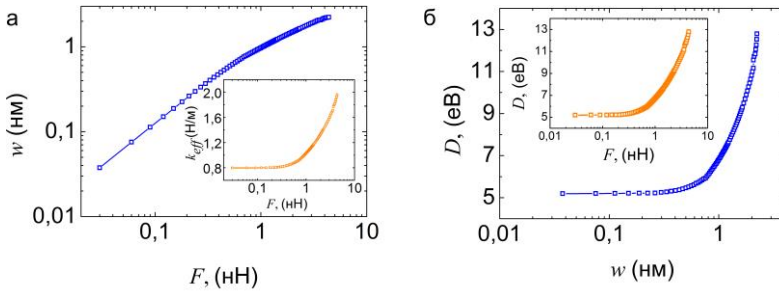


Рис. 7. Залежність відхилення в центрі Ti_2C нанострічки w від зовнішньої сили F , прикладеної в центрі зразка (внутрішня панель показує залежність від сили ефективного коефіцієнта пружності) (а); залежність жорсткості за згинання D від відхилення w та від зовнішньої сили F (внутрішня панель) (б)

Треба зазначити, що жорсткість під час згинання, як очікується, має збільшуватись із товщиною зразка h пропорційно до $\propto h^3$, тому вивчення поведінки за згинання максенів $Ti_{n+1}C_n$ з $n > 1$ представляє особливий інтерес. Тому зразки Ti_3C_2 та Ti_4C_3 були досліджені аналогічним способом. На рис. 8 показані відхилення w нанострічок Ti_3C_2 і Ti_4C_3 , як функції прикладеного згинаючого навантаження (розраховані значення жорсткості під час згинання D показані в внутрішній панелі). Обидві залежності є нерегулярними, з ділянками, де збільшення 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 .

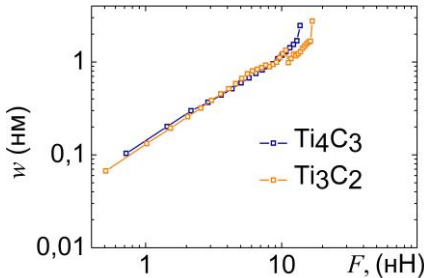


Рис. 8. Залежність відхилення в центрі Ti_3C_2 та Ti_4C_3 нанострічок w від зовнішньої сили F , прикладеної в центрі зразка.

($F > 2,55$ нН) залежності $D(F)$ змінюються нерегулярно через пошкодження зразка у центральній частині. $D(F)$ для зразка Ti_4C_3 також починається з нелінійного збільшення жорсткості під час згинання з $D \approx 47,43$ еВ, після чого мало місце зменшення, пов'язане з пластичною деформацією після точки розриву на $F > 9,0$ нН. Руйнування зразків починається з менших значень центрального відхилення ($\Delta w \approx 1,7$ нм) проти Ti_2C . До того пластична деформація зразків разом із пошкодженням нанострічки Ti_3C_2 у середній частині спостерігалася за відхилення

жорсткості під час згинання D показані в внутрішній панелі). Обидві залежності є нерегулярними, з ділянками, де збільшення 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 . Для малих відхилень жорсткість під час згинання нанострічки Ti_3C_2 нелінійно збільшується від вихідного значення $D \approx 49,55$ еВ, розрахованого для малих навантажень. За більших навантажень

$\Delta w \approx 1,0$ нм, що призвело до немонотонних залежностей відхилення від прикладеного навантаження.

Відповідно до наведених у літературі даних [2*] жорсткість під час згинання для графену, отримана з моделювання за допомогою аналогічних методів, дорівнює $D \approx 2,3$ еВ. Крім того, ефективний коефіцієнт жорсткості k_{eff} графенової нанострічки, приблизно такого самого розміру, як повідомляється, є меншим, ніж $k_{eff} \approx 0,36$ Н/м. А отже, завдяки своїй більшій товщині, Ti_2C максен з $D \approx 5,21$ еВ та $k_{eff} \approx 0,82$ Н/м більш стійкий до згинання, ніж атомарно тонкий графен. Тобто виконується загальне припущення щодо впливу товщини на гнучкість двовимірних матеріалів. Водночас жорсткість під час згинання Ti_2C менше, ніж у другого двовимірного кристалу – дисульфід молибдену MoS_2 , для якого $D \approx 9,61$ еВ, що може бути пов'язано з більшою товщиною та різним розміщенням атомів у MoS_2 проти Ti_2C .

У *четвертому підрозділі* були проведені дослідження поведінки двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ під час інденуванні досліджуваних зразків абсолютно жорстким індентером за різних параметрів взаємодії індентера та зразка. Для значених матеріалів розраховані криві залежностей навантаження від деформації та проаналізована динаміка руйнування зразків. Були розглянуті зразки $Ti_{n+1}C_n$ круглої форми з радіусом $R \approx 10$ нм, розташовані в Декартовій системі координат із вільними граничними умовами в напрямку Z та фіксованими граничними умовами в площині XY . Абсолютно жорсткий індентер мав напівсферичну форму з радіусом $R_i \approx 1,3$ нм. Інденування проводилося за напрямком $-Z$.

Взаємодія між атомами індентера та зразка була описана за допомогою потенціалу Леннард-Джонса (4). Оскільки точні значення енергетичного параметру взаємодії між індентером і зразком ε невідомі, було розглянуто три значення параметра $\varepsilon = 0,1$; $\varepsilon = 0,5$ і $\varepsilon = 1,0$ еВ. Окрім цього, для виключення впливу теплових флуктуацій проводилося моделювання за температур системи $T = 300$ К і $T = 1$ К. Температура зразків підтримувалася сталою за допомогою термостату Берендсена. У результаті проведених досліджень були розраховані криві навантажень та проаналізована динаміка руйнування досліджуваних зразків.

Третій розділ роботи «Механічні властивості наноламінатів $Ti_{n+1}AlC_n$ » складається з трьох підрозділів.

У *першому підрозділі* проведено узагальнення розробленого підходу, у якому передбачено можливість дослідження трьохкомпонентних сполук $Ti_{n+1}AlC_n$. Зроблене припущення, що в першому наближенні взаємодія між атомами титану та алюмінію може бути представлена в рамках моделі для сплавів методу зануреного атому, оскільки наноламінати $Ti_{n+1}AlC_n$ характеризуються металевим типом зв'язку поряд з іншими. У рамках цього підходу, парна енергія $\varphi^{ab}(r_{ij})$ між атомами типу a і b обчислюється як

$$\varphi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \varphi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \varphi^{bb}(r) \right), \quad (8)$$

де функції $\varphi(r_{ij})$ визначаються рівняннями (2). Взаємодія атомів однакових металів між собою, як і раніше, описується в рамках методу зануреного атому.

У другому підрозділі було проведено дослідження механічних властивостей $Ti_{n+1}AlC_n$, для чого також була застосована розроблена числова процедура деформації розтягнення, описана в розділі 2. Більш того, для того, щоби дослідити ефект швидкості зміни деформації розтягнення зразків проводилося для трьох різних значень швидкості $\frac{d\varepsilon}{dt}$.

Отримане в такий спосіб значення модуля пружності становить приблизно $Y_{(Ti_2AlC)} \approx 280$ ГПа. Це значення добре узгоджується з наявними в літературі даними. Так, за результатами експериментального вимірювання значення модуля пружності Ti_2AlC становило 277 ГПа, у той самий час, виходячи з *ab initio* обчислень, було отримане значення 312 ГПа.

Зразок Ti_4AlC_3 характеризується більшим значення модуля пружності $Y_{(Ti_4AlC_3)} \approx 350$ ГПа, ніж Ti_3AlC_2 зі значенням $Y_{(Ti_3AlC_2)} \approx 320$ ГПа, що якісно узгоджується з наявними в літературі даними 403 ГПа і 368 ГПа відповідно, отриманими з розрахунків із перших принципів. Окрім цього для зразка Ti_3AlC_2 у літературі є експериментально виміряне значення $Y_{(Ti_3AlC_2)} = 298$ ГПа, що також узгоджується з отриманим у роботі значенням. Отже, як показують розрахунки, зі збільшенням параметру n у хімічній формулі $Ti_{n+1}AlC_n$ збільшується модуль пружності відповідних зразків. Водночас, зразки $Ti_{n+1}AlC_n$ з різним значенням n характеризуються різними значеннями критичної деформації ε_c , що відповідає

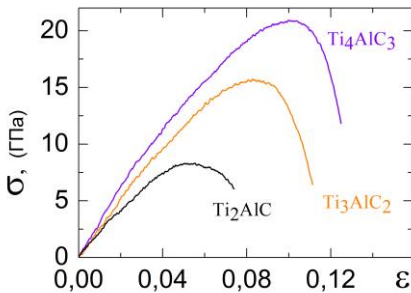


Рис. 9. Криві навантаження для $Ti_{n+1}AlC_n$ зразків

межі міцності зразків. Для порівняння критичних значень деформації залежності кривих навантаження $\sigma(\varepsilon)$ для всіх досліджуваних $Ti_{n+1}AlC_n$ зразків за швидкості деформації $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0,0005$ пс⁻¹ показані на рис. 9. Як видно з наведених залежностей, найменше значення $\varepsilon_c^{Ti_2AlC} \approx 0,055$ має Ti_2AlC зразок із найменшим значенням модуля пружності. Для Ti_3AlC_2 та Ti_4AlC_3 зразків значення ε_c становлять

$\varepsilon_c^{Ti_3AlC_2} \approx 0,085$ та $\varepsilon_c^{Ti_4AlC_3} \approx 0,105$ відповідно. Це, вочевидь, пов'язано з різною відносною кількістю хімічних зв'язків Ti-C та Ti-Al, розподілених в об'ємі зразка, які, зі свого боку, характеризуються різними значеннями рівноважних

міжатомних відстаней та силою взаємодії.

Атомістичні конфігурації $Ti_{n+1}AlC_n$ за різних деформацій наведені на рис. 10. Видно, що за деформацій $\varepsilon > 0,05$ зразок Ti_2AlC піддається помітному руйнуванню. Водночас варто зазначити, що через велику кількість $Ti-C$ хімічних зв'язків під час руйнування Ti_2AlC не спостерігається утворення шийок текучості, характерних для руйнування металів. Руйнування Ti_3AlC_2 і Ti_4AlC_3 зразків супроводжується більш інтенсивним формуванням шийок текучості з правого боку зразка, який зміщується з постійною швидкістю. За таких умов формування

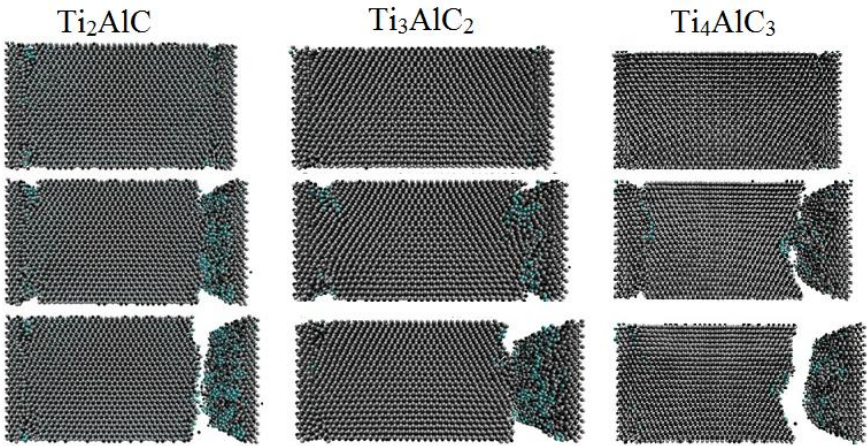


Рис. 10. Атомістичної конфігурації зразків $Ti_{n+1}AlC_n$ за різних деформацій та після руйнування зразків (нижня панель). Значення деформацій складають 0,05 і 0,10 для Ti_2AlC і Ti_3AlC_2 та 0,1 і 0,15 для Ti_4AlC_3 відповідно

тріщин відбувається так само і з протилежного боку, який містить зафіксовані в просторі атоми. Сформовані в процесі деформації тріщини зникають після руйнування зразка з утворенням залишкових деформацій, локалізованих у цій області.

У третьому підрозділі досліджена можливість отримання двовимірних зразків карбиду титану Ti_2C через механічне розшарування наноламінату Ti_2AlC . Досліджувана система складається зі зразка Ti_2AlC квадратної форми, з періодичними граничними умовами в площині XY та вільними умовами вздовж осі Z . Атоми в нижній площині зразка Ti_2AlC були жорстко закріплені на місці для запобігання зсуву системи вздовж осі Z . Температура системи підтримувалася на рівні 300 К за допомогою термостату Берендсена. Взаємодія між індентером та зразком моделювалася відповідно до схеми, описаної в розділі 2, для моделювання індентування зразків $Ti_{n+1}C_n$. Оскільки немає точної параметризації взаємодії індентера і зразка, аналогічно до наявних у літературі експериментів з розшарування графена [3*] були досліджені випадки із різними

значеннями енергетичного параметра взаємодії і зразка $\varepsilon = 0, 1; \varepsilon = 0, 25; \varepsilon = 0, 5$ і $\varepsilon = 1, 0$ еВ. Водночас також було розглянуті два значення швидкості ідентування $v \approx 267$ м/с і $v \approx 67$ м/с.

Оскільки метою дослідження було вивчення можливості отримання зразків двовимірних Ti_2C , у моделюванні використовувався абсолютно жорсткий індентер пірамідальної форми, з контактною площиною, паралельною поверхні зразка Ti_2AlC .

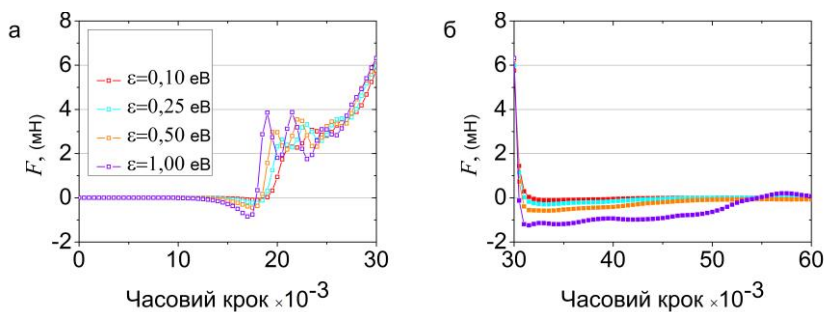


Рис. 11. Часові залежності сили, що діє на індентер під час ідентування (а) і відведення (б) за різних значень параметри взаємодії ε

Експеримент із механічного розшарування Ti_2AlC складався з двох частин: безпосередньо ідентування абсолютно жорстким індентером підкладки Ti_2AlC з подальшим вертикальним відведенням індентера. Під час проведення експерименту були розраховані сили взаємодії між індентером та зразком. Отримані в результаті моделювання часові залежності сили за різних значень параметра взаємодії подані на рис. 11.

Як видно з наведених залежностей, для значень параметру $\varepsilon = 0, 1$ і $\varepsilon = 0, 25$ еВ сили взаємодії індентера зі зразком повертаються до нульових значень при відведенні індентера від зразка, що свідчить про відсутність на індентері фрагментів підкладки. Це також підтверджується атомістичними конфігураціями. У зазначених випадках взаємодія протікає так: після початку відведення індентера від зразка частина атомів на поверхні Ti_2AlC і далі рухаються у тому самому напрямку, що й індентер, завдяки сили адгезії. Коли індентер досягає деякої висоти над зразком, захоплені атоми втрачають силу взаємодії з поверхнею індентера й повертаються у вихідне положення.

За значення параметра $\varepsilon = 0, 5$ еВ після ідентування на індентері залишається частина атомів зразка, що відповідає не нульовій сили взаємодії після відведення індентера від зразка на значну відстань. Але за цих обставин атоми вуглецю й титану втрачають структуру двовимірного карбиду Ti_2C .

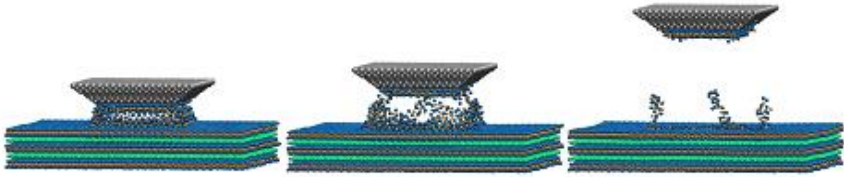


Рис. 12. Знімки атомістичної конфігурації системи з $\varepsilon = 1.0$ eV під час відтягування індентера. Висота індентера над положенням рівноваги верхнього атомного шару підкладки становить 1,2 нм, 2,0 нм і 4,6 нм зліва направо

Для найбільшого з розглянутих значень параметра $\varepsilon = 1,0$ eV на індентері спостерігається формування фрагменту двовимірного карбиду титану Ti_2C , як показано на рис. 12.

Четвертий розділ дисертації «Фазові переходи у двовимірних системах» складається з трьох підрозділів.

У першому підрозділі проведено моделювання процесів плавлення двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$.

Температурна стабільність є однією із найважливіших характеристик будь-якого матеріалу, який використовується для виготовлення деталей і компонентів електронних пристроїв. Цей параметр є ще більш важливим у різних нанотехнологіях, оскільки наночастинки, зазвичай, характеризуються меншою температурою плавлення проти мікро- та макрооб'єктів.

Для виявлення фазових змін і оцінювання температур плавлення зразків у розглянутих діапазонах температур були розраховані кількісні структурні параметри, такі як: показник Ліндемманна, а також температурні залежності потенціальних енергій і радіальних функцій розподілу. Показник Ліндемманна є широко використовуваним параметром у моделюваннях процесу плавлення методами молекулярної динаміки. Зазначений параметр вказує на зміни кристалічної структури зразка внаслідок теплового розупорядкування атомів. Локальний показник Ліндемманна атома визначається як:

$$q_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j \neq i} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle}, \quad (9)$$

де r_{ij} – відстань між атомами i та j , кутові дужки означають усереднення за часом за сталого значення температури. Показник Ліндемманна Q зразка, що складається з N атомів, можна оцінити усереднення за всіма атомами в системі.

Загалом, температуру плавлення зразка можна визначити з критичного значення показника Ліндемманна 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 $q_c \approx 0,03$. Окрім фактичного значення показника

Ліндемманна, його температурна залежність також дає інформацію про плавлення зразка. Як відомо, для низьких температур показник Ліндемманна також низький і повільно збільшується майже лінійно зі збільшенням температури. На початку плавлення можна очікувати перехід до нелінійної поведінки й різкого збільшення Q . Отже, вивчаючи величину і критичну поведінку показника Ліндемманна, отриманого з рівняння (9), можна оцінити температуру плавлення зразка. У проведених дослідженнях розглядалися зразки $Ti_{n+1}C_n$ з $n = 1, 2$ та 3 прямокутної форми з латеральними розмірами 20×17 нм у стандартній конфігурації – розташовані в прямокутній системі координат із періодичними граничними умовами в напрямку XU та вільними граничними умовами в напрямку Z . Нагрівання та плавлення двовимірних зразків $Ti_{n+1}C_n$ було змодельоване підвищенням температури атомів за допомогою термостата Берендсена. Температура зразків збільшувалася від початкового значення 300 К з кроком 50 К. Після підвищення температури система досягла рівноважного стану, після чого всі дані, необхідні для розрахунку структурних параметрів, були записані і процедура повторювалась.

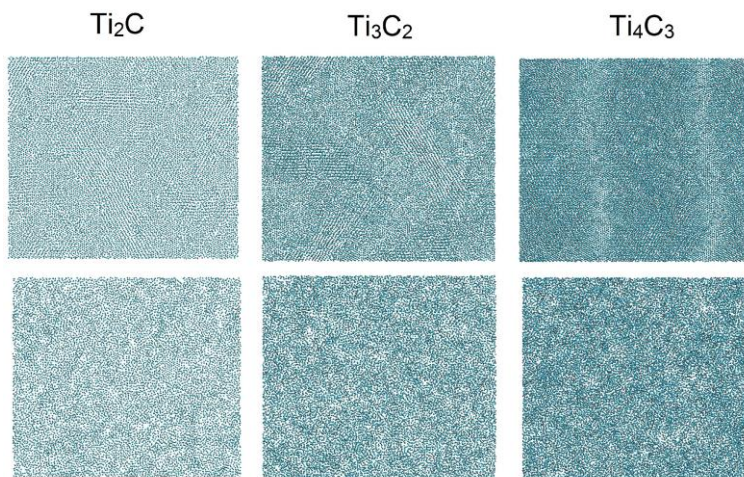


Рис. 13. Загальний вигляд досліджуваних зразків $Ti_{n+1}C_n$ з наявною кристалічною структурою (верхні панелі) та аморфною (нижні панелі) конфігурацією. Відповідні значення температур складають 1000 К і 1120 К для зразка Ti_2C , 1450 К і 1650 К для зразка Ti_3C_2 та 1510 К і 1710 К для зразка Ti_4C_3

Порівняльні знімки системи за різних температур, що вказують на зміну атомної структури внаслідок переходу від кристалічної до аморфної конфігурації, показані на рис. 13. Знімки зроблені за температур, вищих за розраховані температури плавлення, де зразки мають локальні ділянки аморфної фази, що вказує на руйнування кристалічної структури.

Після повного руйнування двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ внаслідок плавлення здебільшого велика кількість атомів вуглецю випаровуються зі зразків і

продовжують рухатися у просторі модельованої комірки. Водночас атоми титану мають тенденцію до утворення безперервних (завдяки періодичним граничним умовам у площині XY) наноструктур, які 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 форму 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 ця 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 відтворює утворення хімічних зв'язків (а саме $C-C$ або $Ti-C$), атоми титану, що взаємодіють у рамках методу зануреного атома, показують типову металеву поведінку, утворюючи аморфні структури подібні до наночастинок, у той час, як атоми вуглецю взаємодіють із титаном і між собою через простий потенціал Леннарда-Джонса (4) і не утворюють ніяких специфічних сполук і конфігурацій. У той самий час варто зазначити, що за використання реактивних міжатомних потенціалів можна очікувати утворення кубічного карбіду титану TiC або інших характерних сполук, які формуються під час нагрівання до високих температур.

Необхідно зазначити, що отримані значення температур плавлення збільшуються зі збільшенням товщини зразків. Так, найнижче значення, приблизно 1050 К, було отримане для зразка Ti_2C , який має товщину три атомні шари. Відповідно більш високі значення температур плавлення, приблизно 1500 К і 1700 К, спостерігалися для зразків Ti_3C_2 і Ti_4C_3 , які мають товщину п'ять і сім атомних шарів. Порівняння температурних залежностей показника Ліндеманна для трьох досліджуваних зразків, що демонструє збільшення температури плавлення зі збільшенням товщини зразка, показане на рис. 14.

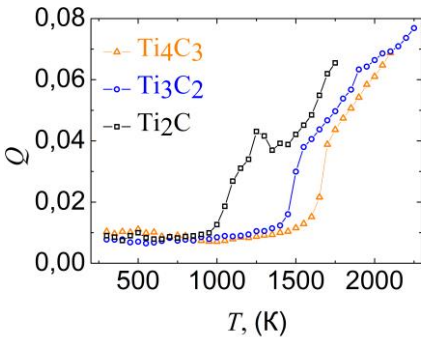


Рис. 14. Температурні залежності показника Ліндеманна для досліджуваних зразків $Ti_{n+1}C_n$

У другому підрозділі проведено динамічне моделювання процесу межового тертя між штампом круглого перерізу та плоскою поверхнею, які розділені шаром мастильного матеріалу товщиною $h_0 = 100$ нм. Схематичне зображення системи, що досліджується, показано на рис. 15.

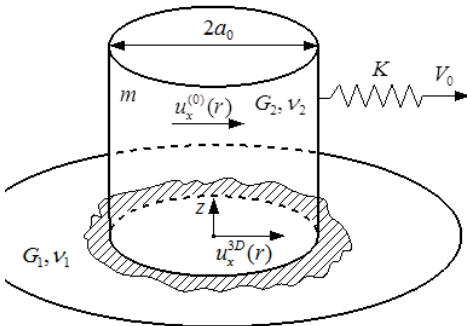


Рис. 15. Схематичне зображення системи, що досліджується: штамп круглого перерізу радіусом a_0 , виготовлений із матеріалу з модулем зсуву G_2 та коефіцієнтом Пуассона ν_2 , на поверхні матеріалу з параметрами G_1, ν_1 та відділений від неї мастильним шаром товщиною h_0

У межах метода редукції розмірності (MDR) показано, що під час зсуву поверхонь тертя встановлюється переривчастий режим, який характеризується постійними фазовими переходами між рідноподібним та твердоподібним станами мастильного матеріалу. Ці переходи описані як фазові перетворення другого роду між кінетичними режимами тертя. Описаний вплив температури мастила на частоту та амплітуду *stick-slip* переходів. Результати роботи дозволяють розширити уявлення про процеси межового тертя на новий клас просторово неоднорідних систем. Зокрема, у цій постановці задачі просторовий розподіл основних параметрів пов'язаний із геометрією контакту та буде мати місце в будь-якій експериментальній ситуації з подібною геометрією.

У *третьому підрозділі* розглянута модель зсувного плавлення, яке спостерігається в колоїдних кристалах різних типів. Беручи до розгляду зовнішній адитивний шум, з'ясовано, що він критичним чином може впливати на характер поведінки системи і зі збільшенням інтенсивності шуму збільшується ймовірність переходів між твердоподібним і рідноподібним станами. Також розглянуто випадок, коли інтенсивність одного із шумів багаторазово перевищує інтенсивність іншого. Показано, що в цьому випадку реалізується самоподібна поведінка твердоподібної системи, тобто на обмеженому діапазоні функція густини розподілу для часових залежностей параметра порядку набуває степеневого вигляду. Така характерна особливість часових рядів виявлена під час розрахунку стандартних статистичних параметрів ряду. Більш повну інформацію про локальні властивості часових залежностей вдалося здобути за застосування методу мультифрактального флуктуаційного аналізу, що дає змогу досліджувати часові ряди різної природи. Також з'ясовано умови, за яких система демонструє монофрактальну або мультифрактальну поведінку.

П'ятий розділ «Фазові переходи та процеси деформації металевих наночастинок» складається з чотирьох підрозділів.

У *першому підрозділі* проведено дослідження термічної стабільності біметалевих наночастинок зі структурою «ядро-оболонка». Було розглянуто поведінку під час плавлення зразків Au@Ag, Au@Pd і Ag@Pd. Зазначені зразки були досліджені відповідно до методики, описаної в попередньому розділі. Початковий діаметр Au@Ag наночастинки становив 8,5 нм, з ядром діаметром

4 нм. Загальна кількість атомів у досліджуваних частинках дорівнювала 15444 (13478 атомів Ag і 1966 атомів Au). У процесі моделювання виявлено, що за температури $T = 300$ К атоми формують майже ідеальну ГЦК решітку, що відповідає початковій конфігурації. Подальше підвищення температури до $T = 500$ К призводить до збільшення теплових флуктуацій атомів та до незначних змін міжатомних відстаней, водночас загальна кристалічна структура зразка зберігається. За температур $T = 900$ К дальній порядок у кристалічній структурі зразка починає руйнуватися, у той час, 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.

Аналогічним чином був досліджений зразок Au@Pd зі структурою «ядро (золото)–оболонка (паладій)». Відомо, що початок процесів плавлення металевих наночастинок сферичної форми, як правило, спостерігається на поверхні зразка, тобто поверхневі атоми першими втрачають кристалічну структуру та дальній порядок. Окрім цього, для розглянутої наночастинок матеріали ядра та оболонки мають різні температури плавлення. Отже, можна очікувати, що для однакової температури атоми в різних частинах зразка будуть перебувати в різних стадіях фазового переходу, що повинно відповідати різним значенням показника Ліндеманна.

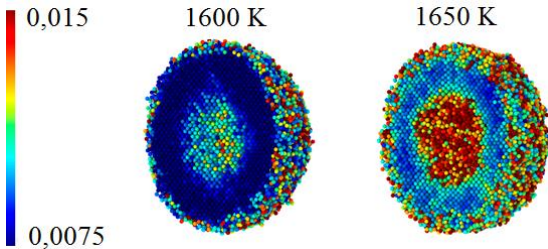


Рис. 16. Розподіл атомів по об'єму зразка Au@Pd наночастинок відповідно до значення показника Ліндеманна, поблизу температури плавлення. Для $T \approx 1600$ К (перед початком плавлення) та для $T \approx 1650$ К (під час плавлення)

На рис. 16 подано розподіл атомів по об'єму зразка відповідно до значення показника Ліндеманна, поблизу температури плавлення. Для зручності значення q_i для кожного з атомів показано відповідним кольором. З рисунку видно, що на початку процесу плавлення для $T \approx 1600$ К найбільшими значеннями q_i характеризуються атоми паладію на поверхні зразка та атоми золота в ядрі наночастинок. Для більш високої температури $T \approx 1650$ К атоми в ядрі наночастинок характеризуються ще більш високим значенням показника Ліндеманна проти атомамів оболонки, водночас деякі атоми оболонки в поверхневому шарі наночастинок також мають високі значення q_i . Так, можна зробити висновок, що для Au@Pd наночастинок плавлення ядра починається раніше, ніж оболонки (не враховуючи поверхневий шар) за рахунок нижчої температури плавлення золота проти паладію. При цьому також спостерігається часткове плавлення поверхневого шару оболонки.

Також у підрозділі досліджений зразок Ag@Pd , для якого була проаналізована залежність температури плавлення від концентрацій атомів ядра та оболонки. Було встановлено, що для Ag@Pd спостерігається зростання температури плавлення зі збільшенням концентрації атомів Pd в наночастинці, а також за збільшення її діаметру.

У *другому підрозділі* представлено дослідження плавлення наночастинок срібла сферичної форми та різних діаметрів від 4,8 до 24,5 нанометрів. Варто зазначити, що для обчислення індексу Ліндеманна для дуже великих зразків потрібен значний обчислювальний час. У цьому підрозділі були розраховані температурні залежності показників Ліндеманна для наночастинок діаметром від 4,8 до 13,0 нм. Отримані залежності показані на рис. 17. Як видно з рисунка, представлені залежності демонструють типову поведінку, з незначним зростанням перед початком плавлення, водночас залежність $Q(T)$ перевищує

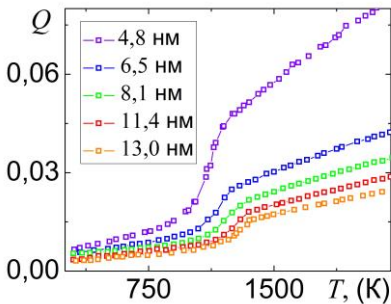


Рис. 17. Температурна залежність показника Ліндеманна для срібних наночастинок різного радіусу (позначено на рисунку)

товщиною Pt оболонки $\sim 1,0$ нм. Загальна кількість атомів у експерименті дорівнювала 34461 (22266 (64,6 %) атомів Pt і 12195 (35,4 %) атомів Pd). Як показали проведені розрахунки показника Ліндеманна, після початку процесу плавлення за $T \approx 2020$ К найбільші значення q_i мають атоми паладію в ядрі зразка та частково атоми платини на поверхні оболонки нанокуба. Ця ситуація спостерігається і для більш високої температури $T \approx 2500$ К: Атоми в ядрі наночастинок характеризуються ще більш високими значеннями показника Ліндеманна проти атомів оболонки, водночас деякі атоми оболонки в поверхневому шарі наночастинок так само мають високі значення q_i . Отже, можна зробити висновок, що для Pd@Pt нанокубу плавлення ядра починається раніше, ніж оболонки (не враховуючи поверхневий шар) за рахунок меншої температури плавлення паладію проти платини. За цих обставин також спостерігається часткове плавлення поверхневого шару оболонки.

У *четвертому підрозділі* проведено дослідження біметалевого Au@Ag нанодроту.

критичне значення біля 1000 К для найменшого діаметру, і зміщується аж до приблизно 1200 К для зразка діаметром 13,0 нм. З подальшим збільшенням температури показник Ліндеманна і далі збільшується, і наночастинки стають повністю аморфізованими вище 1100–1400 К для найменшого та найбільшого радіусів NP відповідно.

У *третьому підрозділі* була розглянута поведінка під час плавлення Pd@Pt нанокуба зі структурою «ядро(Pd)–оболонка(Pt)». Початковий розмір ребра становив $\sim 7,7$ нм із розміром ребра ядра $\sim 5,5$ нм та

Розроблена числова процедура з використанням паралельних обчислень, за допомогою якої були розглянуті процеси деформації розтягнення, стискання та зсуву. У рамках запропонованих моделей для досліджуваних зразків були розраховані механічні параметри та атомістичні конфігурації під час деформування. Отримане значення ефективного модуля пружності становило $E \approx 57,3$ ГПа. Під час дослідження структури нанодроту в процесі деформації встановлено, що структура «ядро–оболонка» здебільшого зберігається в центральній частині зразка, навіть після його руйнування. Також проведено моделювання різних видів деформації зразків біметалевих нанодротів $Ag@Pd$, $Au@Pd$, $Pd@Ag$ і $Pd@Pt$ зі структурою «ядро–оболонка», побудовані відповідні криві навантаження для деформацій розтягнення та стискання. Через інтерполяцію лінійних ділянок отриманих залежностей розраховані ефективні модулі пружності досліджуваних зразків.

Шостий розділ «Декорування Ti_2C максену Ag наночастинками та мікротопология металевих конденсатів» складається з чотирьох підрозділів.

У першому підрозділі була розглянута система, що складається зі зразка двовимірного карбиду титану Ti_2C з приблизними латеральними розмірами 20×17 нм, на поверхню якого осаджувались атоми срібла. Процедура осадження була змодельована в такий спосіб. Перед початком експерименту атоми срібла розташовувалися на висоті 1,0 нм над поверхнею Ti_2C , за цих обставин координати x та y кожного Ag атома обирались випадковим чином. Атоми, що осаджуються, мали лише нормальну компоненту швидкості, направлену в бік поверхні росту, а густина потоку була підібрана так, щоб атоми срібла не взаємодіяли один з одним до моменту наближення до поверхні Ti_2C на відстань менше, ніж 1.0 нм. Після наближення атомів до поверхні до них застосовувався термостат, й атоми починали взаємодіяти між собою, а також з атомами Ti_2C , у результаті чого їх швидкість змінювалась відповідно до розрахованих сил міжатомної взаємодії. У роботі були розглянуті три випадки із різною площею поверхні, на яку осаджувалися атоми срібла.

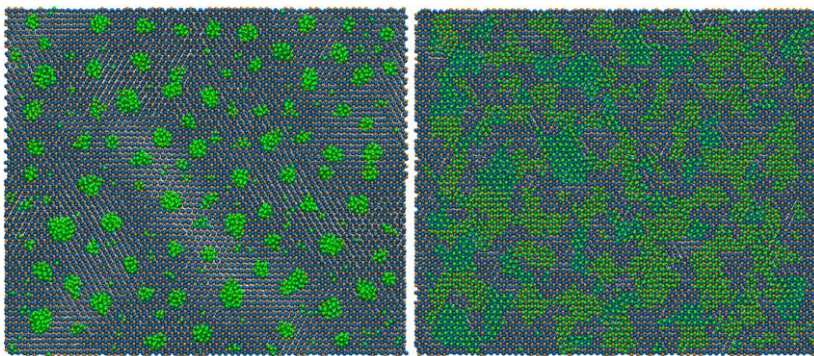


Рис. 18. Порівняння конфігурації досліджуваної системи з 2048 атомами срібла на поверхні Ti_2C з площею осадження 20×17 нм² у випадку гідрофобної (ліва панель) та гідрофільної (права панель) взаємодії

Як було з'ясовано в процесі експериментів, більш швидкий ріст однієї наночастинки, з близькою до сферичної форми, відбувався на меншій площі поверхні осадження. Тому для дослідження формування окремої наночастинки срібла на поверхні двовимірного Ti_2C були також проведені експерименти з площами поверхні росту $6,0 \times 6,0$ та $3,0 \times 3,0$ нм².

З метою дослідження різних типів взаємодії між Ti_2C та адсорбованими на його поверхні атомами були розглянуті два випадки, для яких сили між атомами срібла та двовимірним карбідом розраховувалися в рамках моделі зануреного атома, а також за допомогою потенціалу Леннард-Джонса. Перший випадок моделює хімічний зв'язок металевого типу між атомами титану в Ti_2C та адсорбованими атомами срібла, у той час, як другий, моделює Ван дер Ваальсові сили між атомами наночастинки та двовимірного карбиду. За реальних умов металевий зв'язок відповідає чистій поверхні Ti_2C без функціональних груп. Взаємодія з потенціалом Леннард-Джонса моделює загальний випадок адсорбції без утворення хімічного зв'язку.

Як показали проведені експерименти, у випадках із гідрофобною та гідрофільною поверхнями Ti_2C , на які осаджуються атоми срібла, спостерігається якісно різний механізм росту ансамблю наночастинок та тонкої плівки срібла в першому та другому випадках відповідно. На рис. 18 для порівняння наведені атомістичні конфігурації системи з 2048 атомами срібла на поверхні Ti_2C за гідрофобної та гідрофільної взаємодії. Така сама картина спостерігається й під час осадження атомів срібла на поверхню меншої площі. Так, у гідрофобному випадку можна спостерігати формування окремої наночастинки з близькою до сферичної форми, що відповідає куту змочування близькому до 180° , і, відповідно, у випадку з металевим зв'язком та кутом змочування близьким до 0° можна спостерігати покриття центральної частини поверхні Ti_2C рівномірним шаром срібла, товщиною в декілька атомів.

У *другому підрозділі* проведено описання взаємодії срібної наночастинки з Ti_2C максеом. Як було зазначено раніше, формування окремої срібної наночастинки, з близькою до сферичної форми, як показано в попередньому підрозділі, дає змогу дослідити можливість фіксації на поверхні двовимірного карбиду та розрахувати сили взаємодії між частинкою і Ti_2C в стаціонарному режимі та за умови прикладення до наночастинки зовнішньої сили. Оскільки формування наночастинки спостерігалось лише для гідрофобної поверхні Ti_2C , то далі дослідження сил взаємодії наночастинка-двовимірний Ti_2C було проведено тільки для зазначеного випадку.

Для дослідження адсорбції та фіксації наночастинок на поверхні Ti_2C цікавим також є випадок взаємодії підкладка-наночастинка під час прикладення до НЧ зовнішньої зсувної сили. Така конфігурація експерименту може надати інформацію про сили зчеплення між срібною наночастинкою та двовимірним зразком, та в подальшому дослідити трибологічні характеристики системи й розрахувати такі параметри, як коефіцієнт тертя між наночастинкою та підкладкою тощо.

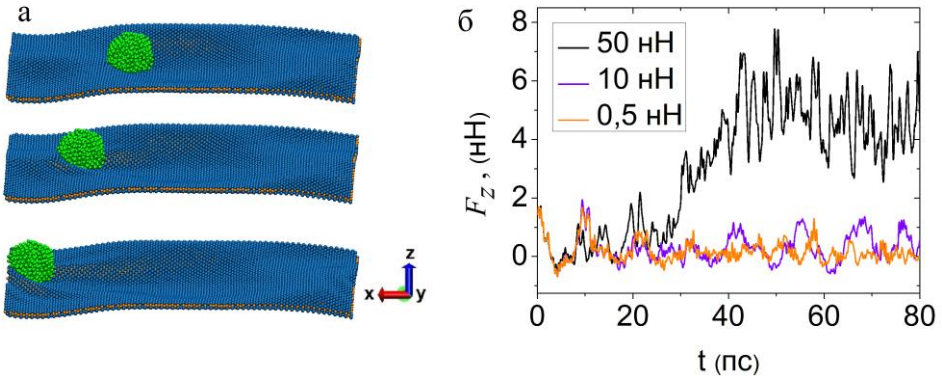


Рис. 19. Атомістичні конфігурації досліджуваної системи за прикладання зовнішньої сили до срібної наночастинки в напрямку X та відповідному поступовому її зміщенні (а). Часові залежності нормальної компоненти сили, що діє зі сторони Ti_2C на срібну наночастинку під час прикладання до неї зовнішнього навантаження (б). Значення зовнішньої сили позначені на рисунку.

На рис. 19 наведені зображення атомістичної конфігурації досліджуваної системи під час прикладання до срібної наночастинки зовнішнього навантаження, та розраховані нормальні компоненти сили, що діють на наночастинку збоку Ti_2C за зміщення вздовж осі X під дією зовнішнього навантаження.

У *третьому підрозділі* запропонований статистичний підхід для описання структури конденсатів, що утворюються на поверхні довільної підкладки. У якості прикладу розглянуті металеві конденсати, які мають складну сітчасту структуру, для характеристики останньої був запропонована низка статистичних параметрів, які використовуються в теорії графів. Ця методика полягає в представленні структури конденсатів складною мережею з подальшим розрахунком статистичних параметрів отриманої мережі. Як виявило числове моделювання процесу зростання, зазначені неточності незначно позначаються на підсумкових результатах, оскільки усереднення поводить за великою кількістю кластерів речовини, що утворює конденсат.

Четвертий підрозділ присвячений проведенню кількісного оцінювання шорсткості поверхні конденсатів на основі растрових електронних мікрофотографій за допомогою узагальненого показника Херста. Для виконання скейлінгового аналізу зразків були побудовані числові моделі на основі растрових мікрофотографій, де поверхні зразків були представлені у вигляді двовимірних масивів даних з елементами, кожному з яких назначено індекс та рівень яскравості відповідного пікселя у відповідному ПЕМ-зображенні. Були розраховані кількісні параметри мікротопології поверхні для серії зразків різного хімічного складу, а також під час опромінення поверхні конденсата пучком електронів.

ВИСНОВКИ

Проведені в дисертаційній роботі дослідження дозволили здійснити подальший розвиток наукового напрямку «Фізичні властивості двовимірних матеріалів та металевих наночастинок». Одержані результати дали змогу розширити уявлення про фізичні процеси, які відбуваються на атомну рівні, у новітніх наноматеріалах та можуть бути використані в подальших експериментальних та теоретичних дослідженнях механічних і термодинамічних властивостей двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ і металевих наночастинок, а також у прикладних дослідженнях, які пов'язані з розробленням та створенням технологічних основ для пристроїв нанoeлектроніки й гібридних наноматеріалів. За результатами проведених досліджень, можна зробити такі загальні висновки.

1. Для двовимірних карбідів титану, з загальною хімічною формулою $Ti_{n+1}C_n$, запропоновано теоретичну модель, що базується на методах класичної молекулярної динаміки. У рамках розробленого підходу досліджено поведінку зразків під час деформації розтягування, розраховано криві навантаження, та обчислено ефективні значення модулів пружності, які склали 597 ГПа, 502 ГПа і 534 ГПа для Ti_2C , Ti_3C_2 та Ti_4C_3 відповідно. Для досліджуваних зразків встановлено залежність динаміки руйнування від товщини, а також наявність ефекту швидкості деформації.

2. Для $Ti_{n+1}C_n$ вперше були розраховані значення жорсткості під час згинання, які склали 5,21 eВ, 49,55 eВ та 47,43 eВ для Ti_2C , Ti_3C_2 та Ti_4C_3 відповідно. Також для зразка Ti_2C розраховано значення ефективного коефіцієнту жорсткості, яке склало 0,82 Н/м. Підтверджено загальну тенденцію залежності жорсткості на вигин від товщини, описано поведінку й динаміку руйнування зразків під дією зовнішньої згинаючої сили.

3. Описано динаміку руйнування наноламінітів $Ti_{n+1}AlC_n$ під час деформації розтягування. Для досліджуваних зразків розраховані наближені значення ефективних модулів пружності та критичної деформації, що відповідає початку руйнування. Отримані значення склали 280 ГПа і 0,055 для Ti_2AlC , 320 ГПа і 0,085 для Ti_3AlC_2 та 350 ГПа і 0,105 для Ti_4AlC_3 . Водночас, досліджено можливість механічного розшарування Ti_2AlC під час взаємодії з абсолютно жорстким індентером з утворенням фрагменту двовимірного карбиду Ti_2C . Встановлено, що в рамках використаного підходу розшарування відбувається у випадку, коли сила взаємодії зразка та індентера перевищує 1246 нН, що відповідає тиску 89 ГПа.

4. Проаналізовано температурну стабільність та описано поведінку під час плавлення двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$. Встановлені діапазони температур, в яких досліджувані зразки зберігають свою двовимірну структуру. Розраховані наближені значення температур плавлення досліджуваних зразків, які склали 1050 К, 1500 К і 1700 К для Ti_2C , Ti_3C_2 та Ti_4C_3 .

5. Для біметалевих наночастинок зі структурою «ядро-оболонка» розраховані значення температури, за яких відбувається термічне руйнування кристалічної структури зразків. Для $Au@Ag$ та $Au@Pd$ наночастинок розраховані температури плавлення склали 1100 К і 1600 К відповідно, для $Pd@Pt$ нанокубу плавлення

спостерігалось за температури близької до 1750 К. Для Ag@Pd наночастинки розраховане значення складо 1600 К, а також було встановлено зростання температури плавлення зі збільшення концентрації атомів Pd та діаметру НЧ.

6. Проведено моделювання різних видів деформації зразків біметалевих нанодротів зі структурою «ядро-оболонка», побудовані відповідні криві навантаження під час деформації розтягнення та стискання. З отриманих даних були розраховані ефективні модулі пружності, які за розтягнення склали 110 ГПа, 88 ГПа та 154 ГПа для Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt відповідно; за стискання були отримані значення 88 ГПа, 64 ГПа та 108 ГПа. Для Au@Ag нанодроту за розтягнення та стискання були отримані приблизно однакові значення 57 ГПа.

7. Отримано модельний зразок системи зі сформованою наночастинкою срібла на поверхні двовимірного Ti_2C . Описана взаємодія наночастинки з Ti_2C в стаціонарному випадку та під час прикладання зовнішнього навантаження. Запропонована схема для розрахунку кількісних характеристик мікротопології поверхні металевих конденсатів, що утворюються на довільній підкладці, з використанням елементів теорії фракталів та теорії графів. Показано, що зміни мікрорельєфу поверхні конденсатів у процесі росту або під час дії на зразок зовнішнього впливу призводить до зміни у відповідних значеннях структурних параметрів.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1*. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 / M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser [et al.] // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23, № 37. – P. 4248–4253.

2*. Kang J. W. Molecular dynamics study on the bending rigidity of graphene nanoribbons / J. W. Kang, S. Lee // *Computational Materials Science.* – 2013. – Vol. 4. – P. 107–113.

3*. 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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **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, № 26. – P. 265705.

2. **Borysiuk V. N.** Bending rigidity of two-dimensional titanium carbide (MXene) nanoribbons: A molecular dynamics study / V. N. Borysiuk, V. N. Mochalin, Y. Gogotsi // *Comput. Mater. Sci.* – 2018. – Vol. 143. – P. 418–424.

3. **Borysiuk V.** Thermal stability of two-dimensional titanium carbides $Ti_{n+1}C_n$ (MXenes) from classical molecular dynamics simulations / V. Borysiuk,

V. N. Mochalin // *MRS Commun.* – 2019. – Vol. 6, № 1. – P. 203–208.

4. **Borysiuk V.** Simulation of Fracture Dynamics of Two-dimensional Titanium Carbide Ti_2C under Different Types of Tensile Loading / V. Borysiuk // *J. Nano-Electron. Phys.* – 2020. – Vol. 12, № 4. – P. 04005(4pp).

5. Lyashenko I. A. Stick-slip boundary friction mode as a second-order phase transition with an inhomogeneous distribution of elastic stress in the contact area / I. A. Lyashenko, **V. N. Borysiuk**, V. L. Popov // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2017. – Vol. 8, № 1. – P. 1889–1896.

6. Lyashenko I. A. Dynamical model of asymmetric actuator of directional motion / I. A. Lyashenko, **V. N. Borysiuk**, V. L. Popov // *Meccanica.* – 2019. – Vol. 54. – P. 1681–1687.

7. Lyashenko I. A. Dynamical model of the asymmetric actuator of directional motion based on power-law graded materials / I. A. Lyashenko, **V. N. Borysiuk**, V. L. Popov // *FU Mech. Eng.* – 2020. – Vol. 18, № 2. – P. 245–254.

8. Lyashenko I. A. Statistical analysis of self-similar behaviour in the shear induced melting model / I. A. Lyashenko, **V. N. Borysiuk**, N. N. Manko // *Condens. Matter Phys.* – 2014. – Vol. 17, № 2. – P. 23003:1–11.

9. Thermal stability and melting of the core-shell Pd@Pt nanocube: a molecular dynamic study / B. V. Natalich, Ya. O. Kravchenko, O. V. Maksakova, O. M. Bogatyr, **V. M. Borysiuk** // *High Temp. Mat. Proc.* – 2020. – Vol. 24, № 2. – P. 121–130.

10. **Борисюк В. М.** Визначення температури плавлення біметалевої Au@Ag наночастинки методами комп'ютерного моделювання / В. М. Борисюк, У. С. Швець // *Ж. Нано-електрон. фіз.* – 2017. – Т. 9. – С. 06014(4 pp).

11. Моделювання температурної стабільності та топлення металевої наночастинки Au@Pd / Д. С. Захарова, У. С. Швець, Б. В. Наталіч, **В. М. Борисюк** // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2020. – Т. 42, № 9. – С. 1303–1313.

12. Наталіч Б. Моделювання термічної стабільності та плавлення біметалевої наночастинки Ag@Pd / Б. Наталіч, У. Швець, **В. Борисюк** // *Вісник Львівського університету. Серія фізична.* – 2019. – Вип. 56. – С. 91–102.

13. Shvets U. Simulation of the thermal stability and melting of the Ag@Pd, Au@Pd bimetallic nanoparticles / U. Shvets, **V. Borysiuk**, B. Natalich // *Int. Scien. J. "Mathematical Modeling"*. – 2019. – Vol. 3, № 2. – P. 66–69.

14. **Борисюк В. М.** Фізичні властивості двовимірних наноматеріалів та

металевих наночастинок: монографія / В. М. Борисюк, О. В. Максакова. – Суми : Сумський державний університет, 2020. – 100 с.

15. Size-Dependent Melting Behavior of Silver Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study / B. Natalich, Ya. Kravchenko, O. Maksakova, **V. Borisyuk** // Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019). – Singapore : Springer, 2020. – Vol. 240. – P. 343–352.

16. Механічні властивості біметалевих нанодротів: дослідження методами комп'ютерного моделювання / Б. Наталіч, Д. Захарова, У. Швець, **В. Борисюк** // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2020. – Вип. 57. – С. 3–14.

17. Shvets U. Elastic Properties of Au, Ag, and Core-shell Au@Ag Nanorods from Molecular Dynamics Simulations / U. Shvets, B. Natalich, **V. Borisyuk** // J. Nano-Electron. Phys. – 2019. – Vol. 11, № 4. – P. 04026(5 pp).

18. Olemskoi A. I. Generalization of multifractal theory within quantum calculus / A. I. Olemskoi, I. A. Shuda, **V. N. Borisyuk** // EPL. – 2010. – Vol. 89, № 5. – P. 50007(6 pp).

19. Багдасарян А. А. Кореляційні ефекти в біологічних мережах / А. А. Багдасарян, **V. N. Borisyuk** // Ж. нано- електрон. фіз. – 2012. – Т. 4, № 2. – С. 02027(4 сс).

20. Статистический анализ структуры металлических конденсатов, полученных распылением при фазовом равновесии / А. И. Олемской, **В. Н. Борисюк**, О. В. Ющенко, Т. И. Жиленко // Металлофиз. Новейшие технол. – 2012. – т. 34, № 1. – сс. 87–97.

21. Hierarchical condensation near phase equilibrium / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, **V. N. Borisyuk** [et al.] // Physica A. – 2012. – Vol. 391, № 11. – P. 3277–3284.

22. **Borisyuk V. N.** Generalized hurst exponent of the carbon thin film surface / V. N. Borisyuk, J. Kassi, A. I. Holovchenko. // J. Nano- Electron. Phys. – 2011. – Vol. 3, № 4. – P. 20–26.

23. Experimental and numerical study of multicomponent nitride coatings based on TiAlSiY fabricated by CA-PVD method / Ya. O. Kravchenko, I. Iatsunskyi, O. V. Maksakova, B. V. Natalich, A. V. Dvornichenko, A. D. Pogrebnyak, **V. N. Borisyuk** // Materials Research Express – 2019. – Vol. 6. – P. 066406-8.

24. Погребняк А. Д. Мультифрактальное исследование микрогеометрии поверхности (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридных покрытий / А. Д. Погребняк,

В. Н. Борисюк, А. А. Багдасарян, О. В. Максакова, Е. В. Смирнова // Ж. нано-електрон. фіз. – 2014. – Т. 6, № 4. – С. 04018(4сс).

25. Pogrebnjak A. D. Numerical analysis of the morphological and phase changes in the TiN/Al₂O₃ coating under high current electron beam modification / A. D. Pogrebnjak, **V. N. Borisyuk**, A. A. Bagdasaryan // Condens. Matter Phys. – 2013. – Vol. 16, № 3. – P. 33803:1–8.

26. **Borisyuk V.** Mechanical Properties of Ti_{n+1}AlC_n Nanolaminates: a Molecular Dynamics Study / V. Borysiuk // Ukr. J. Phys. – 2020. – Vol. 65, № 12. – P. 1109–114.

27. Lyashenko I. A., Self-similar behaviour of the shear induced melting regime / I. A. Lyashenko, **V. N. Borisyuk**, N. N. Manko // IEEE 34th International Scientific Conference on Electronics and Nanotechnology. – 2014. – P. 214–218. – Ukraine.

28. Lyashenko I. A., **V. N. Borisyuk**, Atomistic simulation of the melting behavior of the Au-Ag nanoparticles with core-shell structure // IEEE 35th International Scientific Conference on Electronics and Nanotechnology. – 2015. – P. 155–157. – Ukraine.

29. Shvets U. S. Atomistic simulations of the mechanical properties of Au-Ag nanorod International Conference on Nanomaterials / U. S Shvets, **V. N. Borisyuk** // 2016 IEEE 6th International Conference on Nanomaterials: Application & Properties. – 2016. – Vol 3. – P. 01NNPT04-1–01NNPT04-3. – Ukraine.

30. **Borisyuk V. N.**, Lyashenko I. A. Modeling of the Elastic Properties of the Core-shell Au-Ag Nanorod // IEEE 36th International Scientific Conference on Electronics and Nanotechnology. – 2016. – P. 118–120. – Ukraine.

31. **Borisyuk V. N.**, Atomistic simulation of two-dimensional titanium carbide Ti₂C fracture under uniform tensile strain // IEEE 37th International Scientific Conference on Electronics and Nanotechnology. – 2017. – P. 142–145. – Ukraine.

32. Mochalin V. Mechanical Properties of MXenes - Insights from Computational Modeling / V. Mochalin, **V. N. Borisyuk**, Y. Gogotsi. – Boston, USA: MRS Fall Meeting and exhibit Program and exhibit guide – P. 346. – 2016.

33. Mochalin V. Mechanical Properties of MXenes from *In Silico* Experiments / V. Mochalin, **V. N. Borisyuk**, Y. Gogotsi. – Phoenix, USA: MRS Spring Meeting and exhibit Program and exhibit guide. – 2018. – P. 237.

34. Multifractal Analysis of the Surfaces of Protective (TiAlSiY)N, Me_{1-x}N/CrN and Me_{1-x}N/ZrN Coatings / Ya. Kravchenko, B. Natalich, M. Opielak, **V. Borisyuk** // Advances in thin films, nanostructured materials, and coatings. – Singapore : Springer

Nature Ltd., 2019. – P. 89–96.

35. Characteristics of Arc-PVD TiAlSiY and (TiAlSiY)N Coatings / Ya. Kravchenko, I. L. Lebedynskiy, I. Iatsunskiy, **V. N. Borysiuk**, M. K. Kylyshkanov, K. V. Smyrnova // 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties. – 2017. – Vol. 1. – P.01FNC02-1–01FNC02-4. – Ukraine.

АНОТАЦІЯ

Борисюк В. М. Механічні властивості та фазові переходи в $Ti_{n+1}C_n$ максенах і металевих наноматеріалах під дією зовнішнього впливу деформації та температури. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2021.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей структурних змін та фазових перетворень у двовимірних системах та металевих наноматеріалах під різним типом зовнішньої дії, а також зв'язку цих перетворень з фізичними властивостями досліджуваних систем. Основним результатом роботи є запропонована концепція дослідження наноматеріалів, що базується на методах класичної молекулярної динаміки та теоретичної фізики, яка була застосована для розрахунку ефективних механічних параметрів та описанні поведінки двовимірних карбідів титану та інших низькорозмірних систем під дією зовнішнього впливу.

Для дослідження механічних властивостей двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ була реалізована теоретична модель, в якій для описання взаємодії між атомами в досліджуваних зразках був використаний комбінований міжатомний потенціал. У рамках розробленої методики досліджено поведінку $Ti_{n+1}C_n$ максенів під дією деформації розтягнення та згинання, описано динаміку руйнування зразків та розраховано ефективні механічні параметри. Досліджено можливість механічного розшарування наноламінату Ti_2AlC з утворенням фрагменту двовимірного Ti_2C . Проаналізовано температурну стабільність $Ti_{n+1}C_n$ максенів та визначені діапазони температур, в яких досліджувані зразки зберігають свою двовимірну будову. Досліджено механічні та термодинамічні властивості металевих наночастинок зі структурою «ядро-оболонка», а також описано взаємодію металевих наночастинок з поверхнею Ti_2C максена.

Ключові слова: двовимірний карбід титану, максен, деформація, механічні напруження, модуль пружності, жорсткість за згинання, плавлення, показник Ліндеманна, наночастинка, «ядро-оболонка».

ABSTRACT

Vadym Borysiuk. Mechanical properties and phase transitions in $Ti_{n+1}C_n$ MXenes and metallic nanomaterials under influence of external strain and temperature. – Manuscript.

Thesis for Doctor of Science degree in Physics and Mathematics in speciality

01.04.07 – Solid State Physics. – Sumy State University, Sumy, 2021.

The thesis is devoted to the determination and description of structural changes and phase transitions in two-dimensional systems and metallic nanomaterials under different types of external influence, and connections of such transformations with the physical properties of the studied systems. The main result of the work is the proposed concept for nanomaterials research, which is based on the methods of classical molecular dynamics simulations and theoretical physics, that was used to calculate effective mechanical parameters and describe the behavior of two-dimensional titanium carbides and other low-dimensional systems under external influence.

To study the mechanical properties of two-dimensional titanium carbides $Ti_{n+1}C_n$, a theoretical model based on a combination of interatomic potentials for classical molecular dynamics simulations was proposed. Within the developed technique, the behavior of $Ti_{n+1}C_n$ mxenes under external tensile and bending strain was investigated, the failure dynamics of the studied samples was described, and effective mechanical parameters were calculated. The possibility of mechanical exfoliation of Ti_2AlC nanolaminate with the formation of a two-dimensional Ti_2C fragment was investigated. The temperature stability of $Ti_{n+1}C_n$ mxenes was studied and the temperature ranges in which the studied samples retain their two-dimensional structure are determined. The mechanical and thermodynamic properties of metal nanoparticles with core@shell structure have been studied. The interaction of metal nanoparticles with the surface of two-dimensional Ti_2C surface is also described

Keywords: two-dimensional titanium carbide, mxene, strain, mechanical stress, elastic modulus, bending rigidity, melting, Lindemann index, nanoparticle, nanorod, core@shell.

Підписано до друку 02.04.2021.
Формат 60×90/16. Ум. друк. арк. 2,1. Обл.-вид. арк. 1,9. Тираж 100 пр. Зам. №296.

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