

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Борисюк Вадим Миколайович

УДК 539.32; 539.21

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.07 – Фізика твердого тіла

Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

В. М. Борисюк

Науковий консультант:

Гогоці Юрій Георгійович,
доктор технічних наук, професор

Суми – 2021

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 таких перетворень з фізичними властивостями досліджуваних об'єктів.

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 опису поведінки двовимірних карбідів титану та інших низькорозмірних систем під дією зовнішнього впливу.

Науковою новизною роботи є наступне:

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 Ліндеманна 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 Ліндеманна 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 у прикладних

дослідженнях та розробках пристроїв наноелектроніки, зокрема для вибору потрібного матеріалу для певних компонентів, а також при створенні гібридних наноматеріалів зі спеціальними властивостями. Окрім цього, отримані результати та напрацювання, можуть бути використанні в подальших теоретичних та експериментальних дослідженнях. Розроблені теоретичні моделі, що описують поведінку зразків дозволяють прогнозувати поведінку двовимірних наноматеріалів та металевих наночастинок за різних умов.

Проведено огляд літератури присвяченої двовимірним кристалам - максенам, наноламінатам та металевим наночастинкам. Розглянуті відомі методи синтезу таких об'єктів, їх основні властивості, існуючі шляхи дослідження а також можливості їх практичного застосування.

Для дослідження механічних властивостей двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ була реалізована теоретична модель, в якій для опису міжатомної взаємодії в досліджуваних зразках був використаний комбінований міжатомний потенціал. В рамках такого підходу для опису взаємодії між атомами титану використовувався метод зануреного атому (англ. *Embedded Atom Method* (EAM)) в той час як взаємодія титан-вуглець була описана за допомогою емпіричної функції потенційної енергії (англ. *Potential Energy Function*).

З використанням розробленої методики досліджено поведінку $Ti_{n+1}C_n$ максенів під дією деформації розтягнення при швидкостях деформації в діапазоні $0,0002-0,001 \text{ ps}^{-1}$. Проаналізовано динаміку руйнування зразків в залежності від товщини, а також розраховані ефективні механічні параметри зразків, значення яких узгоджуються з попередніми теоретичними розрахунками і складають більше 500 ГПа. У рамках розробленої моделі проведені розрахунки з жорсткості при згині для $Ti_{n+1}C_n$ максенів. Отримане значення для Ti_2C максену склало $D \approx 5,21 \text{ eV}$, для Ti_3C_2 і Ti_4C_3 $D \approx 49,55 \text{ eV}$ та $D \approx 47,43 \text{ eV}$ відповідно, що узгоджується з загальним припущенням про вплив товщини зразка на спротив згинаючій деформації.

Проведено узагальнення розробленої моделі, в якій також передбачено можливість дослідження механічних властивостей наноламінатів $Ti_{n+1}AlC_n$, які

є об'ємними прекурсорами двовимірних карбідів $Ti_{n+1}C_n$. Для зразків зазначених матеріалів проведено розрахунок ефективних механічних параметрів та досліджено динаміку руйнування зразків під дією деформації розтягування. Проведено моделювання процесів інденування наноламінату Ti_2AlC абсолютно жорстким індентером з метою дослідження можливості механічного розшарування вихідного зразка. Встановлені параметри взаємодії зразок-індентер, при якому відбувається утворення фрагменту двовимірного карбиду Ti_2C .

Проведено моделювання процесів плавлення $Ti_{n+1}C_n$ максенів, під час якого були розраховані атомістичні конфігурації, середні значення потенціальної енергії та структурні параметри досліджуваних зразків, такі як функції радіального розподілу та показники Ліндемана. З отриманих результатів розраховані наближені значення температур плавлення для досліджуваних зразків, які склали 1050 K, 1500 K і 1700 K для Ti_2C , Ti_3C_2 і Ti_3C_4 відповідно.

Розглянуто плавлення біметалевих $Au@Ag$, $Au@Pd$ та $Ag@Pd$ наночастинок сферичної форми, а також біметалевого $Pt@Pd$ нанокубу в рамках методів класичної молекулярної динаміки. За результатами проведених розрахунків відповідних температурних залежностей показника Ліндемана, функцій радіального розподілу для різних значень температури, а також атомістичних конфігурацій досліджуваних зразків були отримані значення температури плавлення наночастинок, при яких відбувається руйнування кристалічної структури зразків. Також проаналізовано динаміку аморфізації зразків. Досліджено залежність розміру та складу відповідних зразків наночастинок на температуру плавлення.

Проведено моделювання різних видів деформації зразків біметалевих нанодротів $Au@Ag$, $Ag@Pd$, $Au@Pd$, $Pd@Ag$ і $Pd@Pt$ зі структурою ядро-оболонка, побудовані відповідні криві навантаження при деформаціях розтягнення та стискання. Шляхом інтерполяції лінійних ділянок отриманих залежностей розраховані модулі пружності досліджуваних зразків.

Ключові слова: двовимірні карбіди титану, максени, наноламінати, деформація, механічні напруження, модуль пружності, жорсткість при згинанні, плавлення, показник Ліндемана, наночастинки, нанодропи, ядро-оболонка.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ 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. Borisyuk** // 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. Borisyuk**, 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. – С. 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. Pogrebnyak A. D. Numerical analysis of the morphological and phase changes in the TiN/Al₂O₃ coating under high current electron beam modification / A. D. Pogrebnyak, **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. 1109-1114.

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

28. Lyashenko I. A., **Borysiuk V. N.** Atomistic simulation of the melting behavior of the Au-Ag nanoparticles with core-shell structure / I. A. Lyashenko, V. N. Borysiuk // 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. Borysiuk** // 2016 IEEE 6th International Conference on Nanomaterials: Application & Properties – 2016. – Vol 3. – P. 01NNPT04-1 - 01NNPT04-3. – Ukraine.

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

31. **Borysiuk V. N.** Atomistic simulation of two-dimensional titanium carbide Ti_2C fracture under uniform tensile strain / V. N. Borysiuk // 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. Borysiuk**, Y. Gogotsi. – Boston, USA : MRS Fall Meeting and exhibit Program and exhibit guide, 2016. – P. 346.

33. Mochalin V. Mechanical Properties of MXenes from *In Silico* Experiments / V. Mochalin, **V. N. Borysiuk**, 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. Borysiuk** // 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. Lebedynskyi, I. Iatsunskyi, **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.

ABSTRACT

Borysiuk V. N. Mechanical properties and phase transitions in $Ti_{n+1}C_n$ MXenes and metallic nanomaterials under the external strain load and heating. – Manuscript.

Thesis for a doctor of physics and mathematics sciences degree, by specialty 01.04.07 – solid state physics. – Sumy State University, Sumy, 2021.

The dissertation is devoted to the establishment of regularities of structural changes and phase transformations in two-dimensional systems and metallic nanomaterials under different types of external influence, as well as the connection of such transformations with the physical properties of the studied objects.

The main result of the work is the proposed concept of nanomaterials research, based on the methods of classical molecular dynamics and theoretical physics, which were used to calculate effective mechanical parameters and describe the behavior of two-dimensional titanium carbides and other low-dimensional systems under external influence.

The scientific novelty of the work is the following:

1. An original theoretical model based on the methods of classical molecular dynamics has been developed. Proposed model can be used to study the behavior of samples of two-dimensional titanium carbides $Ti_{n+1}C_n$ under the external influence of deformation and temperature.

2. The dynamics of fracture of $Ti_{n+1}C_n$ samples with $n = 1, 2, 3$ at the atomistic level is described for the first time and the relationship between sample thickness and

fracture mechanisms is determined. It is shown that for $Ti_{n+1}C_n$ mxenes during stretching the strain rate effect is observed.

3. For the first time the modeling of bending deformation for $Ti_{n+1}C_n$ mxenes by classical molecular dynamics methods was performed. Bending rigidity and the effective stiffness coefficient were calculated for the first time, which confirmed the assumption that two-dimensional titanium carbide Ti_2C is characterized by greater resistance to bending deformation than graphene. It is shown that the bending rigidity increases with increasing thickness of mxene samples.

4. An empirical model for studying the mechanical properties of nanolaminates $Ti_{n+1}AlC_n$ is proposed, within which the mechanical properties of these samples are investigated, the corresponding load curves and effective elastic moduli are calculated. For the first time, the possibility of mechanical exfoliation of Ti_2AlC nanolaminate with the formation of a two-dimensional fragment of the Ti_2C mxene was verified by computer simulation. Within the framework of the developed model, the parameters of the sample-indenter interaction were found, at which the exfoliation is observed.

5. The temperature stability of two-dimensional titanium carbides $Ti_{n+1}C_n$ was studied for the first time within the framework of the proposed approach. By calculating the Lindemann index, the temperature ranges in which the studied samples retain their two-dimensional structure are determined. It was found that the thermal destruction of two-dimensional titanium carbides occurs at much lower temperatures than the melting of graphene.

6. Approximate values of melting temperatures are determined and amorphization processes for metal Au, Ag, Pt, Pd nanoparticles with "core-shell" structure of different chemical composition and shape are described, using calculation of spatial distribution of Lindemann index and temperature dependences of structural parameters.

The results obtained in the dissertation are of fundamental importance and allow to get the first insights of physical processes that occur at the atomistic level in modern nanomaterials. Also, dissertation research made it possible to calculate some

physical parameters of two-dimensional titanium carbides and metal nanostructures, the experimental measurements of which are a rather complicated scientific task that requires high-value equipment and a special laboratories. The obtained results can be used in the design of nanoelectronics devices to select the desired material for certain components, as well as in the creation of hybrid nanomaterials with special properties. In addition, the obtained results and developments can be used in further theoretical and experimental studies. Developed computer models describing the behavior of samples allow predicting the behavior of two-dimensional nanomaterials and metal nanoparticles under different conditions, which also allows for further research and search for opportunities for their practical application.

A review of the literature on two-dimensional crystals, nanolaminates and metal nanoparticles was performed. The known methods of synthesis of such objects, their basic properties, existing ways of studying and also possibilities of their practical application are described.

To study the mechanical properties of two-dimensional titanium carbides $Ti_{n+1}C_n$, a theoretical model was implemented in which a combined interatomic potential was used to describe the interatomic interaction in the studied samples. This approach used the Embedded Atom Method (EAM) to describe the interaction between titanium atoms, while the titanium-carbon interaction was described using the empirical Potential Energy Function.

Using the developed technique, the behavior of $Ti_{n+1}C_n$ mxenes under the action of tensile strain at strain rates in the range of $0.0002-0.001 \text{ ps}^{-1}$ was studied. The dynamics of fracture of the samples depending on the thickness is analyzed and the effective mechanical parameters of the samples are calculated, the values of which are in agreement with the previous theoretical calculations and are more than 500 GPa. Within the framework of the developed model, calculations of bending rigidity for $Ti_{n+1}C_n$ mxenes were performed. The obtained values are $D \approx 5.21 \text{ eV}$ for Ti_2C and $D \approx 49.55 \text{ eV}$ and $D \approx 49.55 \text{ eV}$ for Ti_3C_2 and Ti_4C_3 respectively, which is consistent with the general assumption of the influence of the sample thickness on the resistance to bending deformation

The developed model is generalized, to provides an opportunity to study the mechanical properties of $Ti_{n+1}AlC_n$ nanolaminates, which are bulk precursors of two-dimensional $Ti_{n+1}C_n$ carbides. For samples of these materials, the calculation of effective mechanical parameters was performed, and the dynamics of fracture under the tensile deformation was studied. Modeling of processes of indentation of Ti_2AlC nanolaminate by absolutely rigid indenter is carried out for the purpose to study the possibility of mechanical exfoliation of initial sample. The parameters of the sample-indenter interaction, at which a fragment of two-dimensional Ti_2C carbide is formed, are determined.

Simulation of $Ti_{n+1}C_n$ mxenes melting processes was performed, during which atomistic configurations, average values of potential energy, and structural parameters of the studied samples, such as radial distribution functions and Lindemann indices, were calculated. From the obtained results, the approximate values of melting temperatures for the studied samples were calculated, and equal to 1050 K, 1500 K and 1700 K for Ti_2C , Ti_3C_2 and Ti_3C_4 , respectively.

The melting of bimetallic $Au@Ag$, $Au@Pd$ and $Ag@Pd$ nanoparticles of spherical shape, as well as bimetallic $Pt@Pd$ nanocube within the methods of classical molecular dynamics are also considered. According to the results of calculations of the corresponding temperature dependences of the Lindemann index, radial distribution functions for different temperature values, as well as atomistic configurations of the studied samples, the melting temperature values of nanoparticles at which the crystal structure of samples is destroyed were obtained. The dynamics of amorphization of samples was also studied. The dependence of the melting temperature on the size and composition of the corresponding nanoparticle was also investigated.

Simulation of different types of deformation of samples of bimetallic nanowires $Au@Ag$, $Ag@Pd$, $Au@Pd$, $Pd@Ag$ and $Pd@Pt$ with the core-shell structure is carried out, the corresponding load curves at tensile and compressive deformations are calculated. The elastic moduli of the studied samples are calculated by linear regression of the obtained dependences.

Keywords: two-dimensional titanium carbides, mxenes, nanolaminates, strain, mechanical stresses, elastic moduli, bending rigidity, melting, Lindemann index, nanoparticles, nanowires, core-shell.

LIST OF THE PUBLICATIONS BY THE THESIS TOPIC

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. Borisyuk** // High Temp. Mat. Proc. – 2020. – Vol. 24, № 2. – P. 121–130.

10. **Borisyuk , V. M. .** Determining melting temperature of bimetallic Au@Ag nanoparticle within numerical simulation methods / V. M. Borisyuk, U. S. Shvets // J. Nano– Electron. Phys. – 2017. – Vol. 9. – P. 06014(4 pp).

11. Simulation of Thermal Stability and Melting of Au@Pd Metallic Nanoparticle/ D. S. Zakharova, U. S. Shvets, B. V. Natalich, and **V. M. Borisyuk** // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2020. – Vol. 42, № 9. – P. 1303–1313.

12. Natalich B. Simulation of the thermal stability and melting of the Ag@Pd bimetallic nanoparticle / B. Natalich, U. Shvets, **V. Borisyuk** // Visnyk of the Lviv University. Series Physics.. – 2019. – Issue. 56. – P. 91–102.

13. Shvets U. Simulation of the thermal stability and melting of the Ag@Pd, Au@Pd bimetallic nanoparticles / U. Shvets, **V. Borisyuk**, 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. Mechanical properties of bimetallic nanorods: a computer simulation study / B. Natalich, D. Zakharova, U. Shvets, **V. Borisyuk** // Visnyk of the Lviv University. Series Physics.. – 2020. – Issue. 57. – P. 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. Bagdasaryan A. A. Correlation Effects in Biological Networks / A. A. Bagdasaryan, **V. N. Borisyuk**// J. Nano- Electron. Phys. – 2012. – Vol. 4, № 2. – P. 02027(4 cc).

20. The Statistical Analysis of Structure of the Metal Condensates Obtained by a Sputtering at Phase Equilibrium / A. I. Olemskoi, **V. N. Borisyuk** O. V. Yushchenko, T. I. Zhylenko // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2012. – Vol. 34, №. 1. – P. 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. Pogrebnyak A. D. The Multifractal Investigation of Surface Microgeometry of (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N Nitride Coatings / A. D. Pogrebnyak, V. N. Borisyuk, A. A. Bagdasaryan, O. V. Maksakova, E. V. Smirnova // J. Nano- Electron. Phys. – 2014. – Vol. 6, № 4. – P. 04018(4pp).

25. Pogrebnyak A. D. Numerical analysis of the morphological and phase changes in the TiN/Al₂O₃ coating under high current electron beam modification / A. D. Pogrebnyak, **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. Borisyuk // 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**, Manko N. N. // IEEE 34th International Scientific Conference on Electronics and Nanotechnology. – 2014. – P. 214–218. – Ukraine.

28. Lyashenko I. A., **Borisyuk V. N.** Atomistic simulation of the melting behavior of the Au-Ag nanoparticles with core-shell structure / I. A. Lyashenko, V. N. Borisyuk // 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 / V. N. Borisyuk, I. A. Lyashenko // 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 Ti_2C fracture under uniform tensile strain / V. N. Borisyuk // 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, 2016. – P. 346.

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. Lebedynskyi, I. Iatsunskyi, **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.

ЗМІСТ

	стор.
СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	23
ВСТУП.....	24
РОЗДІЛ 1 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТЕЙ $Ti_{n+1}C_n$ МАКСЕНІВ, $Ti_{n+1}AlC_n$ НАНОЛАМІНАТІВ ТА МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	34
1.1. Двовимірні карбіди і нітриди перехідних металів (максени): структура, властивості і застосування	34
1.1.1. Кристалічна структура і особливості синтезу максенів.....	34
1.1.2. Електронні властивості максенів.....	45
1.1.3. Механічні властивості $Ti_3C_2T_x$ максенів.....	50
1.1.3.1. Експериментальні вимірювання модуля пружності моношарів та бішарів $Ti_3C_2T_x$ максену.....	50
1.1.3.2. Теоретичні розрахунки модуля пружності $Ti_3C_2T_x$ максену.....	53
1.1.4. Застосування максенів	55
1.2. Структурних і механічних властивостей наноламінатів $Ti_{n+1}AlC_n$	59
1.2.1. Кристалічна структура МАХ-фаз	59
1.2.2. Механічні властивості.....	62
1.2.2.1. Експериментальні дослідження	62
1.2.2.2. Моделювання методами молекулярної динаміки	67
1.3. Металеві наночастинки зі структурою ядро-оболонка: властивості і застосування	72
1.3.1. Основні властивості і застосування.....	72
1.3.2. Дослідження термодинамічних і механічних властивостей металевих наночастинок методами молекулярної динаміки.....	78
Висновки до розділу 1	81
РОЗДІЛ 2 МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $Ti_{n+1}C_n$ МАКСЕНІВ	83
2.1. Модель міжатомної взаємодії в $Ti_{n+1}C_n$ максенах.....	84
2.1.1. Взаємодія між атомами титану	84
2.1.2. Взаємодії $Ti-C$ та $C-C$	88

2.2. Моделювання деформації розтягу та розрахунок механічних напружень	90
2.2.1. Загальна конфігурація експерименту	90
2.2.2. Зразок Ti_2C під час різних видів деформації розтягу	92
2.2.2.1. Осьове зміщення	92
2.2.2.2. Рівномірне розтягування.....	95
2.2.3. Динаміка руйнування та криві навантаження для зразка Ti_3C_2	97
2.2.4. Механічні властивості та поведінка під час деформації зразка Ti_4C_3 .	99
2.2.5. Порівняння поведінки зразків $Ti_{n+1}C_n$ з $n = 1, 2$ і 3 під час розтягування	100
2.3. Жорсткість під час згинання Ti_2C нанострічки	101
2.3.1. Модель згинаючої деформації	102
2.3.2. Механічні параметри зразка Ti_2C	104
2.3.3. Зразки Ti_3C_2 Ti_4C_3 під дією згинаючої деформації.....	107
2.4. Криві навантаження $Ti_{n+1}C_n$ максенів під час інденування абсолютно жорстким індентером	110
2.4.1. Комп'ютерна модель експерименту	110
2.4.2. Побудова кривих навантаження для різних параметрів взаємодії зразка з індентером	111
2.4.3. Інденування за різних температур	116
Висновки до розділу 2	118
РОЗДІЛ 3 МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЛАМІНАТІВ $Ti_{n+1}AlC_n$	120
3.1. Модель міжатомної взаємодії для моделювання наноламінатів $Ti_{n+1}AlC_n$	120
3.2. Механічні властивості $Ti_{n+1}AlC_n$ під час деформації розтягування	123
3.2.1. Динаміка руйнування та механічні характеристики зразку Ti_2AlC під дією деформації розтягу	123
3.2.2. Поведінка зразків Ti_3AlC_2 та Ti_4AlC_3 під час розтягування.....	125
3.2.3. Порівняння поведінки досліджуваних зразків $Ti_{n+1}AlC_n$ залежно від параметру n	128
3.3. Взаємодія Ti_2AlC з абсолютно жорстким індентером	130
3.3.1. Конфігурація досліджуваної системи	130
3.3.2 Інденатація без механічного розшарування	132

3.3.3. Утворення двовимірного фрагменту Ti_2C	135
3.3.4. Дослідження залежності результатів моделювання від швидкості індентування.....	140
Висновки до розділу 3	143
РОЗДІЛ 4 ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ У ДВОВИМІРНИХ СИСТЕМАХ	144
4.1. Температурна стабільність і плавлення $Ti_{n+1}C_n$ максенів.....	144
4.1.1. Комп'ютерна модель плавлення та кількісні характеристики структури зразків	145
4.1.2. Аморфізація та плавлення зразків Ti_2C , Ti_3C_2 і Ti_4C_3	149
4.1.3. Аналіз температурної стабільності $Ti_{n+1}C_n$ максенів залежно від товщини зразків	152
4.2 Фазові переходи в ультратонкому шарі мастила між двома атомарно гладкими поверхнями.....	156
4.2.1. Термодинамічна модель межового тертя.....	157
4.2.2. Формулювання неоднорідної задачі та результати моделювання	160
4.3. Самоподібна поведінка в моделі зсувного плавлення	169
4.3.1. Формулювання моделі та рівняння Фокера-Планка.....	170
4.3.2. Самоподібна поведінка.....	177
4.3.3. Статистичний аналіз часових рядів.....	180
Висновки до розділу 4	185
РОЗДІЛ 5 ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ТА ПРОЦЕСИ ДЕФОРМАЦІЇ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК	187
5.1. Термічна стабільність біметалевих наночастинок зі структурою ядро-оболонка.....	187
5.1.1. Зразок $Au@Ag$	187
5.1.2. Зразок $Au@Pd$	192
5.1.3. Зразок $Ag@Pd$	196
5.2. Плавлення срібних наночастинок різного діаметру	200
5.3. Температурна стабільність $Pd@Pt$ нанокубу.....	204
5.4. Механічні властивості біметалевих нанодротів зі структурою ядро-оболонка.....	209
5.4.1. $Au@Ag$ нанодріт.....	209

5.4.2. Зразки Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt біметалевих нанодротів	216
Висновки до розділу 5	223
РОЗДІЛ 6 ДЕКОРУВАННЯ Ti₂C МАКСЕНУ Ag НАНОЧАСТИНКАМИ ТА	
МІКРОТОПОЛОГІЯ МЕТАЛЕВИХ КОНДЕНСАТІВ	225
6.1. Осадження атомів срібла на поверхню двовимірного Ti ₂ C	225
6.1.1. Комп'ютерна модель росту срібних наночастинок	225
6.1.2. Осадження на гідрофільну поверхню	227
6.1.3. Гідрофобний випадок.....	230
6.2. Сили взаємодії між Ag наночастиною та двовимірним Ti ₂ C	235
6.2.1. Стаціонарний випадок	235
6.2.2. Взаємодія під час прикладення зовнішньої сили	236
6.3. Кількісна характеристика структури металевих частинок у процесі конденсації.....	241
6.3.1. Характеристика структури металевих конденсатів за допомогою теорії графів	241
6.3.2. Моделювання структури металевих конденсатів за допомогою алгоритму агрегації, що обмежена дифузією	247
6.4 Мультифрактальний аналіз мікрогеометрії поверхонь конденсатів	249
6.4.1. Кількісна характеристика змін мікрогеометрії поверхні TiN/Al ₂ O ₃ конденсатів під час опромінення пучком електронів	250
6.4.2. Дослідження морфології поверхні багатошарових і багатоелементних покривів.....	256
Висновки до розділу 6	264
ВИСНОВКИ.....	266
ПРИМІТКИ	269
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	270
ДОДАТОК А	299

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

2D – двовимірний (two dimensional)

MD – молекулярна динаміка (molecular dynamics)

EAM – метод зануреного атому (embedded atom method)

GPU – графічний процесор

AT – потенціал Аксілрода - Теллера (Axillrod- Teller)

LJ – потенціал Леннард- Джонса (Lennard-Jones)

EPF – емпірична функція потенціальної енергії (potential energy function)

VMD – програмне забезпечення для візуалізації (visual molecular dynamics)

RDF – функція радіального розподілу (radial distribution function)

НЧ – наночастинка

ВСТУП

Актуальність теми.

З часів відкриття графену двовимірні (2D) (або іноді графеноподібні) матеріали все більше привертають увагу науковців усього світу. Підвищена зацікавленість цими матеріалами зумовлена їх унікальною структурою, адже ці зразки мають товщину в декілька атомних шарів, що так само визначає їх унікальні властивості, а отже, відкриває широкий потенціал їх 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. *MXene*) [1]. З часу свого відкриття максени є предметом численних наукових досліджень, які демонструють значні перспективи застосування максенів у нанoeлектроніці в якості матеріалів для суперконденсаторів, літєвих- та інших батарей, у якості сенсорів, для зміцнення композитів, в оптичних пристроях та в інших галузях [2-7]. А отже, детальне вивчення фізико-механічних властивостей максенів є надзвичайно важливим і актуальним завданням. Дослідження параметрів двовимірних наноматеріалів експериментальними методами є значно складнішим завданням, порівняно зі зразками звичайних розмірів. Така ситуація обумовлена атомарно тонкою структурою двовимірних наноматеріалів, до того ж їхня поверхня зазвичай містить функціональні групи, що ще більш ускладнює вивчення механічних властивостей. Значно спростити завдання з розрахунку механічних параметрів дозволяє чисельне моделювання та побудова феноменологічних моделей з подальшим дослідженням динамічних залежностей.

Окрім двовимірних наноматеріалів, значний інтерес серед низькорозмірних систем представляють біметалеві наночастинки, оскільки вони дозволяють розробляти та проектувати нові структури з індивідуальними

характеристиками, які не спостерігаються в об'ємних зразках вихідних матеріалів [8-10]. Зокрема, багато сучасних досліджень спрямовані на структури типу «ядро-оболонка» (англ. *Core@Shell*). Такі наночастинки знаходять численні застосування в наноелектроніці [9] та інших галузях [8]. Серед таких структур 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 [9, 10].

Для розробки і виготовлення компонентів пристроїв з наноматеріалів, що мають певні характеристики важливе розуміння їх фізичних властивостей. За останні десятиліття проводилося значна кількість як теоретичних, так і практичних досліджень плавлення і 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. Таким чином, необхідно також використовувати побудову аналітичних моделей і комп'ютерне моделювання процесів.

Таким чином, дослідження властивостей двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ та металевих наноматеріалів, в рамках теоретичного підходу та комп'ютерного моделювання, запропонованих в 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 в Сумському державному університеті, у яких дисертант був керівником або виконавцем. НДР які фінансувались за рахунок 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 основні завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей структурних змін та фазових перетворень у двовимірних карбідах титану та металевих наночастинках під різним типом зовнішньої дії, а також зв'язку таких перетворень з фізичними властивостями досліджуваних зразків.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

– розробити комп'ютерну 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 $Ti_{n+1}C_n$ при деформації розтягу;

– у розробленій моделі передбачити можливість дослідження поведінки зразків $Ti_{n+1}C_n$ при зовнішній згинаючій деформації; розрахувати криві навантаження та ефективні пружні параметри для досліджуваних зразків;

– узагальнити запропонований підхід для можливості атомістичного моделювання трьохкомпонентних наноламінітів $Ti_{n+1}AlC_n$, які є об'ємними прекурсорами $Ti_{n+1}C_n$ максенів;

– дослідити поведінку трьохкомпонентних наноламінітів $Ti_{n+1}AlC_n$ при деформації розтягу, розрахувати ефективні значення механічних параметрів, та описати особливості руйнування зразків;

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

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

– у рамках запропонованого підходу реалізувати можливість моделювання поведінки металевих наночастинок зі структурою ядро-оболонка та дослідити поведінку обраних разків 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 при різних видах зовнішнього впливу.

Предмет дослідження – механічні та структурні параметри двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ та металевих наночастинок, поведінка зразків при руйнуванні та плавленні.

Методи дослідження.

Для кожної з зазначених задач були створені програмні коди, що використовують розроблений дисертантом підхід до моделювання $Ti_{n+1}C_n$. Для

моделювання міжатомної взаємодії в двовимірних карбідах титану, в рамках методів класичної молекулярної динаміки, був використаний комбінований міжатомний потенціал. У рамках такого підходу для опису взаємодії між атомами титану використовувався метод зануреного атому (англ. *Embedded Atom Method* (EAM)) [11], у той час як взаємодія титан-вуглець була описана за допомогою емпіричної функції потенціальної енергії (англ. *Potential Energy Function*), так як це було запропоновано в роботі [12], з використанням потенціалу Леннард-Джонса [13] та Аксілрода-Теллера [14]. Комп'ютерний алгоритм для розрахунку міжатомної взаємодії в зразках двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ був реалізований з використанням технології паралельних обчислень на графічному процесорі (GPU) NVIDIA CUDA [15, 16]. Моделювання біметалевих нанодротів проводилось з використанням програмного пакету LAMMPS [17]. Згинаюча деформація зразків під зовнішнією дією була реалізована в рамках алгоритму постійної сили (англ. *Constant force algorithm*) [18]. Моделювання процесу плавлення зразків було реалізовано за допомогою алгоритма термостата Берендсена [19]. Для взаємодії титан – алюміній в трьох компонентній сполуці Ti_2AlC також використовувався метод зануреного атома. 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 $Ti_{n+1}C_n$ була описана з використанням потенціалу Леннард-Джонса. Для контролю температури зразків також використовувався термостат Берендсена. Зображення атомістичних конфігурацій виготовлені з використанням програмного забезпечення Visual Molecular Dynamics (VMD) [20] та OVITO [21].

Наукова новизна отриманих результатів.

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

2. Вперше описано динаміку руйнування зразків $Ti_{n+1}C_n$ з $n = 1, 2, 3$ на атомістичному рівні та визначено зв'язок товщини зразка і механізмів руйнування. Показано, що для $Ti_{n+1}C_n$ максенів при розтягуванні має місце ефект швидкості деформації (англ. *strain rate effect*).

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

4. Запропоновано емпіричну модель для вивчення механічних властивостей наноламінітів $Ti_{n+1}AlC_n$, в рамках якої досліджені механічні властивості зазначених зразків, розраховані відповідні криві навантаження та ефективні модулі пружності. Вперше шляхом комп'ютерного 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, при яких відбувається розшарування.

5. У рамках запропонованого підходу вперше проаналізовано температурну стабільність двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$. Шляхом розрахунку показника Ліндемана встановлені діапазони температур, в яких досліджувані зразки зберігають свою двовимірну структуру. Встановлено, що термічне руйнування двовимірних карбідів титану відбувається при значно нижчих температурах, ніж плавлення графену.

6. Для металевих Au, Ag, Pt, Pd наночастинок зі структурою ядро-оболонка різного хімічного складу і форми, шляхом розрахунку просторового розподілу показника Ліндемана та температурних залежностей структурних параметрів, визначені наближені значення температур плавлення та описані процеси аморфізації.

Практичне значення отриманих результатів.

Одержані в процесі виконання роботи результати мають фундаментальне значення та дозволяють розширити уявлення про фізичні процеси, які відбуваються на атомарному 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 високоякісного обладнання та спеціальної лабораторії. Отримані результати можуть бути використані у прикладних дослідженнях та розробках пристроїв наноелектроніки, зокрема для вибору потрібного матеріалу для певних компонентів, а також при створенні гібридних наноматеріалів зі спеціальними властивостями. Окрім цього, отримані результати та напрацювання можуть бути використані в подальших теоретичних та експериментальних дослідженнях. Розроблені теоретичні моделі, що описують поведінку зразків, дозволяють прогнозувати поведінку двовимірних наноматеріалів та металевих наночастинок за різних умов.

Особистий внесок здобувача.

У дисертації представлені результати досліджень, виконаних безпосередньо здобувачем або при його участі. Ідеї, методики досліджень, отримані результати та положення, що виносяться на захист, належать дисертанту та викладені в роботах [22-56]. Частина результатів отримана в співавторстві з науковим консультантом професором Ю. Г. Гогоці [22-23, 53, 54] під час стажування дисертанта в Університет Дрекселя, США, та професором Вадимом Мочаліним [22-24, 53, 54] (Міссурійський університет науки і технологій, США). Деякі результати [26-29, 48, 49, 51] отримані в співавторстві з професором Я. О. Ляшенком та Н. М. Манько, в тому числі під керівництвом професора В. Л. Попова [26-28] (Берлінський технічний університет, Німеччина) також під час стажування. Роботи [30-38, 43, 49-52] виконані під керівництвом дисертанта. У роботах [39-42, 44-46, 48, 52-56] дисертант приймав безпосередню участь як співавтор. Електронно-мікроскопічні

дослідження в роботах [39, 41-43] проводились професором В. І. Перекрестовим. Постановка задачі по розрахунку показника Херста для поверхонь конденсатів та обговорення результатів моделювання в роботах [44-46] проводились разом з професором О. Д. Погребняком, А. А. Багдасаряном та Я. О. Кравченком.

Здобувач приймав повноцінну участь в усіх опублікованих працях, на всіх етапах виконання роботи: в постановці задачі, виконанні аналітичних та чисельних розрахунків, написанні комп'ютерних програм, обговоренні та інтерпретації результатів і в підготовці та публікації наукових статей. У публікаціях [22-25, 30-38, 43, 49-52] здобувачу належить головна роль у виборі тематики, розробці методик та інтерпретації результатів досліджень. В роботах [26-29, 39-42, 44-46, 48, 53-56] участь автора полягала у розробці теоретичних та комп'ютерних моделей, проведенні досліджень та інтерпретації результатів. Особисто автором підготовлені тексти статей [22-25, 30-33, 37-38, 43, 47, 49-52]. Зокрема автор особисто:

- у статті [22] 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 [23] реалізував модель згинаючої деформації, побудував криві навантажень, розрахував значення жорсткості при згинанні для $Ti_{n+1}C_n$ максенів, та ефективний коефіцієнт жорсткості для Ti_2C , дослідив залежність жорсткості при згинанні від товщини зразків $Ti_{n+1}C_n$;

- у статті [24] провів теоретичний аналіз процесів плавлення $Ti_{n+1}C_n$ максенів, виконав розрахунок температурних залежностей показника Ліндемана та потенціальної енергії, а також функцій радіального розподілу, отримав наближені значення температур плавлення досліджуваних зразків;

- у статті [25] виконав увесь зазначений обсяг робіт;

- у статтях [26-28] брав участь у створенні теоретичних моделей для процедури комп'ютерного моделювання механічних контактів в рамках методу

редукції розмірності, проведенні розрахунків, інтерпретації результатів та підготовці тексту статей;

– у статті [29] провів розрахунок узагальненого показника Херста для часових залежностей та їх аналіз, підготував текст розділу 4;

– у статтях [30-34] розрахував температурні залежності показника Ліндеманна та функції радіального розподілу;

– у роботах [35-36] автору належить матеріал представлений в дисертації;

– у статтях [37-38] побудував криві навантажень для Au@Ag нанодропу, проводив розрахунок ефективних механічних параметрів та атомістичних конфігурацій;

– у статті [39] розробив програмні коди для розрахунків фрактальних розмірностей;

– у статтях [40-41] брав участь у створенні математичної моделі та провів розрахунок кількісних параметрів мережевої структури металевих конденсатів;

– у статті [42] провів розрахунок коефіцієнтів фрактальних розмірностей;

– у статтях [43-46] розробив математичну модель та програмні коди для розрахунків узагальненого показника Херста;

– у статті [47] виконав увесь зазначений обсяг робіт.

Апробація результатів дисертації.

Основні наукові й 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 [22-24, 26-28, 30,

34, 39, 42, 44], 13 статей у фахових виданнях України [25, 29, 31-33, 37-38, 40-41, 43, 45-47] 1 монографія [35], 1 глава книги [36], 7 статей в матеріалах конференцій [48-52, 55-56] і 2 тезових доповідей на конференціях [53, 54], з яких 29 робіт у видавництвах, що індексуються наукометричними базами даних Scopus та/або Web of Science Core Collection [22-33, 36, 38-52, 55-56].

Структура й 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.

РОЗДІЛ 1

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТЕЙ $Ti_{N+1}C_N$ МАКСЕНІВ, $Ti_{N+1}AlC_N$ НАНОЛАМІНАТІВ ТА МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

Цей розділ присвячений огляду наявних у літературі результатів досліджень наноматеріалів, які розглядаються в оригінальних розділах дисертаційної роботи.

1.1. Двовимірні карбіди і нітриди перехідних металів (максени): структура, властивості і застосування

1.1.1. Кристалічна структура і особливості синтезу максенів

Двовимірні кристали є відносно новим класом речовин, який налічує декілька сімейств різноманітних матеріалів, з яких, на сьогодні, найвідомішим та найбільш вивченим є графен – атомарно тонкий шар атомів вуглецю з гексагональною будовою та ковалентними зв'язками, відкритий у 2004 р. А. Геймом та К. Новосьоловим [57]. Іншими відомими представниками 2D матеріалів є двовимірний нітрид бору [58], 2D дисульфід молібдену MoS_2 [59], двовимірні дихалькогеніди перехідних металів (англ. *2D transition metal dichalcogenides*, 2D TMDs) [60] та інші речовини [61].

У 2011 році 2D матеріали доповнилися новою групою речовин – карбідами або нітридами (а також карбонітридами) перехідних металів, відкритими в університеті Дрекселя (США) науковою групою професора Юрія Гогоці [1], яку назвали максенами (англ. *MXene*). Назва 2D карбідів і нітридів походить від контамінації загальної хімічної формули $M_{n+1}X_n$ та від назви графену – першого двовимірного матеріалу. Максени синтезуються з об'ємних прекурсорів, так званих MAX-фаз (наноламінованих матеріалів із

загальною хімічною формулою $M_{n+1}AX_n$, де M – ранній перехідний метал, A – елемент із групи IIIA або IVA (тобто групи 13 або 14), а X – вуглець C та/або нітроген N , і $n = 1, 2$ або 3 [62–64]) за допомогою витравлювання шару атомів елементу A з MAX -фаз [1, 62].

Насьогодні відомо понад 60 різних чистих MAX -фаз [64]. Однак, з огляду на те, що MAX -фази також можуть бути синтезовані з різними комбінаціями атомів M таких, як, наприклад, $(Ti_{0.5}, Nb_{0.5})_2AlC$, атомів A такі, як $Ti_3(Al_{0.5}, Si_{0.5})C_2$, та X , наприклад, $Ti_2Al(C_{0.5}, N_{0.5})$, кількість MAX -фаз, що, ймовірно, можуть бути синтезовані, досить велика [65-67].

Усі відомі MAX -фази мають шарувату будову та гексагональну кристалічну структуру із симетрією $R\bar{6}_3/mmc$. Водночас шари максенів $M_{n+1}X_n$ чергуються із шарами атомів A [1]. Отже, атомістична структура MAX -фаз представляється двовимірними шарами карбідів та/або нітридів ранніх перехідних металів, які з'єднуються між собою шаром атомів A елементів, як це показано на рис. 1.1.

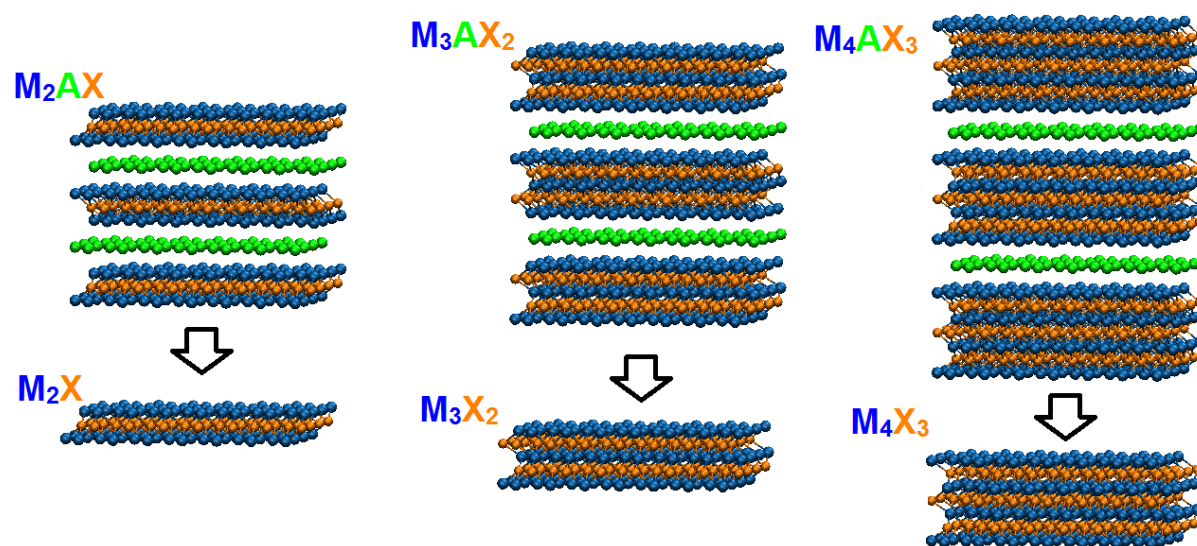


Рис. 1.1. Схематичне зображення $M_{n+1}AX_n$ MAX -фаз та відповідних максенів $M_{n+1}X_n$, після травлення шару A елементів та оброблення ультразвуком [62]

Хімічний зв'язок між елементами М і Х в МАХ-фазах є комбінацією ковалентного, металевого та іонного зв'язків та є міцнішим, ніж зв'язок між елементами М та А, який є металевим [68]. Отже, на відміну від інших шаруватих матеріалів, таких як, наприклад, графіт, де між 2D шарами діють слабкі Ван дер Ваальсові сили, зв'язки між шарами в МАХ-фазах набагато міцніші, тому їх складніше розірвати за допомогою зсуву або іншого механічного впливу. Однак, використовуючи відмінності в характері та відносній міцності зв'язків М–А порівняно з М–Х, шари елементів А можливо вибірково протравлювати за допомогою хімічного впливу, не порушуючи зв'язків М–Х.

Завдяки тому, що зв'язки М–А слабші за зв'язки М–Х, нагрівання МАХ-фаз у вакуумі в розплавлених солях або деяких розплавлених металах [69-72] за високих температур призводить до селективних втрат елемента А. Однак через високі температури відбувається двійникування шарів $M_{n+1}X_n$, що призводить до утворення тривимірної структури кам'яної солі $M_{n+1}X_n$ [71-73]. З іншого боку, використання сильних протравлювачів, таких як газ Cl_2 , за температур вище 200 °С призводить до травлення як атомів А, так і М, з формуванням карбідного вуглецю (англ. *carbide-derived carbon* (CDC)) [74, 75]. Подібним чином реакція Ti_2AlC з фтористоводневою кислотою (HF) за 55 °С призводить до утворення Ti_2AlF_9 [76]. Отже, автори роботи [62] зазначають, що для вибіркового травлення елемента А та збереження за таких умов двовимірної структури шарів максену $M_{n+1}X_n$ необхідно підтримувати баланс між температурою та активністю протравлювача.

Сімейство максенів включає з'єднання вуглецю та нітрогену з такими металами, як: Ti, Nb, V, Ta, Cr, Mo, W та іншими, можливі також комбінації металів, наприклад, Mo_2TiC_2 та $Mo_2Ti_2C_3$ [77]. Значення n у хімічній формулі $M_{n+1}AX_n$ для реально синтезованих МАХ-фаз варіюється від 1 до 3, відповідні зразки моношарів 2D максенів складаються з 3, 5 або 7 атомних шарів для M_2X , M_3X_2 та M_4X_3 відповідно, як це показано на рис. 1.1. В усіх випадках товщина

окремих шарів максенів менше 1 нм, тоді як їх латеральні розміри можуть досягати десятків мікрон [62].

Детальний опис процесу отримання максенів можна знайти в роботах [1], [62] та інших. Як зазначалося раніше, синтез максенів досягається шляхом селективного травлення шарів атомів елемента А з МАХ-фаз за кімнатної температури. Для цього порошок МАХ-фази перемішують у водному розчині HF певної концентрації протягом певного часу з подальшим центрифугуванням та фільтруванням суміші для відокремлення твердої речовини з подальшим промиванням деіонізованою водою доти, поки рН баланс суспензії не досягне значень (4–6). Після такого процесу тверді та щільні частинки МАХ-фази перетворюються в нещільно упаковану структуру, що нагадує відшарований графіт [78]. З огляду на те, що на поверхні виготовлених у такий спосіб максенів можливе утворення різних поверхневих груп, точна хімія яких ще вивчається, для синтезованих максенів використовують загальну формулу: $M_{n+1}X_nT_x$, де Т – поверхневі функціональні групи (ОН, F, О, Н тощо). Зображення нанолістів максенів, отримані методом ПЕМ (просвічуюча електронна мікроскопія), показані на рис. 1.2 [1].

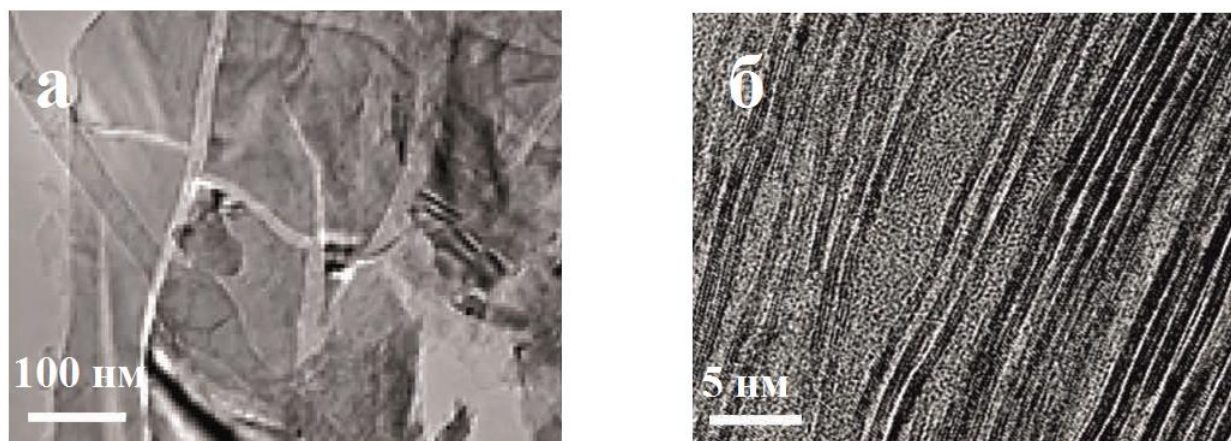


Рис. 1.2. Зображення відшарованих (Ti-C-O-F) нанолістів максенів, отримані методом ПЕМ (а); моно- та бішари максенів (б). Зображення адаптовані з роботи [1]

Для дослідження структури, синтезованих зазначеним методом максенів, зазвичай, використовують декілька можливих інструментів аналізу. Одним із найпоширеніших є рентгенодифракційний аналіз (XRD), але, оскільки інтенсивності піків на рентгенограмі, як правило, згасають зі збільшенням ступеня відшарування (зменшення кількості шарів у фрагментах максенів), XRD аналіз не може бути виключно використаний для кількісного оцінювання частки МАХ-фаз, яка не прореагувала в зразку. Натомість, для кількісного оцінювання атомного співвідношення елементів А та М використовується енергодисперсійна спектроскопія (EDS). У повністю перетвореному зразку зазначене співвідношення має дуже низьке значення. Однак, для EDS аналізу є тенденція до завищення концентрації МАХ-фаз, оскільки, крім безпосередньої присутності у МАХ-фазах, елемент А також може бути присутнім у зразках синтезованих максенів у вигляді солей, що містять А-елемент, у тому випадку, якщо продукти травлення були не повністю видалені під час промивання. Наприклад, наявність фтористого алюмінію після HF обробки Ti_3AlC_2 підтверджено за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) у роботах [1, 79].

Умови, необхідні для синтезу певних максенів методом хімічного травлення HF, можна знайти, наприклад, у роботі [62] та інших. Водночас вихідна частка максенів, визначена, як маса порошоків після обробки HF, поділена на масу порошоків перед обробкою HF та помножена на 100, варіюється в межах (60–100) %. Проте, зважаючи на те, що атомна маса Al близька до ваги атомів у $(OH)_2$, під час їх взаємозаміни та за умови, що максени не розчиняються в травнику, можна очікувати невелику втрату ваги. Припущення, що на місці кожного атома Al утворюються дві поверхневі групи (OH) , може бути обґрунтоване атомістичною структурою МАХ-фази, де один шар Al з'єднує два шари $M_{n+1}X_n$ (тобто кожен шар Al межує з двома шарами $M_{n+1}X_n$), тому, після травлення алюмінію, поверхневі групи обмежують поверхню кожного шару максенів.

Час травлення та концентрація травника HF, необхідні для повного перетворення певного порошку МАХ-фази в максен, насамперед, залежать від розміру його частинок, температури та концентрації HF [80, 81]. Вибір правильних умов травлення – важливий для досягнення високої долі виходів та повного перетворення МАХ-фази в максен. У цьому процесі також можливий вплив інших чинників, так, наприклад, зменшення розміру частинок V_2AlC методом фрезерування зменшує час травлення для повного перетворення з 90 годин до 8 годин [62, 63].

Також варто відмітити вплив на метод синтезу максенів різної сили зв'язку між атомами елементів М та А у різних МАХ-фазах. Навіть у матеріалах, які містять Al, як елемент А, умови травлення варіюються в широких межах, що частково відображає різні енергії зв'язку М–Al у різних МАХ-фазах. Так, наприклад, енергії зв'язку Ti–Al та Nb–Al у Ti_2AlC та Nb_2AlC , за оцінками, становлять 0,98 eВ та 1,21 eВ відповідно [82]. Ця різниця зі свого боку може пояснити експериментальний висновок, що для травлення шарів алюмінію з Nb_2AlC потрібні триваліший період та вищі концентрації HF, ніж з Ti_2AlC (див. табл. 1 у роботі [62]).

Іншим важливим чинником є значення параметру n у хімічній формулі заданої МАХ-фази $M_{n+1}AlC_n$. Як правило, чим вище значення n, тим стабільніше максен. Наприклад, травлення Ti_2AlC за таких самих умов, коли утворюється Ti_3C_2 , призводить до їх повного розчинення. Ti_2C отримували з Ti_2AlC тільки завдяки зменшенню концентрації HF з 50 % до 10 % [82].

Донедавна у літературі не повідомлялося про виробництво максенів на основі нітридів, наприклад, Ti_2N або Ti_4N_3 . Однак, можливо було селективно витравлювати Al з Ti_3AlCN , отримуючи Ti_3CN . Пояснення такої ситуації наводилося в роботі [62] і полягало в тому, що розраховані когезійні енергії $Ti_{n+1}N_n$ менше енергій $Ti_{n+1}C_n$, тоді як енергії утворення $Ti_{n+1}N_n$ з $Ti_{n+1}AlN_n$ вищі, ніж енергії $Ti_{n+1}C_n$ з $Ti_{n+1}AlC_n$ [83]. Менша енергія когезії передбачає меншу стабільність структури, тоді як вища енергія формування максенів із відповідних МАХ-фаз, що містять алюміній, означає, що атоми алюмінію більш

міцно пов'язані в $Ti_{n+1}AlN_n$ проти $Ti_{n+1}AlC_n$, а, отже, потребують більшої енергії для відокремлення. Іншим поясненням є те, що шари $Ti_{n+1}N_n$ розчиняються в розчині HF через їх низьку стійкість. Однак, у роботі [84] авторам вдалося синтезувати Ti_2N максен, використовуючи суміш флуориду калію та хлоридної кислоти.

Після того, як в процесі синтезу максенів, замість міцних зв'язків Al–M утворилися слабші водневі або Ван-дер-ваальсові, стає можливим відносно легке розшарування максенів. Для отримання розшарованих (або деламінованих) максенів порошки MAX-фаз, після травлення HF, підлягають обробці ультразвуком у ізопропіловому спирті або метанолі. Як повідомляється в роботі [80], електронна дифракція обраної ділянки (SAED – *Selected area electron diffraction*) відшарованого максену чітко показує, що атомне розташування в базальних площинах ідентичне розташуванню атомів у вихідній MAX-фазі. Ці результати є додатковими вагомими доказами перетворення об'ємного матеріалу у 2D. Також передбачалося, що максени можуть утворювати стабільні нанотрубки, причому їх стабільність зростатиме зі збільшенням їх радіуса внаслідок зменшення деформації [85]. Передбачається, що на відміну від нанолістів максенів $Ti_{n+1}C_n(OH)_2$, які можуть бути напівпровідниками, безшовні нанотрубки максенів, сформовані з $Ti_{n+1}C_n$ або $Ti_{n+1}C_n(OH)_2$, матимуть металевий характер зв'язку.

Автори роботи [86] повідомляли про розшарування $Ti_3Si_{0.75}Al_{0.25}C_2$ за допомогою ультразвуку в різних розчинниках. Науковці припускають, що, коли шар атомів елементу А складається з атомів різних елементів, а не з одного, окремого елементу, розрив зв'язків між карбідними шарами стає легшим. Отримані ультратонкі листи мали товщину приблизно 4 нм і поперечний розмір (100–200) нм. Їх елементний склад відповідав вихідній фазі MAX за досить низької вихідної долі максенів. Було виявлено, що вищезазначений підхід працював лише для легованої фази MAX, а чистий Ti_3SiC_2 не міг бути відшарований цією технологією.

Одразу після свого відкриття структура і властивості максенів досліджувалися методами комп'ютерного моделювання. Так, перша структура багат шарових максенів, зокрема, багат шарові Ti_3C_2 з поверхневими групами OH, була запропонована на основі моделювання теорії функціоналу густини (DFT – *density-functional theory*) [1]. Розрахований параметр решітки c на основі рентгенограми структури повністю гідроксильованого максену з оптимізованою геометрією узгоджувався з експериментальним результатом рентгеноструктурного аналізу, навіть з огляду на формування суміші гідроксилу та фтору в поверхневих групах [1].

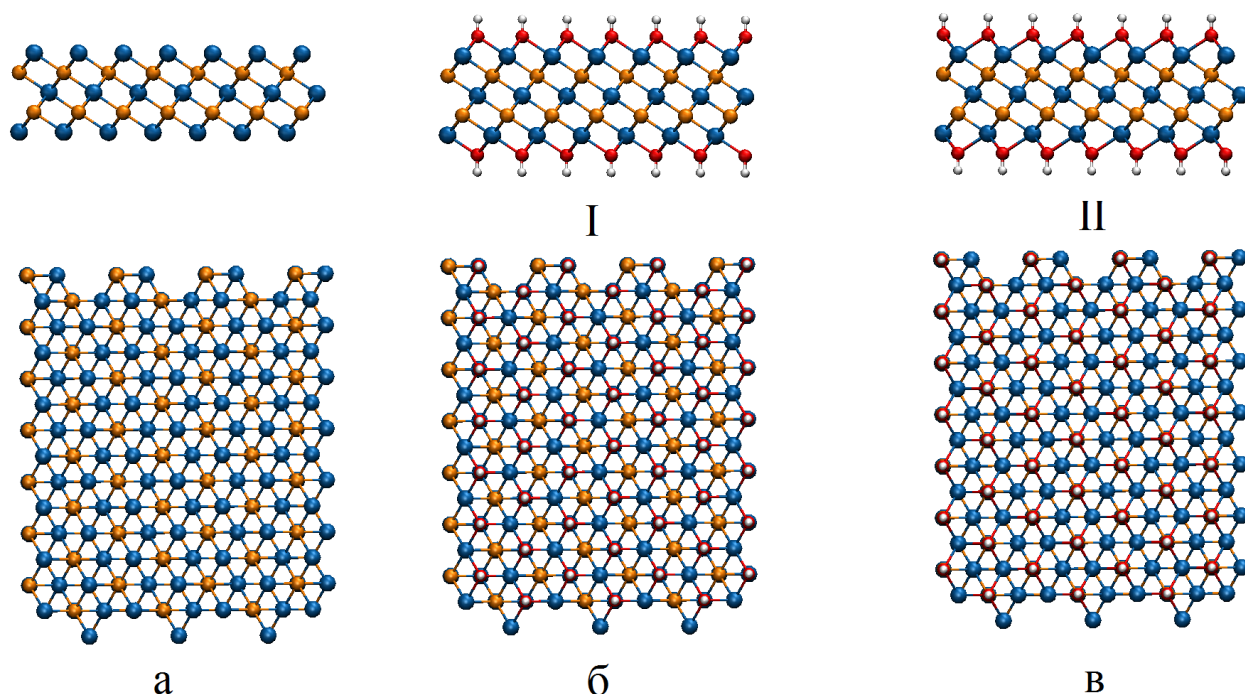


Рис. 1.3. Схематичне зображення різних конфігурацій $M_{n+1}X_n$ максенів із можливим розташуванням поверхневих груп на прикладі $Ti_3C_2(OH)_2$. Ti_3C_2 без поверхневих груп (а); $Ti_3C_2(OH)_2$ у конфігурації I (б); $Ti_3C_2(OH)_2$ у конфігурації II (в). Конфігурація III є комбінацією конфігурацій I і II та на рисунку не показана. Атоми титану показані синім кольором, атоми вуглецю – жовтим, атоми кисню – червоним, водню – білим [62]

Дослідження структури синтезованих максенів може бути ще складнішим під час утворення неповних або змішаних поверхневих груп F, OH та O (присутність одразу OH та O підтверджено експериментально за допомогою XPS) [1, 79]. Ще більше ускладнює ситуацію висока ймовірність того, що молекули води можуть бути присутніми в міжшаровому просторі [63], особливо у випадку V_2C та Nb_2C , для яких значення c після травлення, справді, досить великі (див. табл. 1 у роботі [56]).

Після відкриття максенів, за результатами досліджень, методами DFT [85, 87], було виявлено дві енергетично сприятливі орієнтації поверхневих груп T у $Ti_3C_2T_2$ та, відповідно, дві різні можливі конфігурації: I та II, як показано на рис. 1.3. Для конфігурації I поверхневі групи T розташовані над порожнистими ділянками між трьома сусідніми атомами C, тобто безпосередньо над атомами титану в середньому атомарному шарі Ti_3C_2 на верхній та нижній поверхнях зазначеного максену. Для конфігурації II поверхневі групи T розташовані над атомами вуглецю в найближчому атомному шарі C до відповідної верхньої та нижньої поверхонь Ti_3C_2 . Водночас розглядалася можливість існування змішаної структури, для якої одна сторона наноліста була в конфігурації I, а протилежна сторона – у конфігурації II, цю конфірмацію автори позначали, як III. Варто зазначити, що автори використовують різні позначення для визначення цих конфігурацій, так, наприклад, можливе позначення конфігурації I, як «модель II» або як «конформація A».

У результаті проведених досліджень було виявлено, що стабільність різних структурних конфігурацій $Ti_3C_2F_2$ та $Ti_3C_2(OH)_2$, оцінена шляхом порівняння їх відносної загальної енергії в DFT розрахунках, зменшуються в порядку $I > III > II$. Це свідчить про те, що групи F та OH мають тенденцію до конфігурації I. Найнижча структурна стабільність конфігурації II пояснюється стеричним відштовхуванням між поверхневими групами T та атомами вуглецю, що розташовані нижче [87]. Максени можуть мати змішані функціональні групи (такі як OH, O і F) на своїх поверхнях, що може впливати на їх конфігурацію.

Описані вище конфігурації та їх стабільність для широкого діапазону поверхневих Т груп, включно з Н, О, ОН та F, були підтверджені в інших дослідженнях методами DFT для численних максенів із різними значеннями n та елементарним складом [88, 89], включаючи тверді розчини (карбонітриди) [90]. Також у літературі зазначається, що відносні сумарні енергетичні різниці між конфігурацією I або II, або III не дуже чутливі до товщини шару, причому найбільші різниці спостерігаються для $M_{n+1}X_nO_2$ проти $M_{n+1}X_nH_2$, $M_{n+1}X_nF_2$ та $M_{n+1}X_n(OH)_2$ для $X = C$ або N . До того ж різниці енергій для I–III $M_{n+1}N_nT_2$ менші, ніж для I–III $M_{n+1}C_nT_2$ [25-39, 89].

Автори роботи [91], використовуючи розрахунки DFT та молекулярної динаміки з перших принципів (*ab initio MD*), виявили, що O_2 адсорбується на поверхні Ti_2C , утворюючи пероксо групи, які потім дисоціюють, утворюючи Ti_2CO_x . Після досягання насичення з утворенням Ti_2CO_2 додатковий O_2 відштовхується поверхнею навіть за температури до $550^\circ C$. Це свідчить про те, що Ti_2CO_2 стабільний і не утворює TiO_2 в окисному середовищі, на відміну від багатьох наночастинок карбиду перехідних металів, таких, як, наприклад, карбід вольфраму. Прогнозована стабільність Ti_2CO_2 у цих умовах може бути важливою для каталітичного застосування. Варто зазначити, що це дослідження базувалося на ідеальних поверхнях Ti_2C (без дефектів, таких як вакансії Ti), що могло впливати на результати моделювання.

Додатково до ОН, О і F поверхневих закінчень у роботі [92] за допомогою розрахунків встановлено, що максени, які мають метильні поверхневі групи, можуть бути стабільними. Тобто висувається припущення про те, що максени можуть бути перспективними каталізаторами, наприклад, у процесі етерифікації.

Однією з характерних особливостей максенів є можливість інтеркаляції. Інтеркаляція є широко розповсюдженим хімічним феноменом, який характерний для багатьох шаруватих матеріалів, зі слабким зв'язком між шарами, таких як, наприклад, графіт [93] та деякі глини [94]. Це явище також має місце і для максенів, зокрема, через слабкі зв'язки між шарами $M_{n+1}X_n$

можлива інтеркаляція різноманітними (органічними та неорганічними) речовинами між шарами Ti_3C_2 [79, 95]. Так, наприклад, для $Ti_3C_2(OH)_2$ інтеркальованого гідрaziном (N_2H_4) порівняння експериментальних та отриманих методом MD рентгенограм для різної кількості молекул N_2H_4 у прошарковому просторі $Ti_3C_2(OH)_2$ показало, що інтеркальовані молекули N_2H_4 мають орієнтацію, яка паралельна до базальних площин максену, й утворюють цілий моношар.

У більшості випадків інтеркаляція призводить до збільшення значень параметра решітки c . Наприклад, обумовлені інтеркаляцією зміни значень c (Δc) $Ti_3C_2T_x$ коливаються від 0,07 нм для сульфату натрію до 1,54 нм для диметилсульфоксиду (DMSO) [79, 95]. Велика розбіжність параметру c після інтеркаляції DMSO пов'язана зі спонтанною супутньою інтеркаляцією води із довкілля. Зберігання DMSO-інтеркальованих зразків $Ti_3C_2T_x$ на повітрі протягом трьох тижнів призвело до подвоєння параметра ґратки c проти його вихідного значення для $Ti_3C_2T_x$. Таке збільшення міжшарового інтервалу настільки послаблює зв'язки між шарами максенів, що слабка ультразвукова обробка порошоків $Ti_3C_2T_x$, інтеркальованих DMSO, у деіонізованій (DI) воді протягом шести годин призвела до подальшого розшарування більшості шарів [79]. Важливо розрізнити вихідний багат шаровий $Ti_3C_2T_x$ та відшарований одно- або багат шаровий $Ti_3C_2T_x$. Оскільки максени гідрофільні, після розшарування вони утворюють у воді стійкі колоїдні розчини.

Можливість інтеркалювання максенів різними органічними молекулами може бути використана не тільки для розшарування нанолістів великих розмірів. Це явище, безперечно, відіграватиме важливу роль для цілої низки застосувань максенів: від полімерних армувань до систем накопичення енергії. Крім того, було встановлено, що опір дисків із максенів, виготовлених холодним пресуванням, зростає на 1–2 порядки після їх інтеркаляції органічними сполуками [79]. Селективність до інтеркалантів та зміни питомого опору після інтеркаляції свідчать про те, що максени можуть працювати, як сенсори для різних хімікатів.

1.1.2. Електронні властивості максенів

Електронні властивості максенів представляють особливий інтерес, оскільки вони можуть змінюватися залежно від елементного складу максенів та поверхневих груп. Їх зонна структура та електронна густина станів (англ. *density of states* (DOS)) були детально досліджені методами DFT. Передбачається, що моношари максенів без поверхневих груп демонструватимуть металевий характер зв'язку з високою електронною густиною поблизу рівня Фермі [1, 83, 87-90]. Водночас відмічається, що електронна густина станів біля рівня Фермі ($N(E_f)$) для максенів без поверхневих груп є вищою, ніж DOS у вихідних фазах МАХ.

Ця ситуація може бути частково пояснена з аналізу електронної густини станів, зображена на рис. 1.4 [62, 83, 89, 90, 96].

У МАХ-фазах у $N(E_f)$ переважають М 3d-орбіталі. Спираючись на Ti_2AlC (рис. 1.4 а), очевидно, що валентні стани нижче E_f групуються у два піддіапазони: піддіапазон А, який знаходиться поблизу E_f і складається з гібридизованих орбіталей $Ti\ 3d-Al\ 3p$; і піддіапазон В, який знаходиться між -10 і -3 eВ нижче E_f і обумовлений гібридизованими орбіталями $Ti\ 3d-C\ 2p$ і $Ti\ 3d-Al\ 3s$. Тобто піддіапазони А та В формують зв'язки $Ti-Al$ та $Ti-C$ відповідно. Видалення шарів А призводить до перерозподілу $Ti\ 3d$ станів, або «обірваних зв'язків», із відсутніх зв'язків $Ti-Al$ у ділокалізовані металоподібні зв'язки $Ti-Ti$, які з'являються поблизу E_f у Ti_2C (рис 1.4 б). Так, у максенах $N(E_f)$ у 2,5–4,5 рази вище, ніж у відповідних МАХ-фазах для $Ti_{n+1}C_n$ та $Ti_{n+1}N_n$ згідно з роботою [83], або в 1,9–3,2 рази вище для $Ti_{n+1}C_n$ та у 2,8–4,8 рази вище для $Ti_{n+1}N_n$ за даними роботи [89], де діапазон досліджуваних значень n був ширшим.

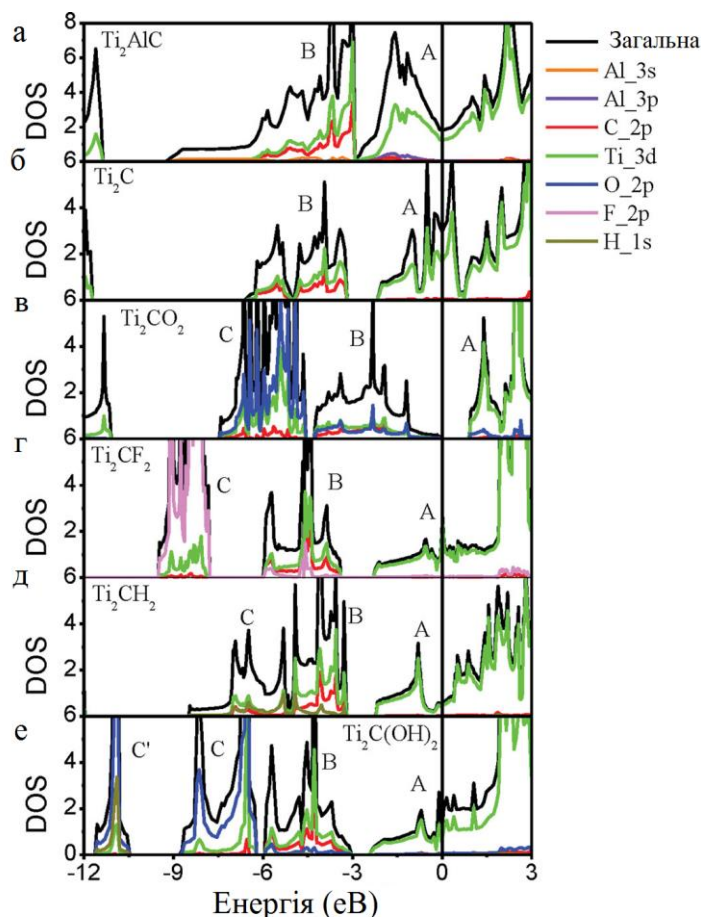


Рис. 1.4. Густина електронних станів (DOS) для Ti_2AlC_2 (а), Ti_2C (б), Ti_2CO_2 (в), Ti_2CF_2 (г), Ti_2CH_2 (д) і $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ (е), що ілюструє зміну електронної конфігурації викликану відокремленням алюмінію з вихідної МАХ-фази під час синтезу максену, і подальші зміни за утворення різних поверхневих груп. Зображення адаптоване з робіт [62, 89].

Високі значення $N(E_f)$ для $\text{Ti}_{n+1}\text{X}_n$, спричинені $\text{Ti } 3d$ станами, можуть призвести до магнітної нестабільності, якщо задовольняється критерій Стонера $I \cdot N(E_f) > 1$ (де I – параметр обміну Стонера, що дорівнює 0,9 еВ для $3d$ -елементів) [97], у результаті чого виникають магнітні максени [83, 87-89, 98]. Магнітні максени можуть бути як феромагнітними (наприклад, Cr_2C , Cr_2N [88] або Ta_3C_2 [98]), так і антиферомагнітними (наприклад, Ti_3C_2 або Ti_3N_2 [83]). Отримані сумарні магнітні моменти на одиницю комірки знаходяться в діапазоні 2–3 мкБ для $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n$ або коливаються в межах 1,2 мкБ для $\text{Ti}_{n+1}\text{N}_n$, коли n зростає від 1 до 9 [89].

Хоча магнетизм є важливою властивістю, здебільшого він прогнозується лише для максенів без поверхневих груп. Коли поверхневі групи присутні (Т, навіть коли $T = \text{H}$), магнетизм зникає через утворення $p-d$ зв'язків між атомами М і групами Т, що призводить до часткового спустошення прилеглих

станів Фермі, що зменшує $N(E_f)$ (Ti_2CO_2 , Ti_2CF_2 , Ti_2CH_2 та $Ti_2C(OH)_2$ на рис. 1.4в, г та д відповідно). До винятків належать Cr_2C та Cr_2N , які за даними [88] зберігатимуть вагомні магнітні моменти у своєму кінцевому стані (Т = О, ОН або F) майже до кімнатної температури. На жаль, на сьогодні не відомо про експериментально виготовлені Cr_2XT_x максени для перевірки указанного теоретичного припущення.

Поверхневі групи можуть впливати на інші електронні властивості максенів, наприклад, на їх провідність. У першій роботі [1] було показано, що, хоча максен Ti_3C_2 є металевим провідником, для $Ti_3C_2(OH)_2$ та $Ti_3C_2F_2$ були відкриті невеликі заборонені зони 0,05 еВ та 0,1 еВ. За таких результатів припускається, що, змінюючи Т, можливо налаштувати електронну структуру максенів. Далі було підтверджено, що електронна структура максенів чутлива не тільки до типу поверхневих закінчень, але й до їх орієнтації щодо листів максенів. Зокрема, було показано, що $Ti_3C_2F_2$ та $Ti_3C_2(OH)_2$ в конфігураціях I та III є напівпровідниками з вузькою забороненою зоною 0,04 еВ (I- $Ti_3C_2F_2$); 0,03 еВ (III- $Ti_3C_2F_2$); 0,05 еВ (I- $Ti_3C_2(OH)_2$) та 0,07 еВ (III- $Ti_3C_2(OH)_2$). Водночас ці самі зразки в конфігурації II передбачаються металами [87]. Хоча більшість максенів є металевими або мають невелику ширину забороненої зони, результати, отримані методами DFT, прогнозують, що: Sc_2CF_2 повинен мати непряму заборонену зону 1,03 еВ; $Sc_2C(OH)_2$ повинен мати пряму заборонену зону приблизно 0,45 еВ; Sc_2CO_2 повинен мати непряму заборонену зону 1,8 еВ; Ti_2CO_2 повинен мати непряму заборонену зону 0,24 еВ; Zr_2CO_2 повинен мати непряму заборонену зону 0,88 еВ; Hf_2CO_2 повинен мати непряму заборонену зону 1,0 еВ [38, 82]. Отже, передбачається, що багато максенів, особливо із поверхневим закінченням О, є напівпровідниками [88].

Така ситуація також може бути пояснена з густини електронних станів (рис. 1.4) [83, 89, 90, 96]. На додаток до згаданих вище піддіапазонів А і В, у максенах із поверхневим закінченням під піддіапазоном В формується новий піддіапазон С, що відповідає зв'язкам $Ti-T$, викликаючи зсув проміжку забороненої зони між піддіапазонами А і В для зниження енергій і виснаження

в $N(E_f)$. Саме останній ефект зменшує схильність до магнетизму в $M_{n+1}X_nT_2$ [89]. Це основний механізм, за допомогою якого хімічне термінування змінює електронні та магнітні властивості максенів, хоча між різними максенами є додаткові відмінності. Наприклад, у $M_{n+1}N_nT_2$ T вносить вклад як до новоствореного піддіапазону C, так і до наявного піддіапазон B, на відміну від $M_{n+1}C_nT_2$, де T вносить вклад лише до піддіапазону C [89]. Варто зауважити, що в карбонітридах, таких як Ti_3CNT_x [89], збільшена кількість електронів через присутність атомів N може переважити виведення електронів поверхневими групами, тим самим, зберігаючи їх металевий характер.

Завершуючи обговорення теоретичних результатів, треба зазначити, що, створюючи стабільні та узгоджені геометрії, DFT, як відомо, має проблеми з прогнозуванням ширини забороненої зони. Отже, для правильного прогнозування відмінностей між металами та вузькозонними напівпровідниками необхідно зробити продуманий вибір обмінно-кореляційного функціоналу. Правильне врахування міжшарових Ван-дер-ваальсових взаємодій також має важливе значення, оскільки вони можуть не тільки впливати на геометричні структури, але також можуть змінювати зонні структури (як це було продемонстровано для інших матеріалів, наприклад, у роботі [99]). У цьому контексті корисним є порівняння ширини заборонених зон $Ti_3C_2(OH)_2$ і $Ti_3C_2F_2$ [87, 89]. Так, $Ti_3C_2(OH)_2$ і $Ti_3C_2F_2$, у своїх найбільш стабільних конфігураціях I, являють собою вузькозонні напівпровідники, із шириною забороненої зони менше 0,1 еВ. Однак, ті самі максени в одних і тих же конфігураціях прогнозуються металевими [89]. Інший приклад – для $Ti_3C_2O_2$, у конфігурації I, розрахунки різними методами передбачають ширину забороненої зони 0,24 еВ та 0,88 еВ [89]. Така розбіжність виникає через те, що використаний для розрахунків метод є гібридним програмним комплексом, який поєднує використання однієї частки точної енергії обміну Хартрі-Фока і трьох четвертих часток приблизної енергії.

Теоретичне моделювання для виявлення нових властивостей максенів і надалі залишається одним із головних інструментів дослідження їх

властивостей. До того ж, моделювання також може бути використане для моніторингу різних максенів, навіть таких, які ще не були синтезовані, а експериментальні зусилля повинні бути спрямовані на встановлення їх перспективних властивостей.

Певні теоретичні розрахунки властивостей максенів уже підтверджені експериментально. Провідність окремо стоячих тонких дисків максенів (товщина яких приблизно 300 нм), отриманих методом холодного пресування порошків максенів без добавок під час РТ під навантаженням, що відповідає напрузі приблизно 1 ГПа, була порівняна з провідністю багат шарового графена. Встановлено, що питомі опори цих дисків склали: від 22 Ом^{-1} для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ до 339 Ом^{-1} для Ti_2CT_x залежно від хімічної поверхні та n (M_2X , M_3X_2 та M_4X_3). Вимірювання кута контакту ДІ води на цих холоднопресованих дисках максенів виявило гідрофільну поведінку з кутами контакту в діапазоні (27–41) градус [80]. Ці значення можна порівняти з вуглецевими поверхнями, що закінчуються киснем [101].

Двовимірні морфології максенів у поєднанні з їх металевою електропровідністю можуть бути корисними для інтеграції з іншими шаруватими напівпровідними матеріалами, такими як MoS_2 . У цих гібридних системах максени можуть використовуватися, як провідні 2D-прокладки. Вони також можуть бути застосовані для модифікації електронних властивостей інших 2D матеріалів у контакті з максенами у вертикальних гібридних гетероструктурах. На сьогодні у цьому багатообіцяючому напрямку не відомо про експериментальні дослідження, хоча останні обчислювальні результати [102] передбачають, що металева поведінка виникає в MoS_2 , коли наверх осаджується Ti_2C внаслідок сильних хімічних зв'язків, що утворюються на межі поділу $\text{MoS}_2/\text{Ti}_2\text{C}$. Навпаки, зв'язок на межах поділу $\text{MoS}_2/\text{Ti}_2\text{CF}_2$ та $\text{MoS}_2/\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ є нековалентним (фізична сорбція), зберігаючи напівпровідникову природу MoS_2 . Вирівнювання зв'язків викликає слабе та сильне легування n -типу MoS_2 у $\text{MoS}_2/\text{Ti}_2\text{CF}_2$ та $\text{MoS}_2/\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ з відповідними висотами бар'єру Шоттки n -типу 0,85 та 0,26 еВ відповідно [102].

В іншому дослідженні [88] високі коефіцієнти Зеебека були передбачені для максенів за допомогою DFT. Коефіцієнти Зеебека склали приблизно 1000 мкВ К^{-1} , і для напівпровідникових Ti_2CO_2 та $\text{Sc}_2\text{C}(\text{OH})_2$ для приблизно 100 К , що в порівнянні з коефіцієнтами Зеебека для SrTiO_3 850 мкВ К^{-1} для приблизно 90 К передбачення відкриває абсолютно нову сферу потенційних застосувань максенів із поверхневими закінченнями.

1.1.3. Механічні властивості $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ максенів

Механічні властивості максенів також представляють великий інтерес, оскільки зв'язки М–С та/або М–N є одними з найсильніших із відомих. Наразі доступною є інформацією про те, як максени реагуватимуть на навантаження. Розраховані пружні константи під час розтягнення вздовж базальних площин, тобто c_{11} . Раннє DFT-дослідження $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ передбачало c_{11} приблизно 300 ГПа [1]. Подальше дослідження [100] передбачало, що значення c_{11} різних, без поверхневих закінчень шарів M_{n+1}C_n , будуть вищими, ніж у вихідних МАХ-фазах. Це може бути пов'язано з посиленням зв'язків М–Х, коли атоми А видаляються, а електронна густина більше концентрується в шарі M_{n+1}C_n .

І хоча, перші дослідження давали значення c_{11} для максенів нижчі, ніж для графена, є припущення, що жорсткість на вигин (англ. *bending rigidity*), яка в загальному випадку залежить від товщини шару t , як $\sim t^3$, мала бути значно вищою, ніж для графена, оскільки багато максенів складаються щонайменше з 3 атомних шарів. До того ж товщина шару й пов'язана з нею анізотропія пружної жорсткості можуть коригуватися зміною n в M_{n+1}X_n [100].

1.1.3.1. Експериментальні вимірювання модуля пружності моношарів та бішарів $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ максену

У роботі [103] А. Ліпатовим та співавторами проведено вимірювання модуля пружності та межі міцності моношару та бішару $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ максену за

допомогою інденування щупом атомно-силового мікроскопу. Експеримент проводився наступним чином. Для початку, за допомогою травлення флуоридною кислотою (HF) алюмінію з наноламінату Ti_3AlC_2 методами, описаними в [104, 105], були синтезовані двовимірні зразки $Ti_3C_2T_x$ високої якості, з латеральними розмірами до 10 мкм. Далі, отриманий у такий спосіб водний розчин $Ti_3C_2T_x$ нанолістів наносився на попередньо виготовлену Si/SiO₂ підкладку, з мікроотворами (рис. 1.5). Водночас авторами була розроблена спеціальна методика нанесення розчину на підкладку [103], яка давала змогу уникнути виникнення тріщин у нанолістах та їх часткового руйнування.

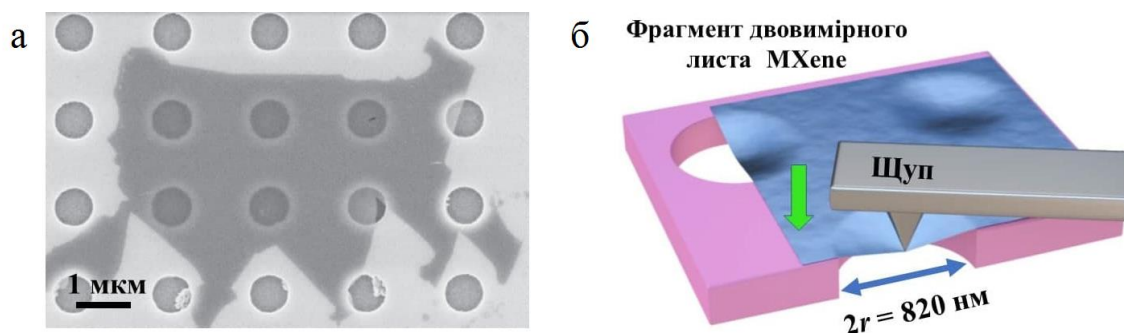


Рис. 1.5. Мікрофотографія $Ti_3C_2T_x$ максену на Si/SiO₂ підкладці з мікроотворами, отримана методом растрової електронної мікроскопії (а). Схематичне зображення експерименту з наноінденатації $Ti_3C_2T_x$ зразків (б). Зображення адаптовані з роботи [103]

Відповідно до розробленої методики розчин максенів спочатку наносився на полідиметилсилоксанову (PDMS) основу та висушувався на повітрі, лишаючи деяку кількість нанолістів максенів на поверхні. Потім PDMS основа промивалася проточною деіонізованою водою для того, щоб усунути сольові утворення із вихідного розчину. Після висушування PDMS основа була поміщена на Si/SiO₂ підкладку з отворами у такий спосіб, щоби поверхня з максенами була спрямована униз, водночас до зразків не застосовувалося механічне навантаження, для уникнення пошкодження нанолістів. Наступним

кроком PDMS основа обережно знімалась з підкладки, лишаючи зразки максену на поверхні SiO_2 . Розробляючи таку методику, автори керувалися загальним припущенням, що гідрофільні нанолісти максенів мали сильніше взаємодіяти з гідрофільною поверхнею діоксиду кремнію, ніж із гідрофобним PDMS. У результаті були отримані мембрани з моношарів та бішарів $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ максену, розташовані на підкладці у такий спосіб, що дозволяє проведення експерименту з наноіндетування, як це показано на рис. 1.5.

Для дослідження отриманої системи спочатку було проведено сканування атомно-силовим мікроскопом максена, закріпленого над мікроотвором у підкладці, для підтвердження загальної конфігурації зразків і відсутності в ній зміщень. Після чого щуп AFM був розташований точно над центром обраного отвору та повільно опускався вниз, забезпечуючи контрольовану деформацію двовимірного наноліста. Загалом проводилося від двох до чотирьох циклів навантаження-розвантаження з інкрементом сили 50 нН. Після попереднього калібрування експерименту [103] авторами були проведені вимірювання вертикального відхилення в центрі мембрани δ залежно від зовнішнього навантаження F .

Зважаючи на ізотропність досліджуваної системи (радіально симетричні отвори в підкладці, сферичний щуп атомно-силового мікроскопу та щільна упаковка атомів у зразку $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) залежність $F(\delta)$ має задовольняти рівнянню [103]:

$$F = \sigma_0^{2D} \pi \delta + E^{2D} \frac{q^3 \delta^3}{r^3}, \quad (1.1)$$

де σ_0^{2D} – попередні напруження в мембрані;

E^{2D} – 2D модуль пружності;

r – радіус отвору підкладки;

q – безрозмірна константа, пов’язана з коефіцієнтом Пуассона ν як $q = 1 / (1,049\nu - 0,15\nu - 0,16\nu^2)$, для $\nu = 0,227$ [106], $q = 0,9933$.

Отримані авторами в експерименті криві навантаження та їх апроксимація формулою (1.1) наведена на рис. 1.6.

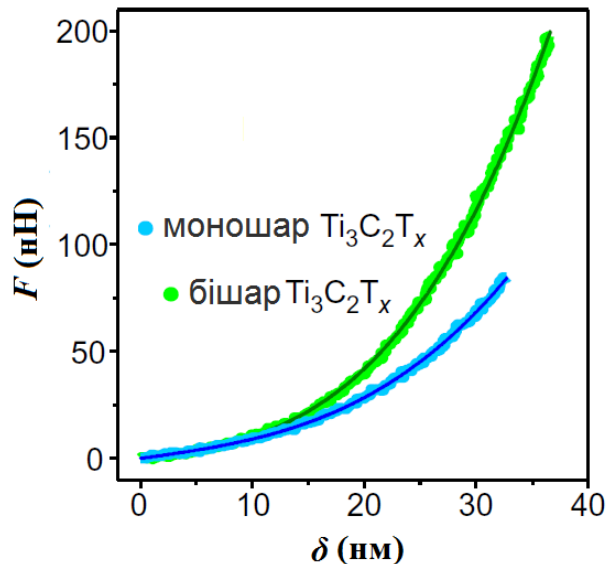


Рис. 1.6. Криві навантаження для моношару та бішару $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ максену отримані в експерименті з наноіндентації та апроксимація формулою (1.1). Зображення адаптоване з [103]

Після проведення експериментальних вимірювань та розрахунку відповідних механічних параметрів, також з урахуванням товщини моношару $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 0,98 нм. Авторами дослідження були встановлені ефективні значення модулю Юнга E_{Young} та межі міцності σ_{max} для максенової мембрани 333 ± 30 ГПа та $17,3 \pm 1,6$ ГПа відповідно.

1.1.3.2. Теоретичні розрахунки модуля пружності $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ максену

У літературі також є дослідження механічних властивостей $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ максену методами молекулярної динаміки, виконане Г. Пламмером та співавторами [107]. На час проведення зазначеного дослідження існував альтернативний від запропонованого автором дисертації підхід для моделювання максенів методами молекулярної динаміки. Так, використовуючи реактивний потенціал міжатомної взаємодії ReaxFF [108, 109], розроблений А. ван Дюїном для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ максену, авторами було проведено моделювання

наноіндентації зразка $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ абсолютно жорстким індентером. Конфігурація досліджуваної системи була обрана аналогічно до експериментальних вимірювань [103], як це показано на рис. 1.5 і рис. 1.7.

Для описання взаємодії зразок–індентер авторами був використаний вираз для сферичної репульсивної сили

$$F(r) = K(r - r_{tip})^2, \quad (1.2)$$

де σ_0^{2D} – попередні напруження в мембрані.

У роботі [107] для апроксимації кривих навантаження також було використано рівняння (1.1). Отримані авторами залежності показані на рис. 1.7.

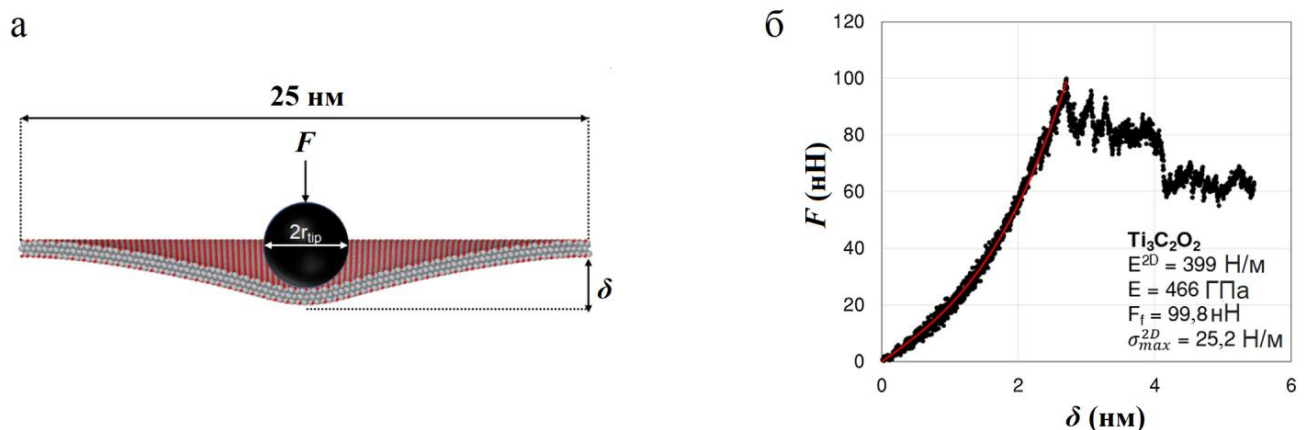


Рис. 1.7. Загальна конфігурація досліджуваної системи (а) та отримані результати з моделювання наноіндентації $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ методами молекулярної динаміки (б). Зображення адаптовані з роботи [107]

Отже, авторам теоретичного дослідження було отримане значення модуля пружності 466 ГПа, що є дещо вищим за експериментально виміряний модуль пружності 333 ± 30 ГПа зразка в аналогічній конфігурації, описаній у попередньому підрозділі. Тим не менше такі розбіжності є цілком очікувані і пояснюються особливостями моделювання [107]. Водночас, розбіжності між експериментальним і теоретичним вимірюванням модулів пружності не є

визначальними, і можна зробити висновок про якісне узгодження отриманих результатів.

1.1.4. Застосування максенів

На додаток до хорошої електронної провідності багатий елементний склад та унікальна морфологія максенів роблять їх перспективними кандидатами для багатьох застосувань, починаючи від датчиків та матеріалів електронних приладів, закінчуючи каталізаторами в хімічній промисловості, провідними зміцнювальними добавками до полімерів, електрохімічними накопичувачами енергії тощо. Експериментальні результати, які є на сьогодні, свідчать про дослідження використання максенів у системах зберігання енергії, наприклад, літій-іонні акумулятори, електрохімічні конденсатори (суперконденсатори) та паливні елементи [6, 101, 110-112].

Ранні розрахунки DFT щодо інтеркаляції літію в багатосаровому Ti_3C_2 передбачали утворення $Ti_3C_2Li_2$ у збагачених на Li середовищах із дещо позитивною ентальпією, що пояснюється більшим розміром атомів літію, ніж алюмінію [1]. Теоретична ємність літію в цьому випадку становила 320 mAh g^{-1} . Незабаром метод DFT знову використовували для вивчення адсорбції та дифузії літію на моношарах Ti_3C_2 , $Ti_3C_2F_2$ та $Ti_3C_2(OH)_2$ [93]. Найбільш сприятливими центрами адсорбції Li для всіх трьох матеріалів, у їх найбільш стабільній конфігурації I, були положення над атомами C карбідних листів. Адсорбовані атоми літію частково або повністю іонізуються внаслідок переносу заряду між Li і Ti_3C_2 , I- $Ti_3C_2F_2$ або I- $Ti_3C_2(OH)_2$. Цей перенос заряду свідчить про те, що адсорбований Li сильно пов'язаний з максенами через кулонівську взаємодію.

Встановлено, що розраховані енергії адсорбції літію на моношарах Ti_3C_2 , I- $Ti_3C_2F_2$ або I- $Ti_3C_2(OH)_2$ становлять 0,50; -0,95; -0,20 eV на атом Li відповідно. Швидкості дифузії літію слідує порядку $Ti_3C_2 > I-Ti_3C_2F_2 > I-Ti_3C_2(OH)_2$, отже, моношари Ti_3C_2 повинні мати найвищі швидкості транспортування Li.

Вищі дифузійні бар'єри Li на поверхнях I-Ti₃C₂F₂ та I-Ti₃C₂(OH)₂ були віднесені до стеричних перешкод, викликаних поверхневими групами F та OH.

Передбачалося, що напруги холостого ходу становлять 0,62; 0,56 та 0,14 В для Ti₃C₂Li₂, I-Ti₃C₂F₂Li та I-Ti₃C₂(OH)₂Li_{0,5} відповідно. Встановлено, що відповідні теоретичні питомі ємності становлять 320; 130 та 67 мАг/г відповідно [87]. Загалом, автори [87] роблять висновок, що 2D Ti₃C₂ моношари без поверхневих закінчень були б кращими анодними матеріалами для літій-іонних батарей, ніж TiO₂, завдяки підвищеній електронній провідності (металевий характер), меншій напрузі холостого ходу та поліпшеній ємності Li. Також передбачуваний дифузійний бар'єр (0,07 eV) для ізольованого атома Li на поверхні Ti₃C₂ був набагато нижчим, ніж у анатазу TiO₂ (0,35–0,65 eV) або графіту (приблизно 0,3 eV), що означає, що Ti₃C₂ повинен витримувати більш високі швидкості заряду/розряду, що робить його перспективним для акумуляторів високої потужності. Однак, як зазначалося вище, усі синтезовані наразі максени мають поверхневі закінчення, що може вплинути на їх ефективність, як анодів літій-іонних батарей. З цього випливає, що теоретичне моделювання й надалі матиме ключову роль у визначенні оптимальних композицій максенів та їх поверхневих закінчень для інтеркаляції іонів, а також у виявленні нових важливих деталей механізмів цих процесів.

Кілька груп максенів (Ti₂CT_x [110], Ti₃C₂T_x [79] та інші [63]) були експериментально досліджені, як електродні матеріали в літій-іонних батареях. Серед цих сполук, у не деламінованих формах, V₂CT_x показав найбільшу ємність (280 мАг/г за швидкості циклу 1 С та 125 мАг/г за 10 С). Хоча атоми Nb важчі за Ti, гравіметрична ємність Nb₂CT_x є вищою, ніж для Ti₂CT_x, для однакових швидкостей циклізації (180 мАг/г для Nb₂CT_x і 110 мАг/г для Ti₂CT_x за 1 С). *In situ* рентгеноструктурні дослідження Ti₂CT_x показали, що механізмом літіювання та делітіації є, відповідно, інтеркаляція Li та деінтеркаляція між шарами [55, 111]. Для цього хімічного складу електроди M₂X матимуть вищі гравіметричні потужності, ніж їх аналоги M₃X₂ та M₄X₃. Наприклад,

гравіметрична ємність $Ti_2C_2T_x$ була приблизно в 1,5 рази вища, ніж $Ti_3C_2T_x$ [79, 110], оскільки $Ti_2C_2T_x$ має найменшу кількість атомних шарів на лист максену.

Недавно було показано, що кожен максен має своє власне вікно активної напруги. Наприклад, більше двох третин оборотної літієвої здатності $Nb_2C_2T_x$ менше 1 В; для $V_2C_2T_x$ більше двох третин оборотної ємності делітизації перевищує 1,5 В [63]. З огляду на хімічний склад максенів та композиції твердих розчинів, можливим є доопрацювання та розроблення максенів у якості акумуляторів для конкретних застосувань. Отже, деякі максени можуть виконувати функцію анодів, а деякі – катодів для іонів літію тощо.

Як зазначалося вище, $Ti_3C_2T_x$ можна легко розшарувувати, у результаті чого отримують колоїдний розчин одно- та багат шарових $Ti_3C_2T_x$, за допомогою обробки ультразвуком суспензії Ti_3C_2 інтеркальованої DMSO у воді DI. Фільтрація цього розчину дає гнучкий папір без добавок, який легко від'єднується від анодних мембран фільтруючого оксиду алюмінію. Цей папір, так само, використовувався для виготовлення електродів, які випробовували, як електроди літій іонних батарей [79]. Як показано в [62, 79], такий електрод давав оборотну ємність 410 мАг/г для 1 С (що в 4 рази більше, ніж ємність литої плівки $Ti_3C_2T_x$ з добавками) і мав чудову здатність обробляти надзвичайно високі циклічні частоти (110 мАг/г для 36 С після 700 циклів) [79]. Незважаючи на те, що гравіметричні потужності максенів не такі високі, як Si [113], вони мають велику перевагу, адже поєднують високі циклічні частоти з хорошою продуктивністю. Зазначені показники циклічності деякою мірою є вищими, ніж відповідні показники анодів на основі оксиду титану літію (LTO) [114].

На сьогодні розроблення електродів максенів у літій-іонних акумуляторах проводилися на вихідних матеріалах, без зміни хімічного складу їх поверхні. Отже, багато можливостей для підвищення продуктивності та зменшення незворотності першого циклу залишаються невивченими. Наприклад, максени без поверхневих закінчень, як передбачається, будуть працювати ефективніше, чим із закінченнями в літій іонних батареях [87]. Розшарування інших максенів

може збільшити споживання ними Li, подібно до того, що повідомлялося про Ti_3C_2 [79]. Тому особливий інтерес представляють тонкі та легкі M_2X максени. Подібно до інших 2D матеріалів подальшої оптимізації та вдосконалення можна досягти за допомогою інженерних архітектур електродів із використанням різних добавок [115-117].

Здатність максенів витримувати високі швидкості циклів робить їх перспективними для використання в асиметричних, неводних пристроях для накопичення енергії, які поєднують високу щільність енергії, характерну для літій-іонних батарей, і високу щільність потужності електричних двошарових конденсаторів. Зазвичай в Li-іонних конденсаторах активоване вугілля та матеріал Li-приймача використовуються, як позитивні та негативні електроди, відповідно [118-120]. Якщо використовувати Ti_2CT_x , як негативний електрод, була отримана густина енергії 30 Вт/кг 1 для 930 Вт/кг за 1000 циклів [111].

Спонтанна хімічна інтеркаляція різних катіонів між шарами $Ti_3C_2T_x$ з водних сольових розчинів призвела до створення суперконденсаторів [75]. Реверсивна стабільна ємність протягом понад 10000 циклів за понад 330 Ф/см^3 була досягнута в роботі [95].

Паперові електроди Ti_3C_2 показали кращі показники під час їх експлуатації в суперконденсаторах, ніж їх багатошарові аналоги, виготовлені із порошків максенів звичайним способом [95]. Кращі показники частково можна пояснити кращою загальною електронною провідністю електродів із паперу Ti_3C_2 , оскільки вони не містять добавок, тоді як порошкові електроди містять непровідний полімерний сполучний матеріал. Спонтанна інтеркаляція катіонів між шарами максенів робить кожен шар доступним для адсорбції іонів. Електрохімічна інтеркаляція Na^+ та багатовалентних іонів, таких як Mg^{2+} та Al^{3+} , припускає, що такі максени можуть бути багатообіцяючими матеріалами – основами в багатовалентних іонних батареях.

Нещодавно автори роботи [112] використовували $Ti_3C_2T_x$, як допоміжний матеріал для наночастинок платини (Pt NPs) для застосування на паливних елементах. Виявлено, що Pt/ $Ti_3C_2T_x$ є більш довговічними й більш хімічно

стабільними, ніж звичайні каталізатори Pt/C, оскільки після 10000 циклів каталізатор Pt/Ti₃C₂T_x втратив 15,7 % від початкової площі електрохімічної поверхні Pt, у той час, як електрод Pt/C – 40,8 %.

Не зважаючи на те, що й досі в науковій літературі не повідомлялося про дисперсію максенів у полімерах, автори роботи [86] використовували ультратонкі наноламінати Ti₃Si_{0,75}Al_{0,25}C₂, як провідну добавку до поліметилметакрилату (PMMA). Композити володіли чудовими механічними та тепловими властивостями, які були порівнянні з композитами (PMMA)/графен [67, 122]. Оскільки виявлено, що плоско-пружні властивості максенів, навіть вищі, ніж їхні вихідні МАХ-фази [100], максени потенційно можуть бути використані, як добавки до полімерів для виготовлення композитів із високими механічними властивостями та хорошою електропровідністю. Як зазначалося вище, важливою перевагою максенів над МАХ-фазами є те, що вони мають поверхневі функціональні групи, які повинні підвищувати міцність межі поділу матриця–наповнювач і, навіть, дозволяти ковалентне зчеплення полімеру із шарами максенів, що подібно до наноалмазно-полімерних композитів [123]. Ці міркування, безумовно, свідчать про те, що в найближчі часи можна очікувати широке використання максенів у полімерних матрицях.

1.2. Структурних і механічних властивостей наноламінатів Ti_{n+1}AlC_n

1.2.1. Кристалічна структура МАХ-фаз

Як було зазначено в попередньому розділі, максени синтезуються з об'ємних прекурсорів – потрійні карбідів і нітридів із загальною формулою M_{n+1}AX_n – так званих МАХ фаз. Окрім виготовлення максенів, МАХ-фази є предметом численних досліджень матеріалознавців завдяки своїм унікальним властивостям [124-126], які обумовлені їх специфічною атомістичною структурою. МАХ-фази відрізняються пружністю й одночасно міцністю, є тепловими й електричними провідниками, стійкі до хімічного впливу й мають

відносно низькі коефіцієнти теплового розширення. Однак механічно вони відносно м'які (2–8 ГПа) і дуже легко піддаються обробці. Ще варто відмітити, що МАХ-фази стійкі до термічного навантаження і стійкі до пошкоджень [124, 126]. До того ж деякі з них стійкі до втоми, повзучості й окиснення.

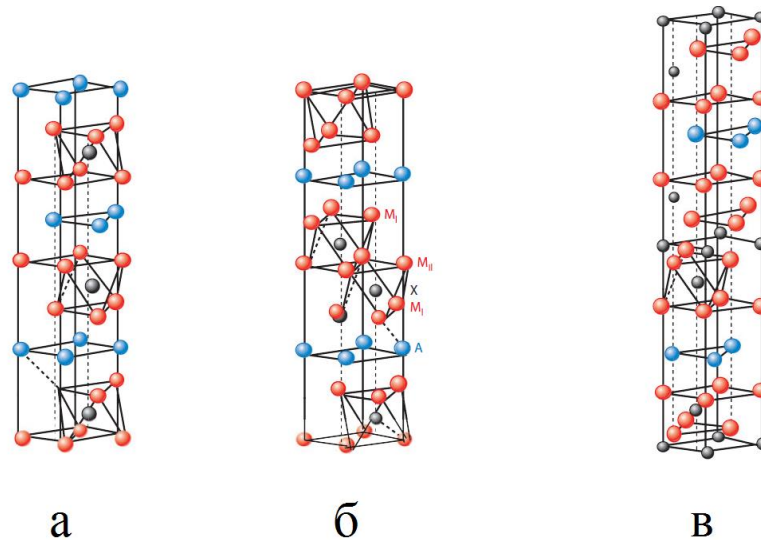


Рис. 1.8. Елементарні комірки МАХ-фаз: 211 (а), 312 (б), 413 (в).
Зображення адаптовано з [124]

За кімнатної температури МАХ-фази можуть стискатися до напружень приблизно 1 ГПа й повністю відновлюватися після зняття навантаження з розсіюванням 25 % механічної енергії [127]. Однак за більш високих температур відбувається перехід від крихкого стану до пластичного, і їх механічна поведінка, багато в чому, залежить від швидкості деформації.

Гексагональні елементарні МАХ комірки – просторова група $R\bar{6}3/mmc$ – мають дві формульні одиниці на елементарну комірку рис. 1.8. Елементами А-групи в основному є IIIA і IVA (тобто групи з 13 по 16); найбільш універсальним із цих елементів є Al, оскільки він утворює дев'ять зв'язків, враховуючи два нітриду, одну фазу 312 і чотири фази 413. Ga також утворює дев'ять 211 фаз, шість з яких є карбідами і три – нітридами. Елементарні комірки МАХ-фаз характеризуються майже щільноупакованими шарами М, що чергуються із шарами чистого елемента А-групи, причому атоми Х заповнюють

октаедричні позиції між першими шарами. Октаедри M_6X ідентичні октаедрам, виявленим у структурі кам'яної солі відповідних карбідів MX . Елементи А-групи розташовані в центрах тригональної призми, яка трохи більше і, отже, краще пристосована для розміщення більших атомів А, ніж октаедричні вузли [124]. Коли $n = 2$, як, наприклад, в Ti_3SiC_2 , два М шари розділяють шари А (рис. 1.8 б). Для $n = 3$, як, наприклад, в Ti_4AlN_3 , є чотири М шари (рис. 1.8 б), 413 фаз існують в двох поліморфних модифікаціях, α і β [128]. Розміщення шарів в α -поліморфних модифікаціях є такими: $ABABACBCBC$, тоді поліморфна β -модифікація буде $ABABABABA$, де підкреслені і виділені курсивом букви позначають порядок нашарування шару А. За винятком Ta_4AlC_3 , який існує в об'ємній формі в обох поліморфних модифікаціях, інші 413 фази кристалізуються в об'ємній формі в α -поліморф [124].

Нарешті, є велика кількість можливих перестановок і комбінацій твердих розчинів. Тверді розчини можуть утворюватися в комірках М, комірках А, Х і їх комбінаціях. Безперервний ряд твердих розчинів $Ti_2AlC_{0,8-x}N_x$, де $x = 0-0,8$ виникає за $1490\text{ }^\circ\text{C}$ [128]. Нещодавно було підтверджено існування цього твердого розчину, а також синтезували й охарактеризували $Ti_3Al(C_{0,5}, N_{0,5})_2$ і $Ti_3Al(C_{0,5}, N_{0,5})_2$ [124]. У такій самій формі існують і інші тверді розчини. У позиціях М відомі такі тверді розчини, наприклад: $(Nb, Zr)_2AlC$, $(Ti, V)_2AlC$, $(Ti, Nb)_2AlC$ та інші. З огляду на близьку хімічну і структурну схожість фаз MAX і MX , багато чого можна дізнатися про перші з того, що відомо про останні. Наприклад, здебільшого відстані М–М у фазах MAX сильно корелюють із відстанями М–М у фазах MX і майже рівні їм [125]. Що стосується сполук MX [129, 130], то корисно розглядати з'єднання MAX , як міжвузільне з'єднання, у яких атоми А і атоми Х заповнюють міжвузільний простір між атомами М. У такій схемі параметр c 211 фаз, що складаються з чотирьох М шарів на елементарну комірку, повинен бути в 4 рази більше параметра a . Аналогічні аргументи для фаз 312 і 413 із шістьма і вісьмома М шарами на елементарну комірку, відповідно, прогнозують співвідношення, що приблизно дорівнює 6 і 8

[131]. Фактичне співвідношення $c/a \approx 4$ у фазах 211 від $\approx 5,8$ до 6 у фазах 312 і 7,8 в Ti_4AlN_3 , що узгоджується з цим простим структурним поданням.

1.2.2. Механічні властивості

1.2.2.1. Експериментальні дослідження

На сьогодні дослідники приділяють багато уваги теоретичному моделюванню МАХ-фаз [132-139]. На відміну від МХ фаз зв'язок в МАХ-фазах є комбінацію металевого, ковалентного й іонного [124, 132]. Заслужують на увагу такі висновки теоретичних робіт: як і в з'єднаннях МХ, є сильне перекриття між p -рівнями Х-елементів та d -рівнями атомів М, що призводить до міцного ковалентного зв'язку, яке можна порівняти з МХ [132]. Густина станів на рівні Фермі $N(E_F)$ є значною: p -орбіталі атомів А перекривають d -орбіталі атомів М. Електронний стан на рівні Фермі в основному представлений $d-d$ М-орбіталями [132-136, 140, 141]. У фазах M_2AlC є передача заряду від А до атомів Х [124, 135]. Чи вірно це і для інших фаз МАХ – вимагає додаткових досліджень. Через подібність структури й атомних зв'язків між МАХ і відповідними їм МХ фазами існує багато спільних атрибутів і властивостей. Наприклад, обидва є металевими провідниками з високою твердістю. Деякі зі МХ-фаз є одними з найтвердіших. Вони також крихкі та не піддаються обробці, схильні до термічного удару. На противагу цьому, МАХ-фази досить стійкі до пошкоджень, стійкі до термічного удару й найбільш легко піддаються механічній обробці. Нарешті, Раманівські моди для МАХ-фаз були розшифровані і здебільшого повністю узгоджуються з експериментальними результатами [142-145]. Є два типи коливань: низькоенергетичні ($< 300 \text{ cm}^{-1}$) зсувні моди (вздовж напрямку a) за участю атомів А і М і моди з більш високими енергіями, пов'язані з коливаннями уздовж осі c за участю атомів Х. Ці низькоенергетичні моди є показником слабкого М–А зв'язку під час зсуву в порівнянні зі зв'язками М–Х.

Принципова відмінність між МАХ-фазами і відповідними МХ-фазами полягає в тому, що в перших присутні численні базисні плоскі дислокації для температур від 77 К і вище [146]. У типовій кераміці за кімнатної температури кількість незалежних систем ковзання практично дорівнює нулю, або необхідні вищі напруження зсуву для руху дислокацій вище, ніж напруження, за яких вони руйнуються. Проте базисне ковзання саме по собі дає менше, ніж п'ять систем ковзання, необхідних для полікристалічної пластичності. Отже, МАХ-фази займають проміжну позицію, у якій вони псевдопластичні в модах обмеженої деформації, у високоорієнтованих мікроструктурах і/або за більш високих температур. Під час необмеженої деформації й особливо під час розтягування за більш низьких температур вони поведуться більш крихко. Як зазначалося вище, тільки дислокації базисної площини відповідальні за те, як МАХ-фази реагують на напруження. Немає достовірних повідомлень про те, що двійники і/або небазальні дислокації будь-яким чином беруть участь у деформації. Отже, в будь-який час кількість систем ковзання, активних в МАХ-фазах, є меншою, ніж необхідно для полікристалічної пластичності, тобто п'яти незалежних систем ковзання.

Щоби зрозуміти реакцію МАХ-фаз на напруження, необхідно зрозуміти природу їх дислокацій і те, як вони збираються. Дослідження в [124, 147, 148] Ti_3SiC_2 показали наявність лише базисних ідеальних дислокацій із вектором Бюргера, рівним $b = 1/3 \{1120\}$ [147]. Кожна дислокація має змішану природу, що містить крайову і гвинтову складові [147, 148]. Дислокації розташовуються або на границях, перпендикулярно базисним площинам, або масивами, паралельним базисним площинам. Границі мають як похилу, так і обертальну складові [147, 148]. Для врахування обох компонентів границя між ними була інтерпретована як така, що складається з паралельних, змішаних дислокацій, що чергуються, з двома різними векторами Бюргера, які лежать у базисній площині під кутом 120° відносно один одного. Надлишок дислокації одного типу пояснює скручування [147, 148]. Масиви дислокацій знаходяться в базисних площинах. Небазальні дислокації матимуть вектори Бюргера $> c$,

тобто від 11 Å до 23 Å, їх присутність вкрай мало ймовірна. Навіть якщо такі дислокації присутні, наприклад, у результаті зростання, вони не відіграють ролі в процесі деформації, за винятком екстремальних умов. Такими умовами можна вважати дію індентора.

Здебільшого МАХ-фази дуже пружно жорсткі. У поєднанні з тим фактом, що щільності деяких МАХ-фаз відносно низькі, приблизно 4–5 г/см³, їх питомі значення жорсткості можуть бути високими. Наприклад, питому жорсткість Ti_3SiC_2 можна порівняти з жорсткістю Si_3N_4 , що приблизно в три рази більша, ніж у Ti . Коефіцієнти Пуассона для всіх МАХ-фаз приблизно дорівнюють 0,2, що нижче, ніж у Ti (0,3) і ближче до майже стехіометричного TiC (0,19). До відкриття МАХ-фаз умовою високих значень питомої жорсткості була складність обробки. Однак це обмеження більше не може бути застосовано, тому що одним із найбільш характерних властивостей МАХ-фаз є легкість, з якою їх можна обробляти. Їх відмінна електропровідність також дає змогу легко обробляти групою методів на основі електронного розряду. Загалом, МАХ-фази, що містять In , Pb і Sn , менш жорсткі, ніж фази, що складаються з більш легких елементів A . Наприклад, для 178; 216 і 237 ГПа відповідні модулі Юнга E Zr_2SnC , Nb_2SnC і Hf_2SnC [149] нижче, ніж у будь-яких сполук з Al або Ti_3SiC_2 . Для 127 ГПа модуль всебічного тиску B Zr_2InC [150] є найнижчим. Найбільше значення модуля всебічного тиску для 260 ГПа має Ta_4AlC серед отриманих експериментальних значень [124].

Теоретичні розрахунки переоцінюють пружні властивості Cr_2AlC . Завищення може бути пов'язано з наявністю вакансій у вимірних зразках. Розрахунки також занижують значення B Ta_2AlC з незрозумілих причин. Крім того, кілька теоретичних робіт показали відповідність між значеннями B для бінарних сполук MX і значеннями B для потрійних МАХ-фаз, що не дивно, з огляду на те, що останні включають блоки перших [151, 152]. Важливим, але малопомітним фактором, який впливає на значення B МАХ-фаз, є їх стехіометрія, а точніше їх концентрація вакансій. Цей ефект найкраще проявляється в значеннях B для Ti_2AlN , для яких як теорія, так і експеримент

показують зменшення параметрів решітки в міру того, як N заміщує C. З огляду на те, що параметри решітки зменшуються, не дивно, що теорія передбачає, що ця заміна повинна збільшувати B , навіть якщо експериментально B зменшується зі збільшенням вмісту N [153]. Цей парадокс вирішується, якщо взяти до уваги, що B сильно залежить від концентрації вакансій і що додавання N призводить до утворення вакансій на позиціях Al і/або N. Наявність цих дефектів також впливає на інші властивості, наприклад, теплопровідність [154, 155].

Інший ефект для модуля всебічного тиску B – це гофрування базальних площин [134]. На відміну від інших шаруватих твердих тіл, які пружно досить анізотропні, таких як графіт і слюда, МАХ-фази помірно анізотропні. Наприклад, Гольм та ін. [133] передбачили, що c_{33} і c_{11} для Ti_3SiC_2 майже рівні, що пізніше підтверджено експериментально [157]. Те саме і з деякими фазами M_2AlC [158, 159]. За c_{11} 308 ГПа і c_{33} 270 ГПа Ti_2AlC трохи більше анізотропний [137]. Для Ti_2SC однією з найжорсткіших 211 фаз, відомих на сьогодні, c_{11} і c_{33} , становлять приблизно 338 ГПа і 348 ГПа відповідно [160, 161].

У роботі [162] повідомляється про E і модулі зсуву декількох МАХ-фаз в інтервалі температур 300–1573 К. Значення модулів були визначені для дуже низьких деформацій за допомогою резонансної ультразвукової спектроскопії. Ці дослідники показали, що кілька Al-вмісних МАХ-фаз і Ti_3SiC_2 мають ще одну корисну властивість: їх пружні властивості не сильно залежать від температури. Наприклад, для 1273 К модуль зсуву і E Ti_3AlC_2 складають приблизно 88 % від їх значень за кімнатної температури [162, 163]. У цьому відношенні такі значення нагадують бінарні фази MX. Проте, на відміну від відповідних MX-бінарних фаз, для МАХ-фаз внутрішнє тертя, виміряне резонансною спектроскопією, різко зростає за температур, близьких до спостережуваних температур переходу від крихкого до пластичного стану, і залежить від складу МАХ-фаз. Ці результати були підтверджені за допомогою методу імпульсного збудження за більш високих температур (до 1773 К) [124].

Природа різкого збільшення внутрішнього тертя незрозуміла, але може бути викликана або короткодіючим рухом (коливаннями) дислокації, або посиленням ангармонічного руху атомів за високих температур [164].

Однією з характерних фундаментальних особливостей МАХ-фаз є явище пружного нелінійного гістерезису (англ. *kinking nonlinear elastic* (KNE) [64, 124, 125], яке полягає в наявності повністю зворотної петлі на кривих навантаження, під час компресії полікристалічних або наноіндентації монокристалічних зразків. Для цього явища основним механізмом дисипації енергії є утворення характерних вигинів матеріалу в структурі матеріалу, що є типовим режимом деформації для твердих речовин із шаруватою структурою.

На KNE-поведінку МАХ-фаз впливає кілька факторів, зокрема, розміри зерна та наявність пористості. За порівнянних рівнів напружень крупнозернисті зразки мають більшу гістерезисну петлю, ніж їх дрібнозернисті аналоги [165, 166]; пористі зразки мають більші петлі, ніж їх щільноупаковані аналоги, оскільки розсіюють більше енергії в абсолютних масштабах, ніж повністю щільні. Відомо, що перегин матеріалу є формою пластичної нестабільності або викривлення, і, отже, менш жорстке тверде тіло більш схильне до перегинів, ніж повністю щільне. Це пояснюється обмеженістю чи не обмеженістю нанозерен.

Експериментальне підтвердження явища пружного нелінійного гістерезису наведено в роботі [165]. До зразка Ti_2AlC прикладалися циклічні навантаження з поступовим розвантаженням. Мікрофотографії, як щільних, так і пористих поверхонь поперечного перерізу показані на рис. 1.9 а відповідно. В обох випадках мікроструктура складається з випадково розташованих пластинчастих зерен. Середній діаметр зерна в щільних зразках становить 113 ± 60 мкм; товщина 14 ± 7 мкм. Для пористого зразка відповідні розміри складають 133 ± 70 і 16 ± 7 мкм. З огляду на виміряну щільність пористий зразок мав пористість на 10 об. %.

Типові циклічні криві напруження – деформація для одновісного стиснення вихідного щільного зразка показані на рис. 1.9 б. Під час виконання

серії експериментів щільні зразки були навантажені до 340 МПа упродовж першого циклу й розвантажені. Наступні цикли навантажень проводилися до більш низьких напружень.

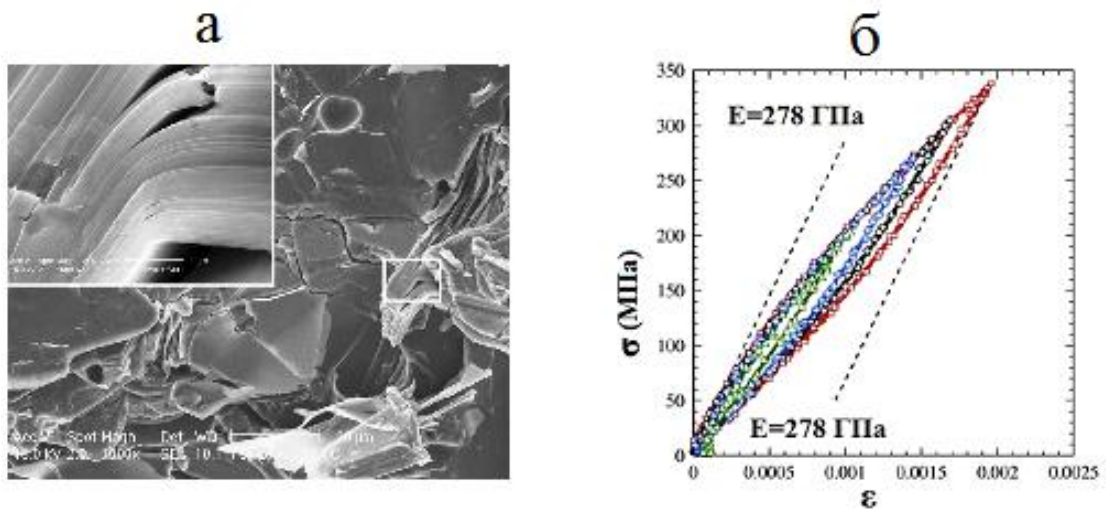


Рис. 1.9. РЕМ зображення поперечного перерізу: щільного зразка Ti_2AlC (вставка в лівому куті показує збільшену ділянку із тріщинами в області перегину) (а); криві навантаження-розвантаження для Ti_2AlC (б). Зображення адаптовані з роботи [165]

Результати залежності навантаження від глибини вдавлювання отримані за допомогою багаторазового вдавлювання одного місця щільного Ti_2AlC . Ця процедура призводить до єдиної кривої розвантаження з повністю оборотним характером деформації. Результати одновісного стискання та наноіндентації на щільних і пористих зразках однозначно показують, що, як і Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC є твердим тілом із пружним нелінійним гістерезисом (КНЕ).

1.2.2.2. Моделювання методами молекулярної динаміки

Атомістичне моделювання є потужним інструментом дослідження характерних особливостей МАХ-фаз, обумовлених їх специфічною будовою. Донедавна в літературі не існувало потенціалу міжатомної взаємодії для

моделювання поведінки МАХ-фаз, який би міг якісно й кількісно правильно відтворити структуру досліджуваних зразків та їх поведінку на атомістичному рівні під час деформації. Причиною такої ситуації є, як уже зазначалось, складний хімічний зв'язок в МАХ-фазах, який є комбінацією іонного ковалентного й металевого зв'язків, що, в свою чергу, потребує комплексного підходу до параметризації відповідних потенціалів міжатомної взаємодії. Таким чином форма потенціалу має реалістично відтворювати різні типи взаємодії, і, водночас, мати можливості для параметризації. У роботі [167] Г. Пламмером і Г. Такером для моделювання МАХ-фаз був обраний потенціал кратності зв'язку (англ. *bond-order potential* ВОР), оригінально запропонований Терзофом [168], який може відтворювати комбінацію іонного та ковалентного зв'язків, на відміну від більш складніших реактивних потенціалів, може бути достатньо легко параметризований.

Зазначений підхід використовує функціонал енергії в такій формі:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})], \quad (1.2)$$

де $f_c(r_{ij})$ – функція відсічки;

$f_R(r_{ij})$ – парна функція відштовхування;

$f_A(r_{ij})$ – парна функція протягування;

b_{ij} – багаточастинковий параметр кратності зв'язку.

Функція відсічки $f_c(r_{ij})$ має забезпечувати плавність переходу, і визначається залежно від параметрів R і D , як

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r_{ij} - R}{D}\right), & R - D < r_{ij} < R + D, \\ 0, & < r_{ij} > R + D \end{cases} \quad (1.3)$$

водночас, зазвичай, R і D обираються так, щоб у межі радіусу відсічки потрапляли тільки перші найближчі сусіди. Парні доданки обираються у формі потенціалу Морзе з вільними параметрами $A, \lambda_1, B, \lambda_2$.

$$f_R(r_{ij}) = A \exp(-\lambda_1 r_{ij}), \quad (1.4)$$

$$f_A(r_{ij}) = B \exp(-\lambda_2 r_{ij}). \quad (1.5)$$

Параметр кратності зв'язку визначається рівностями:

$$b_{ij} = (1 + \zeta_{ij})^{-\frac{1}{2}}, \quad (1.6)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ij}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3(r_{ij} - r_{ik})], \quad (1.7)$$

$$g(\theta_{ijk}) = \gamma \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (\cos \theta_{ijk} - h)^2} \right), \quad (1.8)$$

де $\lambda_3, \gamma, c, d, h$ – вільні параметри.

Параметри потенціалу, що входять до рівнянь (1.2)–(1.8) були розраховані авторами в роботі [167], використовуючи оригінальну методику оптимізації. Отримані авторами значення, необхідні для моделювання $Ti_{n+1}AlC_n$ МАХ-фаз, наведені в табл. 1.1.

Окрім параметрів, наведених у таблицях, для моделювання також використовуються додаткові значення трьохчастинкової взаємодії $\lambda_3(Ti, C, Al) = 4,553363$; $\lambda_3(Ti, Al, C) = 0,410875$ і $\lambda_3(Al, C, Ti) = 0,221140$ [167].

Таблиця 1.1

Параметри ВО потенціалу для моделювання взаємодії між атомами одного типу в $Ti_{n+1}AlC_n$ MAX фазах [167]

Параметр	Ti–Ti	Al–Al	C–C
λ_3	0,590960	0,363640	0,000000
γ	0,001963	0,027500	0,112330
c	1,356500	2,997400	181,910000
d	0,230100	0,786240	6,284330
h	–0,904680	–0,265140	–0,555600
λ_2	1,367849	1,277747	1,930901
B	184,973776	84,832556	175,426651
λ_1	1,940020	2,135627	4,184262
A	540,866546	374,189252	2019,844901
R	3,580900	3,744100	2,000000
D	0,302900	0,297020	0,1500

Таблиця 1.2

Параметри ВО потенціалу для моделювання взаємодії між різними атомами в $Ti_{n+1}AlC_n$ MAX фазах [167]

Параметр	Ti–C	Ti–Al	Al–C
$\lambda_3(i, i, j)$	–0,027320	–1,140697	0,967367
$\lambda_3(i, j, j)$	–1,895700	0,736096	0,059156
$\lambda_3(i, j, i)$	3,056400	0,205490	1,022832
$\lambda_3(j, j, i)$	–0,054821	0,728086	0,047363
γ	0,000185	0,000555	0,132625
c	103,150000	4,373809	31,323255
d	1,861400	0,459645	3,460896
h	0,030954	–0,100655	–0,226229
λ_2	1,629410	2,384231	1,047526

Параметр	Ti–C	Ti–Al	Al–C
B	389,426084	1365,093317	54,152110
λ_1	1,940953	3,187173	2,101689
A	593,352371	7557,640826	151,119263
R	2,731200	3,501812	3,001438
D	0,187530	0,200103	0,250128

Використовуючи розроблений підхід, авторам вдалося дослідити та детально описати KNE поведінку зразків Ti_3AlC_2 та Ti_3SiC_2 MAX-фаз, а також розрахувати низку механічних параметрів, які кількісно та якісно узгоджуються з експериментальними та розрахованими методами DFT даними (див. табл. 4 у роботі [167]).

Приклад отриманих залежностей та атомістичних конфігурацій за результатами експерименту з компресії та наноіндентації зразку Ti_3AlC_2 наведені на рис. 1.10.

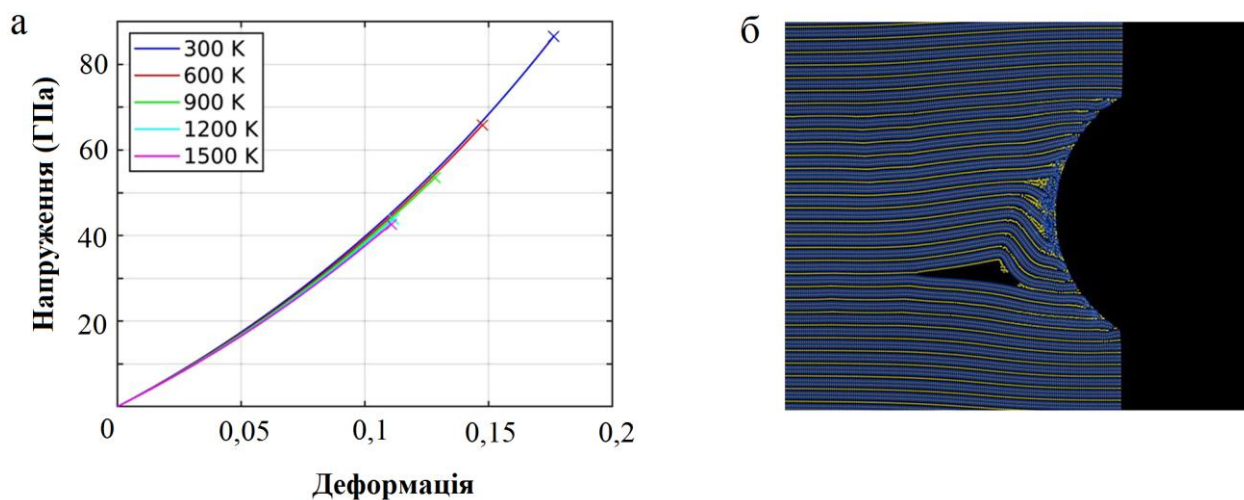


Рис. 1.10. Криві навантаження для Ti_3AlC_2 під час компресії в напрямку паралельному до базальної площини за різних температур (а); загальний вигляд зразка Ti_3AlC_2 після наноіндентації (б). Атоми титану позначені синім кольором, атоми алюмінію – жовтим, атоми вуглецю – сірим. Зображення адаптовані з роботи [167]

Отже, авторами була розроблена теоретична модель, яка дає можливість із достатньою точністю вивчати механічні та інші властивості деяких МАХ-фаз, а також досліджувати динамічну поведінку зразків на атомному рівні.

1.3. Металеві наночастинки зі структурою ядро-оболонка: властивості і застосування

1.3.1. Основні властивості і застосування

Як уже було зазначено у вступі, підвищений інтерес до біметалічних наноструктур обумовлюється їх кращими електронними, хімічними й оптичними властивостями, у порівнянні з монометалічними [169-171]. На основі схеми змішування біметалічні наночастинки можна розділити на три основні типи [8, 172]: структури типу «ядро-оболонка», гетероструктури й інтерметалеві або леговані структури. Серед них найбільш поширеними є структури типу «ядро-оболонка», коли внутрішнє ядро оточене однією або декількома оболонками з іншого матеріалу.

Сучасні методи синтезу наночастинок зі структурою ядро–оболонка дозволяють отримати НЧ різного хімічного складу та форми. Серед найбільш поширених варіантів хімічної композиції та структури наночастинок варто виділити різноманітні комбінації дорогоцінних металів у формі концентричних сферичних і кубічних частинок [8-10, 173] (рис. 1.11) та нанодротів [174] (рис. 1.12).

Зокрема, наявність додаткового металу є перспективним напрямом досліджень в галузі нанокаталізу. Такі структури дозволяють мінімізувати використання дорогих матеріалів і максимізують каталітичну поверхню й також підвищують каталітичні властивості в порівнянні з монометалічними наночастинками, навіть за більш низьких температур [170, 171]. Каталітична поведінка моношарів одного металу на іншому металі відрізняється від каталітичної поведінки вихідних металів, унаслідок утворення зв'язку між

двома різними металами на поверхні, яка індукує електронний перенос у бік металу з більш порожніми станами у валентної зоні [175]. Тому, атомнодисперсні біметалічні сплави активно використовують для більш детальної взаємодії активних центрів ряду гомогенних [176], гетерогенних [177-179], фото- [180, 181] та електро-каталізаторів [182, 183].

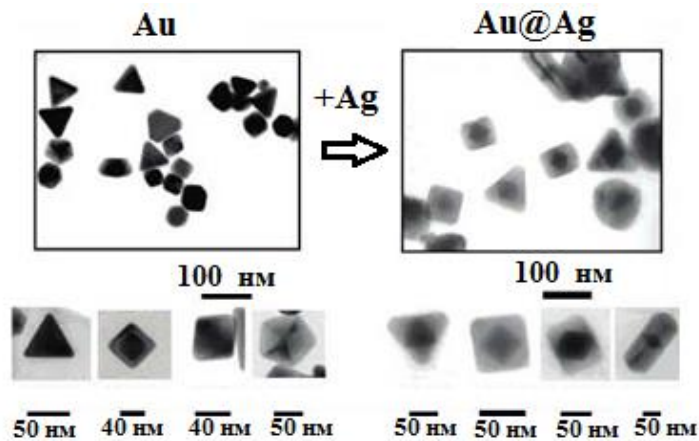


Рис. 1.11. Зображення Au@Ag наночастинок різної форми, отримані методом ПЕМ. Зображення адаптовані з роботи [173]

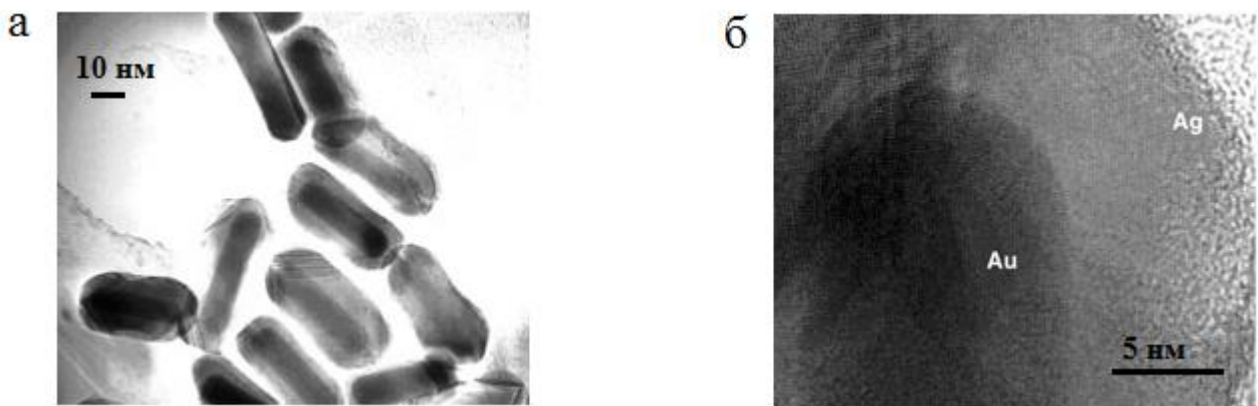


Рис. 1.12. Зображення золотих нанодротів після вирощування на них срібної оболонки, отримані методом ПЕМ: загальний вигляд зразків (а); структура ядро–оболонка (б). Зображення адаптовані з роботи [174]

Серед таких наноструктур великий інтерес представляють біметалічні кластери, що містять благородні метали. Благородні металеві нанокаталізатори є важливим класом архітектур у каталізі через їх чудові каталітичні властивості

[8, 184, 185]. Однак невеликий запас і надзвичайно висока ціна сильно обмежують їх подальше широке використання.

Така популярність пояснюється хімічними властивостями використовуваних металів. Так паладій (Pd) – найбільш хімічно активний із платинових металів і є відмінним електрокаталізатором для окиснення первинних спиртів у лужних середовищах [186], а також є універсальним металом для гомогенного каталізу, що може бути використаний для високоселективних хімічних перетворень. Дослідження, проведене у 2008 році, показало, що паладій є ефективним каталізатором вуглець-фторидних зв'язків [187]. Золото (Au) унікальне тим, що воно інертне в об'ємному стані, але має високу каталітичну активність для багатьох реакцій на наномасштабному рівні [188, 189].

Синергетичний ефект цих двох металів спровокував безліч як теоретичних, так і експериментальних досліджень структурних, хімічних і каталітичних властивостей біметалевих наноструктур Au@Pd [190-192]. Через більш низьку поверхневу енергію Au проти Pd у загальному випадку кращою є сегрегація Au, що призводить до хімічної структури Pd-ядро – Au-оболонка. Однак, залежно від того, як синтезуються наночастинки AuPd, у літературі були зареєстровані експериментальні спостереження Au-ядро – Pd-оболонка, а також їх змішаних фаз [186]. Тут кінетика може відігравати важливу роль у формуванні структури, крім інших зовнішніх факторів таких, як адсорбція молекул.

Каталізатори на основі Pd-Au проявили відмінні показники для низки хімічних процесів таких, як: ацетоксілірування етилену до вінілацетату [193], окиснення первинних спиртів до альдегідів без участі розчинників [194, 195] і прямий синтез H_2O_2 з H_2 і O_2 [196]. Нещодавно також було продемонстровано, що наночастинки зі структурою ядро–оболонка, де оболонка складається з паладію, проявляють підвищену каталітичну активність у технології мікробних паливних елементів [197].

Розуміння структурних характеристик металевих наночастинок на атомному рівні має велике значення для їх синтезу й застосувань, оскільки структурні характеристики сильно визначають їх хімічні та фізичні властивості. У зв'язку з цим плавлення металевих частинок інтенсивно вивчалось як експериментально, так і теоретично упродовж останніх десятиліть [198, 199].

Наприклад, у роботі [200] вивчали індуковане температурою перетворення форми й поведінку плавлення кубічних і тетраедричних нанокристалів із полімерним покриттям із використанням просвічуючого електронного мікроскопа. У [201] вивчали термічні властивості наночастинки олова з різними розмірами за допомогою диференціальної скануючої калориметрії і спостерігали залежність температури плавлення від розміру часток. У [202] спостерігали виділення наночастинок сплаву Pb-Bi за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії, і вони виявили, що для частинок із фіксованим складом їх температура плавлення зменшується в порівнянні з такими для відповідного сипучого матеріалу.

Загальновідомо, що плавлення металевих наночастинок починається переважно на поверхні й поступово розповсюджується до центру, що в кінцевому підсумку призводить до завершення переходу з твердої до рідкої фази [203]. Однак, дослідження також виявили феномен залежності температури плавлення наноструктур від їх розмірів, чого не спостерігалось в сипучих матеріалах. Зменшення температури плавлення може бути порядку десятків і навіть сотень градусів для металів із нанометровими розмірами [201, 203]. Цей феномен було названо депресією температури плавлення (*melting-point depression*).

Депресія температури плавлення найбільш очевидна в нанодротах, нанотрубках і наночастинках, які плавляться за більш низьких температур, ніж об'ємні структури з того самого матеріалу. Зміни температури плавлення відбуваються через те, що нанорозмірні матеріали мають набагато більше відношення поверхні до об'єму, ніж сипучі матеріали, різко змінюючи їх термодинамічні й термічні властивості.

Дослідники склали велику кількість залежних від розміру даних плавлення для сферичних наночастинок [204, 205]. Наночастинки найлегше вивчати завдяки їх легкості виготовлення і спрощеними умовами теоретичного моделювання. Температура плавлення наночастинок різко зменшується, коли частка досягає критичного діаметра, зазвичай менше 50 нм для звичайних машинобудівних металів [204, 205].

Ще більше відміну термодинамічних властивостей у порівнянні з монометалічними наноструктурами проявляють біметалічні наночастинок типу «ядро–оболонка». Через невідповідність точок плавлення між двома елементами біметалеві кластери розплавляються у дві стадії. Перша перехідна стадія відповідає поверхневому плавленню зовнішніх шарів оболонки, у той час, як ядро все ще залишається твердим. Другий перехідний етап (відповідний гомогенному плавленню), зазвичай, відбувається в температурному діапазоні, близькому до температури плавлення матеріалу оболонки, і залежить від розміру і складу наночастинок.

Водночас для малих розмірів ядра основний ефект на температуру плавлення може бути незначним, а температура плавлення оболонки, в основному, визначає температуру плавлення ядра наночастинок. Для великого ядра, радіус якого перевищує критичний розмір, температура плавлення наночастинок лінійно зменшується зі збільшенням розміру серцевини [206].

Металеві наночастинок також використовуються і для створення гібридних наноматеріалів, у тому числі й у поєднанні з двовимірними матеріалами, а декорування (англ. *decorating*) поверхонь матеріалів металевими НЧ є одним із перспективних напрямів сучасної наноінженерії. Так, наприклад, є велика кількість досліджень, спрямованих на хімічну модифікацію графену методами електрохімічного осадження, фоторедукції та ін. [207-211]. Такі технології дають змогу вдосконалити властивості зазначеного матеріалу під час застосування його для тих чи інших потреб. Окрім графену декорування поверхні металевими наночастинками також застосовуються до максенів [212]. Як повідомляють останні дослідження [213], використання металевих

наночастинок для збільшення поверхні розділу між електродом та електролітом продемонстрували перспективу застосування нанокompозитів графен-метал у якості матеріалу для електродів в електрохімічних конденсаторах. Так, зокрема, срібні (Ag) наночастинок мають найвищу провідність серед благородних металів та характеризуються найбільшим відношенням площини поверхні до об'єму на наномасштабах, а, отже, є перспективними матеріалами для побудови пристроїв для зберігання енергії, де потрібна значна площа поверхні [213].

Одним зі способів виготовлення композитів графену та срібних наночастинок є мікрохвильова обробка (ангд. *microwave assisted*) [213]. Така технологія також може бути застосована і для виготовлення композитів із максенами. Так, у роботі [213] повідомляється про виготовлення максен/Ag композитів для літій-іонних акумуляторів, які демонструють підвищену швидкість заряду та кількість циклів зарядка/розрядка. Зокрема, в роботі [212] авторами створені гібридні зразки максенів, декоровані срібними, золотими або паладієвими наночастинками. Зображення такого гібридного матеріалу показане на рис. 1.13.

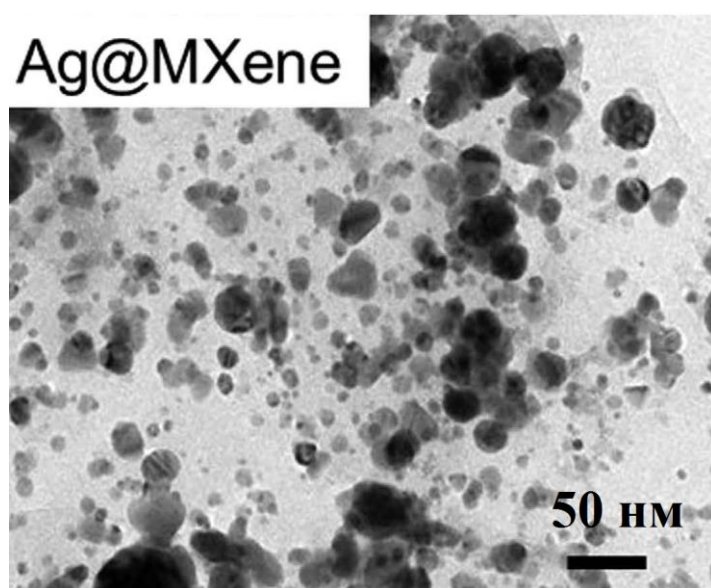


Рис. 1.13. Зображення срібних наночастинок конденсованих на поверхні максену (Ag@MXene). Зображення адаптовано з роботи [212]

Авторами [212] повідомляється про переваги використання створених ними гібридних матеріалів у якості підкладки для підсиленої поверхнею

раманівської спектроскопії (англійське скорочення SERS – *surface-enhanced Raman spectroscopy*). Синтезовані авторами наночастинки благородних металів на максенах демонструють високу чутливість SERS детекторів для виявлення метиленового синього (англ. *methylene blue* MB) з розрахунковими коефіцієнтами покращення порядку 10^5 . Проведені в [212] дослідження відкривають шлях для розширення застосування гібридних матеріалів на основі наночастинок благородних металів та двовимірних матеріалів, у тому числі максенів в SERS системах видимого діапазону для сенсорів, детекторів, а також каталізу та біомедичних програм.

1.3.2. Дослідження термодинамічних і механічних властивостей металевих наночастинок методами молекулярної динаміки

Плавлення наночастинок інтенсивно досліджується з використанням моделювання методами молекулярної динаміки (наприклад, [214, 215]). У роботі [216] з'ясовано, що біметалічні кластери Cu–Ni розплавляються у дві стадії: перша перехідна ступінь, відповідна поверхневому плавленню зовнішніх шарів Cu (нікель-сердечник залишається твердою), становить 400–500 К залежно від загального складу і кластера розмір. Другий перехідний етап (відповідний гомогенному плавленню) має місце в температурному діапазоні 700–900 К залежно від розміру і складу частинок. Водночас температура плавлення міді становить приблизно 1375 К, що говорить про прояв депресії температури плавлення. У [217] дослідили теплову поведінку біметалевих кластерів Co–Cu і отримали відношення, пов'язане з температурою плавлення й концентрацією Cu в кластері.

Основною методикою досліджень термодинамічних параметрів наночастинок методами молекулярної динаміки є аналіз температурних залежностей потенціальної енергії зразків, а також розрахунок інших структурних параметрів таких, як, наприклад, показник Ліндемманна та функцій радіального розподілу (див. розділи 4 і 5 дисертації). За цих умов для описання

міжатомної взаємодії, зазвичай, використовується метод зануреного атому (англійське позначення EAM – *embedded atom method*) або його модифікації.

Так, наприклад, у роботі [214] методами молекулярної динаміки досліджується локальне й повне плавлення срібних наночастинок діаметром від 4 до 20 нм. У якості критерію плавлення авторами розглядаються характерні точки на температурній залежності повної потенціальної енергії досліджуваного зразка та атомістичні конфігурації наночастинки. На рис. 1.14 наведено приклад отриманих у роботі [214] залежностей та відповідні атомістичні конфігурації наночастинки під час нагрівання та плавлення.

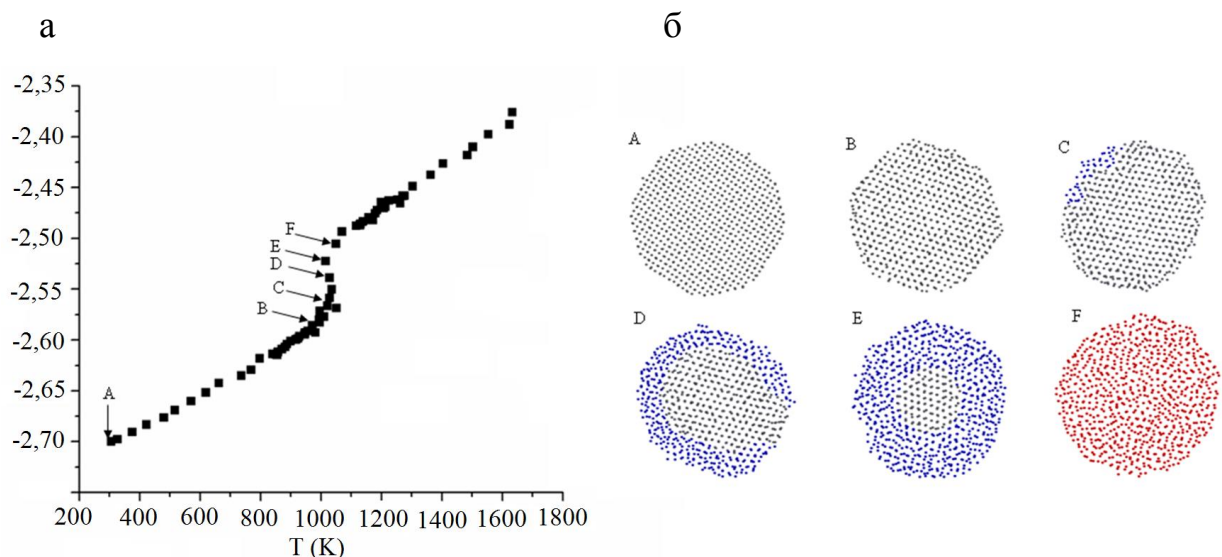


Рис. 1.14. Температурна залежність потенціальної енергії срібної наночастинки діаметром 6 нм під час плавлення (а) та відповідні атомістичні конфігурації (б). Зображення адаптовані з роботи [214]

Залежність на рис. 1.14 а демонструє типову поведінку під час нагрівання зразка. Перша частина залежності характеризується монотонним збільшенням енергії зі збільшенням температури. Початок процесу плавлення характеризується різким збільшенням швидкості зростання енергії з температурою, але водночас атомістична конфігурація наночастинки характеризується дальнім порядком у кристалічній будові (знімок В на

рис. 1.14 б). Подальше плавлення наночастинки супроводжується швидким зростанням потенціальної енергії і поступовою аморфізацією кристалічної структури, яка починається з поверхні (знімки С–Е на рис. 1.14 б). Після повної аморфізації зростання потенціальної енергії зразку уповільнюється (знімок F на рис. 1.14 б) і подальше збільшення температури характеризується монотонним зростанням.

Окрім температурної стабільності, методами молекулярної динаміки також досліджуються механічні властивості металевих наноструктур [218-221]. Як правило, в рамках такого підходу досліджуються механічні параметри металевих нанодротів, для яких розраховуються криві навантаження та атомістичні конфігурації за різних видів деформації.

Приклад результатів дослідження механічних параметрів золотого нанодроту з роботи [221] наведений на рис. 1.15.

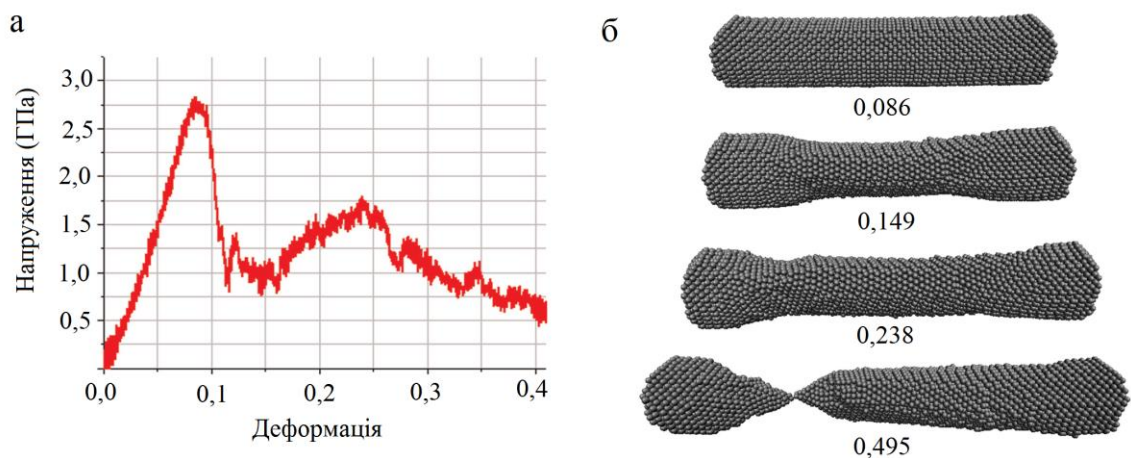


Рис. 1.15. Криві навантаження (а) та атомістичні конфігурації за різних деформацій (б) золотого нанодроту діаметром 3,85 нм. Значення деформацій підписані на рисунку. Зображення адаптовані з роботи [221]

Розрахована крива навантаження має типовий вигляд, з майже лінійною ділянкою на початку залежності, яка відповідає пружним деформаціям, за якою спостерігається швидке спадання механічних напруг у зразку та початок пластичної деформації. Варто зазначити, що характерною особливістю

нанодротів, виготовлених із певних металів є формування пластичних шийок, діаметр яких може досягати декількох атомів.

Висновки до розділу 1

Проведений аналіз літератури дозволяє зробити такі висновки.

1. Двовимірні карбіди й нітриди перехідних металів є перспективними матеріалами з надзвичайними електрохімічними, електронними та механічними властивостями, які мають широкий потенціал застосування в різноманітних галузях. Зазначені матеріали інтенсивно досліджуються як експериментально, так і теоретично методами молекулярної динаміки та розрахунків із перших принципів. Проте, зважаючи на недавнє відкриття максенів, дотепер не має загального потенціалу міжатомної взаємодії, що міг би на достатньому рівні відтворювати поведінку всіх синтезованих максенів. Окрім цього, донедавна також не існувало відповідного потенціалу для окремих максенів таких, як, наприклад, карбіди титану. У дисертаційні роботі запропонований емпіричний підхід, який дає змогу описати поведінку $Ti_{n+1}C_n$ зразків під дією зовнішнього впливу. Запропонована модель також дозволяє описати поведінку під час деформації об'ємних прекурсорів $Ti_{n+1}C_n$ максенів – трьохкомпонентних наноламінітів $Ti_{n+1}AlC_n$ MAX фаз.

2. У зв'язку із високою потребою у використанні металевих наночастинок дорогоцінних металів існує великий попит на визначення температурної стабільності зразків за певних умов. Водночас проведення експериментальних досліджень ускладнюється малими розмірами досліджуваних зразків. Тому вивчення термодинамічних властивостей металевих наночастинок різного хімічного складу та форми також є актуальною задачею сучасного матеріалознавства.

3. Окрім прикладного значення, дослідження механічних та термодинамічних властивостей наноматеріалів мають також і фундаментальне,

оскільки дозволяють розширити уявлення про процеси, що відбуваються в досліджуваних зразках на атомістичному рівні.

Саме таким дослідженням і присвячена більша частина запропонованої дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 2

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $Ti_{n+1}C_n$ МАКСЕНІВ

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 під час проєктування новітніх пристроїв. Зазначена властивість стає ще більш вирішальною у випадку, коли мова йде про пристрої, що проєктуються та створюються з використанням сучасних нанотехнологій та наноматеріалів. Така ситуація особливо актуальна для двовимірних наноматеріалів, зразки яких за більшістю своїх властивостей відрізняються від своїх вихідних сполук. Яскравим прикладом такої ситуації може слугувати графен [57], що за механічними параметрами значно переважає свій тривимірний аналог – графіт.

Як зазначалося вище, двовимірні карбіди титану $Ti_{n+1}C_n$ є напрочуд міцними матеріалами та характеризуються високими значеннями механічних параметрів. Так, теоретичні значення модулів пружності перевищують 500 ГПа [1, 62]. Водночас варто зазначити, що експериментальні дослідження механічних властивостей двовимірних матеріалів є набагато складнішим завданням у порівнянні з об'ємними зразками. Хоча в літературі й описані методики експериментального визначення пружних властивостей моношару графену [102], експериментальні дослідження механічних властивостей двовимірних зразків $Ti_{n+1}C_n$ є ще складнішим завданням, зважаючи на надзвичайно маленькі (декілька мікрометрів) латеральні розміри досліджуваних зразків. Уперше механічні властивості $Ti_3C_2T_2$ максену були досліджені експериментально у 2018 році [103]. І донедавна про пружні властивості максенів давали представлення лише теоретичні оцінювання, отримані методами розрахунків із перших принципів [1] та методами класичної молекулярної динаміки [22]. Водночас варто зазначити, що комп'ютерне моделювання поки що залишається єдиним способом дослідження механічних

властивостей чистих максенів, оскільки синтезовані в рамках існуючих методик зразки містять функціональні групи на поверхні. Цей розділ дисертації містить описання та результати застосування запропонованого підходу, який ґрунтується на використанні гібридних потенціалів міжатомної взаємодії для дослідження механічних властивостей двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$. Зазначений підхід дозволив уперше в рамках методів класичної молекулярної динаміки дослідити динаміку руйнування досліджуваних зразків під дією деформації розтягу та розрахувати криві навантаження.

2.1. Модель міжатомної взаємодії в $Ti_{n+1}C_n$ максенах

Основною проблемою під час моделювання двовимірних карбідів титану методами класичної молекулярної динаміки була відсутність надійного потенціалу міжатомної взаємодії, який би точно відтворював хімічну і фізичну взаємодію між атомами. Нещодавня параметризація потенціалу ReaxFF [107-109] тепер дає змогу точно описати хімічні зв'язки в $Ti_{n+1}C_n$ максенах. Однак зазначена модель містить складні математичні вирази, і, отже, моделювання великих зразків вимагає великої обчислювальної потужності. Водночас, використана в цьому розділі модель застосовує більш простий підхід [22-25], заснований на комбінації міжатомних потенціалів, що дозволяє проводити моделювання методами молекулярної динаміки відносно великих за розмірами зразків $Ti_{n+1}C_n$.

2.1.1. Взаємодія між атомами титану

З огляду на припущення, що $Ti_{n+1}C_n$ максени є металевими провідниками, і металевий тип зв'язку переважає в межах Ti шарів матеріалу, метод зануреного атома (EAM) [11] був вибраний для описання взаємодій між атомами титану в зразках $Ti_{n+1}C_n$. У рамках зазначеного потенціалу повна потенціальна енергія кристалу може бути представлена у вигляді суми двох

доданків, перший із яких описує парну взаємодію, а другий взаємодію через електронну густину:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \varphi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i), \quad (2.1)$$

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

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

Для кожного з доданків у рівнянні (2.1) є аналітична форма залежності, яка була встановлена за допомогою апроксимації даних, отриманих із розрахунків із перших принципів авторами методу [11]. Так, парна енергія міжатомної взаємодії має вигляд:

$$\varphi(r) = \frac{A \cdot \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^{20}} - \frac{B \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}}, \quad (2.2)$$

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

A, B, α, β – параметри апроксимації;

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

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

$$\rho_i = \sum_{i,j \neq i} f(r_{ij}), \quad (2.3)$$

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

$$f(r) = \frac{f_e \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}}, \quad (2.4)$$

що має такий самий вигляд, як і другий доданок у формулі (2.2), з таким самими значеннями параметрів β і λ . Далі необхідно розраховувати функції електронної густини $F(\rho_i)$, які залежно від значення ρ_i , задаються трьома рівняннями:

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1\right)^i, \quad \rho < \rho_n, \quad \rho_n = 0,85\rho_e, \quad (2.5)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1\right)^i, \quad \rho_n \leq \rho < \rho_0, \quad \rho_0 = 1,15\rho_e, \quad (2.6)$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)\right] \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^\eta, \quad \rho_0 \leq \rho. \quad (2.7)$$

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

Похідні від функцій, що входять у вирази (2.1)-(2.7) можуть бути визначені як [222]:

$$\frac{d\varphi}{dr} = -\frac{A \cdot \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\kappa\right)^{20}} \left[\alpha + \frac{20\left(\frac{r}{r_e}-\kappa\right)^{19}}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\kappa\right)^{20}} \right] \frac{1}{r_e} +$$

$$+ \frac{B \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\kappa\right)^{20}} \left[\beta + \frac{20\left(\frac{r}{r_e}-\kappa\right)^{19}}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\kappa\right)^{20}} \right] \frac{1}{r_e}, \quad (2.8)$$

$$\frac{df}{dr} = -\frac{f_e \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{20}} \cdot \left[\beta + \frac{20\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{19}}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{20}} \right] \frac{1}{r_e}, \quad (2.9)$$

а також

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{1}{\rho_n} \left[F_1 + 2F_2 \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right) + 3F_3 \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^2 \right], \quad \rho < \rho_n, \quad \rho_n = 0,85\rho_e \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{1}{\rho_e} \left[F_1 + 2F_2 \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right) + 3F_3 \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^2 \right], \quad \rho_n \leq \rho < \rho_0, \quad \rho_0 = 1,15\rho_e \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = -\frac{F_e \eta}{\rho_e} \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\eta-1} \cdot \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right), \quad \rho_0 \leq \rho. \quad (2.12)$$

Використовуючи стандартну методику [222, 223] та рівності (2.2)-(2.12), можна отримати аналітичні вирази для сил, що діють на кожен атом.

Числові значення параметрів потенціалу, а також значення атомної маси (в а.о.м.) для титану наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Параметри для моделювання титану методом зануреного атому [11]

m_{Ti}	47,867	β	4,680230	F_{n0}	-3,203773	F_1	0
r_e	2,933872	A	0,373601	F_{n1}	-0,198262	F_2	0,608587
f_e	1,863200	B	0,570968	F_{n2}	0,683779	F_3	-0,750710
ρ_e	25,565138	k	0,5	F_{n3}	-2,321732	η	0,558572
α	8,775431	λ	1,0	F_0	-3,22	F_e	-3,219176

2.1.2. Взаємодії Ti–C та C–C

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-частинкового потенціалів [12]:

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i < j} U_{ij}(r_i, r_j) + \sum_{i < j < k} W_{ijk}(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2.13)$$

Доданки вищих порядків (для чотирьох та більшої кількості частинок) за цих умов не беруться до розгляду.

Потенціальна енергія парної взаємодії описується стандартною формою потенціалу Леннард-Джонса [13]:

$$U_{ij} = \begin{cases} \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_c, \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2.14)$$

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

r_0 і ε_0 – рівноважна відстань та мінімальна енергія міжатомної взаємодії;

r_c – радіус відсічки.

Потенціальна енергія взаємодії трьох атомів i , j , k визначається потенціалом Аксілрода-Теллера [14]:

$$W_{ijk} = \frac{Z(1 + 3\cos\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k)}{(r_{ij}r_{ik}r_{jk})^3}, \quad (2.15)$$

де r_{ij} , r_{ik} і r_{jk} – відстані між атомними парами: $i-j$, $i-k$ та $j-k$ відповідно;

Z – параметр інтенсивності трьох-частинкової взаємодії;

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

Для того щоби знайти похідну від енергії (2.15) спершу потрібно, використовуючи теорему косинусів, подати тригонометричні функції через відповідні компоненти відстаней:

$$\cos\theta_i = \frac{r_{ij}^2 + r_{ik}^2 - r_{jk}^2}{2r_{ij}r_{ik}}, \quad \cos\theta_j = \frac{r_{ij}^2 + r_{jk}^2 - r_{ik}^2}{2r_{ij}r_{jk}}, \quad \cos\theta_k = \frac{r_{ik}^2 + r_{jk}^2 - r_{ij}^2}{2r_{ik}r_{jk}}. \quad (2.16)$$

Тоді вираз (2.15) може бути записаний, як:

$$\begin{aligned} W_{ijk} &= \frac{Z(1 + 3\cos\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k)}{(r_{ij}r_{ik}r_{jk})^3} = \\ &= Z \left[\frac{1}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^3} + \frac{3(r_{ij}^2 + r_{ik}^2 - r_{jk}^2)(r_{ij}^2 + r_{jk}^2 - r_{ik}^2)(r_{ik}^2 + r_{jk}^2 - r_{ij}^2)}{8r_{ij}^5 r_{ik}^5 r_{jk}^5} \right] = \\ &= Z \left[\frac{1}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^3} + \frac{-r_{jk}^6 - r_{ik}^6 - r_{ij}^6 + r_{ij}^4 r_{ik}^2 + r_{ij}^4 r_{jk}^2 + r_{ij}^2 r_{ik}^4 + r_{ij}^2 r_{jk}^4 + r_{ik}^4 r_{jk}^2 + r_{ik}^2 r_{jk}^4 - 2r_{ij}^2 r_{ik}^2 r_{jk}^2}{8r_{ij}^5 r_{ik}^5 r_{jk}^5} \right]. \quad (2.17) \end{aligned}$$

Використовуючи (2.15), можна знайти аналітичний вираз для похідної

$$\frac{\partial W_{ijk}}{\partial x_{ij}} \quad [224]:$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_{ijk}}{\partial x_{ij}} &= \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_{ij}} \frac{\partial W_{ijk}}{\partial r_{ij}} = \frac{x_{ij}}{r_{ij}} \frac{\partial W_{ijk}}{\partial r_{ij}} = \\ &= \frac{x_{ij}}{r_{ij}} Z \left[-\frac{3}{r_{ij}^4 r_{ik}^3 r_{jk}^3} - \frac{3}{8r_{ik}^5 r_{jk}^5} + 3\frac{5r_{ik}}{8r_{ij}^6 r_{jk}^5} + 3\frac{5r_{jk}}{8r_{ij}^6 r_{ik}^5} - \frac{3}{8r_{ij}^2 r_{ik}^3 r_{jk}^5} - \frac{3}{8r_{ij}^2 r_{ik}^5 r_{jk}^3} \right] + \\ &+ \frac{x_{ij}}{r_{ij}} Z \left[-3\frac{3}{8r_{ij}^4 r_{ik}^3 r_{jk}^5} - 3\frac{3}{8r_{ij}^4 r_{ik}^5 r_{jk}^3} - 3\frac{5}{8r_{ij}^6 r_{ik}^3 r_{jk}^3} - 3\frac{5}{8r_{ij}^6 r_{ik}^5 r_{jk}^3} + 3\frac{6}{8r_{ij}^4 r_{ik}^3 r_{jk}^3} \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

Числові значення параметрів потенціалів Леннард-Джонса та Аксілрода-Теллера для взаємодії між атомами титану та вуглецю підібрані в роботі [12] під час моделювання взаємодії атомів титану з вуглецевими нанотрубками та адаптовані для моделювання $Ti_{n+1}C_n$ максенів у роботі [22].

2.2. Моделювання деформації розтягу та розрахунок механічних напружень

2.2.1. Загальна конфігурація експерименту

На початку моделювання всі атоми системи були розміщені у вихідних положеннях, щоб утворити ідеальний $Ti_{n+1}C_n$ моношар. Загальна кількість кроків моделювання системи становила $2 \cdot 10^5$. За допомогою термостату Берендсена [19] температура підтримувалася на рівні 300 К. Латеральні розміри (x і y) зразків варіювалися в межах від $19,50 \times 16,84$ нм до $38,71 \times 33,47$ нм відповідно, а загальна кількість атомів змінювалася від 12288 до 87808 залежно від типу максену та його розмірів.

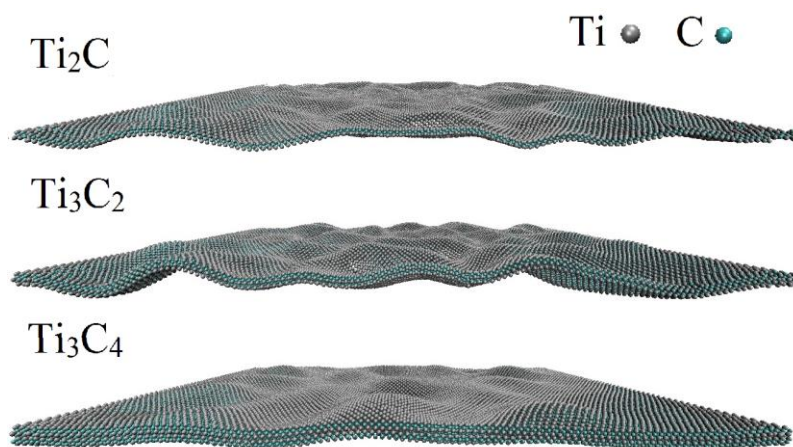


Рис. 2.1. Атомістичні конфігурації $Ti_{n+1}C_n$ зразків з $n = 1, 2$ і 3 для 300 K після врівноваження

Знімки атомної конфігурації зразків після врівноваження систем показані на рис. 2.1. Під час моделювання також було розраховано потенціальну енергію частинок, температуру системи та швидкість. Типові графіки залежності потенціальної енергії (E_{pot}) та температури, а також розподіл швидкості для Ti_2C зразка показано на рис. 2.2.

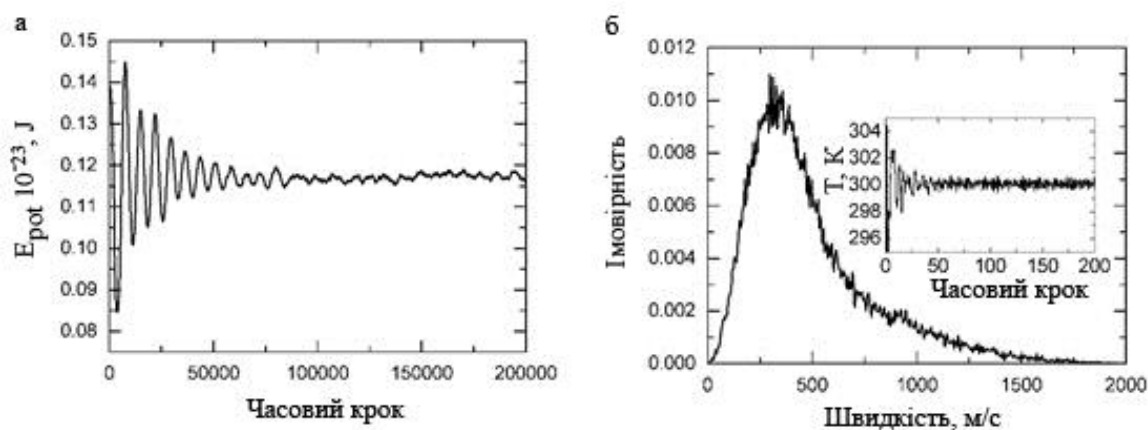


Рис. 2.2. Залежність потенціальної енергії від часового кроку (а) та розподіл ймовірностей швидкостей (б) для зразка Ti_2C (внутрішня панель показує температуру системи під час моделювання)

Як видно з рис. 2.2, потенціальна енергія системи після декількох великих коливань на початку циклу досягає рівноважного значення з передбачуваними статистичними коливаннями навколо неї. Розподіл

швидкостей повторює профіль Максвелла-Больцмана, тоді як температура системи підтримується на рівні 300 К.

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

За деформації зразка механічні напруження обчислювалися з використанням теореми віріалу [225], як:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^N r_{\alpha\beta}^i f_{\alpha\beta}^j - m^\alpha v_i^\alpha v_j^\alpha \right), \quad (2.19)$$

де i і j – компоненти декартових координат;

α, β – атомні індекси;

$r_{\alpha\beta}^i, f_{\alpha\beta}^j$ – відповідні компоненти векторів відстаней і сил між атомами α і β ;

m – атомна маса;

V – об'єм зразка.

2.2.2. Зразок Ti_2C під час різних видів деформації розтягу

2.2.2.1. Осьове зміщення

Деталі методики проведення навантаження розтягу описано в роботі [22]. Під час деформації розтягування п'яти приграничних атомних шарів із фіксованою міжатомною відстанню на одному боці зразка розтягувалися в напрямку x зі швидкістю деформації $0,0004 \text{ ps}^{-1}$, тоді як відповідні атомні шари на протилежному боці зразка залишалися фіксованими.

Для найтоншого Ti_2C максену розрив зв'язку починається в крайніх атомних шарах зразка в точках найвищого локального напруження та поширюється глибше в напрямку центру вздовж атомних шарів, що

зміщуються. Розтріскування матеріалу супроводжується згортанням Ti_2C листа поблизу зростаючої щілини. Також тріщини можуть почати утворюватися на протилежній стороні зразка, поруч із фіксованими атомами, коли деформація набуває певного значення.

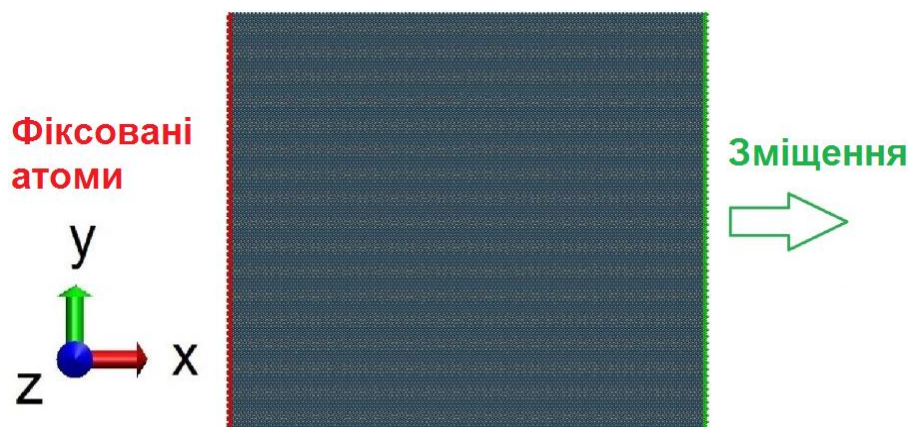


Рис. 2.3. Схематичне зображення процедури осьового зміщення

Після повного розривання зразка праворуч він продовжує збігатися через високу поверхневу енергію та вільні граничні умови в z напрямку. Фрагменти зразка Ti_2C після його руйнування наприкінці процесу моделювання показують, що у Ti_2C атоми все одно локально зберігають свою структуру, подібно моношару графену. Знімки зміни атомної конфігурації зразка Ti_2C для різних значень напруження показані на рис. 2.4. Очевидно, що ближній порядок, пов'язаний із локальною структурою максенів, зберігається в атомній конфігурації для всіх зразків.

Для підтвердження отриманих результатів були проведені симуляції кривих залежності напруження від деформації з різною швидкістю деформації для $Ti_{n+1}C_n$ зразків. У цих моделюваннях були використані три значення швидкості деформації: $0,0002 \text{ ps}^{-1}$, $0,004 \text{ ps}^{-1}$ та $0,001 \text{ ps}^{-1}$. Результати моделювання показані на рис. 2.5. Як і очікувалося, усі криві залежності напруження від деформації, отримані за різних швидкостей деформації, мають

лінійну ділянку пружної деформації, водночас нахил у цій ділянці не залежить від швидкості деформації.

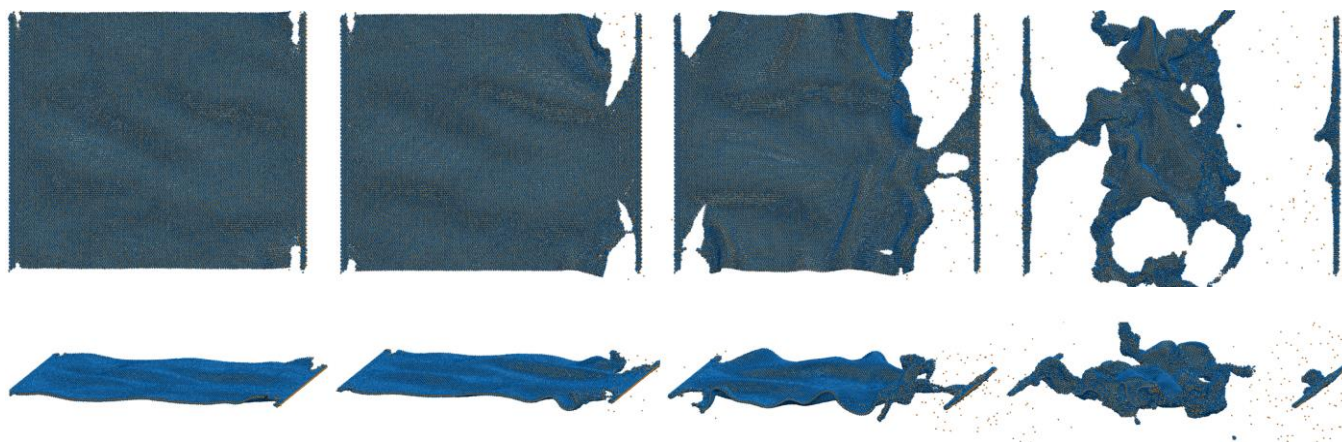


Рис. 2.4. Зміни в атомістичній конфігурації та динаміка руйнування Ti_2C зразка за деформацій 0,025; 0,05; 0,065 і 0,08 зліва направо; вигляд зверху (верхня панель) та збоку (нижня панель)

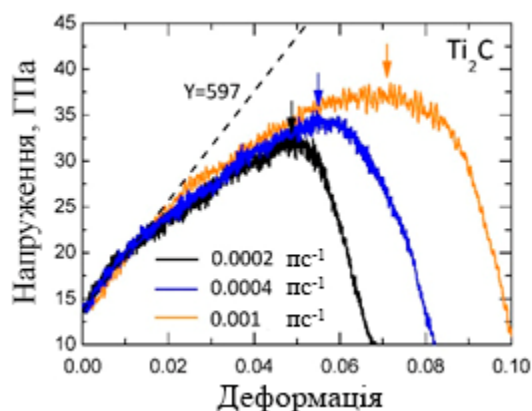


Рис. 2.5. Криві залежності напруження від деформації для Ti_2C зразка за різних швидкостей деформації. Пунктирними лініями позначена лінійна апроксимація кривих навантаження за малих деформацій. Вертикальні стрілки показують границі міцності для кожної кривої

Зсув границь міцності в бік більших значень деформації зі збільшенням швидкості деформації спостерігався для всіх $Ti_{n+1}C_n$ зразків під час моделювання. Це явище відоме, як ефект швидкості деформації [226], який спостерігався експериментально в металах і має кілька теоретичних пояснень, обговорених у роботі [227]. Цей ефект можна вважати очікуваним у проведених експериментах, оскільки взаємодія між атомами титану в досліджуваних зразках моделюється, як металевий зв'язок.

2.2.2.2. Рівномірне розтягування

У загальному випадку під час моделювання методами молекулярної динаміки розраховані значення механічних параметрів досліджуваних зразків можуть залежати від умов проведення експериментів, таких як: швидкість деформації, тип граничних умов, температура, геометрична форма зразка і спосіб реалізації процедури навантаження. Тому, для обґрунтування результатів, отриманих у попередньому підрозділі, також була застосована альтернативна процедура деформації.

Деформація розтягнення може бути застосована до 2D декількома способами (див., наприклад, [228, 229]). Так, окрім осьового зміщення, розглянутого в попередньому розділі, у літературі є описання застосування процедури рівномірного розтягування моношару графену [228]. Зазначена процедура полягає в поступовому зміщенні лівої та правої частин зразка в протилежних напрямках вздовж осі x , як це схематично показано на рис. 2.6.

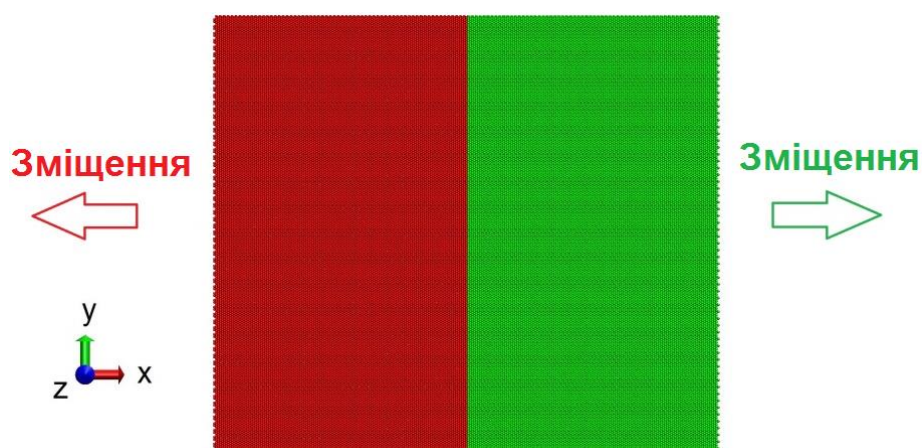


Рис. 2.6. Схематичне представлення процедури рівномірного розтягування

Розраховані атомістичні конфігурації зразка Ti_2C під час рівномірного розтягування показані на рис. 2.7. За такого типу деформації зразок зазнає рівномірного двостороннього розтягування до деякого критичного значення

деформації, де починає утворюватися тріщина. По мірі зростання деформації в центрі зразка виникають невеликі тріщини вздовж границі між двома частинами, зміщеними в протилежні сторони. За більшої деформації утворені тріщини поєднуються в більші за розміром розлами, що в підсумку призводить до повного руйнування зразка.

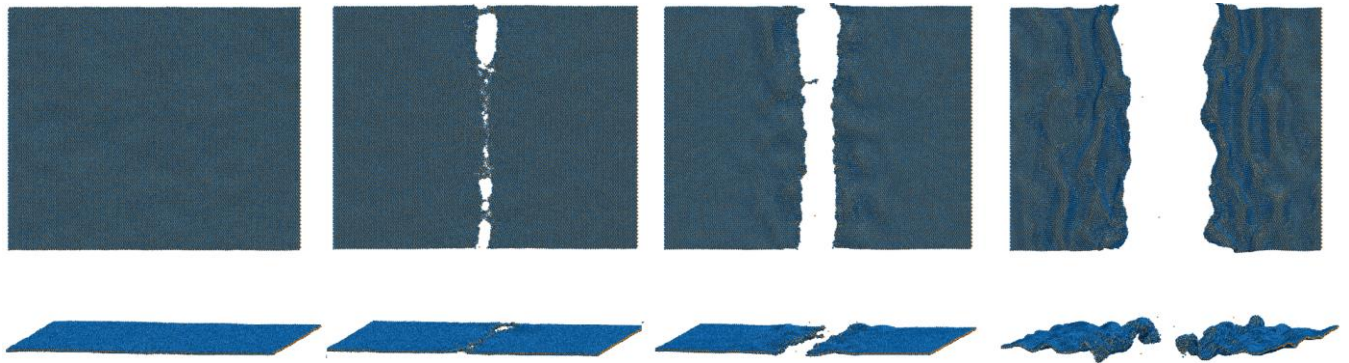


Рис. 2.7. Зміни в атомістичній конфігурації та динаміка руйнування Ti_2C зразка за різних деформацій: 0,025; 0,05; 0,065; 0,08; вигляд зверху (верхня панель) та збоку (нижня панель)

Криві навантаження, розраховані під час осьового зміщення та рівномірного розтягування, представлені на рис. 2.8.

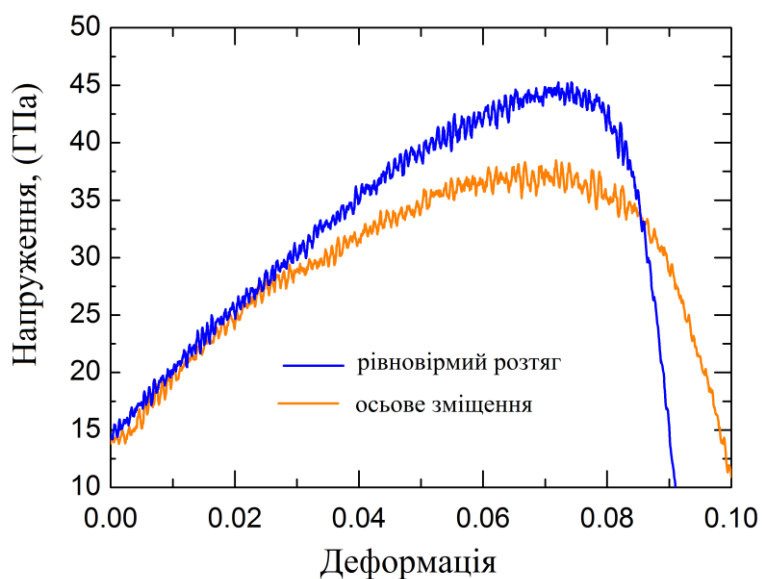


Рис. 2.8. Порівняння кривих навантаження для Ti_2C зразка, отриманих для різних процедур деформації

Як видно з рис.2.8, криві навантаження для різних процедур деформації перекриваються в зоні малих ε , що відповідає пружній деформації. Обидва методи дають близькі значення критичної деформації $\varepsilon \approx 0,07$, за якої відбувається руйнування зразка. Водночас, межа границі текучості, оцінена за допомогою моделювання методом однорідного деформаційного навантаження, має вищу величину, швидше за все, через більшу кількість атомів, залучених до деформації розтягу.

2.2.3. Динаміка руйнування та криві навантаження для зразка Ti_3C_2

Зміна атомної конфігурації зразка Ti_3C_2 схожа на поведінку тоншого Ti_2C , однак має дещо меншу тенденцію до зібгання під час деформації розтягу, що, ймовірно, пов'язано з його товщиною: він має 5 атомних шарів, у той час, як Ti_2C , – лише 3. На рис. 2.9 видно, що лише боки вздовж тріщини дещо зібгані, а сам зразок значною мірою зберігає початкову форму. Така поведінка є очікуваною, адже Ti_3C_2 максен є товстішим, а значить, повинен бути більш жорстким, ніж Ti_2C , і не таким крихким, як нанострічка графену [62], оскільки жорсткість під час згинання прогнозовано пропорційна товщині зразка в третьому ступені [62].

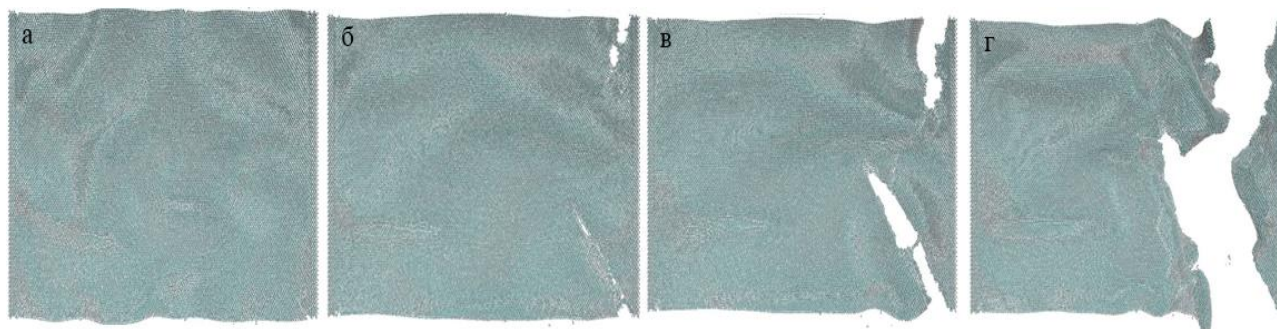


Рис. 2.9. Зміни в атомістичній конфігурації та динаміка руйнування Ti_3C_2 для різних деформацій: 0,04 (а); 0,06 (б); 0,075 (в); 0,1 (г)

Ще однією відмінністю в динаміці руйнування більш товстішого максену є розповсюдження в центральну частину зразка тріщини, яка почала утворюватись уздовж краю, що зміщуються, а також відсутність тріщин у протилежній частині зразка біля фіксованого краю, як це показано на рис. 2.9. Ця ситуація також може бути пояснена більшою товщиною Ti_3C_2 зразка проти Ti_2C і прогнозовано більшою жорсткістю.

Криві навантаження з позначеним ефективним модулем пружності та початком пластичної деформації, розраховані так само для трьох різних значень швидкості деформації, показані на рис. 2.10.

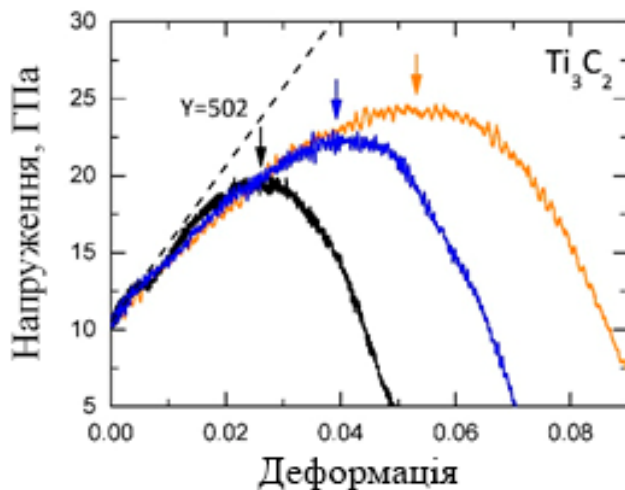


Рис. 2.10. Криві навантаження для Ti_3C_2 зразка для різних швидкостей деформації (значення швидкостей деформації такі самі, як на рис. 2.5). Пунктиром позначено ефективний модуль пружності зразку. Вертикальні стрілки демонструють межі міцності для кожної кривої

Розраховані криві мають аналогічну до попереднього випадку форму: ділянка з близьким до лінійного зростання напружень під час збільшення розтягу, що відповідає пружній деформації на початку залежностей, з подальшим уповільненням залежності та різким спаданням, що відповідає початку руйнування зразка. Значення ефективного модуля пружності, розраховане для Ti_3C_2 зразка склало приблизно 500 ГПа, що є меншим відповідного параметру для тоншого Ti_2C , але зазначена ситуація якісно узгоджується з даними розрахунків із перших принципів [62]. Окрім цього, для Ti_3C_2 максену також спостерігався ефект швидкості деформації (рис. 2.10).

2.2.4. Механічні властивості та поведінка під час деформації зразка Ti_4C_3

Аналогічним чином було досліджено поведінку та динаміку руйнування Ti_4C_3 максену під час осьового зміщення. Динаміка руйнування й розраховані криві навантаження показані на рис. 2.11 та рис. 2.12 відповідно.

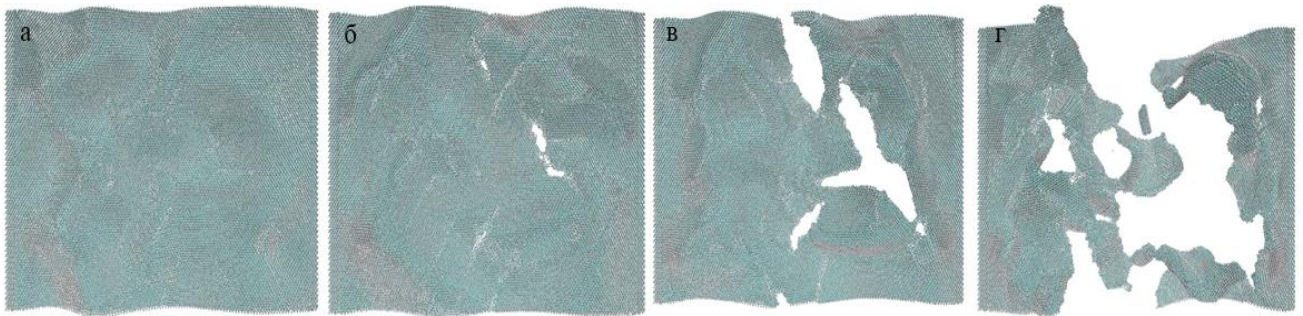


Рис. 2.11. Зміни в атомістичній конфігурації та динаміка руйнування зразка Ti_4C_3 для різних деформацій: 0,025 (а); 0,035 (б); 0,06 (в); 0,1 (г)

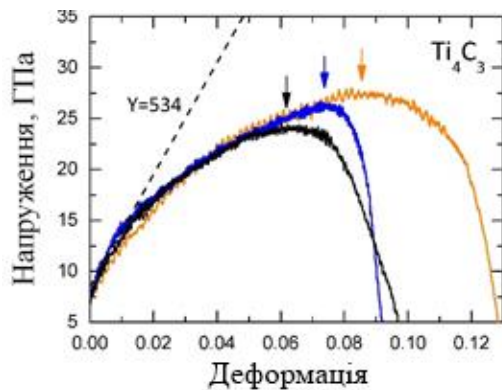


Рис. 2.12. Криві залежності напруження від деформації за різних видкостей деформації для Ti_4C_3 . Пунктирними лініями позначена ділянка лінійної залежності напруження від деформації. Вертикальні стрілки показують границі міцності для кожної кривої

Динаміка руйнування найтовщого максену Ti_4C_3 дещо відрізняється від двох попередніх випадків. Так, утворення перших тріщин відбувається в центральній частині зразка Ti_4C_3 , а не вздовж правого боку зразка, який поступово зміщується, як це спостерігалось для тонших максенів. Утворені тріщини далі збільшуються в розмірах та перекриваються, що призводить до

руйнування центральної частини зразка з формуванням декількох фрагментів (рис. 2.11). За цих умов варто зазначити, що утворені фрагменти не мають тенденції до згортання, і здебільшого зберігають двовимірну структуру максенів.

Криві навантаження для Ti_4C_3 зразка, розраховані під час розтягування з різною швидкістю, також демонструють наявність ефекту швидкості деформації. Водночас, отримане значення ефективного модуля пружності становить 534 ГПа, що є вищим, ніж аналогічний параметр для Ti_3C_2 , та нижчим, ніж розрахований модуль пружності Ti_2C .

2.2.5. Порівняння поведінки зразків $Ti_{n+1}C_n$ з $n = 1, 2$ і 3 під час розтягування

Для більш повного розуміння механічних властивостей $Ti_{n+1}C_n$ максенів залежно від товщини зразків, були побудовані криві навантаження для всіх досліджених зразків за однакової швидкості деформації (рис. 2.13). Усі отримані криві мають схожу форму з початковою лінійною ділянкою, що пов'язана з пружною деформацією. Зі збільшенням деформації напруження і далі зростає до критичного значення – границі плинності, за яким відбувається різке падіння кривої, пов'язане з руйнуванням зразка. Значення модуля Юнга, отримані лінійною регресією кривих навантаження за малих деформацій $\varepsilon < 0,002$ складають 597; 502 та 534 ГПа для Ti_2C , Ti_3C_2 та Ti_4C_3 зразків відповідно. Помилка інтерполяції даних міститься в межах 10 %. Ці результати близькі до опублікованих, отриманих із розрахунків із перших принципів [64]. Проте, варто зазначити про якісну невідповідність отриманих результатів. Так, згідно з даними в [64] модуль пружності $Ti_{n+1}C_n$ зменшується зі збільшенням n . На відміну від цього, отримані в дисертаційні роботі результати мають нерегулярний характер для $n > 1$. Водночас, як і в [64] найвище значення модуля Юнга отримано для найтоншого Ti_2C максену. Така невідповідність може бути пояснена недосконалістю використаної моделі міжатомної взаємодії

та особливостями проведених розрахунків. За цих умов нерегулярну поведінку в залежності від n також демонструють значення критичних деформацій та напружень, що відповідають руйнуванню зразків.

Найвище значення критичної деформації перед руйнуванням, приблизно 0,08, демонструє Ti_4C_3 максен, а найбільші критичні напруження – Ti_2C (рис. 2.13).

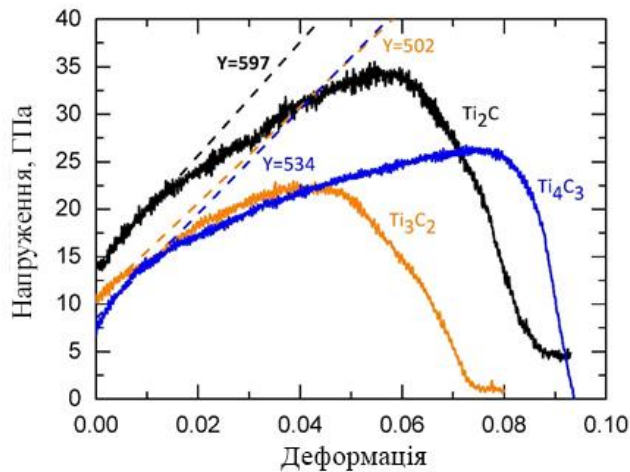


Рис. 2.13. Криві залежності напруження від деформації, отримані для зразків Ti_2C , Ti_3C_2 та Ti_4C_3 під час їх деформації розтягу. Штрихові лінії екстрапольовані з початкових лінійних ділянок кривих залежності

2.3. Жорсткість під час згинання Ti_2C нанострічки

Жорсткість під час згинання (англ. *Bending rigidity*) є важливим параметром, що характеризує пружні властивості матеріалу за згинаючої деформації. Вказаний параметр описує механічну стійкість об'єкту до зовнішньої згинаючої сили. Вивчення поведінки двовимірних матеріалів під час згинаючої деформації має особливий інтерес через їх потенційне застосування в якості мембран та резонаторів у пристроях наноелектроніки [230-232], а також у різноманітних композитах. Нещодавно було показано, що $Ti_{n+1}C_n$ максени є більш стійкі до згину, ніж графен, оскільки шари Ti_3C_2 залишаються в планарній формі в композиційних полімерних розчинах [233].

У рамках загальної теорії пластин [234] жорсткість під час згинання D пов'язана із зовнішньою силою згину F і відхиленням у центрі пластини w через рівняння:

$$\frac{F}{w} = \frac{D}{\beta L^2}, \quad (2.20)$$

де L – довжина платини;

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

Отже, жорсткість за згинання наноліста максену може бути розрахована з рівняння (2.12) за допомогою наведення згинаючого навантаження в центральну зону зразка та вимірювання відповідного відхилення.

Механічні властивості максенів були досліджені методами молекулярної динаміки та теорії функціоналу густини (DFT) [100]. Зокрема, було показано, що модуль Юнга для максенів є меншим, ніж відповідний параметр графену, однак, більша товщина моношарів максенів проти графену дала змогу авторам [100] припустити, що жорсткість під час згинання для максенів повинна бути значно вищою, ніж для графену. Ця гіпотеза ще ніколи не перевірялася. Цей підрозділ дисертації містить результати моделювання методами класичної молекулярної динаміки згинаючої деформації нанострічок трьох зразків двовимірних карбідів титану. Наведені результати обчислень пружних параметрів двовимірного Ti_2C за згинання, а також порівняння їх з аналогічними даними для інших двовимірних матеріалів. Проведені динамічні моделювання забезпечують гарний початок для обговорення та експериментальних вимірювань пружних властивостей $Ti_{n+1}C_n$ максенів.

2.3.1. Модель згинаючої деформації

Для моделювання згинаючої деформації зразка Ti_2C під зовнішнім навантаженням була використана методика, розроблена для розрахунку жорсткості під час згинання нанострічок графену (англ. GNR – *Graphene*

nanoribbon) [235, 236]. Так, відповідно до алгоритму [235] було розглянуто нанострічку Ti_2C довжиною 12,0 нм і шириною 1,1 нм, розташовану в декартові системі координат. Періодичні граничні умови були застосовані в напрямку y . Три шари атомів на обох боках нанострічки залишалися нерухомими під час моделювання. Зовнішня згинаюча сила була застосована до атомів титану в центральній частині верхнього шару зразка Ti_2C . Схематичне зображення експериментальної конфігурації показано на рис. 2.14.

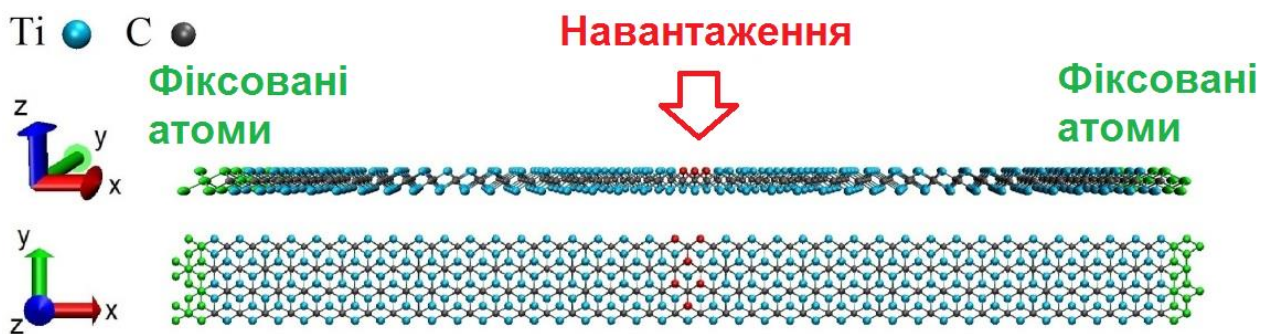


Рис. 2.14. Конфігурація досліджуваної системи. Фіксовані атоми на боках зразка Ti_2C показані зеленим кольором. Зовнішня сила застосовується до центральних атомів титану, які позначені червоним кольором. Періодичні та вільні граничні умови реалізовані в y та z напрямках відповідно

Зовнішня сила застосовувалася з використанням алгоритму постійної сили (англ. *Constant force algorithm*) [18]. Під дією зовнішньої сили система досягала стаціонарного стану, після чого центральне відхилення вимірювалось, як середнє вертикальне положення навантажених атомів впродовж наступних 5×10^5 кроків моделювання. Після розрахунку центрального відхилення зовнішня сила збільшувалася і процедура повторювалася. Отже, задаючи зовнішнє навантаження F і вимірюючи відповідне відхилення в центрі w , жорсткість під час згинання D можна розрахувати за допомогою рівняння (2.12).

Температура системи підтримувалася на рівні 1 К, як у роботі [235], з використанням термостату Берендсена [19]. Таке значення температури обрано для виключення впливу теплових флуктуацій зразка на результати розрахунків. Рівняння руху були інтегровані з кроком $dt = 0,2$ фс. Для розрахунку сил міжатомної взаємодії використовувалася модель аналогічна тій, що була описана в попередньому підрозділі.

2.3.2. Механічні параметри зразка Ti_2C

Моделювання було розпочато зі значення зовнішньої сили $F = 0,03$ нН та вимірювання відповідного центрального відхилення w після того, як системою досягався стаціонарний стан. Далі відбувалося збільшення сили з кроком $\Delta F = 0,03$ нН після того, як всі необхідні дані були записані. Залежність центрального прогину нанострічки Ti_2C від прикладеної згинаючої сили показано на рис. 2.15 а.

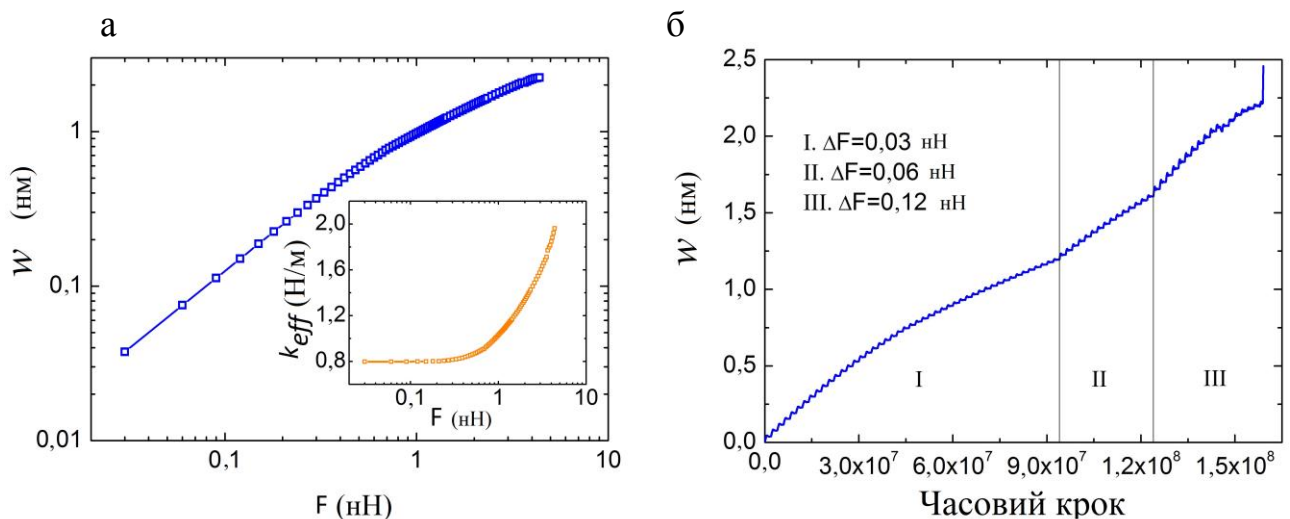


Рис. 2.15. Відхилення в центрі нанострічки Ti_2C як функція прикладеної сили згину. Внутрішня панель показує залежність ефективного коефіцієнту жорсткості (а). Часова залежність прогину з позначеними ділянками різного збільшення сили (б)

Як показує рис. 2.15, залежність починається з майже лінійної ділянки, для якої ефективний коефіцієнт жорсткості зразка $k_{eff} = \frac{F}{w}$ (показаний на внутрішній панелі на рис. 2.15 а залишається майже постійним). Загальна часова залежність центрального відхилення за різних значень приросту сили ΔF показана на рис. 2.15 б.

У цьому режимі кожне значення сили, що змінюється з кроком $\Delta F = 0,03$ нН призводить до відповідного приросту центрального відхилення $\Delta w \approx 0,037$ нм. У момент, коли прикладена сила досягає значення $F \approx 0,6$ нН (що відповідає центральному прогину $w \approx 0,7$ нм), ефективний коефіцієнт жорсткості зразка Ti_2C починає збільшуватися від початкового значення $k_{eff} \approx 0,82$ Н/м, у результаті чого також збільшується приріст центрального відхилення Δw нанострічки за $\Delta F = 0,03$ нН (рис. 2.15 б, ділянка I).

Щоби підтримувати Δw в межах одного діапазону впродовж усього експерименту, приріст сили був збільшений до $\Delta F = 0,06$ нН у момент, коли прикладене навантаження та відповідний прогин досягли значень $F = 1,44$ нН та $w \approx 1,227$ нм відповідно (рис. 2.15 б, ділянка II) і до $\Delta F = 0,12$ нН, коли навантаження і відхилення дорівнювали $F = 2,34$ нН та $w \approx 1,641$ нм відповідно (рис. 2.15 б, ділянка III).

Типові часові залежності вертикальної координати центральної зони зразка під час трьох кроків індентації з різними значеннями приросту згинаючої сили представлені на рис. 2.16 а та 2.16 б. Як видно з рисунків, за малих відхилень спостерігається лише незначна вертикальна віддача (рис. 2.16 а), тоді як в нелінійному режимі спостерігаються помітні згасаючі коливання (рис. 2.16 б).

Розрив зразка Ti_2C розпочався тоді, коли згинаюча сила досягла значення $F \approx 4,5$ нН, з найбільшим зафіксованим відхиленням $w \approx 2,231$ нм.

Знімки атомної конфігурації нанострічки Ti_2C за різних центральних прогинів представлені на рис. 2.17.

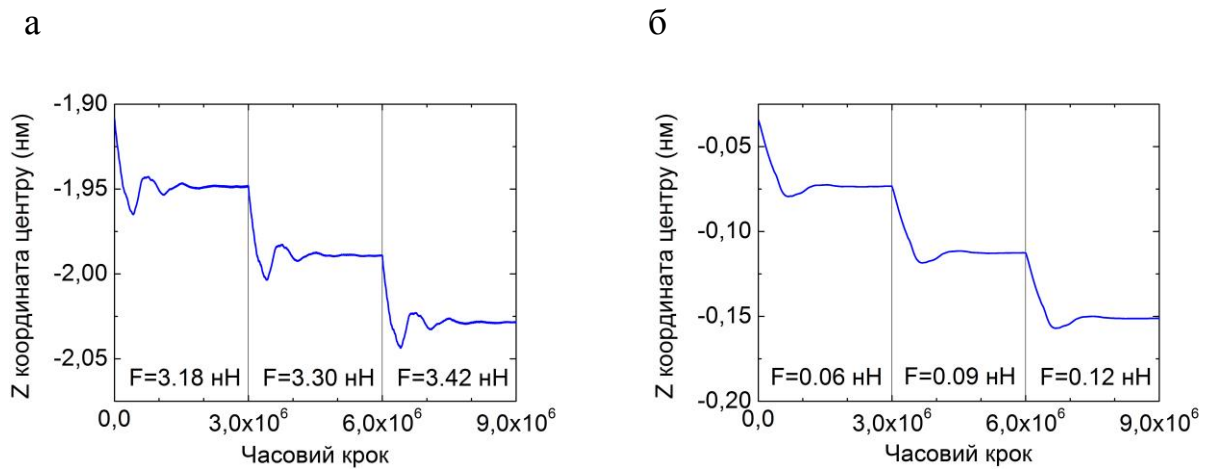


Рис. 2.16. Часові залежності координати Z нанострічки Ti_2C під час трьох кроків інденатації за малих (а) і великих (б) відхилень, та в чотири рази більшому прирості сили в панелі (б)

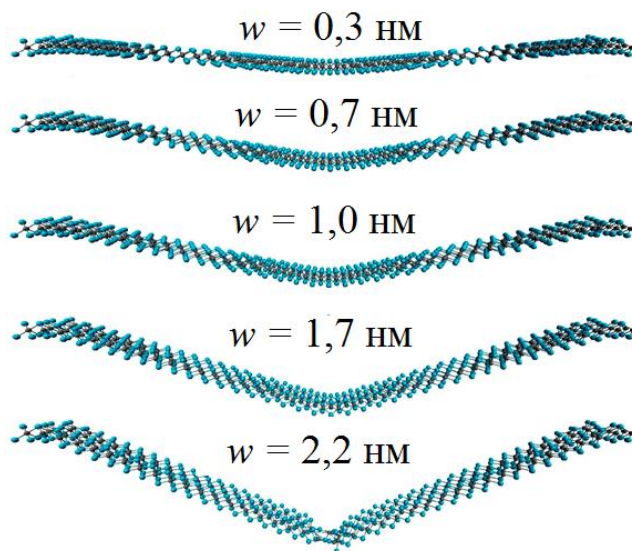


Рис. 2.17. Зміна атомістичної конфігурації нанострічки Ti_2C під зовнішньою згинаючою силою за різних значень центрального прогину w . Початок пошкодження зразка видно на останньому знімку ($w \approx 2,2$ нм)

На рис. 2.18 показана розрахована жорсткість під час згинання, як функція вимірюваного центрального відхилення (головна панель) і прикладеної сили (вставка).

У межах лінійного режиму відхилення (до значень $0,4F - 0,5$ нм), жорсткість під час згинання дещо збільшується від початкового значення

$D \approx 5,21$ eВ, після чого нелінійно зростає для високих w . Під час подальшого збільшенні прикладеної сили жорсткість за згинання збільшується до максимального значення $D \approx 12,79$ eВ безпосередньо перед руйнуванням зразка.

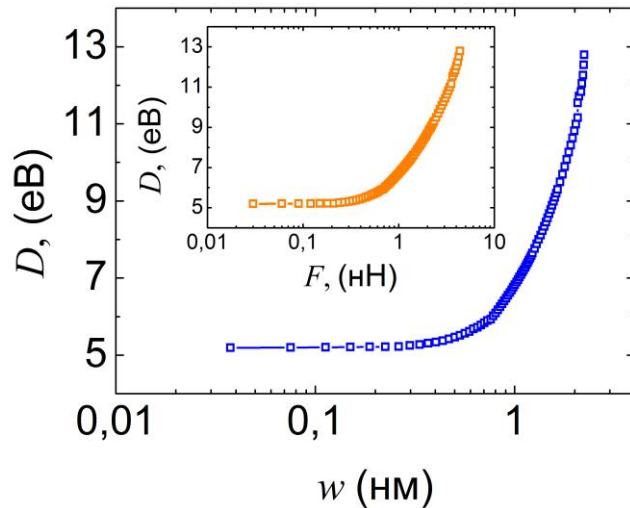


Рис. 2.18. Жорсткість під час згинання нанострічки Ti_2C як функція прогину в середині (основний графік) і прикладеної сили (вставка)

2.3.3. Зразки Ti_3C_2 Ti_4C_3 під дією згинаючої деформації

Як зазначалося вище, жорсткість під час згинання, як очікується, має збільшуватись із товщиною зразка h пропорційно $\propto h^3$, тому вивчення поведінки за згинання максенів $Ti_{n+1}C_n$ з $n > 1$ представляє особливий інтерес. А отже, динамічні моделювання нанострічок Ti_3C_2 і Ti_4C_3 під згинаючим навантаженням також були виконані.

Для вивчення згинальних властивостей нанострічок Ti_3C_2 та Ti_4C_3 було використано вищенаведену методологію обчислень із додатковими граничними умовами. Зокрема, граничні атоми вздовж довгого боку нанострічок були зафіксовані в xu площині під час згинання, оскільки було виявлено, що без цього обмеження зразок має тенденцію до нахилу в площині ZY (див. рис. 2.14), а також до прогресуючої деформації кручення, що робило дослідження неможливим. Крім того, для запобігання стисканню

зразка в точці, де було прикладене навантаження, згинаюча сила застосовувалася до всіх центральних атомів, на відміну від застосування лише до верхніх атомів Ti у випадку Ti_2C , описаному вище. Порівняльний аналіз показує, що додаткові обмеження не впливають на результати, отримані для нанострічки Ti_2C , з періодичними граничними умовами та нормальною силою, застосованою тільки до найвищих атомів титану, однак ці додаткові обмеження необхідні для збереження згинаючої поведінки зразків упродовж усього моделювання.

Результати зазначених моделювань представлені на рис. 2.19 і 2.20.

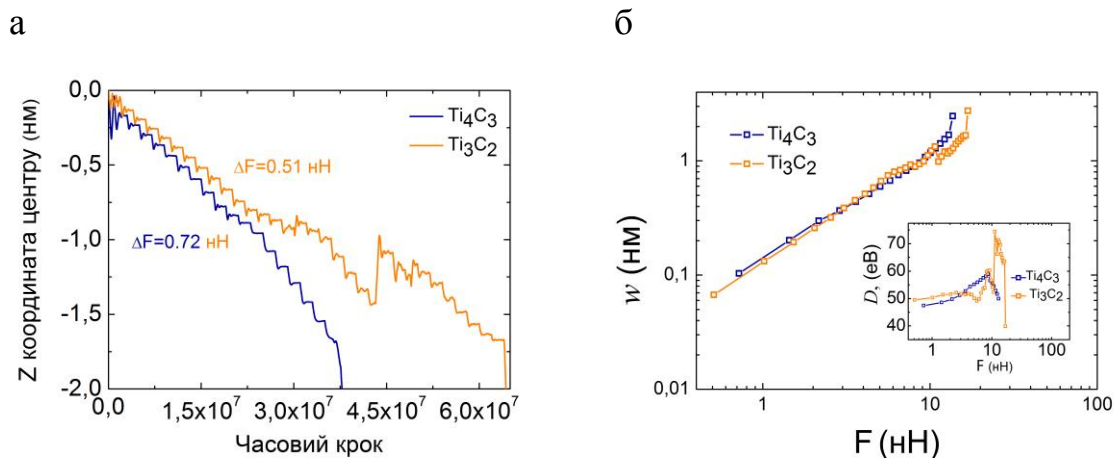


Рис. 2.19. Часові залежності координати Z середньої точки для нанострічок Ti_3C_2 і Ti_4C_3 під час моделювання згинаючого навантаження; відповідні прирости сили показаний на графіку (а). Відхилення нанострічок Ti_3C_2 і Ti_4C_3 як функції прикладеної сили згину; вставка показує відповідні залежності жорсткості при згині (б)

На рис. 2.19 а показані загальні часові залежності нормальної координати центру для нанострічок Ti_3C_2 та Ti_4C_3 під час інденатації з приростом сили $\Delta F = 0,51$ нН і $\Delta F = 0,72$ нН для Ti_3C_2 і Ti_4C_3 , відповідно. Як показує рисунок, пошкодження зразків починається з менших значень центрального відхилення ($w \approx 1,7$ нм) у порівнянні з Ti_2C . До того ж пластична деформація зразків разом із пошкодженням нанострічки Ti_3C_2 у

середній частині спостерігалася для відхилення $w \approx 1$ нм, що призвело до немонотонних залежностей відхилення від прикладеного навантаження (див. рис. 2.19 та рис. 2.20). На рис. 2.19 б показано відхилення нанострічок Ti_3C_2 і Ti_4C_3 , як функції прикладеної сили згину (розрахункові значення жорсткості під час згиння D показані у вставці).

Обидві залежності є нерегулярними з ділянками, де підвищення сили згину призводить до зменшення відхилення через пластичну деформацію та розрив зразків. На відміну від нанострічки Ti_2C , лінійний режим деформації згинання не спостерігався ні для Ti_3C_2 , ні для Ti_4C_3 . Вкладка на рис. 2.19б показує, що за малих відхилень жорсткість згинання нанострічки Ti_3C_2 нелінійно збільшується від вихідного значення $D \approx 49,55$ еВ, що відповідає невеликій прикладеній силі. За більших навантажень ($F > 2,55$ нН) жорсткості при згині $D(F)$ змінюється нерегулярно через пошкодження зразка у центральній частині. Залежність $D(F)$ для зразка Ti_4C_3 також починається з нелінійного збільшення жорсткості за згинання з $D \approx 47,43$ еВ, після чого спостерігається зниження, пов'язане з пластичною деформацією після точки розриву на $F \approx 9,0$ нН.

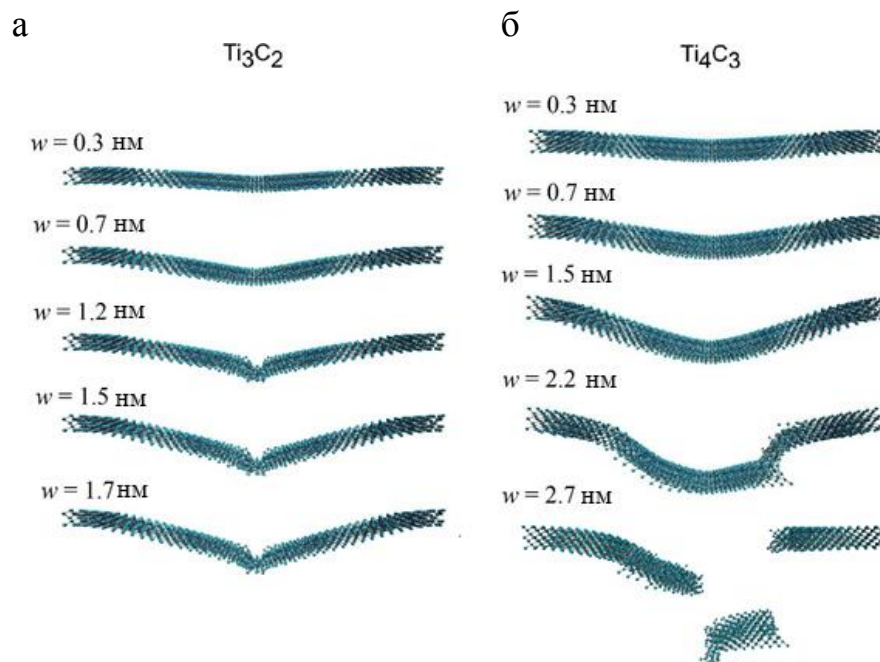


Рис. 2.20 Атомістичні конфігурації нанострічок Ti_3C_2 (а) і Ti_4C_3 (б) для різних значень відхилення в центрі

Знімки атомних конфігурацій нанострічок Ti_3C_2 і Ti_4C_3 для різних прогинів показані на рис. 2.20. Знімки демонструють, що зразок Ti_3C_2 зазнає інтенсивної пластичної деформації, яка поширюється в $[00\bar{1}]$ напрямку навколо точки навантаження, що в подальшому призводить до розриву. На відміну від цього, зразок Ti_4C_3 зберігає свою структуру під час деформації згинання безпосередньо до руйнування нанострічки, за якого в точці навантаження та прилеглих ділянках з'являються декілька тріщин, а потім відбувається розлам нанострічки на великі блоки (див. останній знімок на рис. 2.20). Подібна динаміка руйнування також спостерігалася під час моделювання деформації розтягнення Ti_2C , Ti_3C_2 і Ti_4C_3 .

2.4. Криві навантаження $Ti_{n+1}C_n$ максенів під час індентування абсолютно жорстким індентером

2.4.1. Комп'ютерна модель експерименту

У цьому підрозділі представлені результати 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 $R_s \approx 10$ 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. Індентування проводилося у напрямку осі z . Приклад типової початкової конфігурації системи показаний на рис. 2.21.

Взаємодія між атомами індентера і зразка була описана за допомогою потенціала Леннард-Джонса. Оскільки точні значення енергетичного параметру взаємодії між індентером і зразком ϵ_0 не відомі, у роботі було розглянуто три

значення параметра: $\epsilon_0 = 0,1$; $\epsilon_0 = 0,5$ і $\epsilon_0 = 1,0$ еВ. Окрім цього, для виключення впливу теплових флуктуацій, було також розглянуто моделювання за температур системи $T = 300$ К і $T = 1$ К. Температура зразків підтримувалася на постійному рівні за допомогою термостату Берендсена.

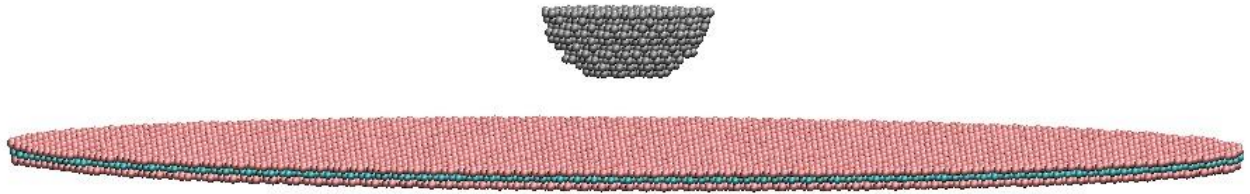


Рис. 2.21. Приклад загального вигляду типової початкової конфігурації досліджуваної системи зі зразком Ti_2C та абсолютно жорстким індентером. Атоми індентера показані сірим кольором

Також були розглянуті випадки з різними швидкостями індентування (швидкість руху індентера), які вимірюються у відносних величинах $v_1 = 0,1 \cdot v_0$; $v_2 = 0,05 \cdot v_0$; $v_3 = 0,01 \cdot v_0$, де $v_0 \approx 1333,3$ м/с.

2.4.2. Побудова кривих навантаження для різних параметрів взаємодії зразка з індентером

Отримані під час моделювання поведінки зразка за індентування криві навантаження для двовимірного карбіду титану Ti_2C для різних параметрів взаємодії представлені на рис. 2.22.

На рис.2.22 наведені криві навантаження, отримані під час індентування зразка Ti_2C для трьох різних значень параметра взаємодії ϵ_0 і трьох різних значень швидкості, як зазначалося вище. По осі абсцис на графіку показано Z координату індентера, який рухається вертикально вниз (вздовж осі Z) з початкового положення $Z = 10$. Водночас, рівноважне положення верхнього шару зразка Ti_2C є на рівні $Z = 0$.

Як видно з рис.2.22 , усі розраховані криві характеризуються присутністю значних флуктуацій, інтенсивність яких зростає як і зі збільшенням параметру взаємодії ε_0 , так і зі збільшенням швидкості руху індентера v .

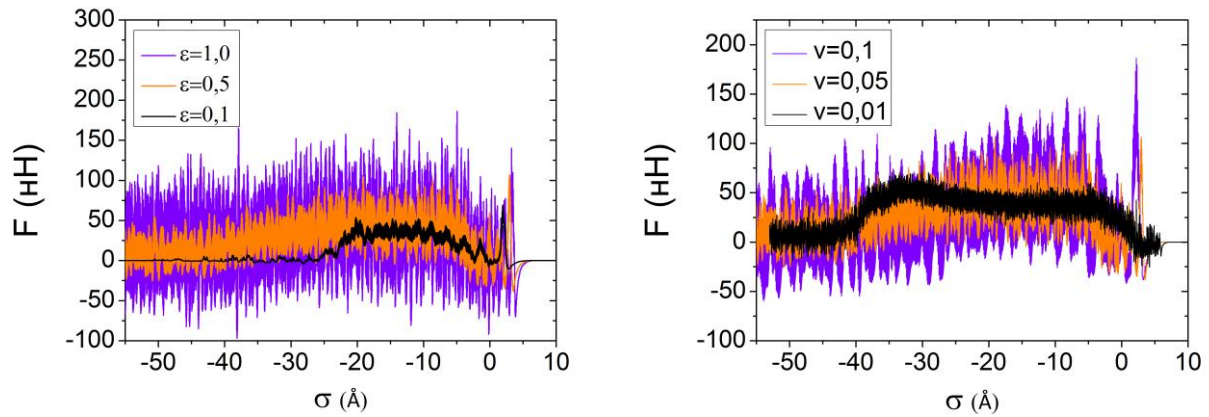


Рис. 2.22. Криві навантаження, розраховані для зразка Ti_2C для різних значень енергетичного параметру взаємодії ε_0 (ліва панель) та різних швидкостей індентування (права панель) за температури зразка $T = 300$ К. Значення параметру взаємодії та швидкості наведені на графіках

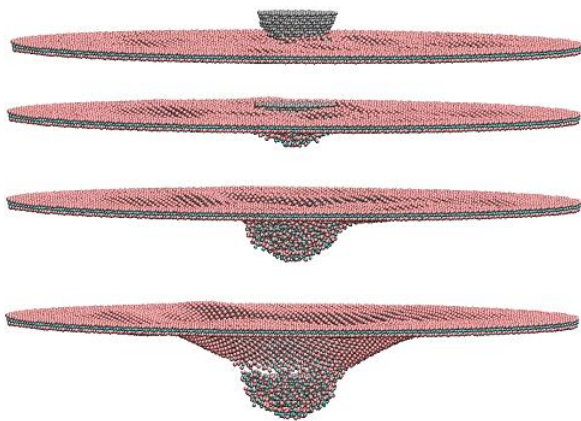


Рис. 2.23. Атомістичні конфігурації Ti_2C під час індентування за температури $T = 300$ К, параметра взаємодії $\varepsilon_0 = 0,5$ еВ, швидкості індентування $v_2 = 0,05$ та для різних значень вертикальної координати центра індентера

За таких умов також отримані криві навантаження мають характерні ділянки, що відповідають зближенню індентера зі зразком, у діапазоні значень приблизно $0 < \sigma < 5$, після чого відбувається деформації зразка та його руйнування. Динамічні зміни в атомістичних конфігураціях зразка під час

індентування показані на рис. 2.23. Руйнування зразка в центральній частині супроводжується зменшенням сили взаємодії зразка з індентером на відповідних кривих навантаження. Для випадку, наведеному на рис. 2.23, руйнування зразка спостерігається для значень деформації в центрі (координати нижньої атомної площини індентера) приблизно $\sigma \approx -2,5$ нм. Атомістичні конфігурації зразка під час індентування зі швидкістю $v_3 = 0,01$ та параметром взаємодії $\epsilon_0 = 0,5$ еВ показані на рис. 2.24. На наведених знімках конфігурацій помітно значно більші відхилення, у порівнянні з випадком $v_2 = 0,05$ під час деформації зразка в центральній частині перед руйнуванням. Також варто відмітити низьку відносну інтенсивність теплових коливань двовимірного зразка. Водночас, як виходить із рис. 2.24, під час індентування з найменшою швидкістю $v_3 = 0,01$ початок руйнування зразка відбувається за найбільшої відносної деформації в центрі, для значення приблизно $\sigma \approx -3,5$ нм. Також варто зазначити, що за низької відносної швидкості індентування, отримана крива навантаження характеризується найменшою відносною інтенсивністю флуктуацій.

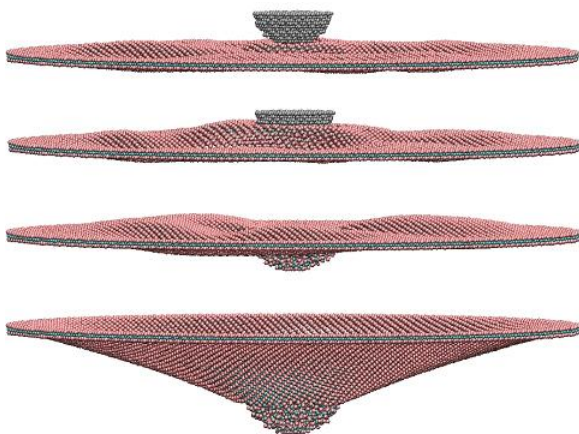


Рис. 2.24. Атомістичні конфігурації зразка Ti_2C під час індентування за температури $T = 300$ К, параметра взаємодії $\epsilon_0 = 0,5$ еВ, швидкості індентування $v_3 = 0,01$ та для різних значень вертикальної координати центра індентера

Також було проведено моделювання індентування двовимірного зразка Ti_3C_2 для значень параметру взаємодії $\epsilon_0 = 0,5$ еВ та швидкості індентування $v_2 = 0,05$ за різних температур. Розраховані криві навантаження та знімки атомістичних конфігурацій наведені на рис. 2.25 та 2.26 відповідно.

На рис. 2.25 показані криві навантаження (повні залежності та усереднені дані), отримані за температур $T = 300$ К (ліва панель) і $T = 1$ К (права панель). Як видно з рисунку, залежність, отримана за $T = 1$ К, характеризується значно меншою інтенсивністю флуктуацій проти температури $T = 300$ К. З атомістичних конфігурацій, наведених на рис. 2.56, випливає, що руйнування зразка відбувається локально в центральній ділянці, без деформації за всім зразком проти зразка Ti_2C .

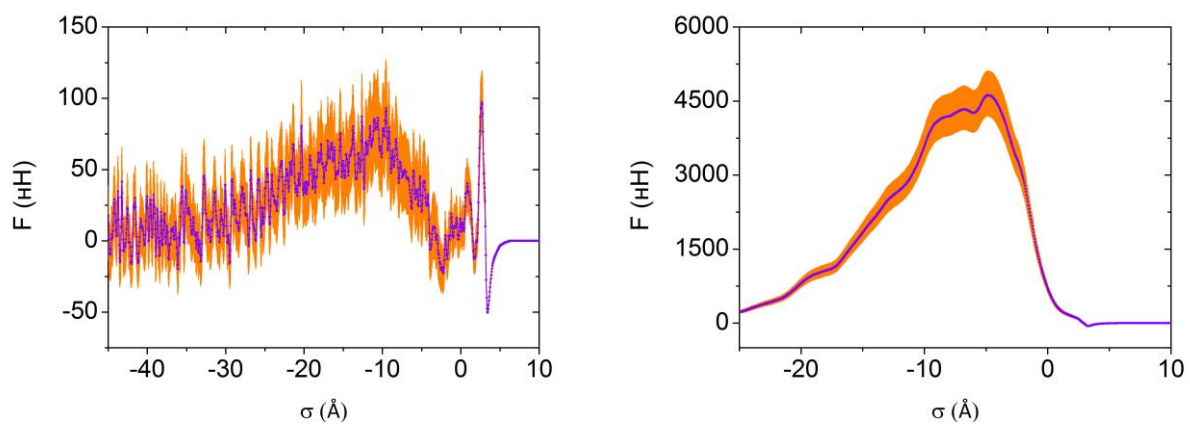


Рис. 2.25. Криві навантаження, розраховані для зразка Ti_3C_2 для параметра взаємодії $\epsilon_0 = 0,5$ eV, швидкості інденування $v_2 = 0,05$ і за температури зразка 300 К (ліва панель) і 1 К (права панель). Рожевим кольором позначено загальний вигляд кривих навантаження, фіолетовим – усереднені за часом дані

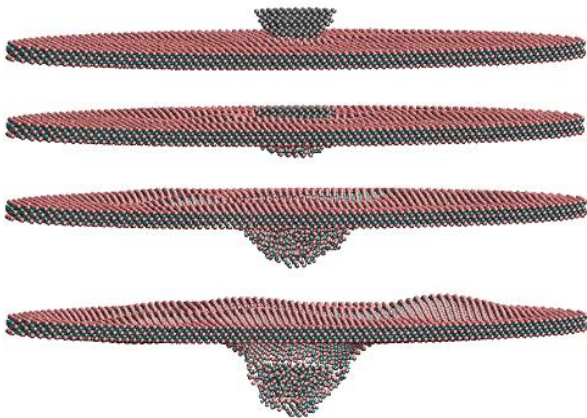


Рис. 2.26. Атомістичні конфігурації зразка Ti_3C_2 під час інденування для параметра взаємодії $\epsilon_0 = 0,5$ eV, швидкості інденування $v_2 = 0,05$, за температури зразка 300 К та для різних значень вертикальної координати центра індентера

Аналогічним чином було досліджено поведінку двовимірного зразка Ti_4C_3 . Відповідні криві навантаження та атомістичні конфігурації наведені на рисунку 2.27 та 2.28. Як видно з рисунків, отримані залежності мають типовий характер для всіх досліджуваних зразків $Ti_{n+1}C_n$. Водночас, атомістичні конфігурації показують ще більш виражений локальний характер руйнування зразка ділянки контакту з індентером, порівнюючи зі зразками Ti_2C і Ti_3C_2 . Окрім цього, як це впливає з рис. 2.28, початок руйнування зразка Ti_4C_3 відбувається за значень деформації близько $\sigma \approx -1,5$ нм, що є більшим за відповідне значення для Ti_3C_2 і меншим для Ti_2C .

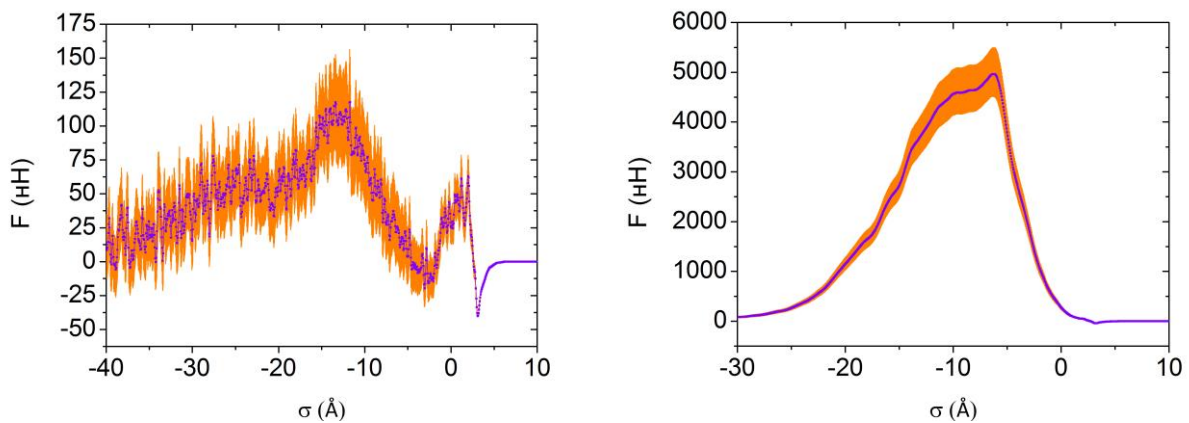


Рис. 2.27. Криві навантаження, розраховані для зразка Ti_4C_3 для параметра взаємодії $\epsilon_0 = 0,5$ еВ, швидкості інденування $v_2 = 0,05$ та за температури зразка 300 К (ліва панель) і 1 К (права панель). Рожевим кольором позначено загальний вигляд кривих навантаження, фіолетовим – усереднені за часом дані

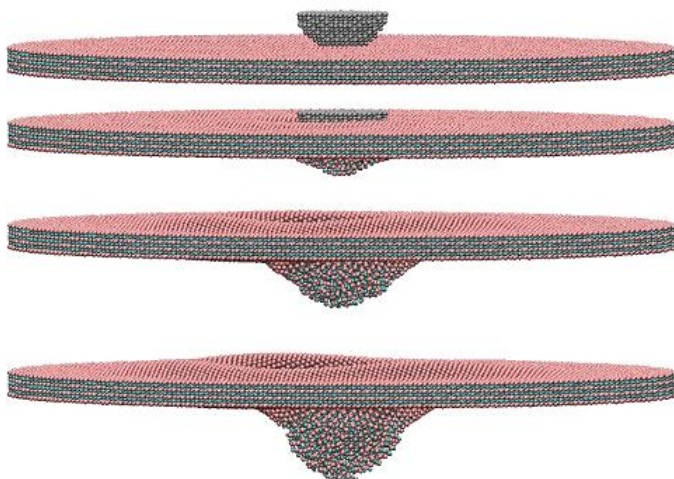


Рис. 2.28. Конфігурації Ti_4C_3 максену під час інденування для параметра взаємодії $\epsilon_0 = 0,5$ еВ, швидкості інденування $v_2 = 0,05$ та за температури зразка 300 К для різних значень вертикальної координати центра індентера

Отже, можна зробити висновок про нелінійний характер залежності критичної деформації від товщини зразка. Водночас, необхідно врахувати вплив теплових флуктуацій і відносні розміри зразків по глибині.

2.4.3. Індентування за різних температур

Як зазначалося вище, криві навантаження, розраховані під час індентації зразка, за температури $T = 300$ К характеризуються значними тепловими флуктуаціями, що може сильно ускладнити розрахунок відповідних механічних параметрів. У зв'язку з цим, було проведено моделювання індентації зразків за температури $T = 1$ К. Порівняльний аналіз результатів, отриманих для різних температур наведений на рис. 2.29.

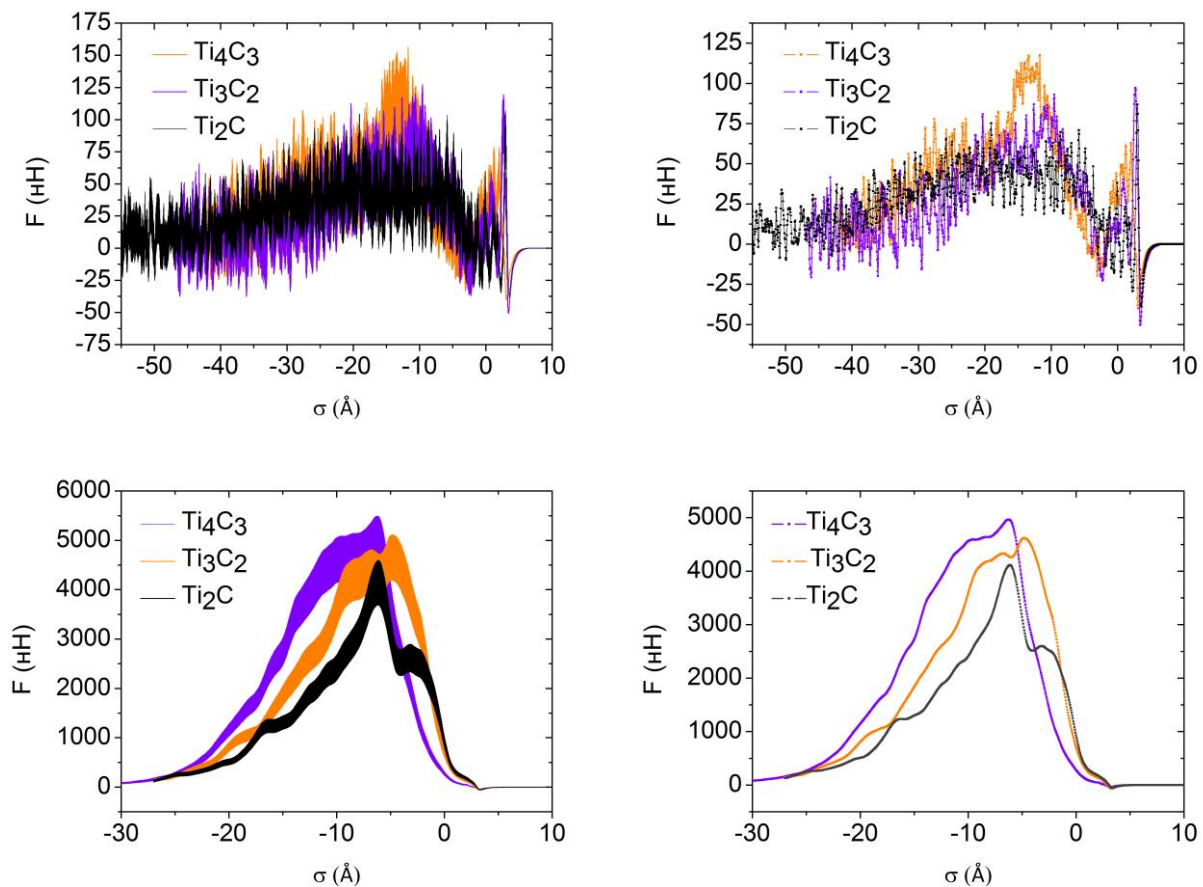


Рис. 2.29. Криві навантаження, розраховані для зразків Ti_2C , Ti_3C_2 , Ti_4C_3 для параметра взаємодії $\varepsilon_0 = 0,5$ eV, швидкості індентування $v_2 = 0,05$ та за

температури 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, за температури системи 1 К розраховані криві навантажень майже не містять теплових флуктуацій проти залежностей, отриманих за 300 К. Водночас, також помітний нелінійний характер залежності деформації руйнування від товщини зразка.

На рис. 2.30 наведено порівняння кривих навантажень, розрахованих для зразка Ti_2C за температур систем 300 К і 1 К та для різних параметрів взаємодії ε_0 . Як видно з рисунку, у випадку $\varepsilon_0 = 0,1$ еВ криві, отримані за різних температур, майже збігаються до моменту контакту індентера з поверхнею зразка, після чого для кривої за більш високої температури спостерігаються значні флуктуації на отриманій залежності. Для випадку $\varepsilon_0 = 0,5$ еВ і спостерігається менш виражене перекриття кривих до моменту контакту, що також проявляється і для випадку $\varepsilon_0 = 1,0$ еВ.

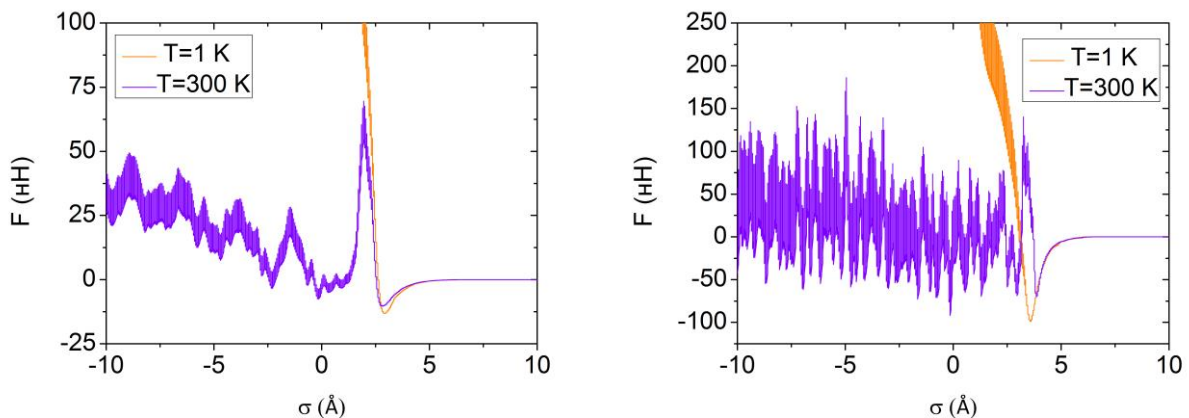


Рис. 2.30. Порівняльний аналіз кривих навантаження, розрахованих для зразка Ti_2C за температур систем 300 К і 1 К, для параметрів взаємодії $\varepsilon_0 = 0,1$ еВ (ліва панель), $\varepsilon_0 = 1,0$ еВ (права панель) і швидкості інденування $v_2 = 0,05$

На рис. 2.31 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 за різних температур, до моменту контакту.

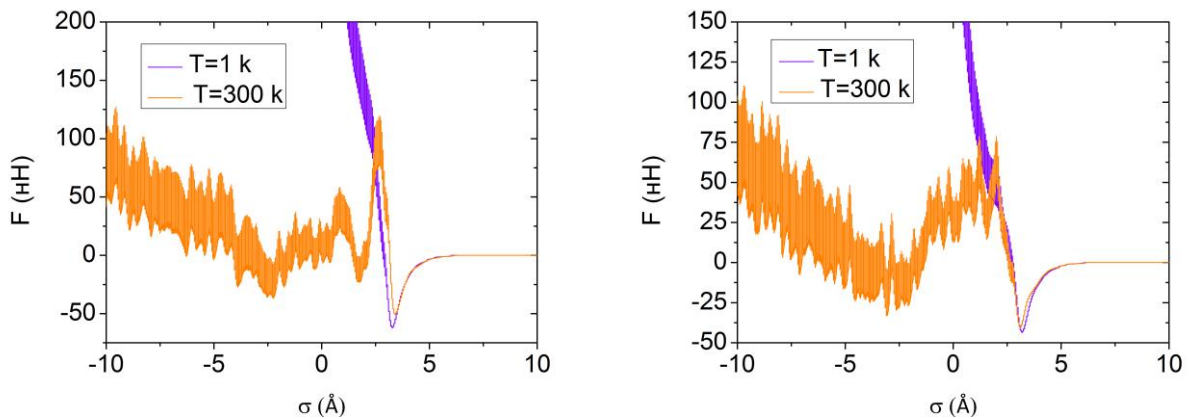


Рис. 2.31. Порівняльний аналіз кривих навантаження, розрахованих для зразка Ti_3C_2 (ліва панель) Ti_4C_3 (права панель) за температур систем 300 К і 1 К та для параметрів взаємодії $\varepsilon_0 = 0,5$ eV, $\nu_2 = 0,05$

Отже, можна зробити висновок, що визначальний внесок в теплові флуктуації проявляється після заглиблення індентера в зразок, тому для визначення механічних параметрів доцільніше використовувати залежності, отримані для температури системи 1 К.

Висновки до розділу 2

Проведені в розділі дослідження показали, що максени майже вдвічі слабші, ніж атомарно тонкий графен із модулем пружності $1,0 \pm 0,1$ ТПа. Водночас, модуль пружності, отриманий для Ti_2C , майже вдвічі вищий, порівнюючи з відповідним значенням $0,33 \pm 0,07$ ТПа для MoS_2 , іншого 2D-кристала зі схожою структурою. Отже, як потенційні матеріали для наноприладів із високими вимогами до механічних властивостей або як

підсилювач для композитів, $Ti_{n+1}C_n$ максени можуть бути кращим вибором серед інших 2D матеріалів, крім графену.

Хоча розраховані ефективні модулі Юнга близькі до тих, що раніше були отримані з розрахунків із перших принципів, за відсутності аналогічних експериментальних даних не можна стверджувати, що інші механічні властивості, такі як: межа плинності та пов'язана з цим критична деформація правильно відтворюються в рамках запропонованої моделі. Тим не менше, крім узгодження з літературними даними, проведене моделювання відтворює ефекти швидкості деформації, які також спостерігаються в експериментах із металами та графеном.

Згідно з наведеними в літературі даними 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 нижчим, 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, обчисленими в представленій роботі, більш стійкий до згинання, ніж атомарно тонкий графен. Таким чином проведено перевірку загальних міркувань щодо впливу товщини на гнучкість двовимірних матеріалів. Водночас, жорсткість під час згинання Ti_2C нижче, ніж у другого двовимірного кристалу – дисульфиду молібдену MoS_2 , для якого $D \approx 9,61$ еВ. Це може бути пов'язано з більшою товщиною та різним розміщенням атомів в MoS_2 у порівнянні з Ti_2C .

РОЗДІЛ 3

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЛАМІНАТІВ $Ti_{n+1}AlC_n$

3.1. Модель міжатомної взаємодії для моделювання наноламінатів $Ti_{n+1}AlC_n$

Як зазначалось у вступі, потрійні сполуки $Ti_{n+1}AlC_n$, мають унікальні фізико-хімічні властивості та поєднують у собі характеристики металів і керамік за різних умов. Так, завдяки наявності металевого типу хімічного зв'язку зазначені матеріали мають високу електричну та термічну провідність, високе значення модуля пружності, підвищену стійкість до корозії та окислення.

Наведені вище властивості $Ti_{n+1}AlC_n$ сполук обумовлені їхньою унікальною будовою. Так, $Ti_{n+1}AlC_n$ мають шарувату структуру з елементарною коміркою кристалічної решітки гексагонального типу (просторова група $D_{6h}^4 - P6_3 / mmc$), у якій гексагональний шар атомів алюмінію розділяє шари карбіду титану $Ti_{n+1}C_n$, як показано на рис. 3.1.

Моделювання складних сполук із різним типом хімічного зв'язку методами молекулярної динаміки є складним завданням, оскільки, як правило, потребує використання декількох потенціалів міжатомної взаємодії, що описували б відповідний хімічний зв'язок та забезпечували б рівноважну конфігурацію атомів кінцевої речовини. Отже, перед початком дослідження механічних властивостей наноструктурованих потрійних сполук $Ti_{n+1}AlC_n$ методами класичної молекулярної динаміки необхідно обрати відповідну модель розрахунків сил міжатомної взаємодії, щоби забезпечувала реалістичне представлення структури досліджуваного матеріалу.

Як показують останні дослідження [1, 62, 124], МАХ-фази характеризуються комбінацією металевого, ковалентного та іонного хімічних зв'язків, тому два різні потенціали міжатомної взаємодії було використано для моделювання взаємодії між різними типами атомів.

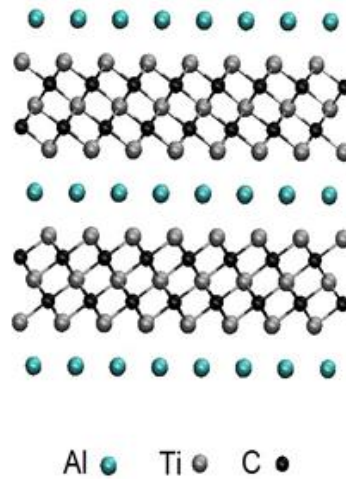


Рис. 3.1. Атомістична структура сполуки Ti_3AlC_2 . Атоми різних елементів позначені відповідними кольорами

Відповідно до [62] похідні матеріали від $Ti_{n+1}AlC_n$ – карбіди $Ti_{n+1}C_n$ є металевими провідниками, тому металевий тип зв'язку має зберігатися в шарі Ti та Al атомів. Для моделювання взаємодії між атомами титану та алюмінію був використаний метод зануреного атома, описаний у розділі 2. Водночас, взаємодія між атомами алюмінію й титану описувалась у рамках моделі сплавів, для якої парна енергія взаємодії між атомами двох різних металів розраховується за допомогою рівняння [11]:

$$\varphi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \varphi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \varphi^{bb}(r) \right). \quad (3.1)$$

де функції $\varphi(r_{ij})$ та $f(r_{ij})$ ті самі, що й у рівняннях (2.1)-(2.4).

Числові параметри для описання взаємодії між атомами титану та алюмінію в рамках ЕАМ наведені в табл. 3.1.

Міжатомні потенціали Леннард-Джонса та Аксілрода-Теллера, що були використані для моделювання взаємодії між титаном та вуглецем, описані в попередньому розділі. У рамках запропонованою моделі атоми вуглецю в $Ti_{n+1}AlC_n$ МАХ-фазах безпосередньо не зв'язані між собою та з атомами

алюмінію хімічним зв'язком, тому С–С і Al–С взаємодія описувалася лише потенціалом Леннард-Джонса, як у роботі. Радіус відсічки для потенціалу Аксілрода-Теллера був прийнятий рівним $r_c^{AT} = 0.25$ нм, тоді як для потенціалу Леннард-Джонса, а також у рамках моделі зануреного атома, використовувалося значення $r_c^{EAM} = 0.90$ нм.

Таблиця 3.1

Параметри для моделювання алюмінію методом зануреного атома [11]

m_{Al}	26,981	β	3.702623	F_{n0}	-2.806783	F_1	0
r_e	2.886166	A	0.251519	F_{n1}	-0.059605	F_2	0.929508
f_e	1.392302	B	0.313394	F_{n2}	0.193065	F_3	-0.682320
ρ_e	20.226537	k	0.313394	F_{n3}	-2.282322	η	0.779208
α	6.942419	λ	0.79024	F_0	-2.83	F_e	-2.829437

Перед початком моделювання атоми титану, алюмінію та вуглецю були розташовані у вузлах ідеальної кристалічної решітки, що відповідає кристалічній структурі $Ti_{n+1}AlC_n$. Після чого атоми буди релаксовані до рівноважного стану за температури $T = 300$ К за допомогою термостату Берендсена. Загальний вигляд модельних зразків показано на рис. 3.2. на прикладі структури Ti_2AlC .

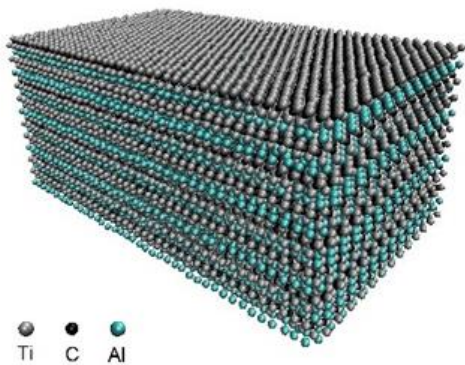


Рис. 3.2. Початкова атомістична конфігурація Ti_2AlC зразка, кольори якими позначено атоми титану, вуглецю та алюмінію показані на рисунку

Для дослідження механічних властивостей $Ti_{n+1}AlC_n$ також була застосована розроблена числова процедура деформації розтягнення, описана в розділі 2. Окрім цього, з метою дослідження ефекту швидкості зміни деформації розтягнення зразків проводилося для трьох різних значень швидкості $\frac{d\varepsilon}{dt}$.

Вказаний ефект полягає в тому, що зі збільшенням швидкості деформації $\frac{d\varepsilon}{dt}$ можуть збільшуватися критичні значення механічних напружень та відповідні значення деформацій, для яких спостерігається початок руйнування зразків.

3.2. Механічні властивості $Ti_{n+1}AlC_n$ під час деформації розтягування

3.2.1. Динаміка руйнування та механічні характеристики зразка Ti_2AlC під дією деформації розтягу

Результати розрахунків механічних напружень залежно від деформації ε за формулою (2.19) для Ti_2AlC зразка для різних значень швидкості деформації наведені на рис. 3.3 а.

Як видно з рисунку, криві навантаження мають типовий вигляд із лінійною ділянкою на початку залежності, що відповідає пружній деформації, та подальший нелінійний вигляд залежності, що характеризує пластичну деформацію та руйнування зразка. Також необхідно зазначити, що для Ti_2AlC зразка, як і для досліджуваного аналогічним способом у попередньому розділі Ti_2C максену, спостерігається ефект швидкості деформації: зі зростанням швидкості деформації $\frac{d\varepsilon}{dt}$ на наведених залежностей помітне незначне зростання критичного значення деформації ε_c та напруження σ_c , для яких

спостерігається початок руйнування. Цей ефект також може бути обумовлений наявністю металевих зв'язків у зразку.

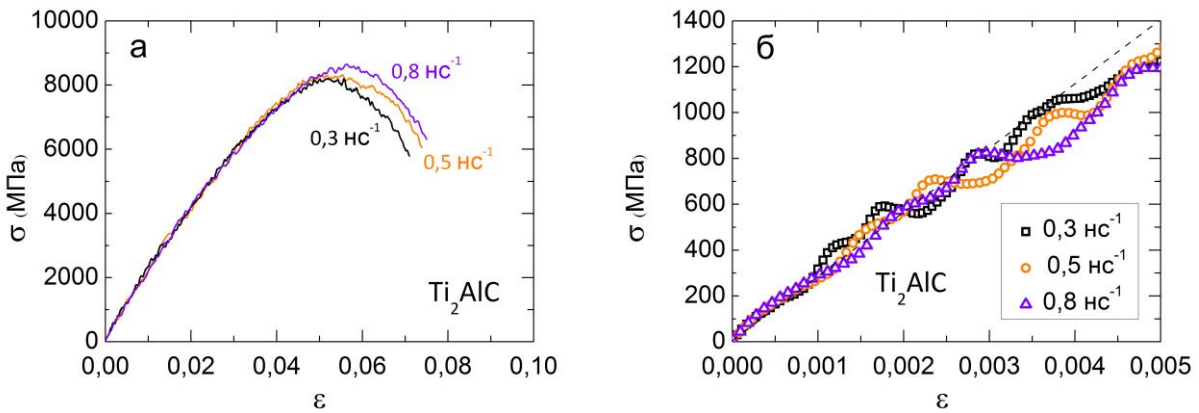


Рис. 3.3. Криві навантажень для зразка Ti_2AlC , розраховані для різних значень швидкостей деформації. Значення швидкостей деформацій зазначені на рисунку (а). Лінійна регресія пружної ділянки кривих навантаження зразка Ti_2AlC за малих деформацій (б), штрихова лінія відповідає модулю пружності 280 ГПа

Пружні ділянки залежності $\sigma(\varepsilon)$ за малих деформацій $\varepsilon < 0,005$ наведені на рис. 3.3 б. Варто зазначити, що для розрахунку значення модуля пружності слід застосувати процедуру лінійної апроксимації числових даних методом найменших квадратів. Водночас, необхідно враховувати, що зважаючи на наявні флуктуації в розрахованих кривих навантажень, отриманні в такий спосіб значення модуля пружності будуть сильно залежати від інтервалу кривих $\sigma(\varepsilon)$, на якому проводиться апроксимація. Отримані нижче значення модуля пружності були розраховані в інтервалі $\varepsilon < 0,002$ з точністю 10 ГПа.

Отримане в такий спосіб значення модуля пружності становить приблизно $Y_{(Ti_2AlC)} \approx 280$ ГПа. Це значення добре узгоджується з наявними в літературі [62, 165, 166] експериментальними даними. Так, у роботі [166] шляхом експериментального вимірювання було отримано значення модуля

пружності Ti_2AlC $Y \approx 278$ ГПа, у той самий час, виходячи з *ab initio* обчислень, [62] було отримано значення 312 ГПа.

Атомістичні конфігурації Ti_2AlC зразка за різних деформацій наведені на рис. 3.4. Видно, що для деформацій $\varepsilon > 0,05$ зразок піддається помітному руйнуванню. Водночас, варто зазначити, що під час руйнування Ti_2AlC не спостерігається утворення шийок текучості, характерних для руйнування металів.

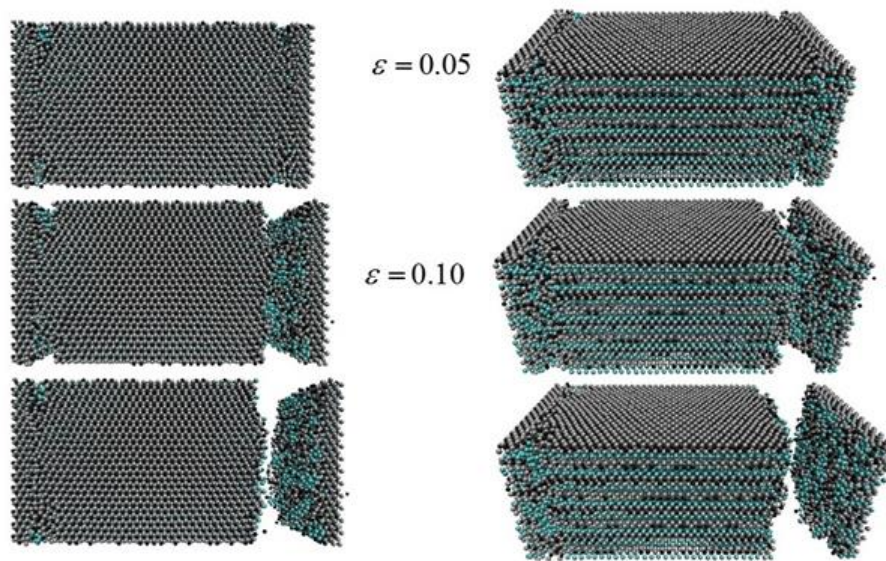


Рис. 3.4. Атомістичні конфігурації зразка Ti_2AlC для різних деформацій та після руйнування. Значення деформації вказані на рисунку

3.2.2. Поведінка зразків Ti_3AlC_2 та Ti_4AlC_3 під час розтягування

Аналогічним чином були досліджені зразки Ti_3AlC_2 та Ti_4AlC_3 . Обчислені криві навантажень для вказаних зразків для різних значень швидкості деформації наведені на рис. 3.5 а і б відповідно. Отримані залежності також мають типовий вигляд із лінійною та нелінійною ділянками, що відповідають пружним та пластичним деформаціям, а також характеризуються залежністю критичної деформації ε_c та критичних напружень σ_c , які відповідають початку

руйнуванню зразків від швидкості деформації $\frac{d\varepsilon}{dt}$. Можна зазначити, що в рамках використаної моделі така поведінка характерна для $Ti_{n+1}AlC_n$ максенів (див. попередній розділ) і $Ti_{n+1}AlC_n$ МАХ-фаз.

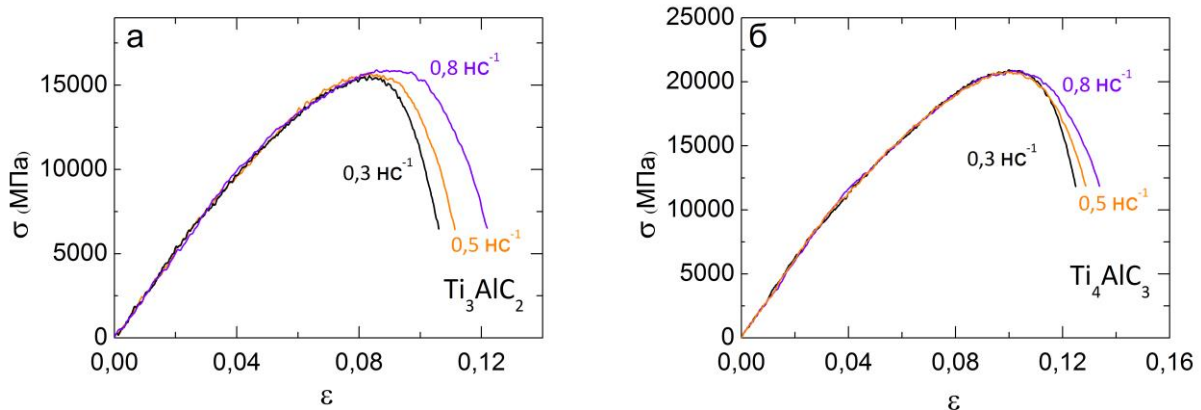


Рис. 3.5. Криві навантажень для зразків Ti_3AlC_2 (а) та Ti_4AlC_3 (б), розраховані для різних значень швидкості деформації. Швидкості деформації зазначені на рисунку

Пружні ділянки кривих навантаження для малих деформацій $\varepsilon \leq 0,005$ наведено на рис. 3.6 а і б відповідно.

Як виходить із представлених залежностей, 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 [62]. Окрім цього, для зразка Ti_3AlC_2 у літературі є експериментально виміряне значення $Y_{(Ti_3AlC_2)} = 298$ ГПа [168], що також узгоджується з отриманим у роботі значенням.

Атомістичні конфігурації досліджуваних зразків Ti_3AlC_2 та Ti_4AlC_3 для різних деформацій наведені на рис. 3.7. Як видно із зображень, руйнування Ti_3AlC_2 та Ti_4AlC_3 зразків супроводжується більш інтенсивним формуванням шийок текучості з правого боку зразка, який зміщується з постійною

швидкістю. Водночас, формування 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 ділянці.

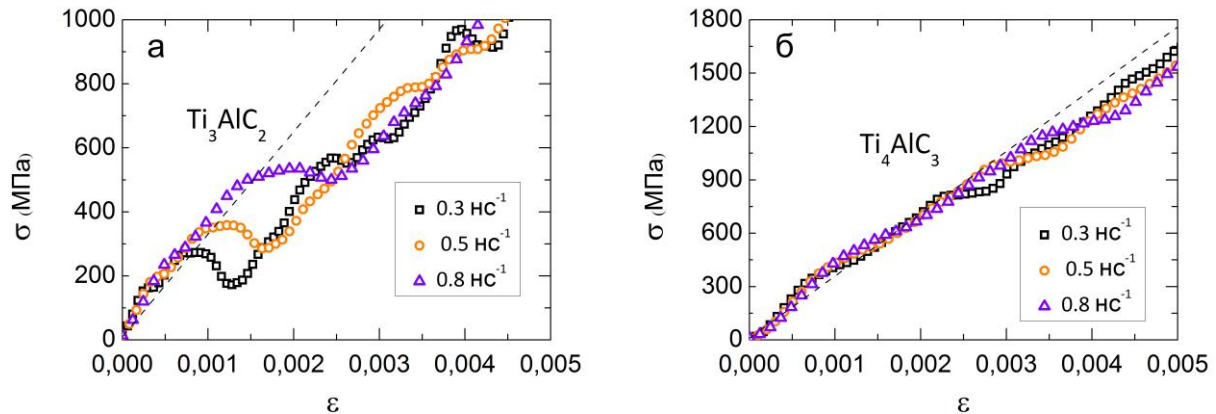


Рис. 3.6. Лінійна регресія пружних ділянок кривих навантаження для Ti_3AlC_2 (а) та Ti_4AlC_3 (б) за малих деформацій. Швидкості деформації зазначені на рисунку. Штрихова лінія відповідає модулю пружності 320 ГПа (а) та 350 ГПа (б)

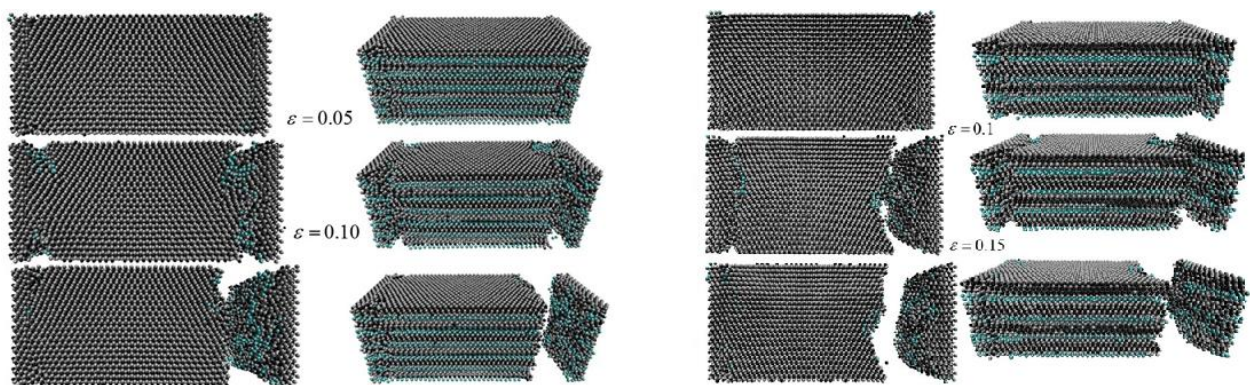


Рис. 3.7. Атомістичні конфігурації Ti_4AlC_3 (ліва панель) та Ti_4AlC_3 (права панель) для різних деформацій ϵ та після руйнування. Значення деформації наведені на рисунку

Також варто зазначити, що на динаміку руйнування може впливати різна відносна кількість шарів відповідних $Ti_{n+1}C_n$ максенів у модельних зразках $Ti_{n+1}AlC_n$, які мають приблизно однакові фізичні розміри.

3.2.3. Порівняння поведінки досліджуваних зразків $Ti_{n+1}AlC_n$ залежно від параметру n

Як показують розрахунки, зі збільшенням параметра n у хімічні формулі $Ti_{n+1}AlC_n$ збільшується модуль пружності відповідних зразків. Окрім цього, зразки $Ti_{n+1}AlC_n$ з різним значенням n характеризуються різними значенням критичної деформації ε_c , що відповідає границі міцності зразків. Для порівняння критичних значень деформації залежності кривих навантаження $\sigma(\varepsilon)$ для всіх досліджуваних $Ti_{n+1}AlC_n$ зразків за швидкості деформації $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0,5 \text{ нс}^{-1}$ показані на рис. 3.8.

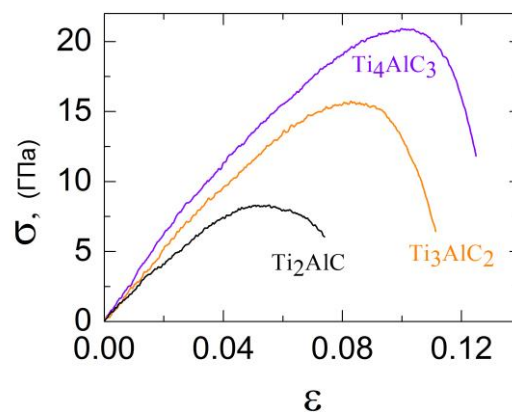


Рис. 3.8. Криві навантажень для зразків $Ti_{n+1}AlC_n$ з $n = 1, 2$ і 3 , розраховані для швидкості деформації $0,5 \text{ нс}^{-1}$

Як видно з наведених залежностей, найменшим значенням $\varepsilon_c^{Ti_2AlC} \approx 0.055$ характеризується 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

$\varepsilon_c^{\text{Ti}_4\text{AlC}_3} \approx 0.105$ відповідно. Це, вочевидь, пов'язано з різною відносною кількістю хімічних зв'язків Ti–C та Ti–Al, розподілених в об'ємі зразка, які так само характеризуються різними значеннями рівноважних міжатомних відстаней та силою взаємодії.

Підсумкові результати розрахунків механічних параметрів досліджуваних $\text{Ti}_{n+1}\text{AlC}_n$ зразків у порівнянні з наявними в літературі значеннями, отриманими в інший спосіб, наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Значення розрахованих механічних параметрів у порівнянні з наявними експериментальними даними [62, 165, 166]

Зразок	Модуль пружності, ГПа		
	Розраховані в роботі	<i>ab initio</i> розрахунки [62]	Експериментально виміряні [165, 166]
Ti_2AlC	280	312	277
Ti_3AlC_2	320	368	298
Ti_4AlC_3	350	403	-

Видно, що розраховані в роботі параметри якісно збігаються з розрахунковими з перших принципів, а також кількісно збігаються з даними експериментальних вимірювань, що свідчить про якісно коректне відтворення поведінки $\text{Ti}_{n+1}\text{AlC}_n$ зразків під час деформації розтягування в рамках запропонованої моделі.

3.3. Взаємодія Ti_2AlC з абсолютно жорстким індентером

3.3.1. Конфігурація досліджуваної системи

Як вже було зазначено в літературному огляді, максени синтезуються за допомогою хімічного травлення шару атомів елементу А у відповідних МАХ-фазах. Альтернативним отриманням максенів може бути механічне розшарування [237], приймаючи до уваги, що відповідно до теоретичного оцінювання, деякі максени (включно з Ti_2C) можуть бути отримані в такій спосіб з об'ємного карбіду титану [238].

У цьому підрозділі дисертаційної роботи було досліджено можливість отримання двовимірних зразків карбіду титану Ti_2C шляхом механічного розшарування наноламінату Ti_2AlC . Загальний вигляд схеми експерименту показаний на рис. 3.9. Система складається зі зразка Ti_2AlC квадратної форми та абсолютно жорсткого нановиступу, який надалі будемо називати індентером. Моделювання було проведене з періодичними граничними умовами в площині xy та вільними умовами в напрямку 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. 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, з кристалічною структурою, аналогічною до гексагональної упаковки Ti_2C максену. Оскільки індентер вважається абсолютно жорстким, завдання конкретного матеріалу для нього не є обов'язковим, тому що поведінка індентера на атомну рівні не досліджується. У реальному експерименті це відповідає ситуації, коли індентер виготовлений із матеріалу, що значно міцніший за Ti_2AlC , та має схожу атомну структуру. Таким матеріалом може бути, наприклад, карбід вольфраму WC [239].

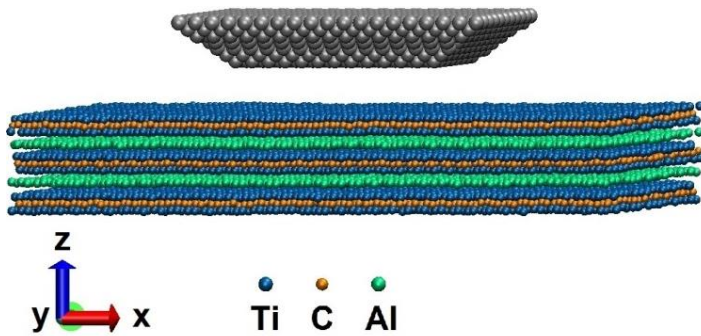


Рис. 3.9. Приклади загального вигляду початкової конфігурації системи зі зразком Ti_2AlC та абсолютно жорстким індентером. Атоми індентера показані сірим кольором

Сили міжатомної взаємодії між атомами титану, алюмінію та вуглецю були розраховані в рамках моделі, описаної в попередньому підрозділі. Взаємодія між індентером та зразком моделювалася відповідно до схеми, яка була застосована для дослідження утворення зразка графену під час механічного розшаруванні графіту [239]. Оскільки точна параметризація взаємодії індентера і зразка відсутня, аналогічно тому, як і в експериментах з індентації, були досліджені випадки з різними значеннями енергетичного параметра взаємодії і зразка $\varepsilon = 0,1$ еВ, $\varepsilon = 0,25$ еВ, $\varepsilon = 0,5$ еВ, $\varepsilon = 1,0$ еВ [240]. Швидкість руху індентера в експерименті складала $v \approx 267$ м/с. Також був розглянутий випадок зі швидкістю індентування $v \approx 67$ м/с. Експеримент складався з двох стадій, перша з яких – це рух індентера униз у напрямку до поверхні зразка (напрямок $-z$ на рис. 3.9), яка далі на рисунках позначена, як індентування. На цій стадії відбувається повільне підведення індентера до поверхні Ti_2AlC та індентації його в об'єм зразка на глибину приблизно 0,2 нм. На наступній стадії, яка далі позначена як відведення, індентер рухається у зворотному напрямку з тією самою швидкістю. Упродовж обох стадій експерименту розраховується вертикальні координати всіх атомних шарів підкладки та сили взаємодії між індентером та зразком. Аналіз отриманих у такий спосіб залежностей та побудованих атомістичних конфігурацій, як буде показано нижче, дозволяє дослідити можливість механічного розшарування Ti_2AlC .

3.3.2 Індентація без механічного розшарування

Розраховані в результаті моделювання часові залежності сил взаємодії між індентером та зразком і середніх вертикальних координат атомних шарів для значень енергетичного параметра $\varepsilon = 0,1$ еВ, $\varepsilon = 0,25$ еВ показані на рис. 3.10.

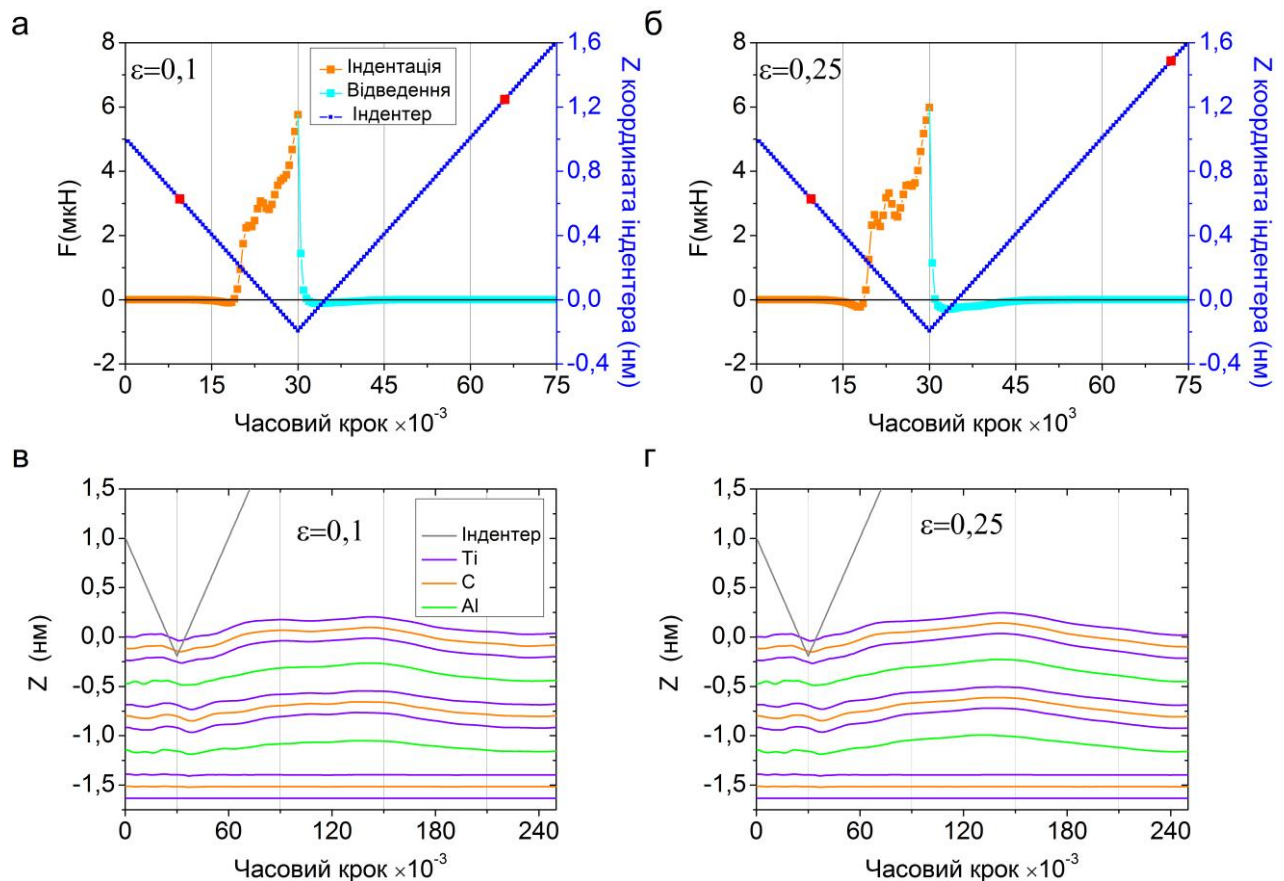


Рис. 3.10. Часові залежності сили, що діє на індентер під час індентації та відведення для $\varepsilon = 0,1$ еВ, $\varepsilon = 0,25$ еВ. Сині лінії та правій осі ординат показують відповідне вертикальне положення індентера. Червоні точки на траєкторії індентера вказують точки, де сила, що діє на нановиступ, стає ненульовою за наближення і коли вона повертається до нульового значення під час відведення. Середня Z координата атомних шарів у зразку Ti_2AlC та вертикальне положення індентера під час моделювання для $\varepsilon = 0,1$ еВ (в) та $\varepsilon = 0,25$ еВ (г)

У початковій конфігурації експерименту індентер розташований на відстані приблизно 1 нм над поверхнею зразка, що перевищує радіус відсічки для потенціалу взаємодії індентер–зразок, у результаті чого часові залежності сил починаються з нульового значення. З початком моделювання індентер поступово зміщується вниз, і через деякий час (на графіку цей момент відмічено червоною крапкою) між індентером та зразком починає діяти від’ємна сила притягання (значення $F < 0$ відповідає силі, що діє на індентер у напрямку зразка).

Після досягнення індентером певної відстані до поверхні Ti_2AlC від’ємна сила починає зменшуватись і стає додатною, що відповідає відштовхуванню зразка й індентера. Відштовхуюча сила збільшується під час подальшого зближенні індентера і зразка і досягає свого піку на максимальній глибині індентування, тобто в нижній точці траєкторії індентера.

Якісна поведінка залежностей для $\varepsilon = 0,1$ еВ, $\varepsilon = 0,25$ еВ майже аналогічно з тим, що для $\varepsilon = 0,25$ еВ, максимальні амплітуди сил притягання і відштовхування під час індентації є дещо вищими порівняно з $\varepsilon = 0,1$ еВ. Після досягнення індентером максимальної глибини індентування (приблизно 0,2 нм) починається його відведення, що відповідає швидкому зменшенню сили відштовхування на залежностях, яка невдовзі знову змінює знак і стає силою притягання. Ця сила поступово зменшується під час відведення індентера і через деякий час (відмічено червоною точкою на рисунку) повертається до нульового значення. Така ситуація може свідчити про відсутність на індентері фрагментів зразка. Відповідні часові залежності вертикальної координати атомних шарів демонструють типову поведінку: зменшення середніх координат під час індентування з подальшим збільшенням в бік додатних Z за відведення і повернення до початкового положення (рис. 3.10 в і г).

Повністю поведінка системи може бути зрозуміла з аналізу атомістичних конфігурацій системи для значень $\varepsilon = 0,1$ еВ після індентування, показаних на рис. 3.11 (поведінка системи у випадку з $\varepsilon = 0,25$ еВ проходить за схожим

сценарієм без особливостей й атомістичні конфігурації для $\varepsilon = 0,25$ eV є аналогічними). Як можна бачити з рисунків, у зазначених випадках взаємодія протікає за таким механізмом: після початку відведення індентера від зразка частина атомів на поверхні Ti_2AlC і далі рухається у тому самому напрямку, що й індентер, завдяки силі адгезії. Коли індентер досягає деякої висоти над зразком, захоплені атоми втрачають силу взаємодії з поверхнею індентера й повертаються у вихідне положення, як це видно з часових залежностей середніх вертикальних координат атомних шарів на рис. 3.10 в і 3.10 г.

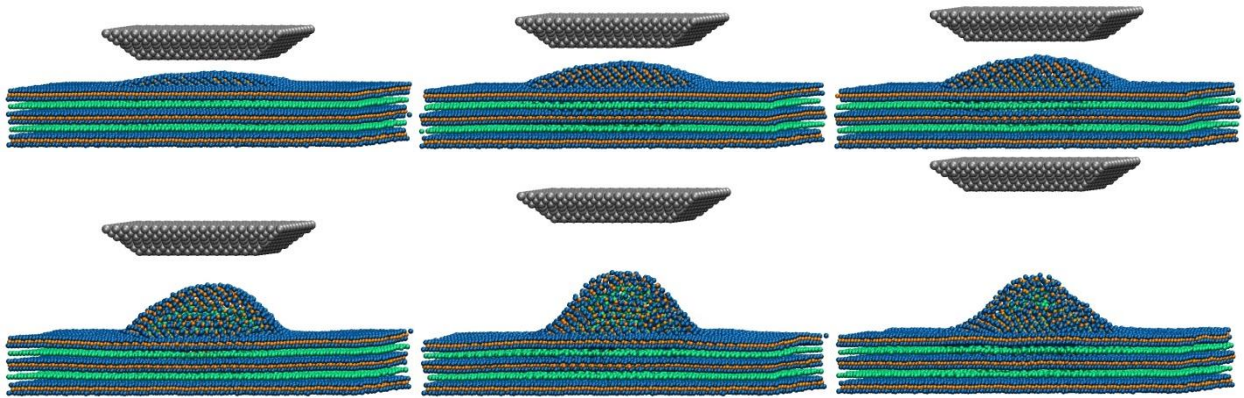


Рис. 3.11. Знімки атомістичної конфігурації системи з $\varepsilon = 0,1$ eV під час відведення індентера. Висота нановиступу над положенням рівноваги верхнього атомного шару підкладки становить 1,0 нм; 1,4 нм; 1,6 нм; 2,6 нм; 3,6 нм і 4,6 нм зліва направо, зверху вниз

Варто зазначити, що координати на рис. 3.10 в і 3.10 г розраховані, як середні значення Z координат усіх атомів зразка у відповідному атомному шарі, включно з атомами поза зоною механічного контакту зразка й індентера. Ці атоми, як видно з рис. 3.11, майже не будуть вкладати внесок до зміни середньої Z координати відповідного атомного шару, тому реальні абсолютні розміри локальної деформації зразка під час індентування значно більші за флуктуації середніх координат на рис. 3.10 в і 3.10 г. Водночас, варто

вказати, що після завершення експерименту на поверхні Ti_2AlC лишаються помітні сліди інденування (див. нижче).

Отже, можна зробити висновок, що для механічного розшарування Ti_2AlC потрібна більша сила адгезії між контактною поверхню індентера та зразком, якої буде достатньо для розриву зв'язків між шарами Ti_2C та Al . Для реалізації такого випадку у наступному підрозділі були проведені експерименти зі значеннями $\varepsilon = 0,5$ еВ та $\varepsilon = 1,0$ еВ.

3.3.3. Утворення двовимірного фрагменту Ti_2C

Результати моделювання індентації для параметрів $\varepsilon = 0,5$ еВ та $\varepsilon = 1,0$ еВ показані на рис. 3.14-3.16. Як видно з представлених кривих, для значень параметра $\varepsilon = 0,5$ еВ і $\varepsilon = 1,0$ еВ відповідна часова залежність сили взаємодії між індентером та зразком характеризуються аналогічною поведінкою під час інденування та на початку відведення, з більшими значеннями максимальної амплітуди сил притягання і відштовхування в характерних точках, ніж попередні два випадки. Характерною особливістю представлених залежностей є ненульові значення після відведення індентера на відстань, що перевищує радіус відсічки потенціалу взаємодії (рис. 3.14 а і б).

За цих умов відповідні залежності середніх координат на рис. 3.14 в і г якісно відрізняються. У випадку $\varepsilon = 0,5$ еВ спостерігається незначне збільшення координат усіх атомних шарів під час відведення індентера, після чого координати верхніх чотирьох атомних шарів (шар Ti_2C і шар Al) демонструють спочатку зменшення координати, потім повільне збільшення. Решта атомних шарів за цих обставин повертаються до свого початкового положення. Для значення $\varepsilon = 1,0$ еВ вертикальна координата верхніх трьох атомних шарів максену Ti_2C лінійно збільшується в бік додатних Z одночасно з координатою індентера, який рухається з постійною швидкістю в тому самому напрямку. Така поведінка може свідчити про те, що після відведення на

контактній поверхні індентера залишається частина атомів зразка, але, водночас, очікувані конфігурації системи у випадках $\varepsilon = 0,5$ еВ і $\varepsilon = 1,0$ еВ дещо різні.

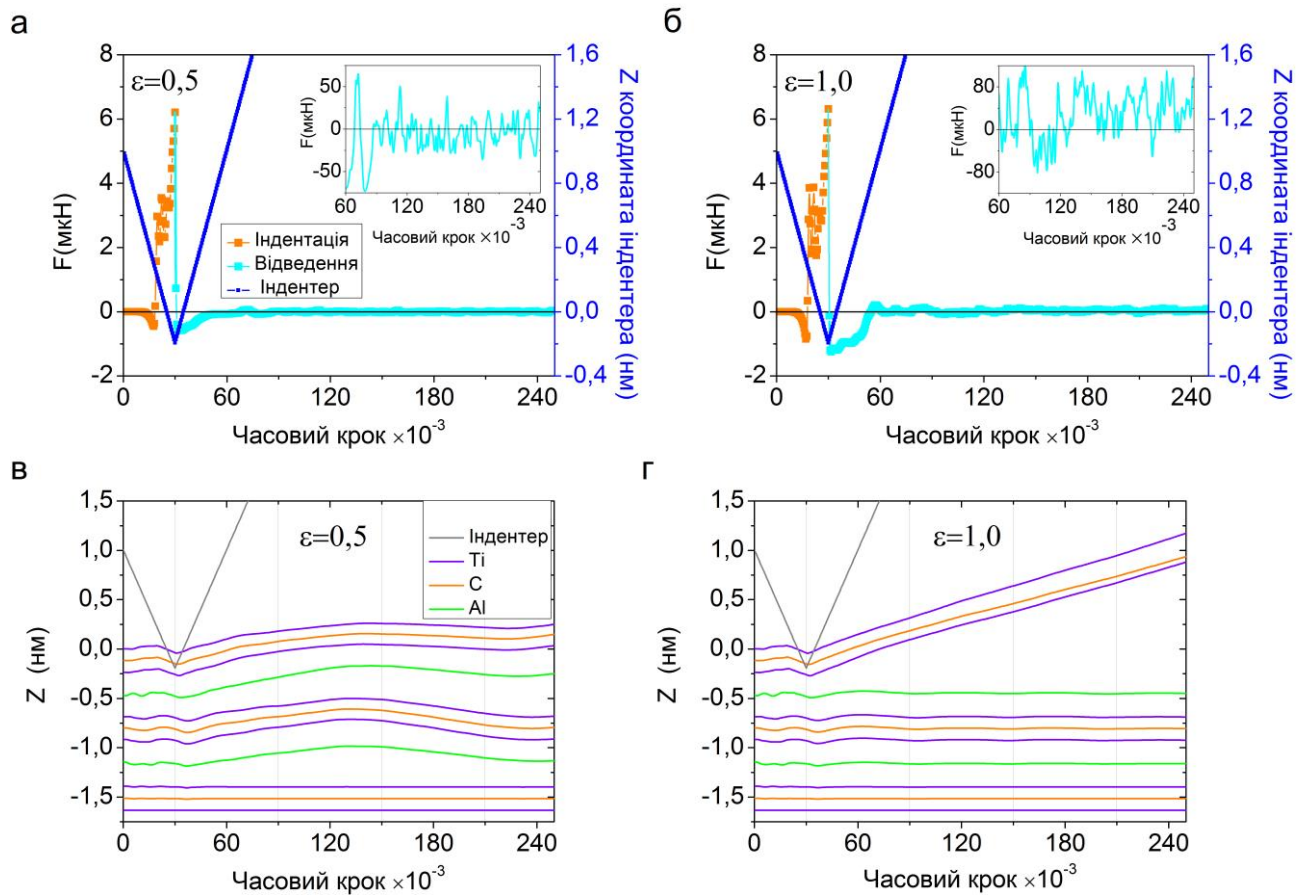


Рис. 3.14. Часові залежності сили, що діє на індентер під час індендації та відведення для $\varepsilon = 0,5$ еВ, $\varepsilon = 0,5$ еВ. Сині лінії та праві осі ординат показують відповідне вертикальне положення індентера. Середня Z координата атомних шарів у зразку Ti_2AlC та вертикальне положення індентера під час моделювання для $\varepsilon = 0,5$ еВ (в) та $\varepsilon = 1,0$ еВ (г)

Так, менше значення амплітуди флуктуацій сили, що діє на індентер за $\varepsilon = 0,5$ еВ і відповідне повільніше збільшення вертикальних координат, може вказувати на приєднання до індентера фрагмента меншого розміру у порівнянні з $\varepsilon = 1,0$ еВ. Це припущення підтверджується знімками атомістичних

конфігурації системи під час відведення індентера, показаних на рис. 3.15 і 3.16.

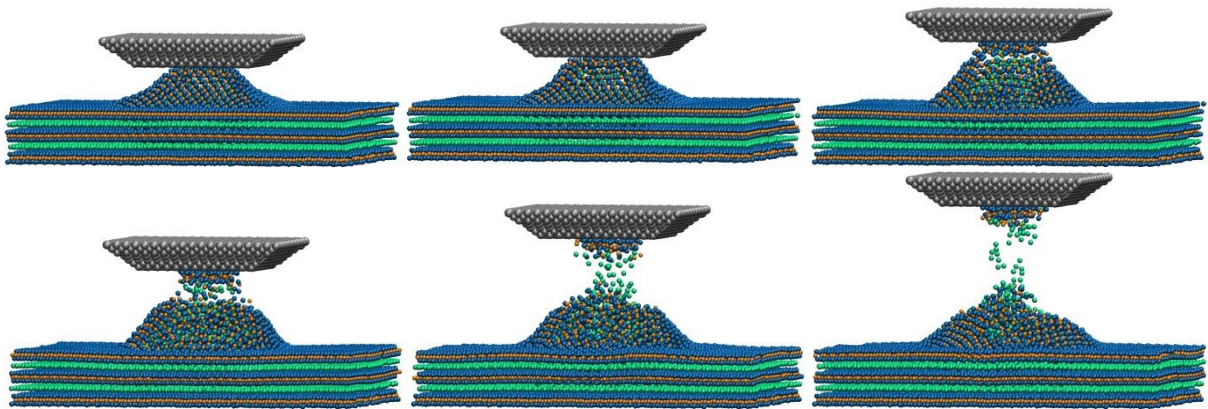


Рис. 3.15. Знімки атомістичної конфігурації системи з $\varepsilon = 0,5$ eV під час відведення індентера. Висота індентера над положенням рівноваги верхнього атомного шару підкладки становить 1,4 нм; 1,6 нм; 2,2 нм; 2,6 нм; 3,6 нм і 4,6 нм зліва направо, зверху вниз

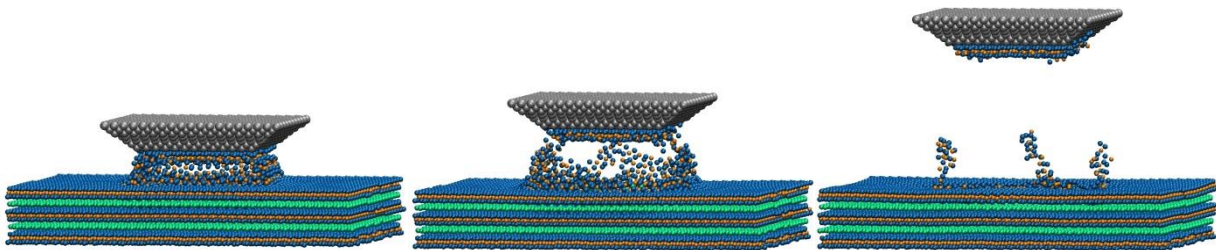


Рис. 3.16. Знімки атомістичної конфігурації системи з $\varepsilon = 1,0$ eV під час відведення індентера. Висота індентера над положенням рівноваги верхнього атомного шару підкладки становить 1,2 нм; 2,0 нм і 4,6 нм зліва направо

Як видно з рисунків, у випадку з меншим значенням енергетичного параметру потенціалу взаємодії (рис. 3.15) на індентері залишається фрагмент невеликих розмірів, причому в утвореному фрагменті відсутня вихідна структура максену Ti_2C , а також наявні атоми алюмінію з відповідного атомного шару, що пояснює відповідну залежність $Z(t)$ на рис. 3.14 в. Отже,

значення $\varepsilon = 0,5$ еВ достатнє для утримання фрагменту підкладки на індентері, але за цих обставин через малі розміри утворений фрагмент втрачає двовимірну конфігурацію. Водночас, випадок з $\varepsilon = 1,0$ еВ (рис. 3.16) демонструє утворення фрагменту Ti_2C більшого розміру, який зберігає двовимірну структуру.

Загальний вигляд поверхні зразка після індентування для значень параметра $\varepsilon = 0,1$ еВ, $\varepsilon = 0,25$ еВ, $\varepsilon = 0,5$ еВ, $\varepsilon = 1,0$ еВ, показано на рис. 3.17.

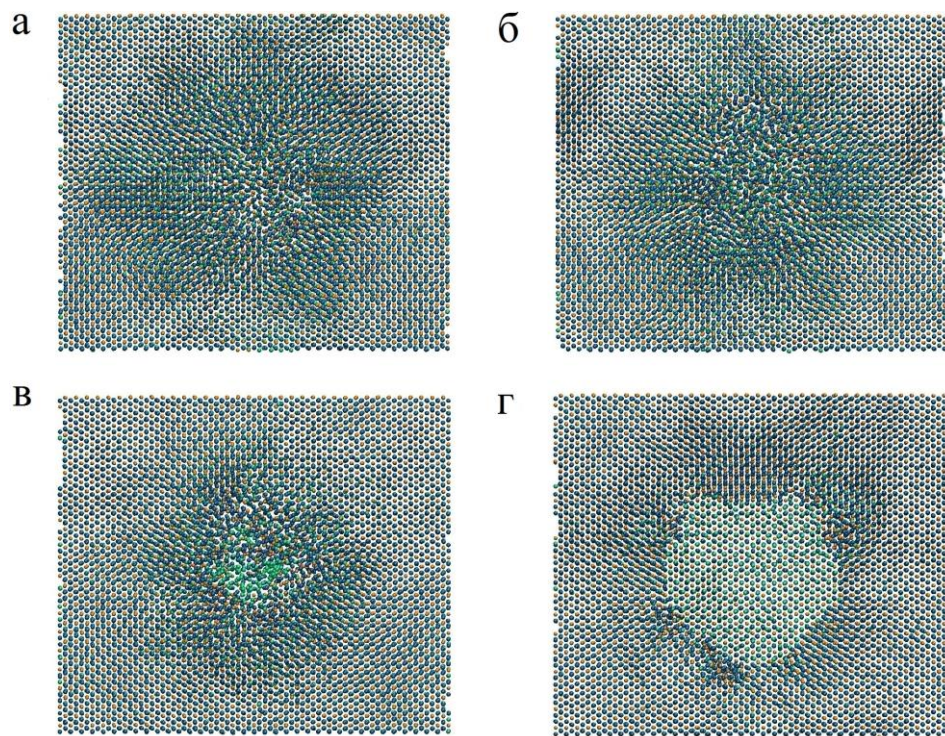


Рис. 3.17. Поверхні Ti_2AlC після відведення індентера в експериментах з $\varepsilon = 0,1$ еВ (а); $\varepsilon = 0,25$ еВ (б); $\varepsilon = 0,5$ еВ (в); $\varepsilon = 1,0$ еВ (Г)

На рисунку добре помітна залишкова деформація атомів у зоні контакту індентера зі зразком для випадків $\varepsilon = 0,1$ еВ, $\varepsilon = 0,25$ еВ (рис. 3.17 а і б). Залишкова деформація також присутня на рис. 3.17 в, де помітна відсутність невеликої кількості атомів із чотирьох верхніх атомних шарів Ti_2AlC . Нарешті, на рис. 3.17 г чітко видно відсутність фрагменту верхнього Ti_2C шару в зоні контакту індентера з поверхнею зразка. Таким чином, можна зробити висновок,

що часткове розшарування Ti_2AlC з утворенням двовимірного карбиду титану відбувається за $\varepsilon = 1,0$ еВ.

На рис. 3.18 для порівняння поведінки зразків під час інденування і відведення наведені розраховані часові залежності сил взаємодії між індентером та зразком для всіх чотирьох експериментів.

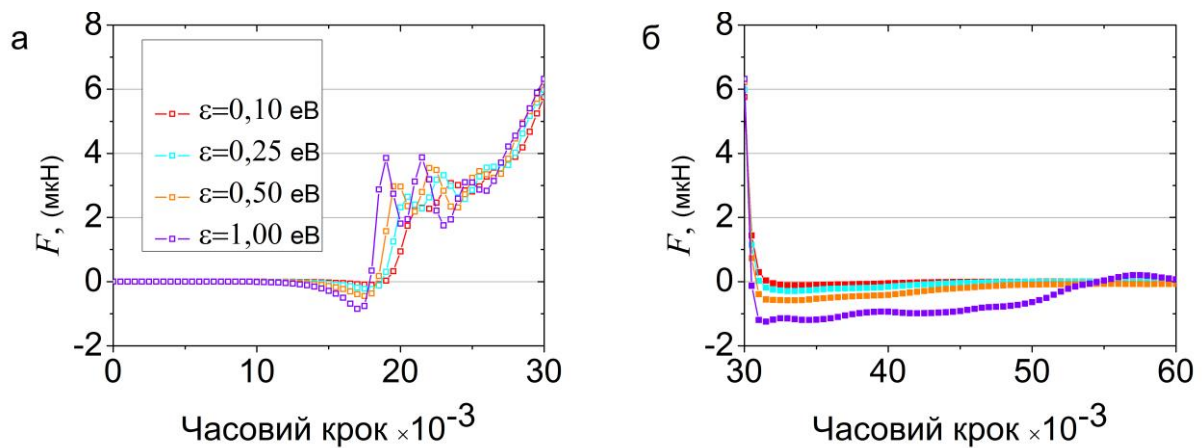


Рис. 3.18. Часові залежності сили, що діє на індентер під час індентації (а) та відведення (б) для $\varepsilon = 0,1$ еВ, $\varepsilon = 0,25$ еВ, $\varepsilon = 0,5$ еВ та $\varepsilon = 1,0$ еВ (відповідні криві позначені на рисунку)

Під час індентації усі чотири залежності демонструють типову поведінку, описану в попередньому підрозділі для випадків $\varepsilon = 0,1$ еВ і $\varepsilon = 0,25$ еВ. Водночас, також зі збільшенням параметру ε спостерігається збільшення максимальної амплітуди сил притягання і відштовхування в характерних точках, а також збільшення амплітуди флуктуацій сили під час інденування. Характерною відмінністю в поведінці системи за відведення є, як уже зазначалося, наявність ненульових значень сили для $\varepsilon = 0,5$ еВ і $\varepsilon = 1,0$ еВ. За цих умов максимальна (від'ємна) сила притягнення за відведення індентера може слугувати кількісним параметром розшарування Ti_2AlC . Відповідні значення дорівнюють -117 нН, -297 нН, -586 нН і -1246 нН для $\varepsilon = 0,1$ еВ, $\varepsilon = 0,25$ еВ, $\varepsilon = 0,5$ еВ та $\varepsilon = 1,0$ еВ відповідно. Також варто відмітити, що цих максимальних значень відповідна залежність досягає раніше для більшого ε ,

тобто зі збільшенням ε положення максимуму сили за відведення зміщуються вліво.

Отже, зразок двовимірного карбиду титану Ti_2C під час розшарування Ti_2AlC зразка утворюється за абсолютного значення сили більше 1246 нН, що, зважаючи на площу контактної поверхні індентера, відповідає тиску 89 ГПа.

3.3.4. Дослідження залежності результатів моделювання від швидкості інденування

Крім сил взаємодії зразок–індентер поведінка системи також має залежити від швидкості руху індентера [239]. З метою дослідження впливу швидкості інденування був проведений експеримент, в якому швидкість руху індентера складала $v \approx 67$ м/с, тобто в чотири рази менша від попередніх випадків, енергетичний параметр за цих обставин дорівнював $\varepsilon = 1,0$ еВ.

Криві навантаження та середні нормальні координати атомних шарів наведені на рис. 3.19.

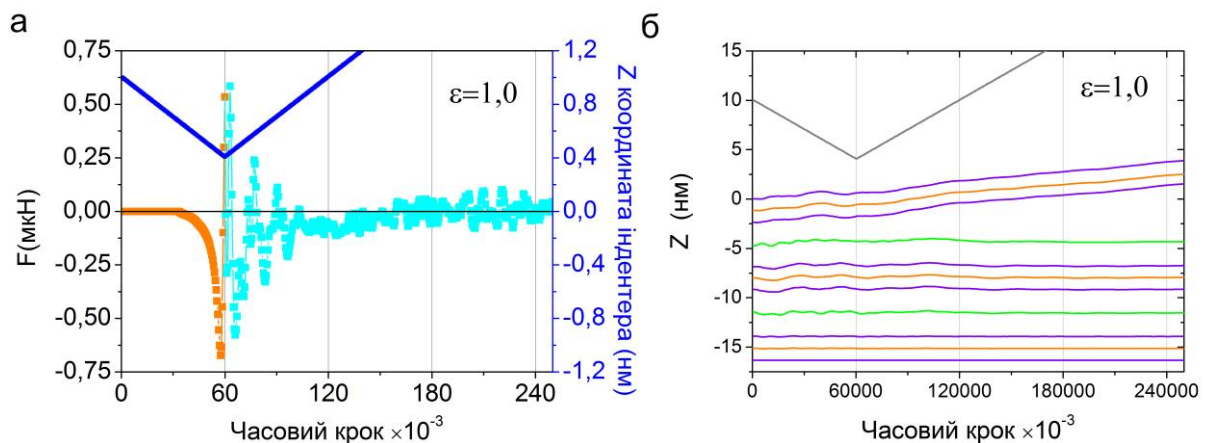


Рис. 3.19. Часова залежність сили (а), що діє на індентер під час інденування та відведення, для $\varepsilon = 1,0$ еВ і $v \approx 67$ м/с. Сині лінії та праві осі ординат показують відповідне вертикальне положення індентера. Середня Z -координата атомних шарів у зразку Ti_2AlC та вертикальне положення індентера під час моделювання (б)

Показана залежність характеризується відносно великим значенням сили притягнення під час індентування, а також швидкою зміною напрямку дії, на відміну від поступового збільшення відштовхування за індендації в попередньому випадку.

Водночас, варто зазначити, що контакт між поверхнею зразка й індентером відбувався раніше, ніж для більш високої швидкості індентування. Таке явище відоме в атомно-силовій мікроскопії, як наближення атомів із поверхні зразка до індентера (так званий стрибок до контакту англ. *Jump-to-contact* JC) [241, 242]. За таких умов для утворення фрагменту достатньо значно меншої глибини індентування, тому в цьому випадку індентер не заглиблювався в об'єм зразка, а нижча точка його траєкторії становила приблизно 0,4 нм над поверхнею зразка. Сила взаємодії між індентером та зразком приймає ненульові значення після відведення, а також відповідні залежності вертикальних координат на рис. 3.19 б, на яких спостерігається збільшення вертикальної координати перших трьох атомних шарів підкладки, вказують на механічне розшарування Ti_2AlC з утворенням фрагменту на індентері. Утворення фрагменту Ti_2C підтверджують атомістичні конфігурації системи під час відведення індентера, показані на рис. 3.20.

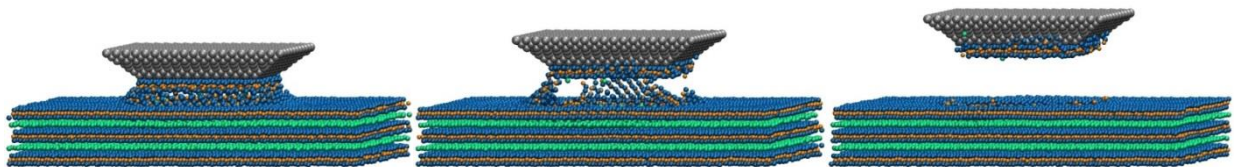


Рис. 3.20. Атомістичні конфігурації системи після завершення індентування з утвореним фрагментом двовимірного карбиду титану Ti_2C . Висота індентера над положенням рівноваги верхнього атомного шару підкладки становить 0,95 нм; 1,4 нм і 2,0 нм зліва на право

Як видно з рисунку, атоми алюмінію майже повністю залишаються на своїх позиціях під поверхнею відшарованого Ti_2C . Водночас, 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.

Для наочної демонстрації ІС ефекту на рис. 3.21 показана конфігурація системи з індентером у нижніх точках траєкторії для швидкостей руху індентера $v \approx 267$ м/с і $v \approx 67$ м/с. Видно, що у випадку, показаному на рис. 3.21 б, поверхневі атоми в зоні контакту зразка наближені до індентера і розташовані вище рівноважного рівня відповідного атомного шару. Водночас, Ti_2AlC на рис. 3.21 а зазнає значних деформацій, які поширюються майже на всю товщину зразка.

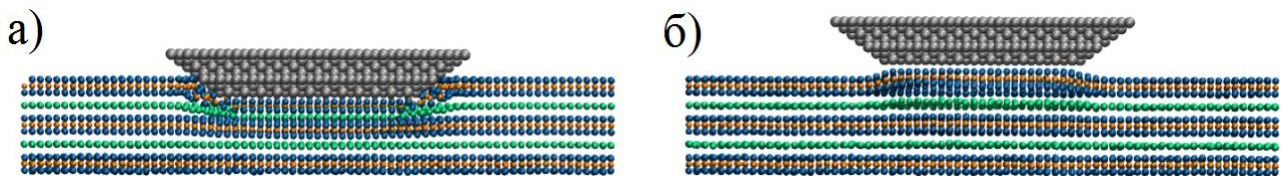


Рис. 3.21. Знімок атомістичної конфігурації системи з наконечником у найнижчому положенні під час індентації для $\varepsilon = 1,0$ еВ і швидкості індентування $v \approx 267$ м/с (а) та $v \approx 67$ м/с (б) з видимим ІС ефектом (б)

Порівняльний аналіз кривих навантаження, розрахованих для швидкостей руху індентера $v \approx 267$ м/с і $v \approx 67$ м/с $\varepsilon = 1,0$ еВ, показаний на рис. 3.22. Як видно з рисунку, випадок із більшими глибиною і швидкістю індентування характеризується набагато більшими значеннями максимальної сили, і, відповідно, в зразку виникають значно більші механічні напруження, що призводить до помітних деформацій. А, отже, у випадку, коли потрібне збереження ідеальної кристалічної структури в утвореному фрагменті максену, перевагу необхідно надати експерименту з меншою швидкістю індентації.

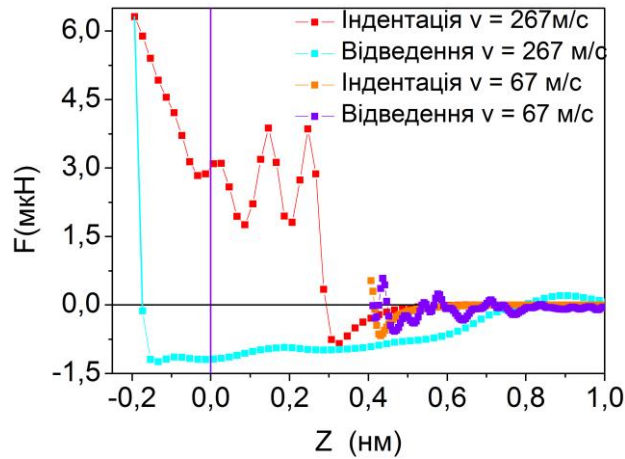


Рис. 3.22. Криві навантаження, розраховані для швидкостей руху індентера $v \approx 267$ м/с і $v \approx 67$ м/с за $\varepsilon = 1,0$ еВ, відповідні криві позначені на рисунку

Висновки до розділу 3

У третьому розділі було побудовано числову модель, що описує поведінку наноламінатів матеріалів $Ti_{n+1}AlC_n$ під зовнішньою дією. Розроблено комп'ютерні алгоритми для паралельних обчислень, які дозволяють моделювати поведінку досліджуваних зразків для різних типів деформацій.

Описано динаміку руйнування наноламінатів $Ti_{n+1}AlC_n$ під час деформації розтягування. Для досліджуваних зразків розраховані наближені значення ефективних модулів пружності та критичної деформації, що відповідають 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 .

Окрім цього, 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.

РОЗДІЛ 4

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ У ДВОВИМІРНИХ СИСТЕМАХ

Температурна стабільність є однією із найважливіших характеристик будь-якого матеріалу, яка використовується під час виготовлення деталей і компонентів електронних пристроїв. Цей параметр є ще більш важливим при використанні певних матеріалів та речовин у різноманітних нанотехнологічних пристроях та механізмах, оскільки наноматеріали зазвичай характеризуються меншою температурою плавлення проти мікро- та макрооб'єктів [214, 243]. У четвертому розділі дисертаційної роботи досліджуються фазові переходи у двовимірних карбідах титану, викликані нагріванням, а також фазові переходи в трибологічних системах, викликані зсувним плавленням.

4.1. Температурна стабільність і плавлення $Ti_{n+1}C_n$ максенів

Експериментальні дослідження температурної стабільності карбідів Ti_2C та Ti_3C_2 представлені в роботах [244, 245], де автори вивчали термостійкість, фазові перетворення та окислення зразків із поверхневими групами F та OH під час нагрівання в атмосфері кисню та аргону. Також, окислення і фазові перетворення Ti_3C_2 в різних середовищах досліджувалися за допомогою методів молекулярної динаміки з використання реактивного потенціалу в роботі [109], де також розглядався зразок максену з поверхневими групами. Однак дотепер не повідомлялося фундаментальних даних про плавлення зразків $Ti_{n+1}C_n$ без поверхневих груп із точним визначенням температури плавлення. У цьому підрозділі дисертаційної роботи досліджується поведінка під час плавлення трьох зразків $Ti_{n+1}C_n$ з $n = 1, 2, 3$ у рамках моделювання методами класичної молекулярної динаміки.

4.1.1. Комп'ютерна модель плавлення та кількісні характеристики структури зразків

У проведених дослідженнях були розглянуті зразки $Ti_{n+1}C_n$ з $n = 1, 2$ та 3 прямокутної форми з латеральними розмірами 20×17 нм, розташовані в декартовій системі координат із періодичними граничними умовами в напрямку x та вільними граничними умовами в напрямку z . Приклад типової конфігурації системи показаний на рис 4.1.

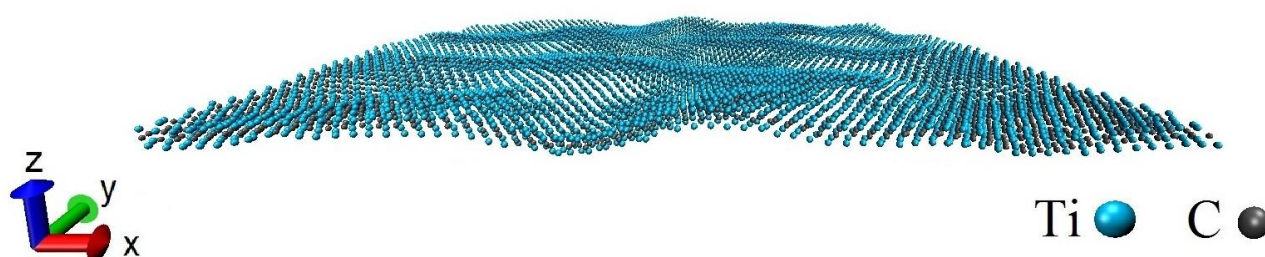


Рис. 4.1. Приклад типової конфігурації досліджуваної системи зі зразком Ti_2C за температури 300 К

Нагрівання і плавлення двовимірних зразків $Ti_{n+1}C_n$ було змодельоване шляхом підвищення температури атомів через перемасштабування відповідних компонент швидкостей за допомогою термостата Берендсена відповідно до алгоритма, описаного в [214]. Температура зразків збільшувалася від початкового значення 300 К із кроком 50 К. Після підвищення температури система досягала рівноважного стану, після чого всі дані, необхідні для розрахунку структурних параметрів, були записані й процедура повторювалась.

Для виявлення фазових змін і оцінювання температур плавлення зразків у розглянутих діапазонах температур були розраховані кількісні структурні параметри, такі як показник Ліндемана [246, 247], а також температурні залежності потенціальних енергій і радіальних функцій розподілу [223].

Показник Ліндемана є широко використовуваним параметром у моделюваннях процесу плавлення методами молекулярної динаміки.

Зазначений параметр дозволяє прослідкувати зміни кристалічної структури внаслідок теплового розупорядкування шляхом розрахунку середніх за часом значень міжатомних відстаней для кожної пари атомів досліджуваного зразка. Локальний показник Ліндемана атома визначається як [247]:

$$q_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j \neq i} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle}, \quad (4.1)$$

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

Показник Ліндемана Q зразка, що складається з N атомів, можна оцінити шляхом усереднення за всіма атомами у системі. Оскільки міжатомні відстані легко розраховуються алгоритмами молекулярної динаміки, цей параметр є зручним для використання.

Загалом, температуру плавлення зразка можна визначити з критичного значення показника Ліндемана q_c . Діапазон значень $q_c \approx 0,1-0,15$, зазвичай, використовують, як критерій плавлення для об'ємних твердих структур. Проте, в останніх дослідженнях для визначення температури плавлення нанорозмірних зразків було запропоновано значно меншу величину $q_c \approx 0,03$ [247]. Варто зазначити, що абсолютне значення показника Ліндеманна $q_c \approx 0,03$ не є універсальним критерієм для визначення температури плавлення. Тим не менше, під час дослідження термодинамічних властивостей наноматеріалів методами молекулярної динаміки часто використовують саме це або близьке до нього значення (див., наприклад, табл. 4.1 і відповідні посилання).

Окрім фактичного значення показника Ліндемана, його температурна залежність також дає інформацію про плавлення зразка. Як відомо, за низьких температур показник Ліндемана також низький і повільно збільшується майже лінійно з ростом температури. На початку плавлення можна очікувати перехід

до нелінійної поведінки й різке збільшення як самого показника Q , так і швидкості його зростання. Отже, вивчаючи величину і критичну поведінку показника Ліндемана, отриманого з рівняння (4.1), можна розрахувати приблизне значення температури плавлення зразка.

Таблиця 4.1

Наближені значення показників Ліндемана, отримані для деяких наноструктур близько до точки плавлення в різних дослідженнях

Тип наноструктури	Наближене значення показника Ліндемана як критерій плавлення
Pt наночастинки [248]	0,03
Фулереноловий кластер ($C_{60}(OH)_{24}$) ₇ [249]	0,05
Au наночастинки [250]	0,03–0,013
Cu наночастинки [251]	0,25
Au наноструктури[35]	0,02–0,07
Co кластер [253]	0,03
Pt@Au наночастинки [215]	0,03–0,2
Вуглецеві нанотрубки [247]	0,03

Окрім показників Ліндеманна, була розраховані функції радіального розподілу (ФРР) для досліджуваних зразків до й після плавлення [223]. Вказані залежності визначаються, як відносна ймовірність знаходження пари атомів на визначеній відстані один від одного. Піки на кривій функції радіального розподілу відповідають найбільш ймовірним міжатомним відстаням у зразку. Для ідеального кристалу вигляд вказаної залежності мав би нескінченно вузькі та високі піки, у той час, як для реальних зразків піки дещо розмиті внаслідок теплових рухів атомів. Інший зміст ФРР – середнє число атомів у сферичній оболонці деякого радіуса та деякої товщини з певним атомом у центрі. ФРР

може бути визначена з використанням гістограми дискредитованих парних міжатомних відстаней. Якщо h_n – число атомних пар (i, j) , для відстаней між якими виконується умова [223]:

$$(n-1)\Delta r \leq r_{ij} \leq n\Delta r, \quad (4.2)$$

де Δr – параметр дискретизації міжатомних відстаней.

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

$$g(r_n) = \frac{Vh_n}{2\pi N_m^2 r_n^2 \Delta r}, \quad (4.3)$$

$$r_n = (n - \frac{1}{2})\Delta r, \quad (4.3)$$

де V – об'єм зразка;

h_n – число атомних пар (i, j) ;

N_m – загальне число атомів;

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

Розрахована в такий спосіб функція радіального розподілу буде мати схожий зі структурним фактором зміст.

Описані вище параметри є типовими характеристиками, які використовують для кількісної характеристики структурних змін у зразках під час моделювання методами молекулярної динаміки, оскільки для їх розрахунків використовуються лише міжатомні відстані в певний момент часу й загальні параметри системи. А, отже, розраховуючи відстані між кожною парою атомів зразка, можна легко отримати кількісні параметри його структури.

4.1.2. Аморфізація та плавлення зразків Ti_2C , Ti_3C_2 і Ti_4C_3

Розраховані в результаті проведеного моделювання температурні залежності потенціальної енергії, показника Ліндеманна та атомістичні конфігурації двовимірних карбідів титану Ti_2C представлені на рис. 4.2–4.4.

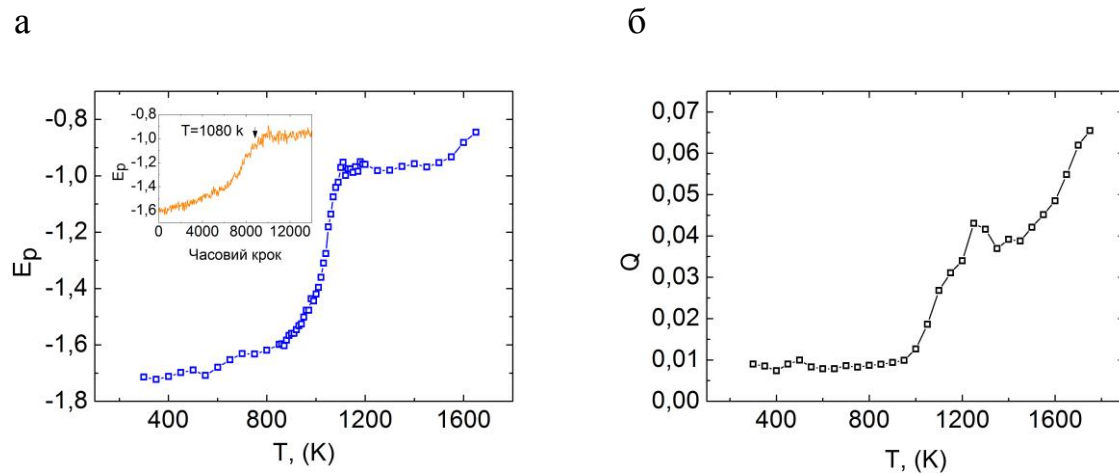


Рис. 4.2. Температурна залежність потенціальної енергії (а) та показника Ліндемана (б) для зразка Ti_2C

На рис. 4.2 представлена температурна залежність усередненої потенціальної енергії (рис. 4.2 а) та показника Ліндемана (рис. 4.2 б) для зразків Ti_2C . Як видно з рисунку, показник Ліндемана перевищує критичне значення приблизно за 1050 К, що також супроводжується різким зростанням потенціальної енергії на рис. 4.2 а приблизно за тих самих температур. Така поведінка є типовою при моделюванні плавлення наноструктур методами молекулярної динаміки (див. посилання у табл. 4.1). Внутрішня панель на рисунку показує часову залежність потенціальної енергії системи. Позначений момент часу і відповідну температуру, за якої спостерігається уповільнення зростання потенціальної енергії після швидкого росту, можна вважати приблизною температурою початку плавлення.

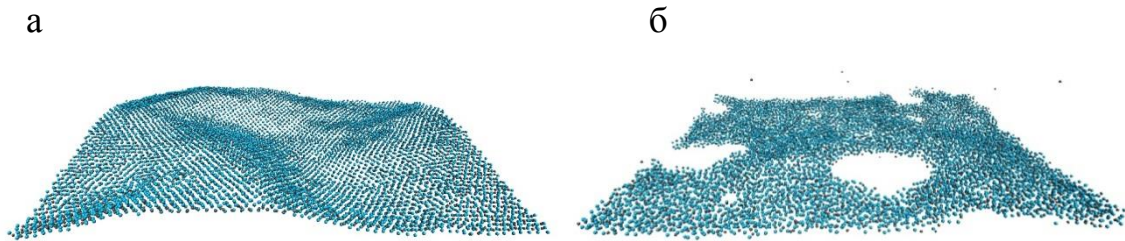


Рис. 4.3. Атомістичні конфігурації зразка Ti_2C за температури 1050 К (а) та 1250 К (б)

Для зразка Ti_3C_2 розраховані аналогічні температурні залежності потенціальної енергії та показника Ліндеманна наведені на рис. 4.5 а та 4.5 б відповідно. Як виходить із наведених даних, для більш товстого карбиду титану Ti_3C_2 показник Ліндеманна перевищує критичне значення за температури приблизно 1500 К, а його температурна залежність демонструє типову поведінку з характерними ділянками повільного і швидкого зростання. На відповідних температурних залежностях потенціальної енергії за значень температури, близьких до 1500 К, також спостерігається характерне різке зростання з подальшим уповільненням росту.

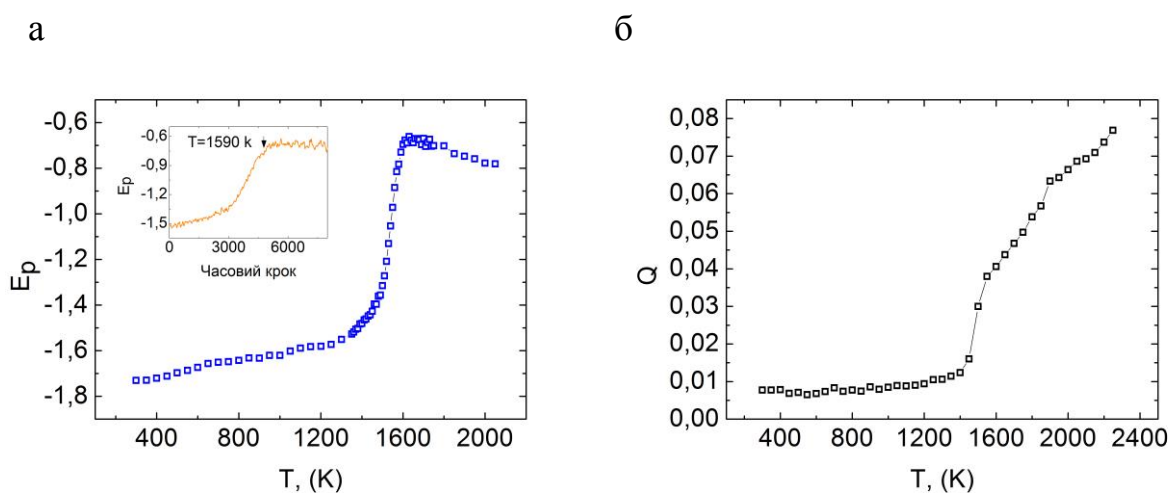


Рис. 4.4. Температурна залежність потенціальної енергії (а) та показника Ліндеманна (б) для зразка Ti_3C_2

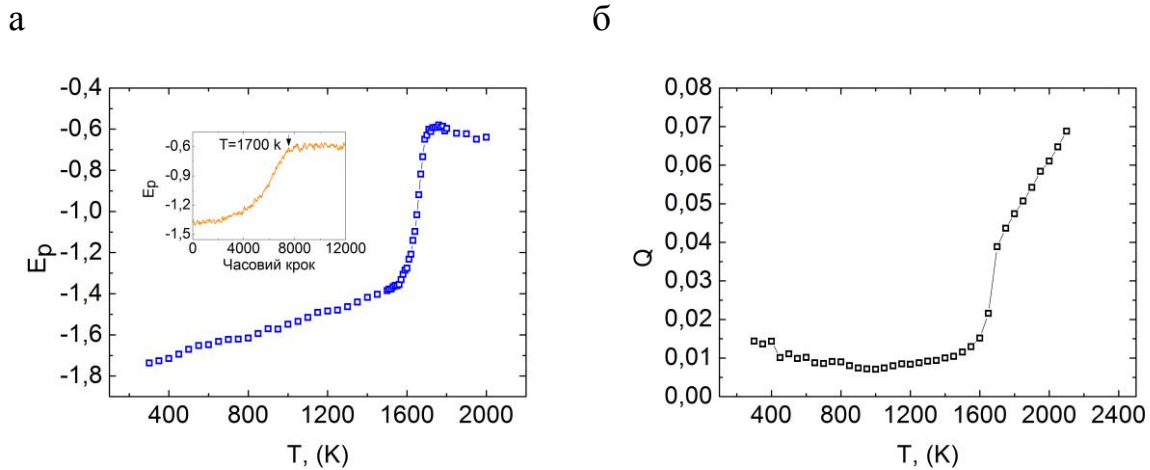


Рис. 4.5. Температурна залежність потенціальної енергії (а) та показника Ліндемана (б) для зразка Ti_4C_3

На рис. 4.6 наведені аналогічні залежності, розраховані для двовимірного Ti_3C_4 . Як виходить із проведених розрахунків, для найбільш товстого зразка Ti_3C_4 перевищення критичного значення показника Ліндемана та характерне збільшення потенційної енергії спостерігається за температур, близьких до значення 1700 К, яке може вважатися наближеною температурою плавлення.

Для кількісної характеристики атомних конфігурацій також були розраховані функції радіального розподілу для початкових температур, наближених температур плавлення і максимальних модельованих температур. Отримані залежності показані на рис. 4.6. Як видно з рисунку, залежності, отримані для початкових зразків, мають типові форми для кристалічних структур із чітко помітними піками, що відповідають рівноважним міжатомним відстаням. За температур, вищих за температури плавлення, розраховані залежності характеризуються лише ближнім порядком. Залишкові піки інтенсивності, які все ще присутні в залежностях, можуть стосуватися різних рівноважних відстаней відповідних міжатомних потенціалів, що використовувалися в моделюванні. А, отже, представлені дані підтверджують аморфну структуру зразків вище температури плавлення.

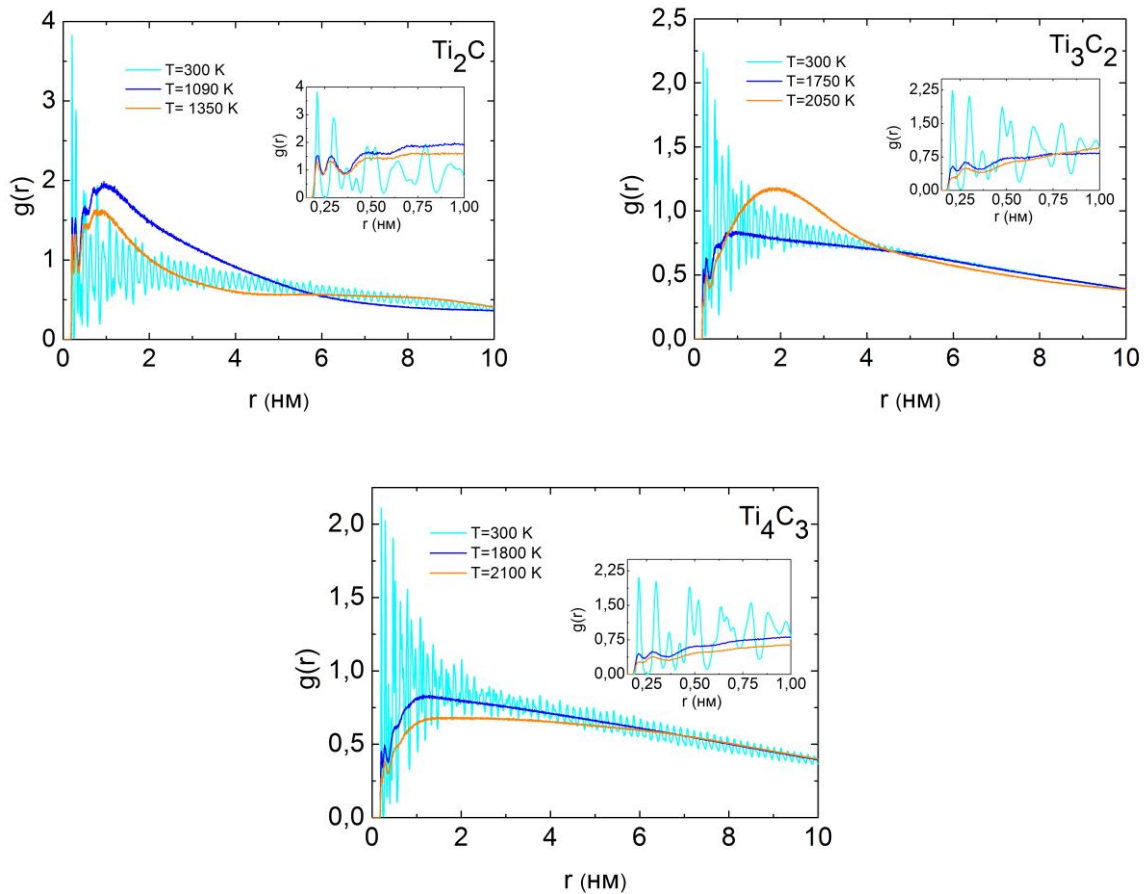


Рис. 4.6. Функції радіального розподілу для досліджуваних зразків за різних температур. Внутрішні панелі показують детальну поведінку для малих відстаней

Представлені на рис. 4.6 залежності показують повну аморфізацію зразків за температур, вищих за очікувані температури плавлення, отримані з температурних залежностей показника Ліндемана й потенціальної енергії.

4.1.3. Аналіз температурної стабільності $Ti_{n+1}C_n$ максенів залежно від товщини зразків

Для більш детального відстеження змін у структурі досліджуваних зразків були побудовані атомістичні конфігурації системи, в яких відображено упорядкований кристалічний стан, стан із локальними аморфними ділянками, а

також повне руйнування кристалічної структури. Відповідні зображення показані на рис. 4.7.

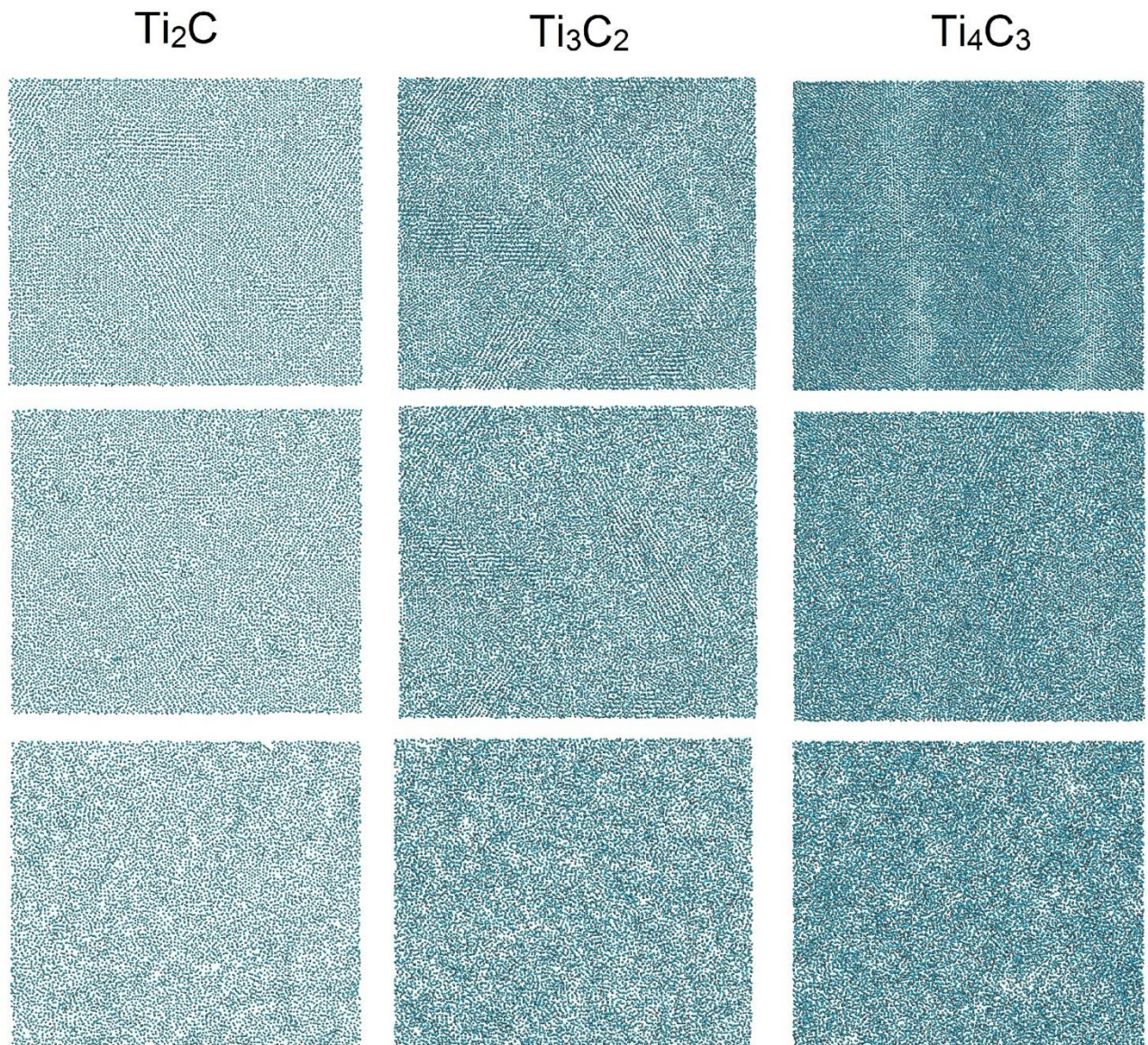


Рис. 4.7. Загальний вигляд досліджуваних зразків $Ti_{n+1}C_n$ для різних температур із характерною кристалічною (верхні панелі), перехідною (середні панелі) та аморфною (нижні панелі) конфігурацією. Відповідні значення температур складають 1000 К, 1050 К і 1120 К для зразка Ti_2C , 1450 К, 1550 К і 1650 К для зразка Ti_3C_2 та 1510 К, 1670 К і 1710 К для зразка Ti_3C_4

Знімки, представлені в середніх і нижніх панелях рис. 4.7, зроблені за температур, вищих за розраховані температури плавлення, де зразки мають локальні ділянки аморфної фази, що вказує на руйнування кристалічної

структури. Загальний вигляд фінальних атомістичних конфігурацій зразків за максимальної модельованої температури в проєкціях зверху та збоку показано на рис. 4.8.

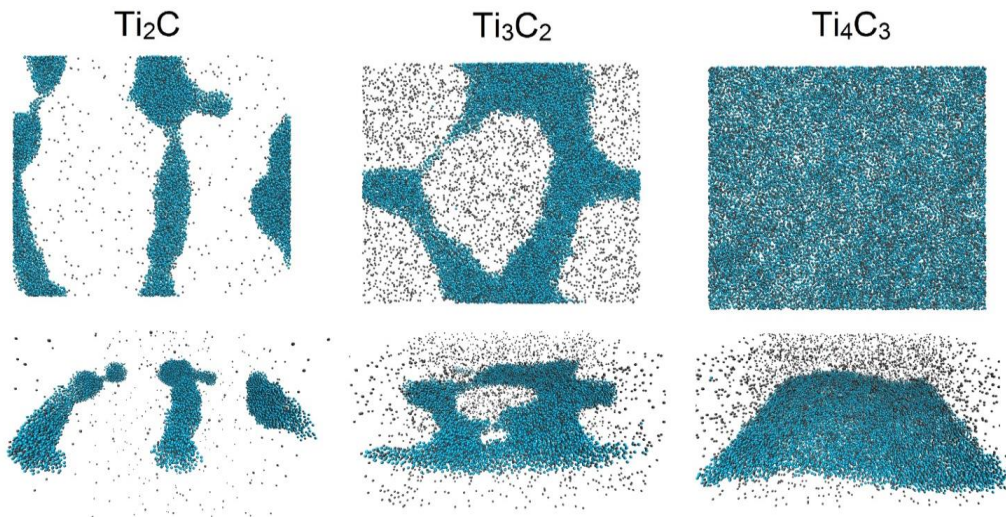


Рис. 4.8. Атомістичні конфігурації досліджуваних зразків $Ti_{n+1}C_n$ за максимальних температур моделювання. Вигляд зверху (верхня панель) та вигляд збоку (нижня панель)

Як видно з рисунка, після повного руйнування двовимірних карбідів титану $Ti_{n+1}C_n$ внаслідок плавлення, більшість атомів вуглецю випаровуються зі зразків і продовжують рухатись у просторі модельованої комірки. У той самий час атоми титану мають тенденцію до утворення неперервних (через періодичні граничні умови в площині xy) наноструктур, що мають форму нанодротів для Ti_2C і Ti_3C_2 , тоді як для зразка Ti_4C_3 атоми титану разом 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 і собі вимагає більше часу для упорядкування в більш енергетично ефективну конфігурацію. Загалом така поведінка атомів Ti і C після плавлення зразків визначається різним міжатомним потенціалом, що використовується в моделюванні методами молекулярної динаміки для міжатомної взаємодії $Ti-Ti$, $Ti-C$ і $C-C$. Отже, оскільки розроблений підхід не

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 з титаном і між собою через простий потенціал Леннард-Джонса і не утворюють ніяких специфічних сполук і конфігурацій. Водночас, варто зазначити, що за використання реактивних міжатомних потенціалів, можна очікувати утворення кубічного карбїду титану TiC [31] або інших характерних сполук, що утворюються під час нагрівання до високих температур.

Необхідно зазначити, що отримані значення температур плавлення збільшуються зі зростанням товщини зразків. Так, найнижче значення, приблизно 1050 К було отримано для зразка Ti₂C, що має товщину три атомні шари. Відповідно більш високі значення температур плавлення приблизно 1500 К і 1700 К спостерігалися для зразків Ti₃C₂ і Ti₄C₃, що мають товщину відповідно п'ять і сім атомних шарів. Порівняння температурних залежностей показника Ліндеманна для трьох досліджуваних зразків, що демонструє зростання температури плавлення зі збільшенням товщини зразка показано на рис. 4.9.

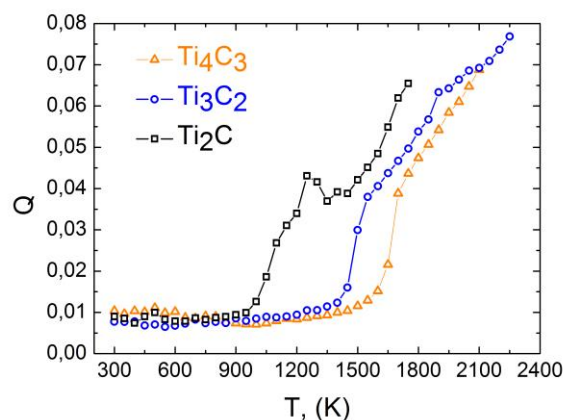


Рис. 4.9. Температурні залежності показника Ліндеманна для досліджуваних зразків Ti_{n+1}C_n

4.2 Фазові переходи в ультратонкому шарі мастила між двома атомарно гладкими поверхнями

Межовий режим тертя виникає в разі, коли товщина мастильного матеріалу між поверхнями, що контактують, значно менше розмірів нерівностей поверхонь. Водночас, під час зсуву поверхонь тертя між нерівностями виникає контакт. Одним із різновидів межового режиму є тертя атомарно-гладких твердих поверхонь, які розділені мастильним матеріалом товщиною в декілька атомарних діаметрів [254], [255]. Ця ситуація має вагоме прикладне значення, оскільки часто виникає в нанорозмірних трибологічних системах, які використовуються в аерокосмічних, комп'ютерних запам'ятовуючих пристроях, а також у системах позиціонування в мікроелектроніці [256]. Чисельні експериментальні роботи показують, що в межовому режимі реалізуються фазові переходи між структурними станами мастильного матеріалу, які можуть призводити до переривчастого режиму руху з немонотонним характером зміни сили тертя з часом [254-257]. Оскільки переривчастий режим є однією з основних причин руйнування деталей мікроскопічних механізмів, що труться, його вивчення затребуване. Є значна кількість теоретичних моделей, що описують переривчастий режим [258-264]. У той самий час теоретичні моделі описують як фазові переходи першого [260], [261], так і другого роду [262], [263]. Необхідно зазначити, що в тривимірних системах плавлення завжди є фазовим переходом першого роду [265], проте для систем з обмеженою геометрією може спостерігатися фазовий перехід другого роду, що демонструють як комп'ютерне моделювання [266], [267], так і теоретичне дослідження [262]. Крім того, в експериментальній роботі [257] взагалі заперечується можливість фазового переходу першого роду для мастильних матеріалів, що складаються зі сферичних молекул. Однак, для полімерних мастильних матеріалів фазовий перехід першого роду має місце [268]. У недавній роботі [269] був досліджений переривчастий режим межового тертя в разі фазових переходів першого та другого роду за урахування

неоднорідного розподілу пружних напружень у ділянці контакту. Результати роботи свідчать, що плавлення настає на зовнішній межі контакту та розповсюджується до центру системи. За фронтом плавлення поширюється фронт рекристалізації мастильного шару. Аналогічне неоднорідне плавлення спостерігалось раніше та описане в експериментальній роботі [270]. Однак, у [269] розглядається зсув із фіксованою відносною швидкістю поверхонь, що труться. В експериментах часто верхня поверхня, що треться, зсувається за допомогою пружини [254], [256], [258] і це призводить до того, що швидкість зсуву поверхонь тертя та рушійного приводу відрізняються, що надає істотного впливу на результуючий режим тертя. Дослідженню цих ситуацій в межах ідеології, що запропонована в роботі [269], і присвячений цей підрозділ дисертаційної роботи. Варто зазначити, що в запропонованому дослідженні використовується термодинамічний підхід, наведений у [262], результати якого збігаються з результатами комп'ютерного моделювання [266], [267]. А саме, у зазначених роботах одержані аналогічні залежності параметра порядку від пружних деформацій, що виникають у мастильному шарі під час зсуву поверхонь тертя. До того ж, залежності напружень у мастильному шарі від деформацій, одержані в роботі [262], збігаються так само і з експериментально одержаними залежностями [271].

4.2.1. Термодинамічна модель межового тертя

Розглянемо спрощений випадок, у якому властивості мастильного шару не залежать від тиску (цей підхід також справедливий за фіксованого значенні тиску). За такої умови поведінка мастила може бути описана в межах термодинамічних уявлень [262]. Основним припущенням тут є те, що плавлення здійснюється згідно з механізмом фазового перетворення другого роду, що підтверджується комп'ютерним моделюванням [266], [267], а також експериментально [257]. Водночас густина вільної енергії для мастильного шару може бути записана у вигляді [262]

$$f = \alpha(T - T_c)\varphi^2 + \frac{a}{2}\varphi^2\varepsilon_{el}^2 + \frac{b}{4}\varphi^4, \quad (4.4)$$

де T – температура мастила; T_c – критична температура; ε_{el} – зсувна компонента пружної деформації; α , a , b – додатні сталі. Параметр порядку φ є періодичною складовою мікроскопічної функції густини середовища (модуляція густини): у твердоподібному стані мастильного шару $\varphi > 0$, у рідиноподібному $\varphi = 0$.

Відповідно до виразу (4.4) у мастильному шарі виникають пружні зсувні напруження $\tau = \partial f / \partial \varepsilon_{el}$ [262]:

$$\tau = a\varphi^2\varepsilon_{el} = \mu\varepsilon_{el}, \quad (4.5)$$

де введений модуль зсуву мастильного матеріалу μ , що набуває ненульових значень у твердоподібному стані. Стаціонарні значення параметра порядку φ_0 визначаються з умови $\partial f / \partial \varphi = 0$, що призводить до виразу

$$\varphi_0 = \sqrt{\frac{2\alpha(T_c - T) - a\varepsilon_{el}^2}{b}}. \quad (4.6)$$

Згідно з (4.6) зі збільшенням температури T і пружних деформацій ε_{el} стаціонарне значення параметра порядку φ_0 зменшується. У разі перевищення деформаціями критичної величини

$$\varepsilon_{el} > \varepsilon_{el,c} = \sqrt{\frac{2\alpha(T_c - T)}{a}} \quad (4.7)$$

мастило плавиться, оскільки стаціонарне значення параметра порядку φ_0 (і відповідно до виразу (4.5) модуля зсуву μ_0) стає нульовим. У випадку $\varepsilon_{el} < \varepsilon_{el,c}$ (4.7) у мастильному шарі виникають стаціонарні напруження:

$$\tau_0 = \frac{a\varepsilon_{el} [2\alpha(T_c - T) - a\varepsilon_{el}^2]}{b}. \quad (4.8)$$

Рівняння (4.8) описує криву навантаження, вигляд якої залежить від параметрів розкладання. Проте, у подальшому нам буде зручно оперувати максимальними значеннями напруження τ^{\max} та деформацій ε_{el}^{\max} . З рівняння (4.8) можуть бути знайдені такі зв'язки:

$$\frac{4\alpha(T_c - T)a}{3b} = \frac{\tau^{\max}}{\varepsilon_{el}^{\max}}, \quad \frac{2a^2}{b} = \frac{\tau^{\max}}{(\varepsilon_{el}^{\max})^3}. \quad (4.9)$$

Оскільки метод роботи є вивчення кінетики мастильного матеріалу, напишемо еволюційне рівняння Гінсбурга-Ландау-Халатнікова для параметра порядку у вигляді:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\gamma \frac{\partial f}{\partial \varphi} + \xi(t), \quad (4.10)$$

де γ – кінетичний коефіцієнт, що визначає інерційні властивості системи, а випадковий процес $\xi(t)$ є тепловими флуктуаціями, які настільки несуттєві, що не в змозі призвести до помітної зміни детерміністичного характеру поведінки системи. Проте їх введення необхідне через особливості подальшого числового розрахунку.

У явному вигляді рівняння (4.10) має такий вигляд:

$$\dot{\phi} = -\gamma\phi(2\alpha(T - T_c) + a\varepsilon_{el}^2 + b\phi^2) + \xi(t). \quad (4.11)$$

4.2.2. Формулювання неоднорідної задачі та результати моделювання

Підхід, описаний у попередньому підрозділі, може бути використаний для описання поведінки систем, що функціонують у межовому режимі, та мають різну геометрію контакту. Розглянемо трибологічну систему, наведену на рис. 4.10.

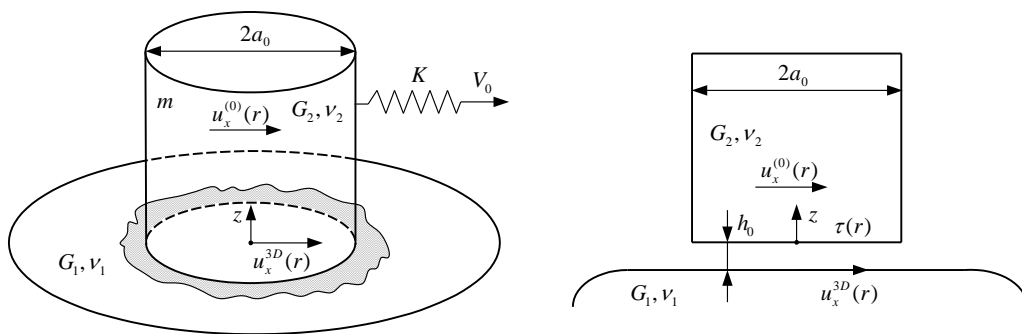


Рис. 4.10. Геометричне подання об'єкта, що розглядається. Штамп круглого перерізу радіусом a_0 , виготовлений із матеріалу з модулем зсуву G_2 та коефіцієнтом Пуассона ν_2 , є на поверхні матеріалу з параметрами G_1, ν_1 та відділений від неї мастильним шаром товщиною h_0

У цьому підрозділі проведено динамічне моделювання процесу межового тертя між штампом круглого перерізу та плоскою поверхнею. У межах метода редукції розмірності (MDR) [272, 26-28] показано, що під час зсуву поверхонь тертя встановлюється переривчастий режим, який характеризується постійними фазовими переходами між рідиноподібним та твердоподібним станами мастильного матеріалу. Ці переходи описані як фазові перетворення другого

роду між кінетичними режимами тертя. Описано 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.

Штамп круглого перерізу радіусом a_0 , який є в контакті через мастильний шар товщиною h_0 з поверхнею нижнього тіла. Оскільки штамп і контактуюче з ним тіло характеризуються модулями зсуву G_1 , G_2 і коефіцієнтами Пуассона ν_1 , ν_2 , задача може бути зведена до задачі про контакт штампу, який не стискається, з напівпростором, що має ефективний модуль зсуву

$$G^* = \left(\frac{2 - \nu_1}{4G_1} + \frac{2 - \nu_2}{4G_2} \right)^{-1}. \quad (4.12)$$

Нехай верхній штамп має координату X і масу m . Розглянемо ситуацію, для якої штамп зсувається за допомогою пружини з коефіцієнтом жорсткості K , вільний кінець якої рухається зі сталою швидкістю V_0 . За цих умов рівняння руху верхньої поверхні, що треться, масою m набуде вигляду:

$$m\ddot{X} = K(V_0 t - X) - F_x, \quad (4.13)$$

де t – час, а сила тертя F_x , що виникає між поверхнями, що труться, визначається властивостями системи, наведеної на рис. 4.10.

Під час руху верхнього штампу (блока, що треться) локальні переміщення його поверхні в ділянці контакту з мастильним матеріалом подаються радіальним розподілом $u_x^{(0)}(r)$, де r – радіальна координата.

Відповідні локальні зміщення нижньої поверхні позначимо, як $u_x^{(3D)}(r)$. У цьому разі локальна зсувна деформація в шарі так само буде функцією радіуса:

$$\varepsilon(r) = \frac{u_x^{(0)}(r) - u_x^{(3D)}(r)}{h_0}. \quad (4.14)$$

Знаючи розподіл деформацій $\varepsilon(r)$ і параметру порядку $\varphi(r)$, відповідно до (4.5) ми можемо визначити розподіл напружень у мастильному шарі, як:

$$\tau(r) = a\varepsilon_{el}(r)[\varphi(r)]^2. \quad (4.15)$$

Зсувні напруження також визначають розподіл зміщень $u_x^{(3D)}(r)$, що входять до виразу (4.14). Далі використаємо метод редукції розмірності (MDR) [272, 26-28], який дозволяє від трьохвимірного подання задачі (координата r) перейти до еквівалентного одновимірного подання (координата x), а далі, проводячи всі необхідні розрахунки в одновимірному просторі, знову перейти до трьохвимірного подання задачі.

У межах MDR за відомим розподілом $\tau(r)$ визначаємо одновимірний розподіл густини сили:

$$q(x) = 2 \int_x^{a_0} \frac{r\tau(r)dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}. \quad (4.16)$$

Знаючи $q(x)$, знаходимо одновимірний розподіл зміщень $u^{(1D)}(x)$:

$$u_x^{(1D)}(x) = \frac{q(x)}{G^*}, \quad (4.17)$$

що дозволить визначити шуканий трьохвимірний розподіл $u_x^{(3D)}(r)$:

$$u_x^{(3D)}(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^r \frac{u_x^{(1D)}(x) dx}{\sqrt{r^2 - x^2}}. \quad (4.18)$$

Водночас пружну складову сили тертя, яка діє в системі, можна визначити двома способами (в одновимірному і трьохвимірному поданнях):

$$F_x = 2 \int_0^{a_0} q(x) dx = 2\pi \int_0^{a_0} \tau(r)r dr. \quad (4.19)$$

Метою цієї роботи є моделювання кінетики процесу межового тертя в системі, що наведена на рис. 4.10, з урахуванням пружних властивостей контактуючих матеріалів. Для цього будемо діяти так. На початку моделювання виберемо початкові розподіли $u_x^{(0)}(r) = 0$ і $u_x^{(3D)}(r) = 0$. Після цього циклічно повторюємо процедуру (4.14-4.18), розраховуючи для кожного значення $\varepsilon(r)$ відповідні значення параметра порядку згідно з (4.11). Зміщення верхнього штаму, як цілого, будемо знаходити під час числового розв'язання кінетичного рівняння (4.13), визначаючи водночас силу тертя F_x за формулою (4.19). За інкрементального збільшення координати верхнього блоку, що третяся, X значення розподілу $u_x^{(0)}(r)$ збільшуються на аналогічну величину, тому на початку руху $u_x^{(0)}(r,t) \equiv X(t)$. Проте, значення $u_x^{(0)}(r)$ дорівнюють нулю, коли мастильний матеріал плавиться (у межах числової процедури занулення $u_x^{(0)}(r_i)$ відбувається, якщо $\varphi(r_i) < 0,01$ [269]).

За числового розрахунку інтеграли (4.16), (4.17) і (4.18) замінюються відповідними сумами, а координати x і r діляться на N відрізків. Усі розподіли, що розраховуються та залежні від радіусу r (чи від координати x), обчислюються в точках $r_i = ia_0 / N$ ($x_i = ia_0 / N$), де $i \in [0, N-1]$. Під час подальшого моделювання ми вибираємо крок часу $\Delta t = 10^{-8}$ і кількість точок $N = 2000$.

На рис. 4.11 показані результати числового моделювання для фіксованих параметрів моделі за зсуву вільного кінця пружини зі сталою швидкістю V_0 .

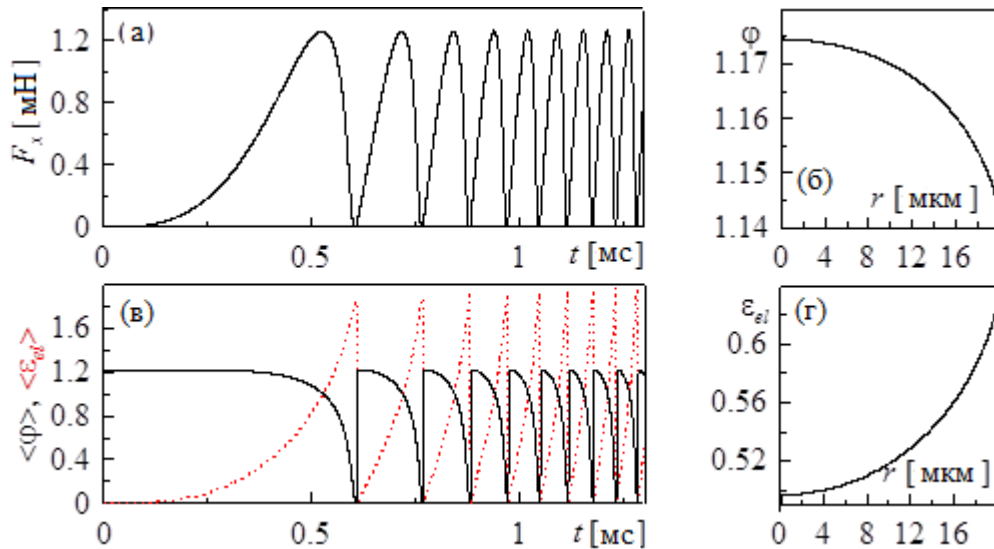


Рис. 4.11. Кінетична залежність сили тертя $F_x(t)$, розрахована за параметрів: $\tau^{\max} = 10^6$ Па; $\varepsilon_{el}^{\max} = 1,0$; $a = 10^6$ Па; $h_0 = 10^{-7}$ м; $\gamma = 10$ (Па/с) (а); $a_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ м; $G^* = 10^9$ Па; $K = 500$ Н/м; $m = 0,1$ кг; $V_0 = 1$ м/с. (б) Просторовий розподіл параметра порядку $\varphi(r)$ в момент часу $t = 1,3$ мс, що відповідає завершенню залежності на панелі (а). (в) Середні значення параметра порядку $\langle \varphi \rangle$ (суцільна крива) і пружних деформацій $\langle \varepsilon_{el} \rangle$ (пунктирна крива) як функції часу t . (г) Просторовий розподіл пружних деформацій $\varepsilon_{el}(r)$, що відповідає моменту часу $t = 1,3$ мс

Аналогічні залежності були описані в роботі [269], у якій розглядається зсув штампa зі сталою швидкістю. Це відповідає випадку, для якого пружина, що показана на рис. 4.13, замінюється жорстким зчепленням. Проте, в експериментах ця пружина (жорсткість) завжди присутня. З рис. 4.14 випливає, що в системі встановлюється переривчастий режим руху, причому частота фазових переходів з часом збільшується. Це відбувається через те, що із часом збільшується натяг пружини, що рухає, $\Delta X = V_0 t - X$, і значення пружної сили

$F_u = K(V_0 t - X)$. Унаслідок цього відповідно до рівняння (4.13) також збільшується значення швидкості зсуву верхнього штампа $V = \dot{X}$. Водночас проміжок часу, необхідний для того, щоби пружні деформації ε_{el} перевищили критичне значення, зменшується. З рис. 4.14 б і 4.14 г випливає, що плавлення мастильного шару починається на межі контакту та розповсюджується до центра, що раніше було показано як теоретично [269], [272], так і експериментально [270]. Необхідно також відмітити, що на залежностях $F_x(t)$, $\langle \varphi \rangle(t)$ і $\langle \varepsilon_{el} \rangle(t)$ до першого акту плавлення спостерігається перехідний режим, який виражається у монотонному збільшенні сили тертя F_x і середнього значення пружних деформацій $\langle \varepsilon_{el} \rangle$, а також у монотонному зменшенні середнього значення параметра порядку $\langle \varphi \rangle$. Це пов'язане з тим, що за наявності пружини між приводом і блоком, що треться, проміжок часу від початку руху до першого акту плавлення є найбільшим [256]. У роботі [269] цей перехідний режим відсутній, оскільки штамп одразу зсувався зі сталою швидкістю V .

На рис. 4.15 додатково показані часові залежності параметра порядку $\varphi(t)$ для різних значень радіальної координати r . Видно, що плавлення починається на межі контакту, і за фронтом плавлення одразу починає розповсюджуватися фронт рекристалізації. Проте, також можна бачити, що вплив неоднорідного розподілу величин у досліджуваній трибологічній системі виражений доволі слабо. Зауважимо, що в разі фазового переходу першого роду спостерігається більш виражені просторові залежності розподілу величин.

Досліджувана в роботі модель межового тертя дозволяє прослідкувати вплив температури мастильного матеріалу на процес його плавлення. Вплив температури був проаналізований раніше в роботі [269] для випадків зсуву штампа зі сталою швидкістю. Проведемо аналогічне дослідження.

У моделі від температури залежить лише коефіцієнт $A = 2\alpha(T_c - T)a/b$, тому варіації цього коефіцієнта можна інтерпретувати, як варіації температури мастильного матеріалу, причому зі збільшенням температури коефіцієнт A буде

зменшуватися. Рис. 4.12 побудований для параметрів: $\tau^{\max} = 10^6$ Па; $\varepsilon_{el}^{\max} = 1,0$, що згідно з (4.9) відповідає значенню $A = 1,5 \cdot 10^6$ Па.

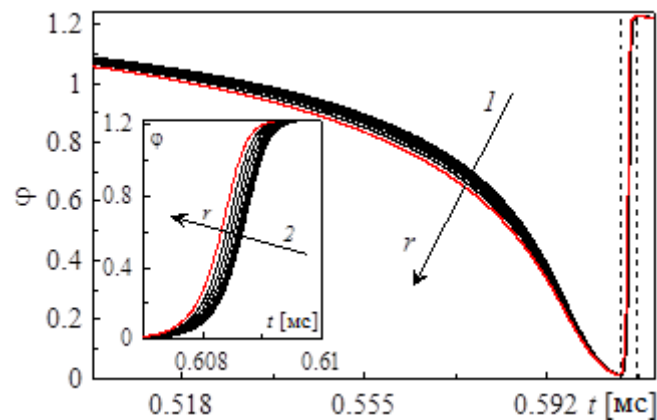


Рис. 4.12. Залежності від часу параметра порядку $\phi(t)$, розраховані для параметрів рис. 4.11 відповідають процесу плавлення (стрілка 1) до першої вертикальної штрихової лінії і процесу рекристалізації (стрілка 2) після першої штрихової лінії для різних значень радіальної координати r , яка змінюється від 2 мкм до 18 мкм із кроком 2 мкм. Стрілками показане збільшення координати r . Вставлення на рисунку відповідає проміжку часу, що є між штриховими лініями

На рис. 4.13 показана залежність сили тертя від часу $F_x(t)$ за значення коефіцієнта A , який монотонно зменшувався. Це відповідає зменшенню температури мастильного матеріалу. Охолодження мастильного матеріалу може реалізовуватися, наприклад, у процесі його природнього теплообміну з довкіллям (поверхнями тертя, які є в якості термостату). Видно, що зменшення температури мастила призводить до зменшення амплітуд сили тертя, пружних деформацій і параметра порядку, що спостерігалось раніше в роботі [269].

Проте, у досліджуваному випадку з часом додатково збільшується частота фазових переходів, що пов'язано з наявністю пружини, яка наведена на рис. 4.11. За виконання умови $A = 2\alpha(T_c - T)a/b \leq 0$ відбувається повне плавлення мастила (на рисунку не відображено), після чого встановлюється

режим ковзання із силою тертя $F_x = 0$, оскільки в роботі розглядається лише пружна компонента сили тертя F_x .

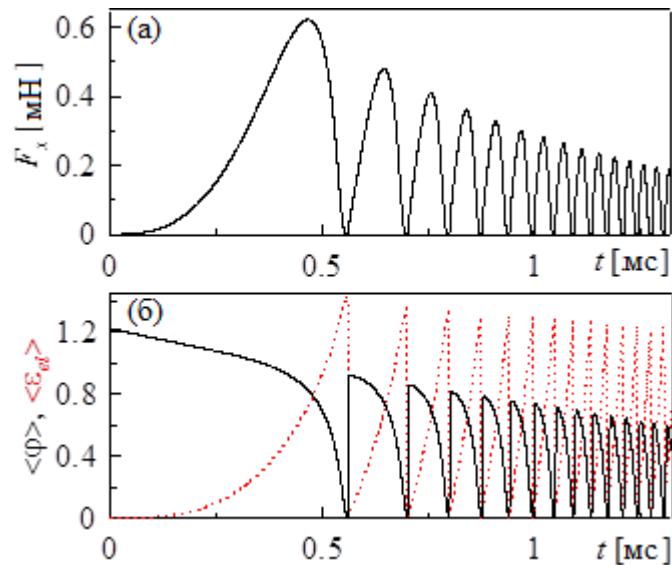


Рис. 4.13. Залежність сили тертя F_x (4.19) від часу t за параметрів рис. 4.11 і $A = 2\alpha(T_c - T)a/b = 1.5 \cdot 10^6 \exp(-10^3 t)$ (а); залежність середніх значень параметра порядку $\langle \varphi \rangle$ і пружних деформацій $\langle \varepsilon_{el} \rangle$ за параметрів рис. 4.13 а (б)

Варто зазначити, що всі наведені вище залежності відповідають специфічній ситуації, для якої пружні деформації збільшуються відповідно до виразу (4.14). У багатьох експериментальних та теоретичних роботах переривчастий режим тертя реалізується відповідно до іншого механізму. Водночас передбачається, що пружні напруження, що викликають плавлення мастильного матеріалу, підтримуються, навіть у рідиноподібному стані мастила [256]. Це, зокрема, призводить до стрімкого плавлення мастильного шару за перевищення швидкості зсуву критичного значення, а залежність сили тертя від часу $F_x(t)$ є пилоподібною. За перевищення швидкістю зсуву критичного значення мастило плавиться, і пружна сила тертя після цього $F_x = 0$. У запропонованій нами моделі розглядається квазістатичний випадок, для якого

пружні деформації визначаються зміщенням поверхонь (див. вираз (4.14)), а не швидкістю зсуву V . До того ж, у квазістатичному контакті не враховується в'язка сила тертя, яка в стандартному динамічному випадку також надає суттєвого впливу на режим тертя, що встановлюється. Тому тут частота фазових переходів зі збільшенням швидкості зсуву V буде монотонно збільшуватися, і критична швидкість, за якої відбудеться повне плавлення мастильного шару, – відсутня. Проте, такий підхід дозволяє дослідити процеси, які відбуваються безпосередньо в ділянці контакту, що за використання звичайних моделей неможливе.

На рис. 4.14 наведені залежності сили тертя F_x від координати верхнього блоку, що треться, X , які відповідають залежностям на рис. 4.11 а і 4.13 а.

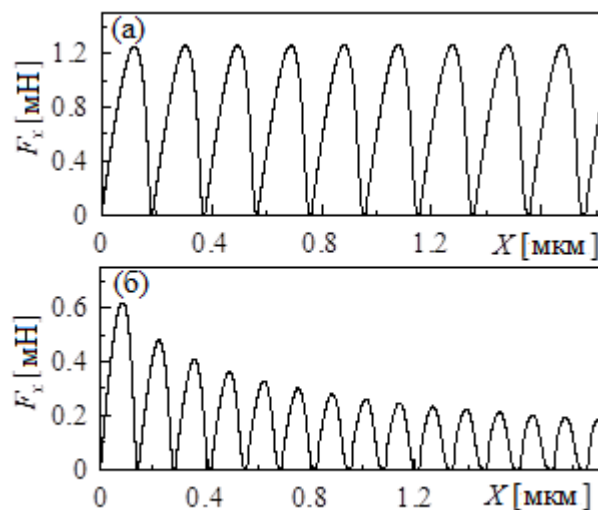


Рис 4.14. Залежність сили тертя F_x від координати штамп (верхньої поверхні, що треться), яка відповідає рис. 4.11 а (а). Залежність сили тертя від координати штамп, яка відповідає рис. 4.13 а (б)

Видно, що залежності $F_x(X)$ є періодичними (у другому випадку реалізуються згасальні коливання, оскільки амплітуда сили тертя зменшується з часом внаслідок збільшення температури мастильного шару). Це свідчить про те, що плавлення відбувається тоді, коли пружні деформації ε_{el} , які збільшуються за законом (4.14), перевищують критичне значення. Зазначений

факт підтверджує висновок про те, що збільшення частоти фазових переходів, які на рис. 4.14 і 4.16, відбувається через збільшення з часом швидкості наростання пружних деформацій.

4.3. Самоподібна поведінка в моделі зсувного плавлення

Багато низькорозмірних системи демонструють можливість плавлення, спричинену зсувом, так зване «зсувне плавлення». Це явище зручно вивчати, використовуючи ультрам'які метали, для яких легко досягається потрібне відношення напруги до модуля зсуву: наприклад, мембрани з багатошаровою обгорткою [273], вихрові решітки в надпровідниках другого роду [274] тощо. Також варто зазначити, що цей різновид плавлення часто спостерігається в колоїдних кристалах різного типу [275], під час прослизання межами зерен у режимі інтенсивної пластичної деформації, що може призводити до маловивченого режиму надпластичності. Ефекти, які спостерігаються на бікристалах, так само, багато в чому нагадують плавлення зсувом. Зсувне плавлення поряд із термодинамічним демонструє ультратонка плівка мастильного матеріалу, затиснута між двома атомарно-гладкими твердими поверхнями [256].

У роботі [276] запропонована проста модель зсувного плавлення, яка може використовуватися для описання систем різних типів. Побудована динамічна фазова діаграма з різними режимами поведінки системи залежно від швидкості деформації. Свій подальший розвиток зазначена робота дістала у [277], де за числового аналізу основних рівнянь досліджується відносний рух пари взаємодіючих атомарних шарів, які можуть як розупорядковуватися, так і утворювати впорядковані структури, що характеризуються різними значеннями введеного до опису структурного фактору. У роботі [277] до розгляду додається адитивний шум, проте він введений імовірніше для того, щоби система за будь-яких початкових умов набувала рівноважного стану, і нічого не зазначається про те, що шум може критичним чином впливати на характер поведінки

системи. У цьому розділі з'ясовується цей вплив, а також визначаються умови, за яких спостерігається самоподібна поведінка системи, коли неможливо виділити характерний масштаб параметра порядку. Також метою роботи було з'ясування умов, за яких система демонструє монофрактальну або мультифрактальну поведінку з характерним спектром фрактальних розмірностей [29].

4.3.1. Формулювання моделі та рівняння Фокера-Планка

Загальний вираз для густини вільної енергії для системи, що зазнає зсувного плавлення, в однорідному випадку може бути записане у вигляді [277]:

$$F(\rho, \theta) = \frac{a_1 \rho^2}{2} - \frac{b_1 \rho^3}{3} + \frac{c_1 \rho^4}{4} + \frac{\alpha \rho^2}{2} \left(\frac{a_2 \theta^2}{2} - \frac{b_2 \theta^3}{3} + \frac{c_2 \theta^4}{4} \right), \quad (4.20)$$

де параметр порядку ρ має значення інтенсивності берегівських рефлексів.

Параметр θ описує відхилення, що виникають під час руху частинок, тобто, фактично, представляє деформацію шарів. Для твердоподібного стану за малих чи нульових відхилень $\theta = 0$. Так само у твердоподібній фазі, коли ми маємо впорядкування, $\rho > 0$. Коли система зазнає плавлення зсувом, навпаки, встановлюється стаціонарне значення $\rho = 0$. Зазначимо, що в роботі [277] енергія (4.20) записана, ґрунтуючись на результатах моделювання броунівської динаміки багаточастинкової моделі. Аналізуючи отримані результати, автори [277] вибирають параметри констант у потенціалі (4.20): $a_1 = 0,85$; $b_1 = 5,8$; $c_1 = 8,0$; $a_2 = 1,3644$; $b_2 = 8,7105$; $c_2 = 13,674$. Надалі будуть використовуватися ці значення. Зазначимо, що параметр зв'язку не є константою, і його вплив на поведінку системи також досліджується в роботі [277].

Використовуючи енергію (4.20), запишемо систему еволюційних рівнянь

типу Ландау-Халатнікова [277]:

$$\dot{\rho} = -\frac{1}{\gamma_{\rho}} \frac{\partial F(\rho, \theta)}{\partial \rho} + \xi_{\rho}(t), \quad (4.21)$$

$$\dot{\theta} = -\frac{1}{\gamma_{\theta}} \frac{\partial F(\rho, \theta)}{\partial \theta} + \Omega + \xi_{\theta}(t), \quad (4.22)$$

де білий шум $\xi_q(t)$ має моменти:

$$\langle \xi_q(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi_q(t) \xi_q(t + \tau) \rangle = 2D_q \delta(\tau), \quad (4.23)$$

де $q = \rho, \theta$ і введені інтенсивності шуму D_q , причому шуми $\xi_{\rho}(t)$ і $\xi_{\theta}(t)$ не корелюють між собою.

У рівнянні (4.22) введено параметр Ω , який задає ефект відносного руху поверхонь. Основна ідея додавання цього параметра в тому [277], що за відсутності сил і шумів останнє рівняння перетворюється на співвідношення $\dot{\theta} = \Omega$. Це нагадує вираз $\dot{\varepsilon} = V / h$, що використовувався нами раніше під час описання зсувного плавлення в ультратонких мастильних шарах, де ε – повна деформація в шарі, V – відносна швидкість зсуву поверхонь, h – товщина шару мастила. Отже, параметр Ω задає швидкість руху взаємодіючих шарів.

Зазначимо, що в ситуації $\Omega = 0$ система описується вільною енергією (4.20). Випадок $\Omega \neq 0$ згідно зі структурою рівнянь (4.21), (4.22) відповідає енергії:

$$F'(\rho, \theta) = F(\rho, \theta) - \Omega \gamma_{\theta}, \quad (4.24)$$

що відрізняється від початкового виразу наявністю останнього доданка. Так, рух у системі змінює стаціонарні стани [277]. Далі будемо використовувати

узагальнений вираз (4.24). На рис. 4.15 показана тривимірна залежність.

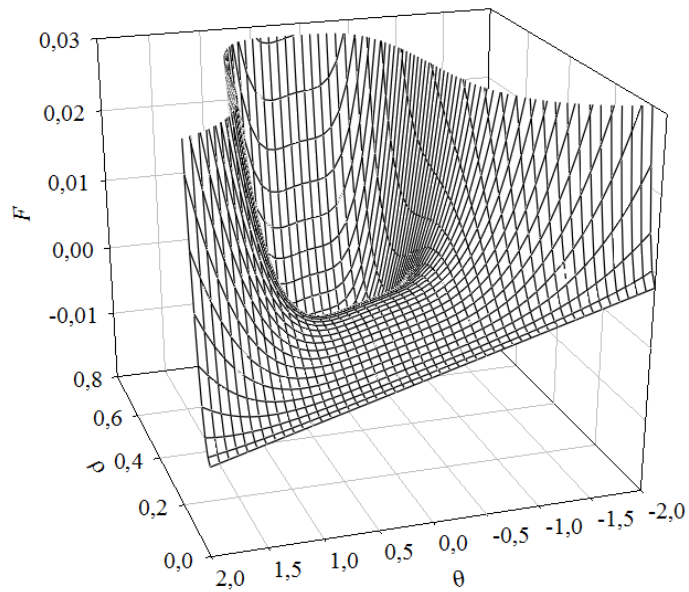


Рис. 4.15. Вільна енергія $F'(\rho, \theta)$ (4.24) для параметрів $\alpha = 0,17$; $\Omega = 0,08$; $\gamma_\theta = 0,05$

У від'ємній ділянці параметрів ρ і θ потенціал (4.20) збільшуються, а величина швидкості Ω задає нахил прямої $F'(\theta)$ за $\rho = 0$. Відповідно до вигляду потенціалу, наведеного на рис. 4.18, за відсутності шуму та стаціонарного значення $\rho = 0$ параметр θ буде монотонно збільшуватися з часом. Проте, за наявності шуму цього не відбувається, а реалізуються постійні переходи між двома (або більше) точками, що притягуються. Одній із цих точок відповідає мінімум для $\rho \neq 0$, показаний на рис. 4.15. У роботі [277] досліджений вплив інтенсивності шуму, а також параметрів α і Ω на поведінку системи, однак тільки числовими методами. Запишемо аналітичні вирази, що надасть змогу проводити цей аналіз.

Для загального аналізу наведемо рівняння Фокера-Планка. Системі рівнянь (4.21) і (4.22) може відповідати двовимірне рівняння вигляду [278]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\rho, \theta)}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{1}{\gamma_\rho} \frac{\partial F'(\rho, \theta)}{\partial \rho} P(\rho, \theta) \right] + \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{1}{\gamma_\theta} \frac{\partial F'(\rho, \theta)}{\partial \theta} P(\rho, \theta) \right] + \\ & + D_\rho \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} P(\rho, \theta) + D_\theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} P(\rho, \theta). \end{aligned} \quad (4.25)$$

У роботі [277] за допомогою числових методів розглядається ситуація однакових часів релаксації $\gamma_\rho = \gamma_\theta = \gamma$ та однакових інтенсивностей шумів $D_\rho = D_\theta = D$. У цьому випадку рівняння (4.25) може бути переписано в спрощеному вигляді:

$$\begin{aligned} \gamma \frac{\partial P(\rho, \theta)}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{\partial F'(\rho, \theta)}{\partial \rho} P(\rho, \theta) \right] + \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{\partial F'(\rho, \theta)}{\partial \theta} P(\rho, \theta) \right] + \\ & + \gamma D \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} P(\rho, \theta) + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} P(\rho, \theta) \right). \end{aligned} \quad (4.26)$$

Наразі обидва коефіцієнта дрейфу в точності є похідними від потенціалу (4.24). У стаціонарному випадку $\partial P(\rho, \theta) / \partial t = 0$ розв'язок рівняння (4.26) добре відомий і дає густину ймовірності вигляду [278]:

$$P(\rho, \theta) = C \exp \left\{ -\frac{F'(\rho, \theta)}{\gamma D} \right\}, \quad (4.27)$$

де C – нормована стала, $F'(\rho, \theta)$, як і раніше, визначається виразом (4.24). Нагадаємо, що коефіцієнт γ є складовою так само й енергії $F'(\rho, \theta)$ (4.24). Вигляд розподілу (4.27) без урахування значення нормованої сталої C наведений на рис. 4.16.

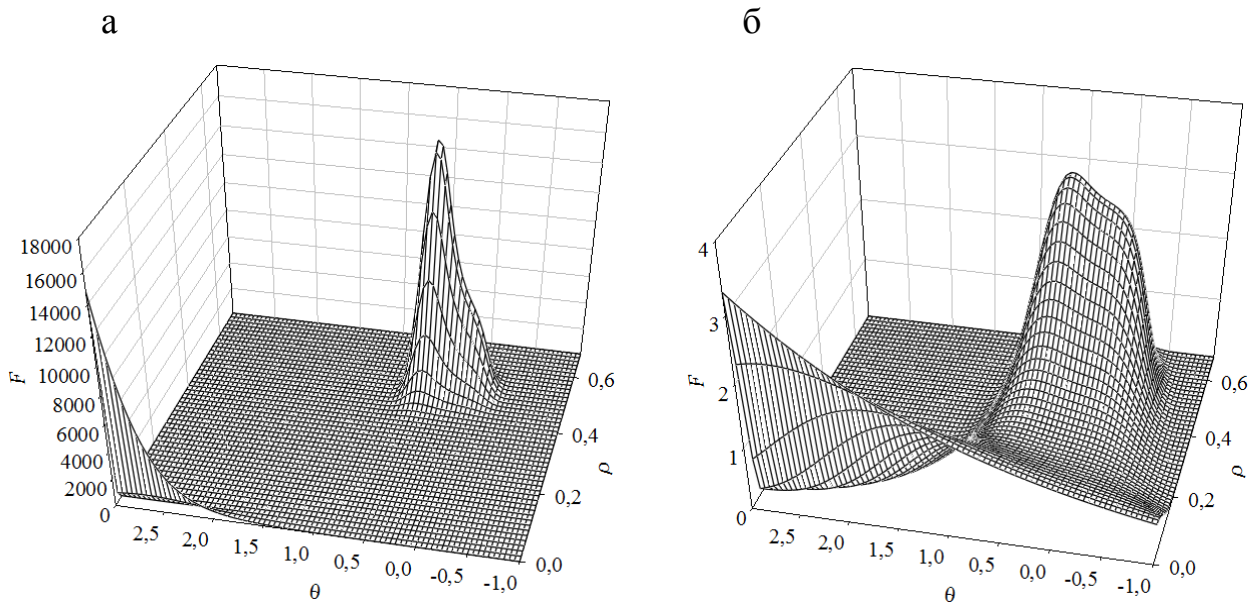


Рис. 4.16. Ненормований розподіл (4.27) для параметрів рис. 4.15 за значення інтенсивності шуму: $D=0,025$ (а); $D=0,2$ (б)

З рисунка видно, що зі збільшенням інтенсивності шуму D збільшується ймовірність переходів між твердоподібним та рідинноподібним станами. У роботі [277] такі переходи детально досліджуються числовими методами за різних значень Ω і α , тому зараз зупинимося на одному наборі вже обраних значень.

Для числового розв'язку рівнянь (4.21), (4.22) достатньо скористатися методом Ейлера [29]. У цьому разі рівнянням відповідає така ітераційна процедура [29]:

$$\rho_{i+1} = \rho_i - \frac{\Delta t}{\gamma_\rho} (a_1 \rho_i - b_1 \rho_i^2 + c_1 \rho_i^3 + \alpha \rho_i V(\theta_i)) + \sqrt{\Delta t} W_{\rho_i}, \quad (4.28)$$

$$\theta_{i+1} = \theta_i - \frac{\alpha \rho_i^2 \Delta t}{2\gamma_\theta} (a_2 \theta_i - b_2 \theta_i^2 + c_2 \theta_i^3) + \Delta t \Omega + \sqrt{\Delta t} W_{\theta_i}, \quad (4.29)$$

де потенціал $V(\theta_i)$ визначається виразом у дужках для енергії (4.20). Випадкові сили W_q знаходяться відповідно до стандартної процедури:

$$W_q = \sqrt{2D_q} \sqrt{-2\ln r_{q1}} \cos(2\pi r_{q2}), \quad r_{qi} \in (0;1], \quad (4.30)$$

а псевдовипадкові числа r_{q1}, r_{q2} характеризуються рівномірним розподілом.

На рис. 4.17 і рис. 4.18 наведені часові траєкторії $\rho(t)$, $\theta(t)$, що одержані під час числового розв'язку системи рівнянь (4.28) і (4.29) (На рисунках наведено абсолютне значення параметра ρ , оскільки ділянка $\rho < 0$ не має фізичного сенсу).

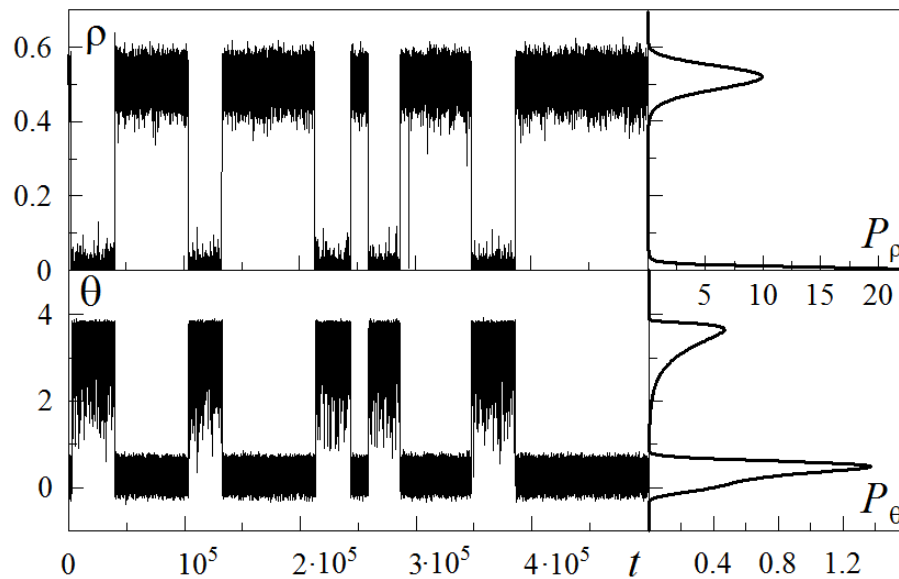


Рис. 4.17. Часові залежності абсолютного значення параметра порядку ρ , величини θ і густини ймовірності $P_\rho(\rho)$, $P_\theta(\theta)$ для параметрів рис. 4.18 і $\gamma_\rho = \gamma_\theta = 0,05$; $D_\rho = D_\theta = 0,025$

За обраних на рис. 4.17 і 4.18 параметрів відбуваються постійні спонтанні переходи між рідиноподібним ($\rho = 0$) і твердоподібним ($\rho \neq 0$) станами. Проте, на рис. 4.20 імовірність переходів між упорядкованим і неупорядкованим

станами є меншою, оскільки вона побудована для меншого значення інтенсивності шуму D . Праворуч наведені одновимірні густини імовірностей $P_\rho(\rho)$ і $P_\theta(\theta)$, що визначені числовими методами.

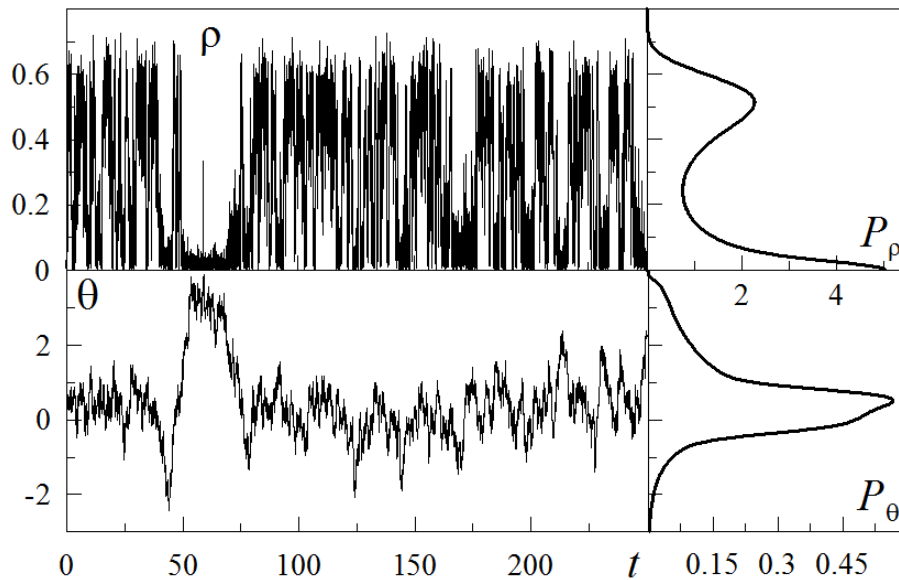


Рис. 4.18. Аналогічно до рис. 4.17, але для $D_\rho = D_\theta = 0,02$

Відповідні часові ряди для знаходження густин імовірностей розраховувалися на інтервалі часу $t \in [0; 10^6]$ з кроком $\Delta t = 10^{-3}$, тобто кожний ряд мав 10^9 точок. Цим пояснюється гладкий вигляд залежностей $P_\rho(\rho)$ і $P_\theta(\theta)$, які так само підпорядковуються одновимірним умовам нормування:

$$\int_0^{+\infty} P_\rho(\rho) d\rho = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} P_\theta(\theta) d\theta = 1, \quad (4.31)$$

де інтенсивність ρ вимірюється від нуля. Останні умови так само були враховані за допомогою числових методів. Отже, площі під кривими імовірностей на рис. 4.17 і рис. 4.18 дорівнюють одиниці. Зазначимо, що форми кривих для одновимірних густин ймовірностей на рисунках підтверджують

вигляд двовимірної поверхні, яка наведена на рис. 4.16. У роботі [277] проведений детальний аналіз описаної ситуації, де, базуючись на вигляді одновимірної густині ймовірності P_ρ , за допомогою числових методів розраховуються фазові діаграми для ділянок із кристалізацією, рідиноподібної поведінки, а також ділянок зі спонтанними переходами між зазначеними станами (*stick-slip* режим). Вивчення цього питання не є метою роботи. Розглянемо лише випадок, коли інтенсивність одного із шумів багаторазово перевищує інтенсивність іншого. У цьому разі встановлюється сомоподібна поведінка твердоподібної системи [29].

4.3.2. Самоподібна поведінка

Для з'ясування поведінки системи в загальному випадку (коли не рівні часи релаксації й не рівні інтенсивності шумів) можна розв'язувати загальне рівняння Фокера-Планка (4.25). Однак зазначене рівняння є рівнянням другого порядку в часткових похідних, що, деякою мірою, ускладнює ситуацію. Тим більше, нас не цікавить розподіл ймовірності процесу на початковому етапі, а важливим є тільки стаціонарний вигляд розподілу. Це дає змогу замінити розв'язок відповідного рівняння (4.25) числовим аналізом вихідної системи (процедура (4.28), (4.29)). Рівняння (4.28), (4.29) мають складну структуру, що ускладнює цей аналіз. Тому в рамках цього розділу буде виконане лише числове моделювання.

На рис. 4.19 показана розрахована ненормована густина ймовірності $P_\rho(\rho)$ для різних співвідношень між величинами інтенсивностей шумів (для всіх кривих значення D_θ не змінюється). Під час отримання кривих відповідні часові ряди розраховувалися на інтервалі часу $t \in [0; 2 \cdot 10^7]$ з кроком $\Delta t = 10^{-3}$. Отже, кожен часовий ряд мав $2 \cdot 10^{10}$ точок. Після цього проводився підрахунок кількості влучень значень ряду до того чи іншого інтервалу ρ . На результуючому рис. 4.22 для кожної кривої $2 \cdot 10^5$ точок, тобто було вибрана

така кількість інтервалів на осі ρ від значення 10^{-5} до 3. Вище 3 на обраному інтервалі під час розрахунків значення ρ не піднімалося. Після цього кількість влучень на кожному інтервалі ділилося на загальне число точок ряду, у такий спосіб криві «опускалися» донизу.

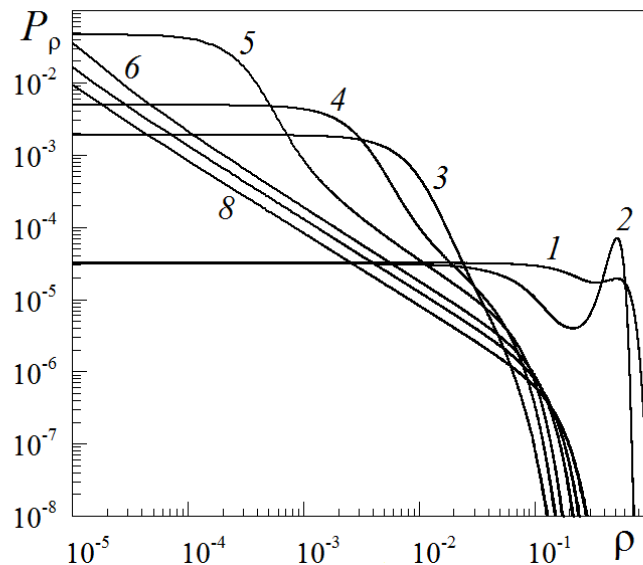


Рис. 4.19. Густина ймовірності $P_\rho(\rho)$, розрахована для $D_\theta = 10^{-2}$. Криві 1–8 відповідають значенням $D_\rho = 10^0, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-5}, 10^{-10}, 10^{-15}, 10^{-25}$. Крива 7 розміщена між кривими 6 і 8, цифрою на рисунку не показана.

З рисунка можна зробити висновок, що величина інтенсивності шуму D_ρ критичним чином впливає на поведінку системи. Наприклад, криві 1 і 2 показують поведінку системи у двофазній ділянці, оскільки реалізуються два максимуми ймовірності. Причому для кривої 1 більш виражений максимум за $\rho = 0$, а крива 2 відповідає випадку, коли система більше часу знаходиться у твердоподібному стані ($\rho \neq 0$). Зі зменшенням інтенсивності шуму D_ρ (криві 3–8) двофазна ділянка зникає, оскільки реалізується лише нульовий максимум $P_\rho(\rho)$. Водночас, лінійна ділянка ймовірності за малих ρ зі зменшенням

інтенсивності шуму D_ρ стає менше (криві 3–5). Для кривих 6–8 вже виконується умова:

$$D_\theta \gg D_\rho, \quad (4.32)$$

яка в нашому випадку в ділянці малих значень параметра порядку ρ надає самоподібного вигляду густині розподілу [29]. Справа в тому, що в разі (4.32) на ділянці малих ρ функція розподілу стає однорідною:

$$P_\rho(\rho) \sim \rho^{-a}, \quad (4.33)$$

і відповідає самоподібній системі, для якої відсутній характерний масштаб параметра ρ ($a < 1$ – показник розподілу, що визначає нахил розподілу на лінійній ділянці) [279]. Зазначимо, що режиму самоорганізованої критичності (СОК) відповідає значення $a = 1.5$. У разі, що на рис. 4.19, значення $a \approx 1$. На рис. 4.20 показані часові ряди $\rho(t)$, які відповідають параметрам кривих 8 і 6 на рис. 4.19.

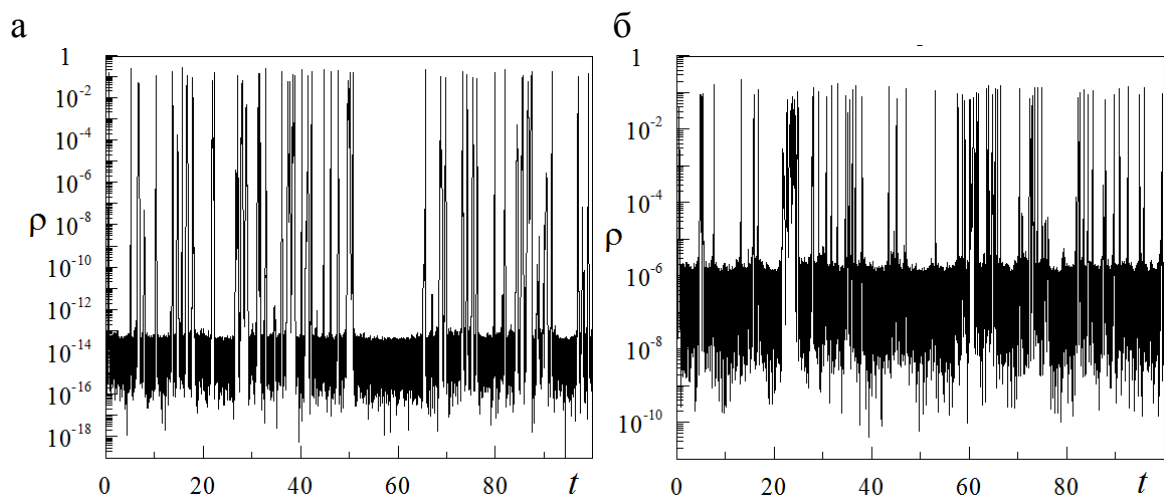


Рис. 4.20. Часові залежності $\rho(t)$, які відповідають параметрам рис. 4.25:

$$D_\rho = 10^{-25} \text{ (a); } D_\rho = 10^{-10} \text{ (б)}$$

Залежності наведені в логарифмічному масштабі, щоби було видно, що в деякому діапазоні значень параметра порядку встановлюється самоподібна поведінка (різкі збільшення значень параметра порядку видно як на малих, так і на великих масштабах). Залежності на рис. 4.20 а відповідає менша інтенсивність шуму D_ρ , що призводить до самоподібної поведінки на більшому діапазоні масштабів, що видно із залежності. Рис. 4.20 б, для якого функція розподілу згідно з рис. 4.19 в деякому інтервалі ρ так само є самоподібною, демонструє зміну параметра ρ на меншому діапазоні масштабів. Часові ряди за однакових інтенсивностей шуму наведені на рис. 4.17 і рис. 4.18, для яких самоподібна поведінка не спостерігається. Отже, степеневий вигляд функції розподілу $P_\rho(\rho)$ обмежений і мінімальним значенням параметра ρ , який зменшується під час зменшення величини D_ρ .

4.3.3. Статистичний аналіз часових рядів

Як було зазначено в попередньому розділі, характерною особливістю часових залежностей параметра порядку, отриманих для значень інтенсивностей шуму $D_\rho = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-5}, 10^{-10}, 10^{-15}, 10^{-25}$ (криві 3-8 на рис. 4.19), є наявність на обмеженому діапазоні степеневого вигляду функції густини розподілу, і, як наслідок, самоподібної структури ряду. Треба зазначити, що, розраховані в попередньому розділі статистичні параметри не дають повної інформації про поведінку ряду, зокрема, про його передбачуваність. Так, під час розрахунку стандартних статистичних параметрів для самоподібних рядів не враховується відсутність характерного масштабу на різних масштабах часу. Ця особливість може бути врахована в рамках, так званого, скейлінгового аналізу. Однією з можливих методик розгляду локальних властивостей часових залежностей, є метод мультифрактального флуктуаційного аналізу [280], що дає змогу досліджувати часові ряди різної природи.

Алгоритм цього методу описаний в оригінальній роботі [280], та зводиться до розрахунку й аналізу флуктуаційної функції:

$$F_q(s) \propto s^{h(q)}. \quad (4.34)$$

Залежно від характерного масштабу s величина узагальненого показника Херста $h(q)$, визначається параметром q . За $q = 2$ цей показник зводиться до класичного показника Херста H [280]. Для часових рядів, які відповідають монофрактальній множині, флуктуаційна функція $F^2(\nu, s)$ є однаковою для всіх сегментів, й узагальнений показник Херста $h(q) = H$ не залежить від параметра деформації q . Для мультифрактальних рядів за додатних q основний внесок у функцію $F_q(s)$ дають сегменти, які виявляють великі відхилення $F^2(\nu, s)$, а за від'ємних q домінують сегменти з малими значеннями дисперсії $F^2(\nu, s)$. У результаті можна зробити висновок, що за від'ємних значень q узагальнений показник Херста $h(q)$ описує сегменти, які виявляють малі флуктуації, а за додатних – великі [280].

Під час реалізації викладеного алгоритму треба мати на увазі, що зі збільшенням розміру сегментів до $s > N / 4$, функція $F_q(s)$ втрачає статистичну інформативність через невелику кількість $N_s < 4$ сегментів, які використовуються під час усереднення. Отже, проведення зазначеної процедури передбачає виключення, з одного боку, великих сегментів ($s > N / 4$), а з іншого – малих ($s < 10$).

Стандартне подання скейлінгових властивостей часового ряду передбачає перехід від показника Херста $h(q)$ до масового показника $\tau(q)$ і спектральної функції $f(\alpha)$, які є основними характеристиками мультифракталів [280]:

$$\tau(q) = qh(q) - 1, \quad (4.35)$$

$$f(\alpha) = \alpha q(\alpha) - \tau(q(\alpha)), \quad (4.36)$$

де значення $q(\alpha)$ визначається умовою $\tau'(q) = \alpha$ (штрих означає диференціювання за аргументом). Для $|q| \gg 1$ залежність $\tau(q)$ має лінійно зростаючий вигляд із криволінійною ділянкою поблизу $q=0$, яка забезпечує уповільнення зростання масового показника τ зі збільшенням параметра деформації q . Спектральна функція $f(\alpha)$ визначає набір монофракталів із розмірностями α , які формують досліджувану множину: водночас відносна кількість монофракталів із заданими α , які потрапляють до сегментів розміром l , що покривають цю множину, задається співвідношенням $N(\alpha) \sim l^{-f(\alpha)}$. Згідно з цим визначенням, ширина спектра $f(\alpha)$ буде тим більшою, чим сильніше виражені мультифрактальні властивості. Так, для монофракталу спектральна функція $f(\alpha)$ має δ -подібну форму, що виділяє єдине значення фрактальної розмірності α [281].

На рис. 4.21 представлений типовий вигляд залежності (4.34) для рядів з інтенсивностями шумів: $D_p = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-5}, 10^{-10}, 10^{-15}, 10^{-25}$ для показника деформації $q = 2$. Як видно з рисунка, залежність (20), побудована в подвійних логарифмічних осях, має яскраво виражену лінійну ділянку за значень масштабу $50 < s < 500$, й, отже, може бути використана для обчислення параметра $h(q)$.

Лінійна інтерполяція рівності (4.34), що розрахована для досліджуваних рядів, у рамках зазначеного інтервалу змін масштабу s для значень параметра деформації $0 \leq q \leq 3.5$ приводить до залежностей $h(q)$, наведених на рис. 4.22, де на додатковій панелі, так само відображена залежність класичного показника Херста H від номера (інтенсивності шуму) відповідного ряду.

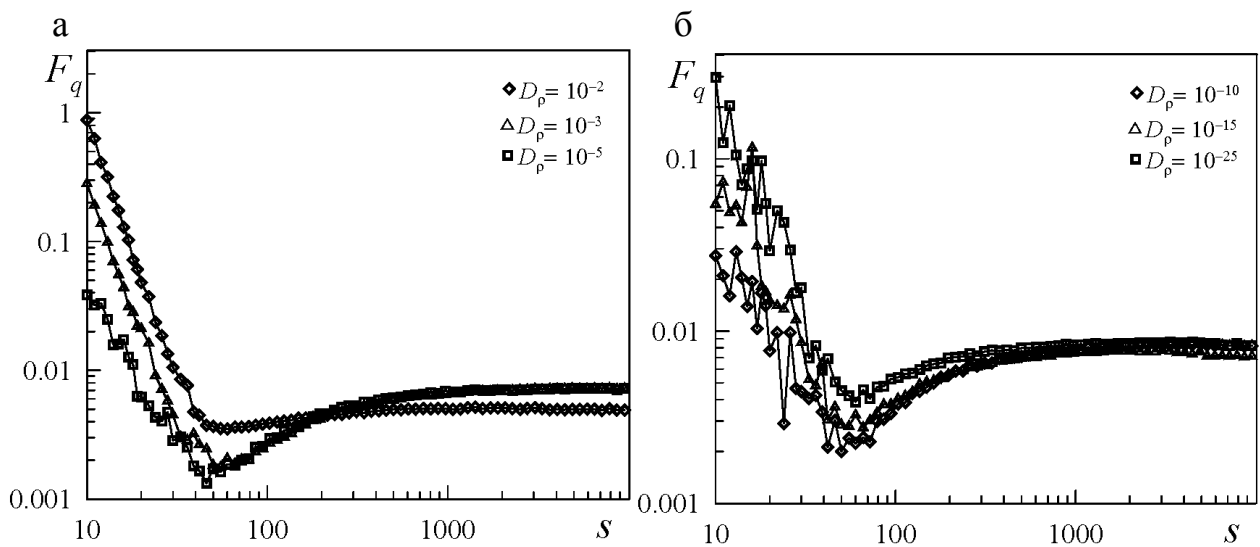


Рис. 4.21. Залежність (4.34), побудована в подвійних логарифмічних осях за показника деформації $q=2$ для рядів зі значенням $D_\rho = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-5}$ (а) і $D_\rho = 10^{-10}, 10^{-15}, 10^{-25}$ (б)

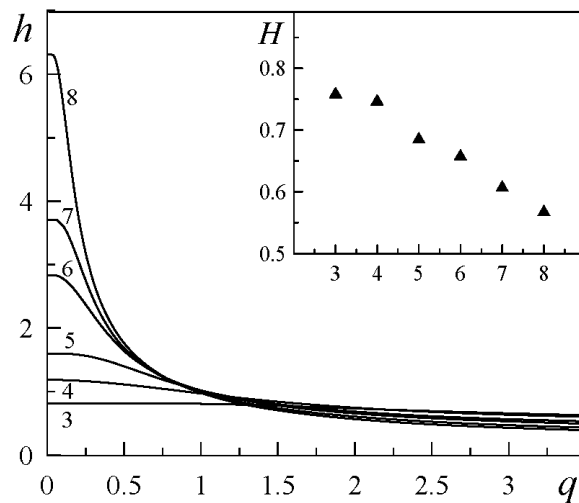


Рис. 4.22. Узагальнений показник Херста $h(q)$ для рядів з інтенсивністю шуму: $D_\rho = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-5}, 10^{-10}, 10^{-15}, 10^{-25}$ (криві 3–8 відповідно), а також зміна класичного показника Херста H для зазначених кривих

Для досліджуваних рядів так само була розрахована спектральна функція $f(\alpha)$ з використанням рівностей (4.35) і (4.36). Результати проведених обчислень представлені на рис. 4.24.

З наведених залежностей (рис. 4.22 і рис. 4.23) випливає, що зменшення інтенсивності шуму D_ρ призводить до суттєвого ускладнення динаміки часових залежностей параметра порядку, що проявляється в збільшенні ширини розкиду значень узагальненого показника Херста $h(q)$ і функції мультифрактального спектра (4.36).

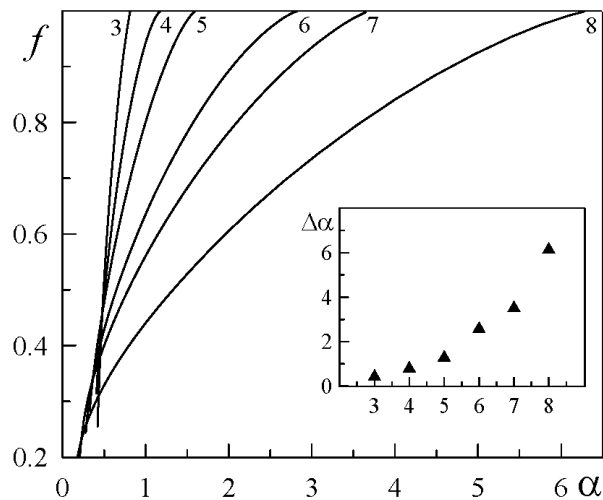


Рис. 4.23. Спектральна функція $f(\alpha)$ для рядів з інтенсивністю шуму: $D_\rho = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-5}, 10^{-10}, 10^{-15}, 10^{-25}$ (криві 3–8 відповідно), а також ширина розкиду мультифрактального спектру $\Delta\alpha$

З огляду на фізичний зміст функції $f(\alpha)$, зростання розкиду значень $\Delta\alpha$ зумовлено тим, що в сегментах часового ряду довжини s зростає кількість підмножин (так званих монофракталів) $N(\alpha)$, з показником Гельдера α . Ця ситуація може означати, що в системі збільшується кількість статистично різних сценаріїв розвитку. Крім того, значення показника Херста H зі зменшенням D_ρ наближається до значення $H \approx 0,5$, яке, як відомо, відповідає абсолютно випадковій послідовності [281], отже, ускладнення структури часових рядів робить їх подальшу поведінку непередбачуваною. Цій ситуації відповідає наявність екстремально великих викидів значень параметра порядку, що показано на рис. 4.20.

Висновки до розділу 4

Для двовимірних карбідів титану, $Ti_{n+1}C_n$ з $n = 1, 2$ і 3 були розроблені комп'ютерні схеми для числового моделювання процесів плавлення в рамках методів класичної молекулярної динаміки. Розроблена комп'ютерна модель дозволяє досліджувати структурні властивості зазначених модельних зразків під час зростання температури та розраховувати наближені значення температури плавлення. Було реалізовано алгоритм підвищення температури з використанням методу термостату Берендсена, що дозволило проаналізувати температурну стабільність та поведінку під час плавлення досліджуваних зразків.

Проведено моделювання процесів плавлення, під час якого були розраховані атомістичні конфігурації, середні значення потенціальної енергії та структурні параметри досліджуваних зразків, такі як: функції радіального розподілу та показники Ліндемана. З отриманих результатів розраховані наближені значення температур плавлення для досліджуваних зразків, які склали 1050 K, 1500 K і 1700 K для Ti_2C , Ti_3C_2 і Ti_3C_4 відповідно. Отримані дані вказують на те, що плавлення двовимірних карбідів титану відбувається за значно нижчих температур, ніж плавлення графену та двовимірного дисульфиду молібдену.

Проведене динамічне моделювання процесу межового тертя між штампом круглого перерізу та плоскою поверхнею. У межах метода редукції розмірності (MDR) показано, що під час зсуву поверхонь тертя встановлюється переривчастий режим, який характеризується постійними фазовими переходами між рідиноподібним 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.

Розглянута модель зсувного плавлення, яке спостерігається в колоїдних кристалах різних типів. Ця модель описує відносний рух пари взаємодіючих шарів, що характеризуються різними значеннями структурного фактора. Беручи до розгляду зовнішній адитивний шум, з'ясовано, що він критичним чином може впливати на характер поведінки системи й зі збільшенням інтенсивності шуму збільшується ймовірність переходів між твердоподібним і рідинноподібним станами. Також розглядається випадок, коли інтенсивність одного із шумів багаторазово перевищує інтенсивність іншого. Показано, що в цьому випадку встановлюється 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, що характеризується спектром фрактальних розмірностей.

РОЗДІЛ 5

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ТА ПРОЦЕСИ ДЕФОРМАЦІЇ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК

Як вже було зазначено у вступі, підвищений інтерес до біметалічних наноструктур обумовлюється їх кращими електронними, хімічними й оптичними властивостями у порівнянні з монометалевими [8-10]. Серед них найбільш поширеними є структури типу «ядро-оболонка», коли внутрішнє ядро оточене однією або декількома оболонками з іншого матеріалу. Зокрема, наявність додаткового металу є перспективним напрямом досліджень в галузі нанокаталізу. Такі структури дозволяють мінімізувати використання дорогих матеріалів і максимізувати каталітичну поверхню, та також підвищують каталітичні властивості в порівнянні з монометалічними наночастинками, навіть за більш низьких температур. Розуміння структурних характеристик металевих наночастинок на атомному рівні має велике значення для їх синтезу й застосувань, оскільки структурні характеристики сильно визначають їх хімічні та фізичні властивості. У цьому розділі наведені дослідження температурної стабільності наночастинок дорогоцінних металів з різними варіаціями хімічного складу, різних форм і розмірів [30-38].

5.1. Термічна стабільність біметалевих наночастинок зі структурою ядро-оболонка

5.1.1. Зразок Au@Ag

У дисертаційному дослідженні були розглянуті Au–Ag наночастинки сферичної форми зі структурою ядро (золото) – оболонка (срібло). Загальний вигляд досліджуваної системи показаний на рис. 5.1. Атоми золота та срібла були розміщені у вузлах гранецентрованих кубічних решіток із відповідними

кристалічними конфігураціями. Моделювання проводилося у вільних граничних умовах у трьох напрямках за підтримування ідеального вакууму.

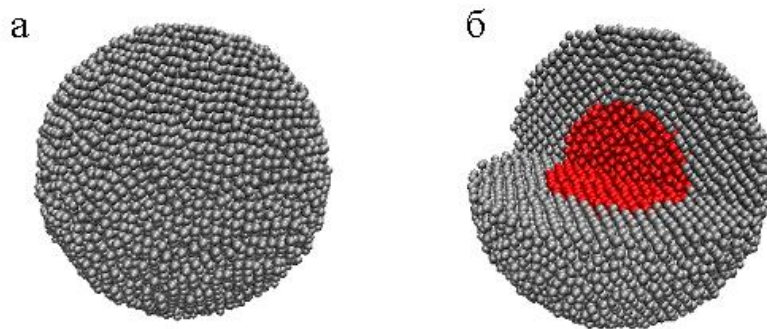


Рис. 5.1. Початкові атомістичні конфігурації Au–Ag наночастинки зі структурою ядро–оболонка, загальний вигляд (а) та сегментний переріз (б)

Початковий діаметр наночастинок становив 8,5 нм, з ядром діаметром 4 нм (рис. 5.1). Загальна кількість досліджуваних частинок дорівнювала 15444 атомів (13478 атомів Ag і 1966 атомів Au). Для описання взаємодії між атомами був обраний метод зануреного атома (ЕАМ), який також був використаний для дослідження механічних властивостей Au–Ag нанодротів. Як відомо, повна потенціальна енергія ЕАМ широко використовується в МД моделюванні металевих сплавів і добре пристосована для відтворення основних властивостей матеріалу [31].

Температура системи, що моделювалася, поступово збільшувалася з початкового значення 300 К до 1500 К за допомогою термостата Берендсена за алгоритмом, описаним у роботі [31]. Для дослідження змін у структурі наночастинки був використаний показник Ліндемана, який розраховувався кожні 50 К, а поблизу точки плавлення – кожні 10 К. Для дослідження структурних змін у зразках також були розраховані функції радіального розподілу.

Під час моделювання процесу плавлення температура зразка поступово підвищувалася шляхом перемасштабування відповідних швидкостей атомів. Далі, після досягнення рівноважного значення температури упродовж часу $\Delta t = 0,2 \cdot 10^5$ фс проводився запис атомістичних конфігурацій системи, за якими

обчислювався показник Ліндемана. Розрахунки проводилися в діапазоні температур 300 – 1300 К. У результаті була отримана температурна залежність показника Ліндемана, розрахованого для наночастинок Au–Ag, що наведена на рис. 5.2 а. Як видно з рисунка, отримана залежність демонструє типову поведінку: монотонно зростає на ділянці до температури плавлення, з порогом біля значення $T_C \approx 1100$ К, де перевищує критичне значення $q_c = 0,03$. При подальшому зростанні температури спостерігалось збільшення індексу Ліндемана $Q_{Au@Ag}$.

Необхідно зазначити, що подальше необмежене зростання $Q_{Au@Ag}$ може бути пояснене використанням вільних граничних умов під час моделювання, у результаті чого поряд із підвищенням інтенсивності дифузійних процесів, відбувається поступове випаровування.

Функції радіального розподілу $g(r_n)$, розраховані для початкової конфігурації за температури $T_C \approx 300$ К, за проміжної температури $T_C \approx 500$ К та за приблизної температури плавлення $T_C \approx 1200$ К, наведені на рис. 5.2 б.

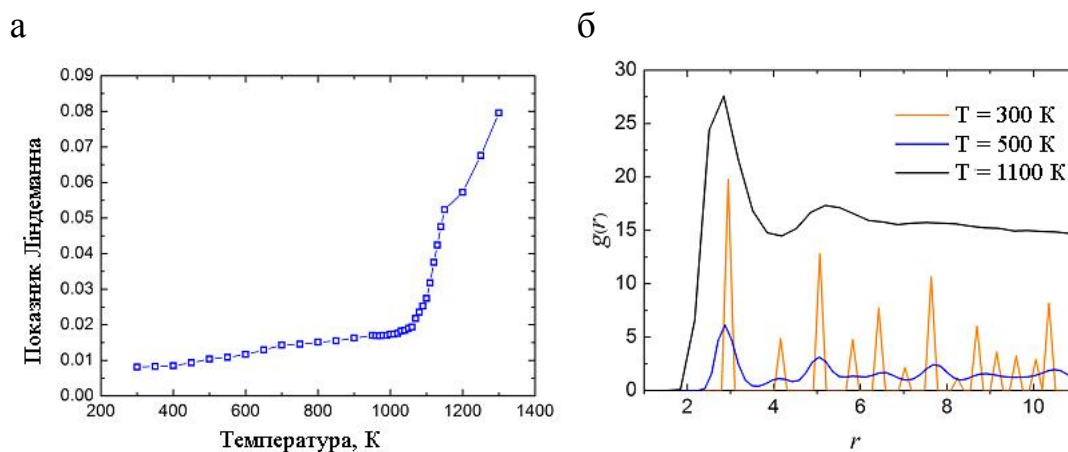


Рис. 5.2. Розрахована залежність показника Ліндемана від температури для Au@Ag наночастинок (а) та функції радіального розподілу для досліджуваної наночастинок за різних температур (б)

Як видно з отриманих результатів, для 300 К атомна структура наночастинок характеризувалася наявністю далекого порядку, а для 1100 К

спостерігався тільки ближній порядок в атомній конфігурації. Таким чином, температуру, близьку до $T_C \approx 1100$ К, можна розглядати, як точку плавлення для досліджених наночастинок.

Зміни в атомістичній конфігурації системи за різних значень температури наведені на рис. 5.3. На зазначеному рисунку помітно поступове руйнування кристалічної структури зразка. Так, за температури $T = 300$ К атоми формують майже ідеальну ГЦК решітку (на рисунку показана [001] площина). Подальше підвищення температури до $T = 500$ К приводить 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.

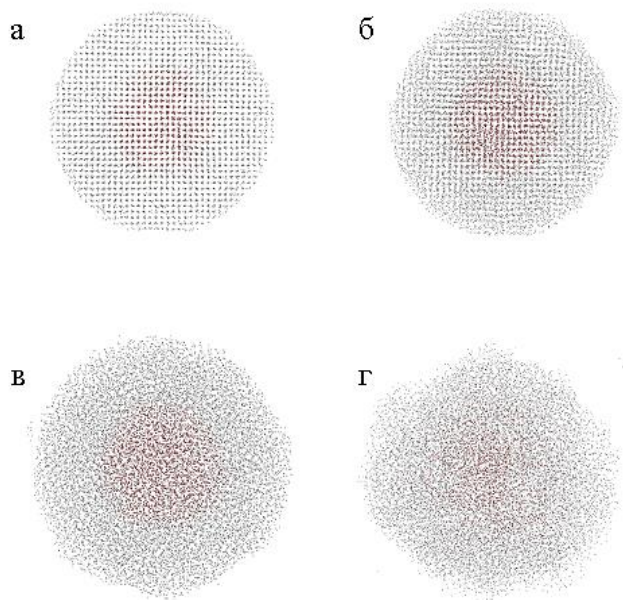


Рис. 5.3. Атомістичні конфігурації Au–Ag наночастинок зі структурою ядро – оболонка за $T = 300$ К (а), $T = 500$ К (б), $T = 900$ К (в) та $T = 1200$ К (г). Атоми металів на зображенні показані так, щоби були помітні міжатомні відстані, для демонстрації змін у кристалічній структурі

Отже, як показує візуальний аналіз, зростання температури викликає збільшення відстаней між атомами наночастинок, що призводить до

руйнування вихідної структури кристала. Слід зазначити, що за значень, вище приблизної температури плавлення $T_C = 1100$ К, структура ядро–оболонка наночастинки була також зруйнована. Остання ситуація може бути пояснена збільшенням швидкості дифузійних процесів.

Загальний вигляд атомістичні конфігурації розплавленої наночастинки (за температури $T = 1200$ К) наведено на рис. 5.4.

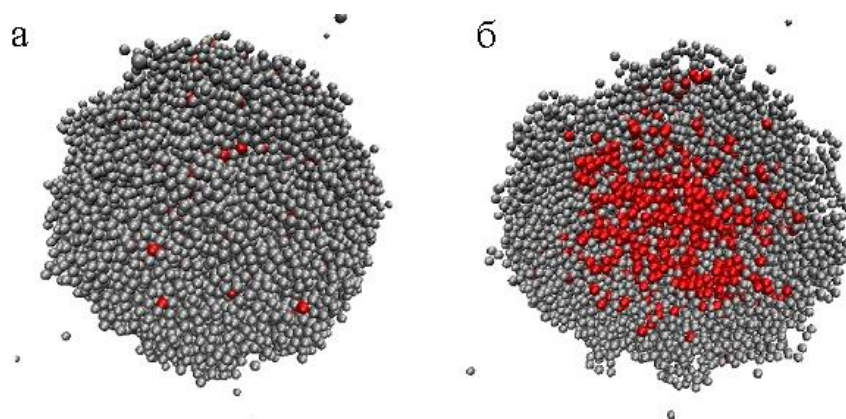


Рис. 5.4. Загальний вигляд (а) та переріз (б) Au–Ag наночастинки за температури $T = 1200$ К

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

Необхідно зазначити, що в реальних умовах наночастинки синтезуються, як правило, у спеціальних розчинах або адсорбовані на поверхнях інших речовин. Тому експериментально дослідити процес плавлення металевих наночастинок у вакуумі дуже складно. Так, отриманні в роботі результати можуть бути використані в подальших експериментальних чи теоретичних дослідженнях.

5.1.2. Зразок Au@Pd

Аналогічним чином також був розглянутий зразок Au@Pd наночастинки сферичної форми зі структурою ядро (золото) – оболонка (паладій). Моделювання проводилося у вільних граничних умовах у трьох напрямках за підтримування ідеального вакууму. Загальний вигляд початкової атомістичної конфігурації змодельованої наночастинки наведений на рис. 5.5.

Початковий діаметр наночастинки становив ~ 13 нм, з ядром діаметром $\sim 7,0$ нм. Загальна кількість атомів у експерименті дорівнювала 46049 (40274 (87,5 %) атомів Pd і 5775 (12,5 %) атомів Au). Температура досліджуваної системи поступово збільшувалась від початкового значення 300 К до 2500 К за допомогою термостату Берендсена. Розрахунок сил міжатомної взаємодії був проведений у рамках методу зануреного атома, який широко використовується в моделюванні металевих сплавів методами класичної молекулярної динаміки та, як відомо, достовірно відтворює основні властивості матеріалів [32]. Моделювання було проведено за допомогою програмного пакету LAMMPS [17].

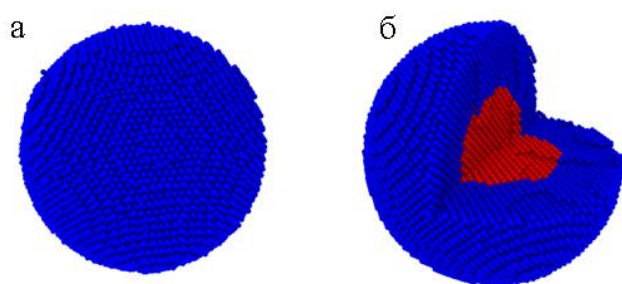


Рис. 5.5. Au@Pd наночастинка в початковій конфігурації: загальний вигляд (а) та сегментний переріз (б). Атоми Pd позначені синім кольором, атоми Au – червоним

Для Au@Pd наночастинки були розраховані температурні залежності показника Ліндемана та середньої потенціальної енергії наночастинки. Отримані температурні залежності наведені на рис. 5.6

Показані на рисунку залежності демонструють типову поведінку. Отримані криві монотонно зростають на діапазоні температур $300 \leq T \leq 1500$ К.

За досягнення температурою значення $T \approx 1600$ К показник Ліндемана та потенціальна енергія починають стрімко збільшуватися, що може слугувати ознакою початку процесу плавлення. Для температур $T > 1700$ К спостерігається уповільнення зростання отриманих залежностей, з подальшим майже лінійним збільшенням потенціальної енергії та показника Ліндемана Q . Числове значення останнього за цих умов дорівнює $Q_c \approx 0,015$.

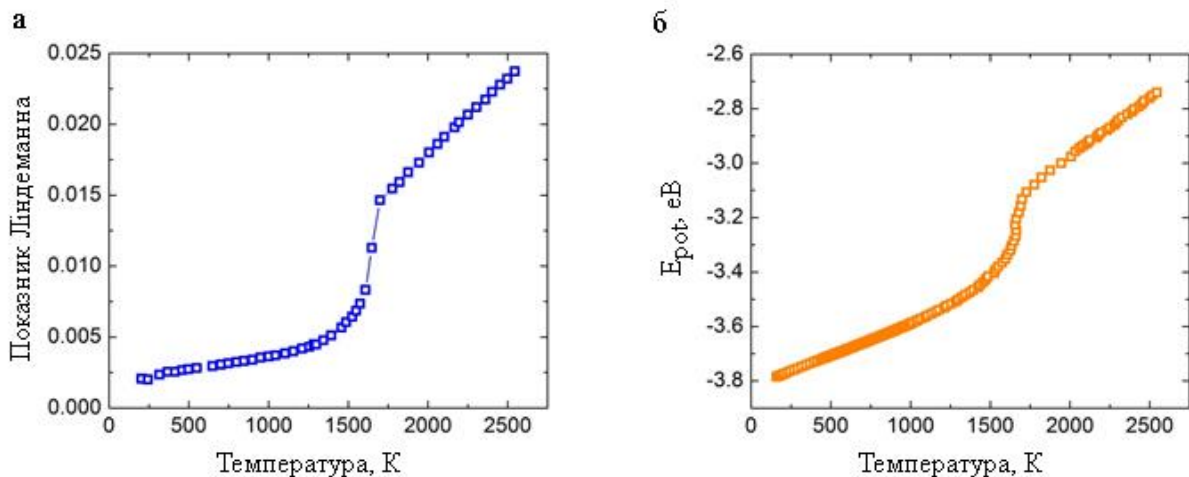


Рис. 5.6. Температурна залежність показника Ліндемана (а) та середньої потенціальної енергії (б) для Au@Pd біметалевої наночастинки

Як повідомлялося в літературі початок процесів плавлення металевих наночастинок сферичної форми спостерігався на поверхні зразка, тобто поверхневі атоми першими втрачали кристалічну структуру та дальній порядок. Окрім цього, для розглянутої у цій роботі наночастинки матеріали ядра та оболонки мають різні температури плавлення (1337 К для Au та 1828 К для Pd відповідно). Таким чином, можна очікувати, що за однакової температури атоми в різних частинах зразка будуть перебувати на різних стадіях фазового переходу, що повинно відповідати різним значенням показника Ліндемана q_i , розрахованим для кожного окремого атому.

На рис. 5.7 показано розподіл атомів по об'єму зразка відповідно до значення показника Ліндемана, поблизу температури плавлення. Для наочності

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 наночастинки. Для більш високої температури $T \approx 1650$ К атоми в ядрі наночастинки характеризуються ще більш високим значенням показника Ліндемана, порівнюючи з атомами оболонки, водночас, деякі атоми оболонки в поверхневому шарі наночастинки також мають високі значення q_i . Таким чином, можна зробити висновок, що для Au@Pd наночастинки плавлення ядра починається раніше, ніж оболонки (не враховуючи поверхневий шар) за рахунок нижчої температури плавлення золота порівняно з паладієм. За цих умов також спостерігається часткове плавлення поверхневого шару оболонки.

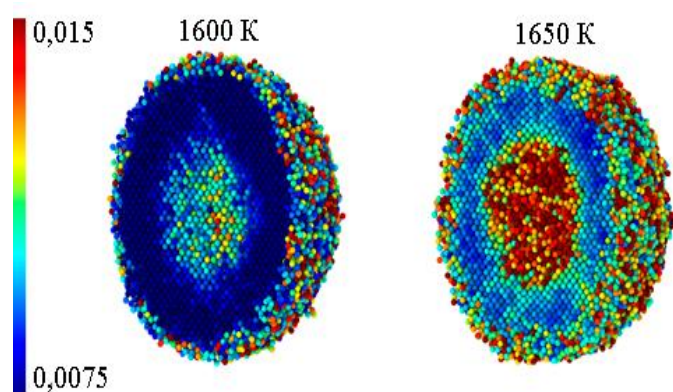


Рис. 5.7. Розподіл атомів по об'єму зразка відповідно до значення показника Ліндемана, поблизу температури плавлення. Для $T \approx 1600$ К (перед початком плавлення) та для $T \approx 1650$ К (під час плавлення)

Функції радіального розподілу $g(r)$ були розраховані для початкової конфігурації за температури $T \approx 300$ К; за підвищеної температури $T \approx 1100$ К, яка менша за очікувану температуру плавлення та за якої повинен зберігатися дальній порядок кристалічної структури; за температури $T \approx 2100$ К, яка вища за температуру плавлення і зі зруйнованим дальнім порядком. Зазначені залежності наведені на рис. 5.8 а.

Як видно з рис. 5.8, за температур $T \approx 300$ К та $T \approx 1100$ К зразок має чітко виражені піки, що відповідають кристалічній структурі золота та паладію, водночас, $g(r)$ за $T \approx 1100$ К характеризуються зменшенням висоти (інтенсивності) піків. На функції радіального розподілу за $T \approx 1500$ К і

$T \approx 2100$ К помітний тільки перший пік, що відповідає рівноважній відстані між атомами, а решта піків відсутні. За цієї температури радіальна функція розподілу наночастинки має вигляд, типовий для розупорядкованого кристалу в аморфному стані.

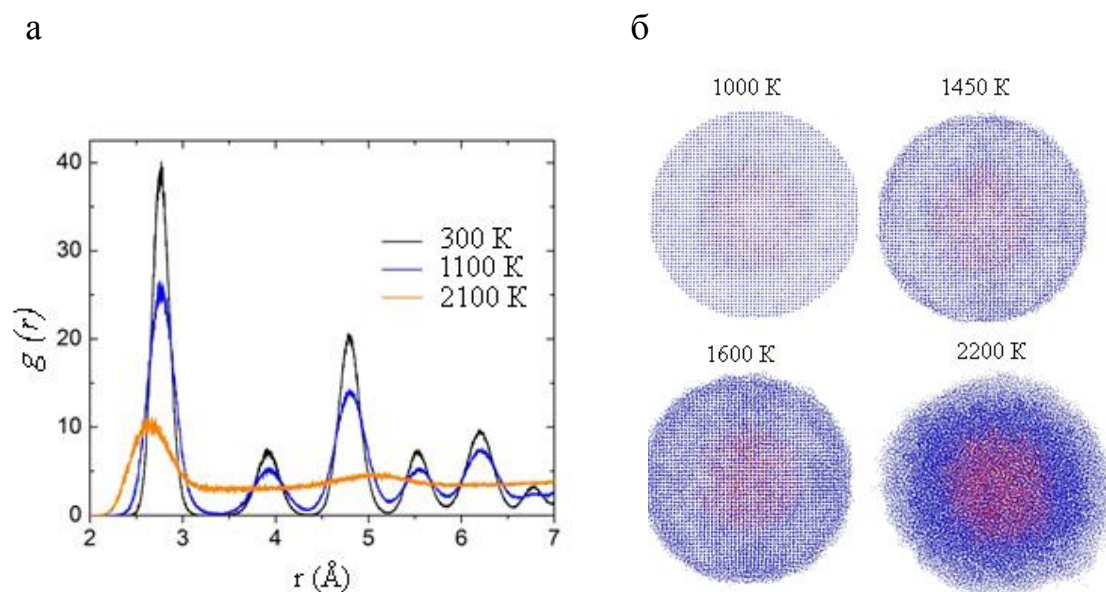


Рис. 5.8. Функції радіального розподілу досліджуваного зразка за різних температур (а). Атомістичні конфігурації Au@Pd наночастинки в загальному вигляді за різних температур (б)

Загальний вигляд атомістичної конфігурації наночастинки за різних температур показаний на рис. 5.8 б. На рисунку добре помітно поступову руйнацію кристалічної структури зразка. Так, за температури $T \approx 300$ К (див. рис. 5.6) атомна структура зразка характеризується наявністю далекого порядку. Подальше підвищення температури призводить до збільшення теплових флуктуацій атомів та змін міжатомних відстаней, у той час, як загальна кристалічна структура зразка зберігається до температур приблизно 1600 К. Для $T \approx 1600$ К і вище температур дальній порядок у кристалічній структурі зразка починає руйнуватися. Нарешті, для температур $T \approx 2500$ К збільшення швидкості дифузійних процесів призводить до руйнування кристалічної структури.

5.1.3. Зразок Ag@Pd

Беручи до уваги роботу [282], в якій повідомляється про синтез Ag@Pd наночастинки, аналогічно до попереднього підрозділу також було проведено дослідження зазначеного зразку за методикою, описаною в попередніх підрозділах. Була досліджена наночастинка Ag@Pd, що мала сферичну форму зі структурою ядро (Ag)–оболонка (Pd). Загальна кількість атомів у експерименті становила 16757, з яких 14634 (87,3 %) атомів паладію та 2123 (12,7 %) атомів срібла. Вихідний діаметр наночастинки дорівнював 7,4 нм (діаметр ядра 4,0 нм). Моделювання проведене за підтримування ідеального вакууму у вільних граничних умовах у трьох напрямках [33].

Результати розрахунків температурних залежностей показника Ліндемана і потенціальної енергії наведені на рисунку 5.9.

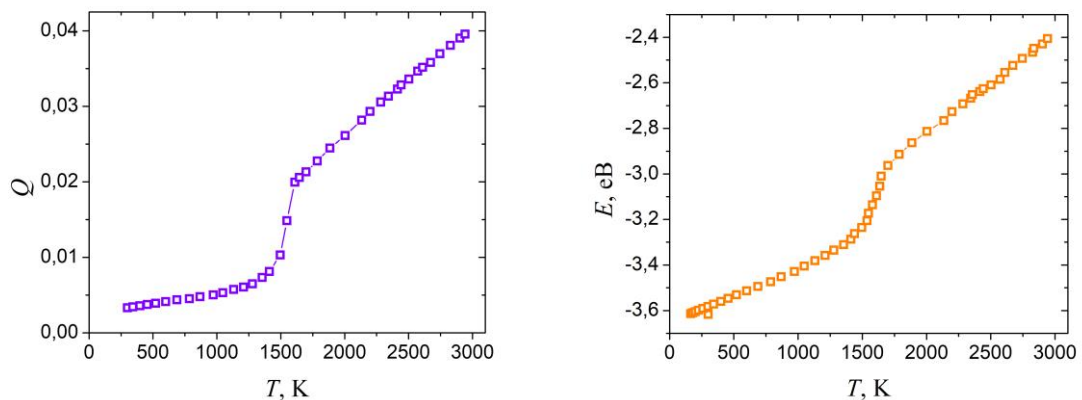


Рис. 5.9. Температурні залежності показника Ліндемана та середньої потенціальної енергії для Ag@Pd наночастинки

Одержані значення на залежностях $Q(T)$ та $E(T)$ монотонно збільшуються в діапазоні температур $250 < T < 1500$ К, після чого показник Ліндемана та потенціальна енергія починають стрімко зростати за значення температури $T \approx 1600$ К, що може бути ознакою початку процесу плавлення. Водночас, значення показника Ліндемана для Ag@Pd наночастинки становило

$Q_c \approx 0,01$. За температур $T > 1700$ К спостерігається уповільнення і подальше майже лінійне збільшення значень $Q(T)$ та $E(T)$.

На рис. 5.10 представлений розподіл атомів по об'єму зразка відповідно до значення показника Ліндемана за різних температур. Для наочності, як і раніше, значення q_i для кожного з атомів показане відповідним кольором.

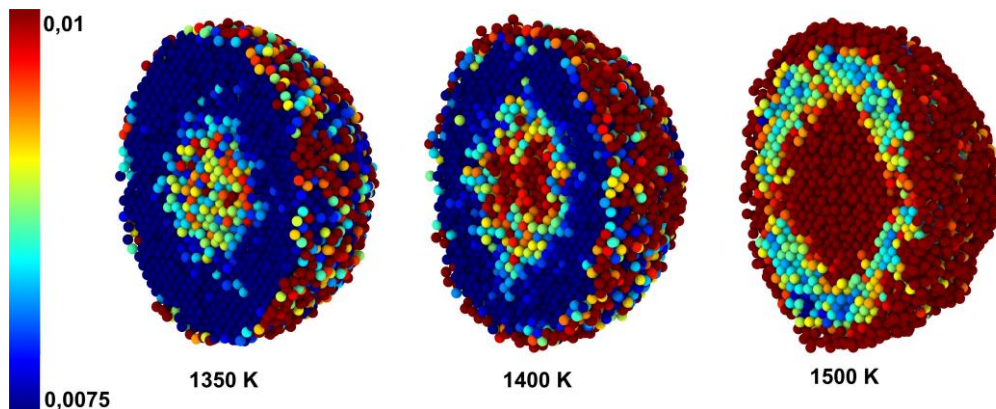


Рис. 5.10. Розподіл атомів по об'єму зразка відповідно до значення показника Ліндемана за різних значень температури. Атоми позначені кольором відповідно до значення показника Ліндемана

З рисунку видно, що за температури $T = 1350$ К найбільші значення q_i мають атоми паладію на поверхні зразка та деякі атоми срібла ядра наночастинки. Після збільшення температур до $T = 1400$ К та $T = 1500$ К атоми ядра наночастинки мали ще більш високі значеннями показника Ліндемана проти атомів оболонки, водночас, деякі атоми оболонки в поверхневому шарі наночастинки так само характеризувалися високими значеннями q_i . Як було зазначено вище, для металевих наночастинок сферичної форми поверхневі атоми першими втрачають кристалічну структуру та дальній порядок, тобто процес плавлення починається з поверхні. Проте, для наночастинки Ag@Pd матеріали ядра та оболонки мають різні температури плавлення (1235 К для Ag та 1828 К для Pd відповідно [33]). З огляду на останнє, слід очікувати, що за однакової температури атоми різних частин зразка будуть знаходитися на

різних стадіях фазового переходу, що повинно відповідати різним значенням показника Ліндемана q_i . Отже, можна зробити висновок, відповідно до якого плавлення ядра наночастинки Ag@Pd починається раніше, ніж оболонки (не враховуючи поверхневий шар), що пояснюється меншою температурою плавлення срібла проти паладію.

Також для Ag@Pd зразка були розраховані радіальні функції розподілу $g(r)$ для початкової конфігурації за температури $T = 300$ К; за підвищеної температури $T = 1050$ К, за якої повинен зберігатися дальній порядок кристалічної структури та яка менша за очікувану температуру плавлення; за температури $T = 2000$ К, що вища за температуру плавлення і призводить до руйнування дальнього порядку (рис. 5.11 а). Як було зазначено вище, знаходячи відстані між кожною парою атомів зразка, можна одержати кількісні параметри його структури. Піки на кривій радіальної функції розподілу відповідають найбільш ймовірним міжатомним відстаням у зразку. Для ідеального кристалу вигляд вказаної залежності мав би нескінченно вузькі та високі піки, у той час, як для реальних зразків піки дещо розмиті, що обумовлене тепловими рухами атомів. Як видно з рисунку, за температур $T = 300$ К та $T = 1050$ К зразок має чітко виражені піки, що відповідають кристалічній структурі срібла та паладію, водночас, $g(r)$ за $T = 1050$ К характеризуються зменшенням висоти (інтенсивності) піків. На радіальній функції розподілу за $T = 2000$ К помітний тільки перший пік, що відповідає рівноважній відстані між атомами, а інші піки відсутні. Такий вигляд радіальної функції розподілу є типовим для розупорядкованого кристалу в аморфному стані.

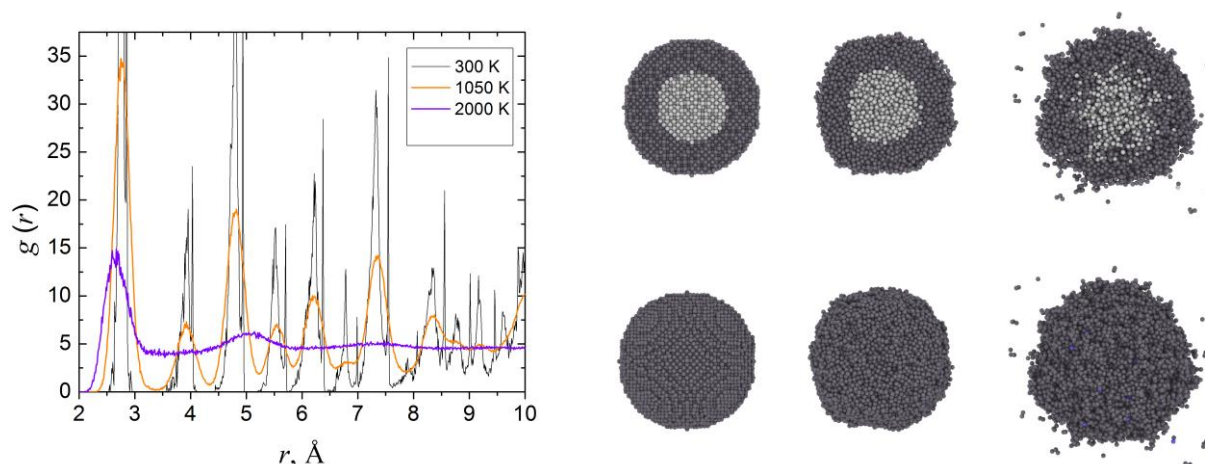


Рис. 5.11. Радіальні функції розподілу досліджуваного зразка за різних температур (а) та атомістичні конфігурації Ag@Pd наночастинки за температур 1210; 1650; 2950~К (зліва на право). Сегментний переріз і загальний вигляд (верхня та нижня панелі відповідно) (б)

Поперечні перерізи та загальний вигляд наночастинки Ag@Pd за температури плавлення та максимальної температури комп'ютерного експерименту наведені на рисунку 5.11 б. На рисунку можна бачити поступову руйнацію кристалічної структури зразка. Так, за температури 1210 К атомній структурі наночастинки Ag@Pd властивий дальній порядок. Збільшення температури призводить до збільшення теплових флуктуацій атомів, що змінює відстані між атомами. Загальна кристалічна структура зразка зберігається до значень температур 1650 К, але, водночас, починається руйнування дальнього порядку кристалічної структури. Руйнування кристалічної структури за рахунок збільшення швидкості дифузійних процесів можна спостерігати за температур 2950 К.

Для дослідження впливу розміру наночастинки, а також співвідношення концентрацій атомів ядра та оболонки на температурну стабільність додатково були розраховані температурні залежності повної потенціальної енергії Ag@Pd наночастинок діаметром 7,8 нм із різними концентраціями Ag і Pd та середньої потенціальної енергії для Ag@Pd наночастинок різного розміру з

концентраціями 50 % Ag і 50 % Pd. Результати розрахунків наведені на рис. 5.12.

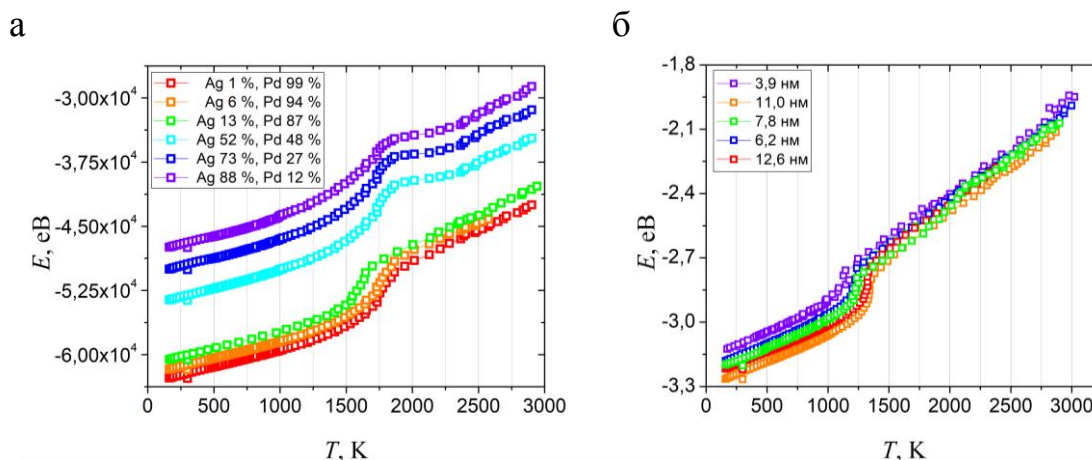


Рис. 5.12. Температурні залежності повної потенціальної енергії Ag@Pd наночастинок діаметром 7,8 нм із різними концентраціями Ag і Pd (а) та середньої потенціальної енергії для Ag@Pd наночастинок різного розміру із концентраціями 50 % Ag і 50 % Pd (б)

Як видно з рисунку, під час збільшення концентрації атомів Pd спостерігається поступове зміщення нелінійної ділянки на температурній залежності повної потенціальної енергії в бік збільшення температури, що відповідає підвищенню температури плавлення Ag@Pd наночастинок (рис. 5.12 а). Поряд із цим, збільшення розмірів наночастинок за фіксованих значень концентрацій атомів ядра й оболонки також призводить до незначного підвищення температури плавлення (рис. 5.12 б).

5.2. Плавлення срібних наночастинок різного діаметру

Як було виявлено в попередніх підрозділах, розміри й хімічний склад наночастинок можуть суттєво впливати на їх температурну стабільність. У цьому підрозділі з метою дослідження впливу лише розміру НЧ, без урахування впливу хімічної композиції, буде проведено дослідження поведінки плавлення наночастинок срібла сферичної форми та різних діаметрів за допомогою

класичного моделювання молекулярної динаміки. Знімки, що представляють варіацію розміру НЧ, показані на рис. 5.13.

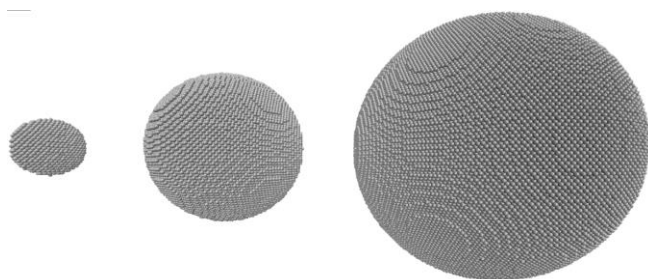


Рис. 5.13. Знімки досліджуваних наночастинок срібла з діаметром рівним 4,8 нм, 11,4 нм і 24,5 нм зліва направо

Атоми срібла розміщувались у вихідних положеннях відповідно до ГЦК решітки Ag. Під час моделювання підтримувалися ідеальні умови вакууму. Вільні граничні умови застосовувалися у всіх трьох напрямках. Початковий діаметр наночастинки коливався від 4,8 до 24,5 нанометрів, а кількість атомів, задіяних у моделюванні, становила від 3589 до 452221 атомів. Метод зануреного атому (ЕАМ) був обраний для описання взаємодії між атомами [36].

Варто зазначити, що для обчислення індексу Ліндемана для дуже великих зразків потрібен значний обчислювальний час. А, отже, температурні залежності індексів Ліндемана були розраховані лише для наночастинок срібла діаметром від 4,8 до 13,0 нм, а поведінка НЧ більших розмірів характеризувалася лише температурними залежностями потенціальної енергії. Отримані залежності показані на рис. 5.14. Як видно з рисунка, представлена залежність демонструє типову поведінку, зі зростанням в ділянці попереднього плавлення, водночас, поріг, коли вона перевищує критичне значення, дорівнює близько 1000 К для найменшої НЧ і трохи зміщується до приблизно 1200 К для зразка діаметром 13,0 нм.

З подальшим збільшенням температури індекс Ліндемана і далі збільшується, і наночастинки виявляються повністю розплавленими вище 1100–1400 К.

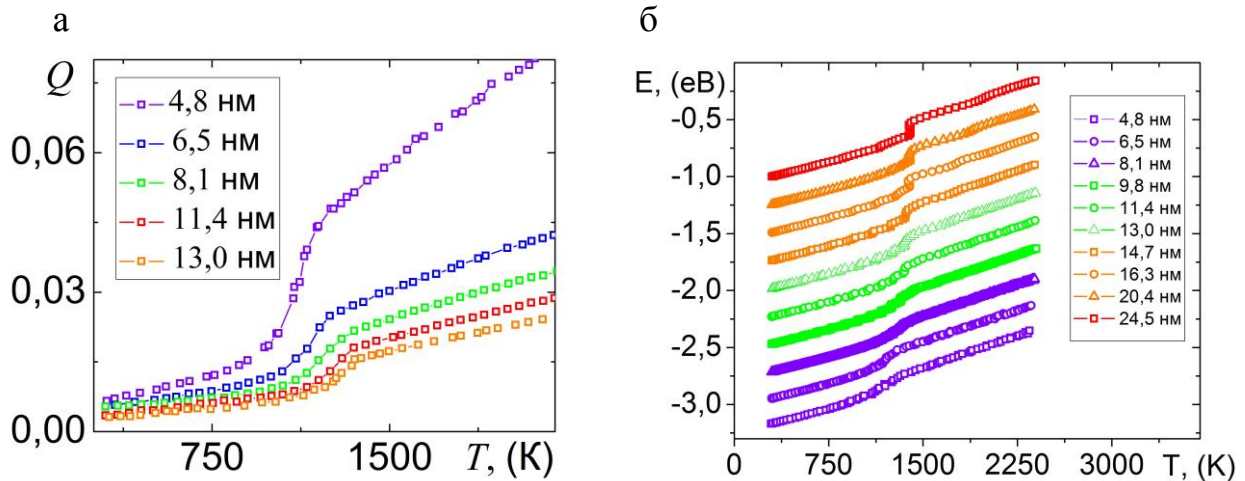


Рис. 5.14. Залежність індексу Ліндемана від наночастинок срібла з різним діаметром від температури (а). Температурна залежність середньої потенціальної енергії наночастинок срібла з різним діаметром (криві зміщені вертикально для кращої демонстрації) (б)

Для дослідження поведінки плавлення НЧ срібла більших розмірів та підтвердження отриманих результатів також були розраховані температурні залежності усередненої потенціальної енергії досліджуваних зразків (рис. 5.14 б). Залежності, представлені на рисунку, також демонструють типову поведінку для процесу плавлення з ділянками повільного зростання перед плавленням та швидкого зростання на початку та під час плавлення. Знімки типової атомістичної конфігурації трьох наночастинок діаметрами 4,8 нм, 11,4 нм і 24,5 нм для різних значень температур показані на рис. 5.15. Як впливає із візуального аналізу загальних конфігурацій наночастинок, нагрівання веде до перебудови атомів від початкової кристалічної ГЦК структури до майже аморфної. За температур приблизно 1200 К дальній порядок у кристалічній структурі зразків починає руйнуватися, а за температур, вище 2250 К виявляються повністю зруйнованим.

Функції радіального розподілу за температури 1500 К для наночастинок діаметром 4,8 нм; 11,4 нм та 24,5 нм показані на рис. 5.16.

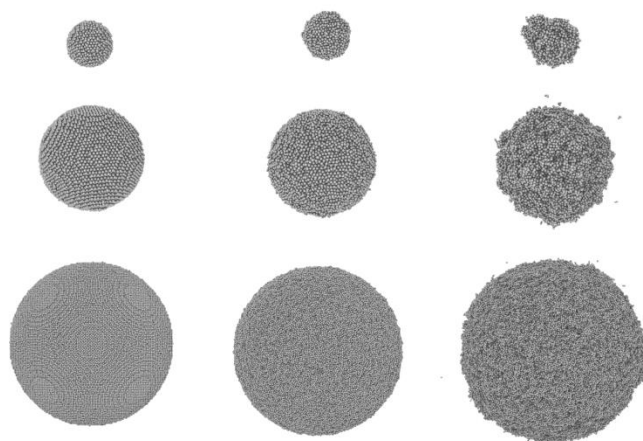


Рис. 5.15. Атомістичні конфігурації наночастинок Ag діаметром 4,8 нм, 11,4 нм і 24,5 нм зверху вниз. Температура знімків зліва направо: 900 К, 1200 К та 2250

Як видно з рисунка, за однакової температури інтенсивність флуктуацій зменшується зі зростанням розміру наночастинок. Це може свідчити про те, що за однакової температури наночастинок з меншим радіусом мають більше аморфних ділянок порівняно з більшими. Ця ситуація спостерігалася також на температурних залежностях індексу Ліндемана та потенціальної енергії.

Як зазначалося вище, плавлення наночастинок срібла сферичної форми починається на поверхні. Для виявлення цієї особливості в досліджуваних зразках були побудовані атомістичні конфігурації просторового розподілу атомів за індексом Ліндемана в межах об'єму зразка за температури 1280 К, що є близькою до точки плавлення (рис. 5.17). Як видно з рисунка, більшість атомів у середній ділянці зразка характеризуються близькими значеннями індексів Ліндемана, тоді як деякі атоми в центрі наночастинок мають трохи більше значення.

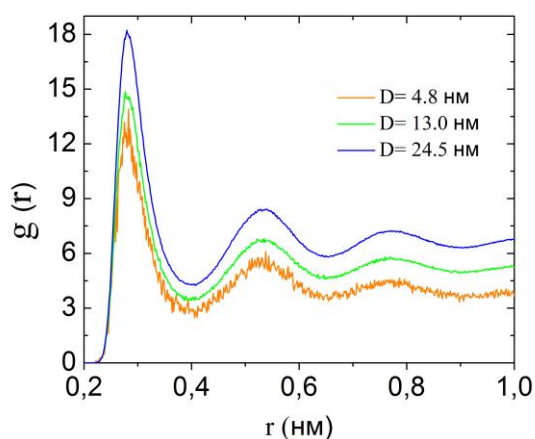


Рис. 5.16. Функції радіального розподілу наночастинок срібла діаметром 4,8 нм, 11,4 нм і 24,5 нм за температури 1500 К

Водночас, атоми на поверхні наночастинки характеризуються значеннями індексу Ліндемана зі всього наведеного діапазону 0,01–0,02, причому більшість із них вищі за атоми в середній частині зразка. Отже, деякі атоми на поверхнях рухаються більш інтенсивно проти атомів, що є в об'ємі зразка, і плавлення, як очікується, відбудеться спочатку на поверхні.

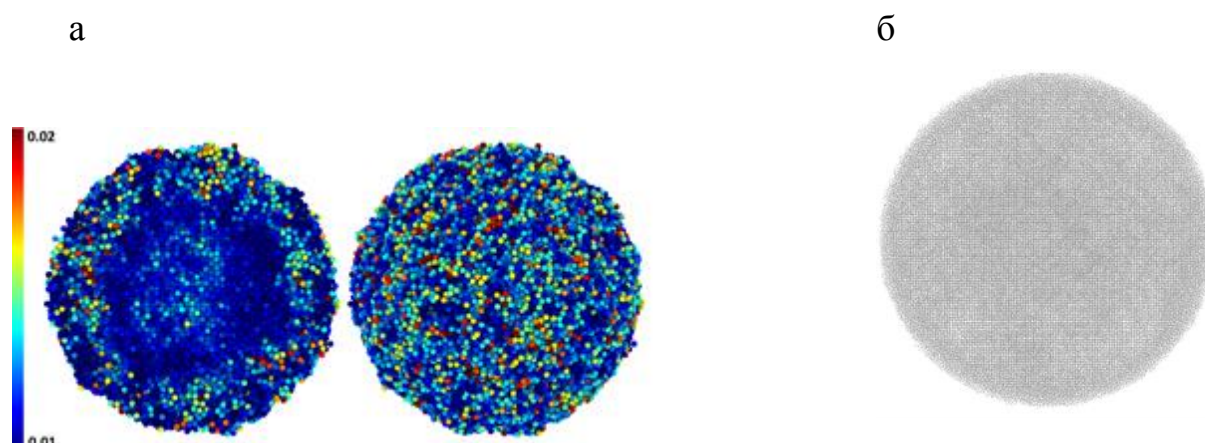


Рис. 5.17. Просторовий розподіл атомів за індексом Ліндемана в зразку за 1280 К для НЧ діаметром 13,0 нм (а). Поперечний переріз срібної наночастинки діаметром 24,5 нм для 1400 К із помітною аморфізацією поверхневого шару атомів (б). Зображення наведені без дотримання масштабів реальних розмірів

Для підтвердження цього припущення була побудована атомістична конфігурація найбільшої наночастинки діаметром 24,5 нм за 1400 К із видимими міжатомними просторами (рис. 5.17 б). Як видно з рисунка, процес термічного руйнування кристалічної решітки починається на поверхнях зразків, а на початку плавлення зберігається віддалене впорядкування в центрі наночастинок.

5.3. Температурна стабільність Pdt@Pt нанокубу

Метою дисертаційної роботи було також дослідження температурної стабільності наночастинок різної геометричної форми. Для чого був

розглянутий Pd@Pt нанокуб зі структурою ядро (паладій)–оболонка (платина) [30]. Моделювання проводилося у вільних граничних умовах у трьох напрямках за підтримування ідеального вакууму. Загальний вигляд початкової атомістичної конфігурації змодельованої наночастинки наведений на рис. 5.18.

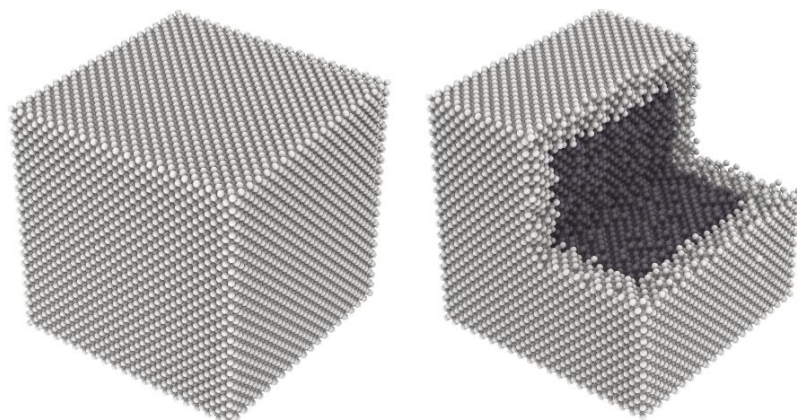


Рис. 5.18. Початкові атомістичні конфігурації нанокуба Pd@Pt: загальний вигляд (ліва панель) та сегментний переріз (права панель)

Початковий розмір ребра нанокуба становив $\sim 7,7$ нм із розміром ребра ядра $\sim 5,5$ нм та товщиною Pt оболонки $\sim 1,0$ нм (рис. 5.18). Загальна кількість атомів у експерименті дорівнювала 34461 (22266 (64,6 %), атомів Pt і 12195 (35,4 %) атомів Pd) [30]. Температура досліджуваної системи поступово збільшувалася від початкового значення 300 К до 2500 К за допомогою термостату Берендсена. Швидкість нагрівання складала 1 К за 1 пікосекунду до температури 1000 К та 1 К за 5 пікосекунд після 1000 К. Для розрахунку показника Ліндемана, за кожної температури система витримувалася упродовж 10 наносекунд. Розрахунок сил міжатомної взаємодії був проведений у рамках методу зануреного атома. Моделювання реалізоване за допомогою програмного пакету LAMMPS [17].

Результати обчислень показника Ліндемана та середньої потенціальної енергії представлені на рис. 5.19. Одержані значення Q та E монотонно збільшуються в діапазоні температур $300 \leq T \leq 1700$ К. За досягнення температурою значення $T \approx 1750$ К показник Ліндемана та потенціальна енергія починають стрімко зростати, що може бути ознакою початку процесу плавлення. За температур $T > 2000$ К спостерігається уповільнення збільшення

значень Q та E на залежностях із подальшим майже лінійним збільшенням потенціальної енергії та показника Ліндемана Q . Числове значення останнього, за цих умов, дорівнює $Q_c \approx 0,011$. З рисунку також випливає, що наявність оболонки, навіть товщиною в 1 нм, призводить до підвищення температури плавлення досліджуваного зразка, порівнюючи з монометалевим Pd нанокубом таких самих розмірів.

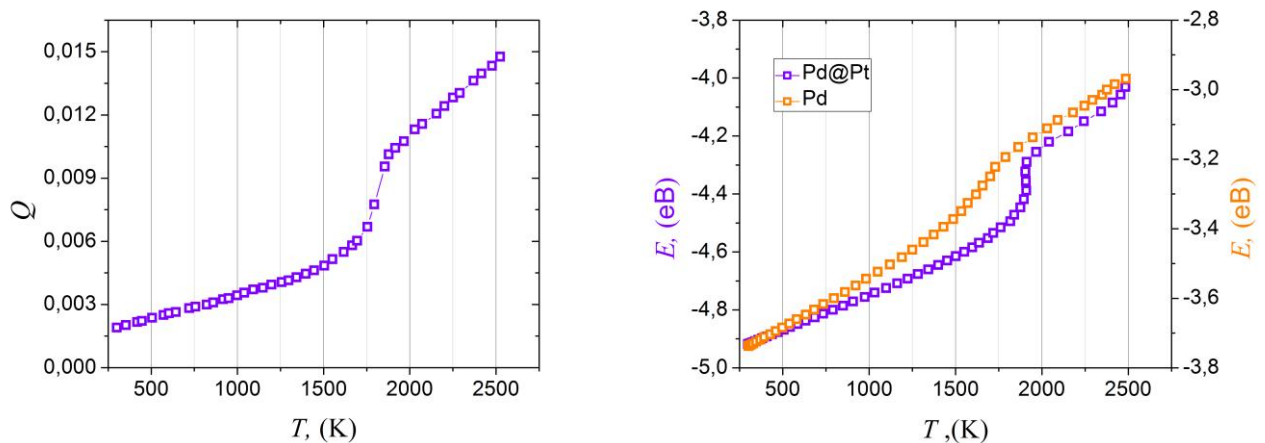


Рис. 5.19. Температурна залежність індексу Ліндемана для нанокуба Pt@Pd серцевини оболонки. Температурна залежність усередненої потенціальної енергії для оболонки ядра Pt@Pd та монометалевих нанокубів Pd

Початок процесів плавлення металевих наночастинок очікується на поверхні зразка, тобто поверхневі атоми першими втрачають кристалічну структуру та дальній порядок. Окрім цього, для розглянутого зразка матеріали ядра та оболонки мають різні температури плавлення (2041 К для оболонки Pt та 1828 К для ядра Pd відповідно [30]). Таким чином, може скластися ситуація, коли за однакової температури атоми в різних частинах зразка будуть перебувати на різних стадіях фазового переходу, що повинно відповідати різним значенням показника Ліндемана q_i .

На рис. 5.20 наведений розподіл атомів по об'єму зразка відповідно до значення показника Ліндемана після очікуваної температури плавлення. Для зручності значення q_i для кожного з атомів показано відповідним кольором. З

рисунку видно, що 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. Така ситуація спостерігається і для більш високої температури $T \approx 2500$ К: атоми в ядрі наночастинки характеризуються ще більш високими значеннями показника Ліндемана, порівняно з атомами оболонки, водночас, деякі атоми оболонки в поверхневому шарі наночастинки 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 порівняно з платиною. За цих умов також спостерігається часткове плавлення поверхневого шару оболонки.

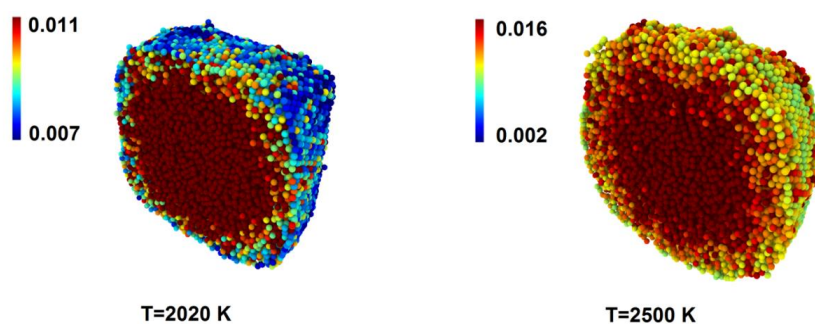


Рис. 5.20. Просторовий розподіл атомів за індексом Ліндемана для 2020 К і 2500 К. Атоми з різними значеннями індексу Ліндемана відображаються відповідно до шкали

Функції радіального розподілу $g(r_n)$ для початкової конфігурації за температури $T \approx 300$ К; за підвищених температур $T \approx 1500$ К і $T \approx 1750$ К, що менші за очікувану температуру плавлення та за якої повинен зберігатись дальній порядок кристалічної структури; за температури $T \approx 2500$ К, що вища за температуру плавлення й зі зруйнованим дальнім порядком. Зазначені залежності наведені на рис. 5.21 а.

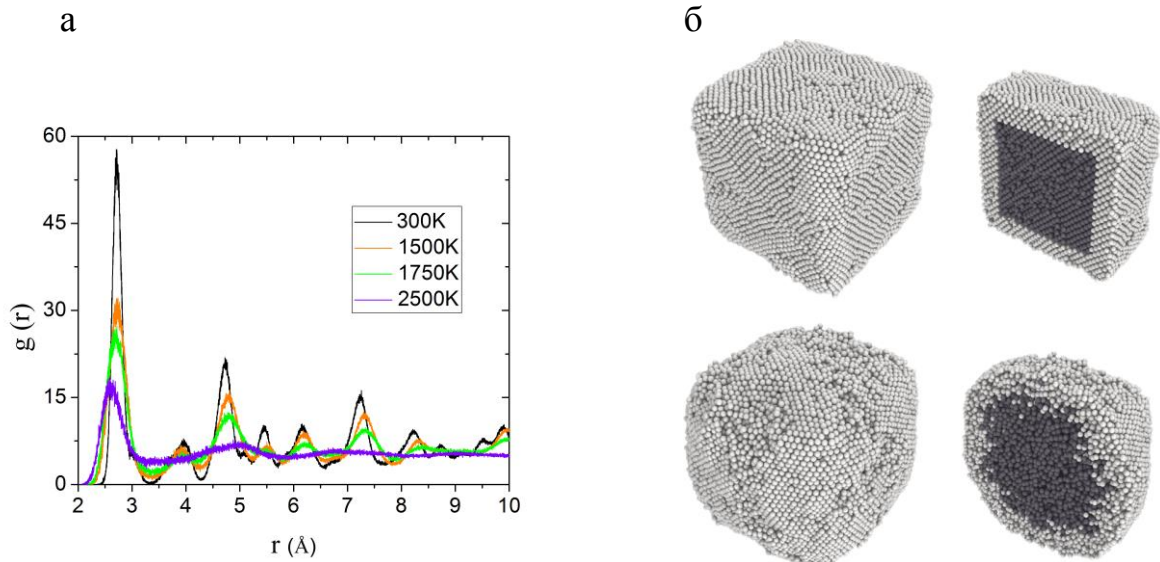


Рис. 5.21. Функції радіального розподілу для нанокуба Pt@Pd за різних температур (а). Атомістичні конфігурації зразка за 1500 К та 2500 К зверху вниз: загальний вигляд (ліва панель) та переріз (права панель) (б)

Як видно з рисунку, за температур $T = 300$ К, $T \approx 1500$ К та $T = 1750$ К зразок має чітко виражені піки, що відповідають кристалічній структурі золота та паладію, водночас, $g(r_n)$ за $T = 1500$ К та $T \approx 1750$ К характеризуються зменшенням висоти (інтенсивності) піків. На залежностях за $T \approx 2500$ К чітко помітний тільки перший пік, що відповідає рівноважній відстані між атомами, а решта піків відсутні або мають досить низьку інтенсивність. Такий вигляд радіальної функції розподілу є типовим для розупорядкованого кристалу в аморфному, а також у рідкому стані.

Загальний вигляд та поперечні перерізи нанокуба перед початком плавлення та за максимальної температури моделювання наведені на рис. 5.21б.

На рисунку добре помітна поступове руйнування кристалічної структури в нанокубі. Так, в початковій конфігурації, за температури $T \approx 300$ К (див. рис. 5.18), атомна структура по всьому об'єму зразка характеризується наявністю далекого порядку. Подальше підвищення температури викликає збільшення теплових флуктуацій атомів та зміни міжатомних відстаней, у той

час, як загальна кристалічна структура в усіх частинах зразка зберігається до температур близьких до 1750 К. За значень температури більше 2000 К дальній порядок у кристалічній структурі зразка починає руйнуватися. Нарешті, за температур $T \approx 2500$ К далекий порядок у розміщенні атомів в Pd ядрі нанокуба повністю зруйнований, але частково зберігається в Pt оболонці.

Для більш наочної демонстрації змін в атомістичних конфігураціях на рис. 5.22 наведений загальний вигляд нанокуба з видимими міжатомними просторами в діапазоні розглянутих температур.

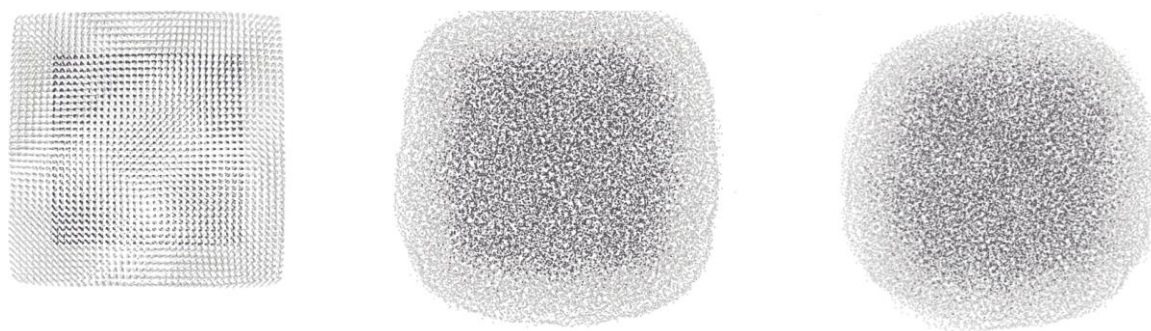


Рис. 5.22. Атомістичні конфігурації нанокуба Pt @ Pd ядра–оболонки з видимими міжатомними просторами 700 К; 2200 К; 2500 К зліва направо

На представлених зображеннях добре помітне порушення кристалічної структури наночастинки, починаючи з ядра нанокуба, а також частково на його поверхні під час поступового збільшенні температури.

5.4. Механічні властивості біметалевих нанодротів зі структурою ядро–оболонка

5.4.1. Au@Ag нанодріт

У цьому розділі досліджуються механічні параметри біметалевих Au–Ag нанодротів зі структурою ядро (Au)–оболонка (Ag) під час деформації під зовнішньою дією. Розглянуті випадки деформації розтягнення, стискання та

зсуву, у результаті чого були обчислені динамічні криві напружень та деформацій. З отриманих залежностей розраховані такі параметри, як: модуль Юнга, модуль зсуву та коефіцієнт Пуассона. Також в процесі обчислень були отримані миттєві атомарні конфігурації системи під час процесу деформації.

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

Модельні зразки біметалеві Au–Ag нанодротів мають структуру ядро–оболонка та циліндричну форму, з відношенням довжини до діаметру, рівним 2. Такий вибір геометричної форми досліджуваних об'єктів обумовлений необхідністю уникнути небажаних розмірних ефектів, описаних у літературі [38]. Довжина нанодроту дорівнює 8 нм, діаметр внутрішньої частини (ядра) дорівнює 1,5 нм. Початкова атомістична конфігурація досліджуваного нанодроту представлена на рис. 5.23.

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

З метою дослідження динамічної поведінки системи під час зовнішньої дії, була застосована процедура розтягування та стискання, під час якої обчислювалися залежності механічних напружень від деформації. Моделювання зовнішньої дії проводилося так: до атомів зразка, що знаходяться в двох крайніх атомарних шарах, прикладалося зміщення з постійною швидкістю $0,004$ пс⁻¹. Напрямок прикладеного зсуву визначався так, щоби

протилежні основи циліндру поступово зсувалися в напрямку одна від одної – для розтягнення, та назустріч – для стискання.

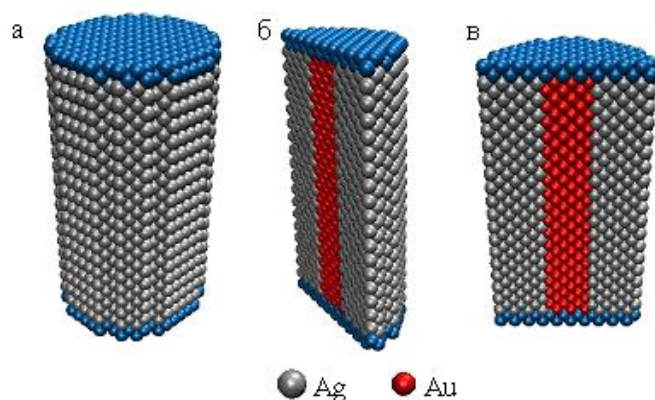


Рис. 5.23. Конфігурація Au–Ag нанодрота. Загальний вигляд (а) та повздовжній переріз (б, в). Граничні атоми з фіксованим міжатомними відстанями виділені синім кольором

Під час моделювання процесів деформації металевих нанодротів, опис міжатомної взаємодії було проведено за допомогою метода зануреного атома (EAM).

Для дослідження механічних властивостей біметалевих Au–Ag нандротів була застосована описана вище числова процедура моделювання деформації розтягнення та стискання, обчислені відповідні криві навантаження та миттєві атомістичні конфігурації системи. Залежність механічних напружень від деформації наведена на рис. 5.24.

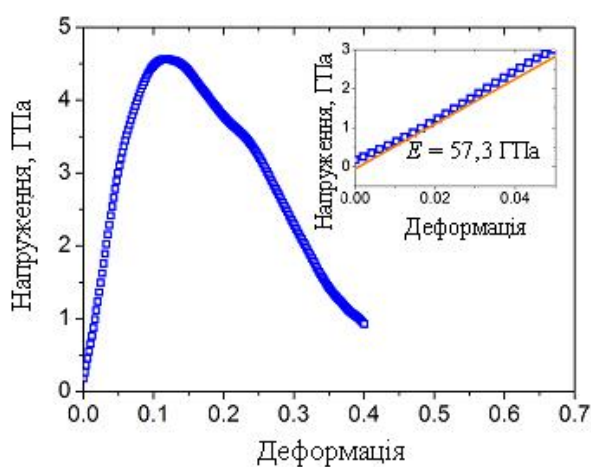


Рис. 5.24. Крива навантаження для біметалевого Au–Ag нанодрота. На вставці наведена збільшена лінійна ділянка кривої навантаження з лінійною апроксимацією

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

Атомістичні конфігурації зразка під час деформації розтягнення наведені на рис. 5.25. Як видно з рисунка, після точки, що відповідає границі міцності, на зразку стають помітними ділянки з формуванням шийок текучості. Водночас Au–Ag нанодропи зберігають структуру ядро–оболонка в більшій частини зразка під час пластичної деформації та подальшого руйнування.

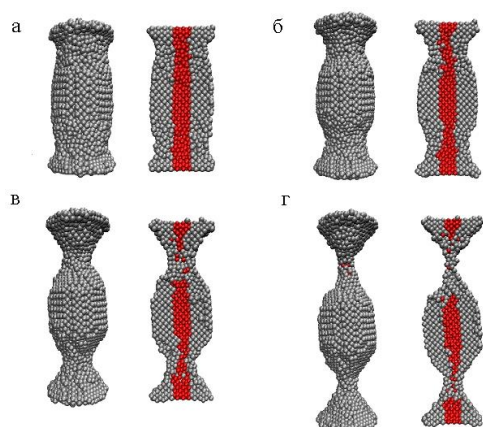


Рис. 5.25. Атомістичні конфігурації Au–Ag нанодропу в загальному вигляді та перерізі за деформації розтягнення 15 % (а); 30 % (б); 60 % (в); 100 % (г)

Для більш детального дослідження механічних властивостей нанодротів до зразка була також застосована числова процедура моделювання деформації стискання. Криві навантаження, отримані для деформації стискання, наведені на рис. 5.26. Інтерполяційний аналіз отриманих кривих навантажень наведений на рис. 5.26б. Обчислені значення модуля Юнга, близькі до значень, отриманих для золотих нанодротів методами молекулярної динаміки [220, 221].

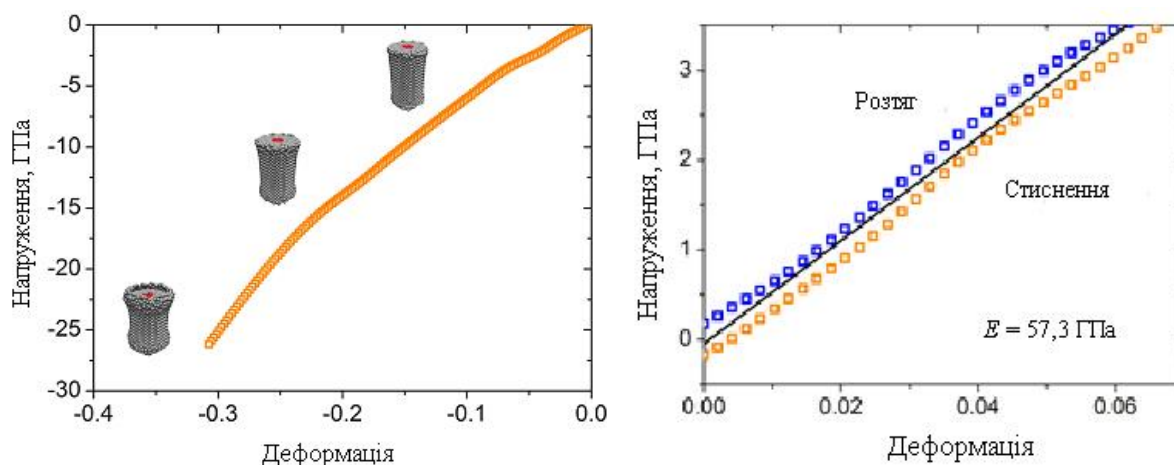


Рис. 5.26. Залежність механічних напружень від деформації для біметалевого Au–Ag нанодроту. Лінійна інтерполяція кривих навантаження, отриманих за деформацій розтягнення та стискання для Au–Ag нанодроту

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

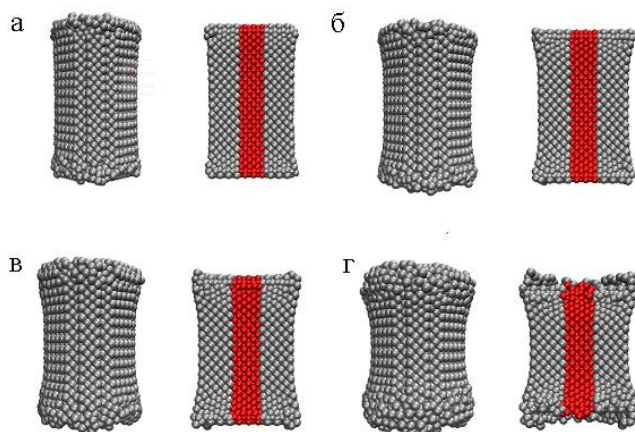


Рис. 5.27. Конфігурації Au–Ag нанодроту в загальному вигляді та перерізі за деформації стискання 5 % (а); 10 % (б); 15 % (в); 25 % (г)

Атомістичні конфігурації нанодроту під час стискання представлені на рис. 5.27. Видно, що кристалічна структура з гранецентрованою кубічною решіткою зберігається в центральній частині стиснутого зразка, у той час, як ділянки аморфного стану утворюються з боків нанодроту.

З отриманих кривих навантаження для деформацій розтягнення та стискання був розрахований модуль Юнга Au–Ag нанодрота шляхом лінійної

інтерполяції пружної частини залежностей. Деформаційні криві стискання та розтягнення дають приблизно однакове значення $E = 57,3$ ГПа.

Для подальшого дослідження механічних властивостей Au–Ag нанодрота до зразка була застосована числова процедура моделювання деформації зсуву. Під час деформації зсуву одна з основ циліндра нанодрота залишалась нерухомою, в той час, як протилежна зсувалася в напрямку, перпендикулярному до осі циліндра з постійною швидкістю.

Розрахована для деформації зсуву крива навантаження показана на рис. 5.28. Отримана залежність має зростаючий вигляд за малих значень зсуву, що відповідає пружним деформаціям, з подальшим спаданням, пов'язаним з пластичними деформаціями та руйнуванням зразка. Лінійна апроксимація кривої навантаження за малих значень деформації $\varepsilon < 1\%$ дає значення модуля зсуву, що дорівнює $G \approx 21,7$ ГПа.

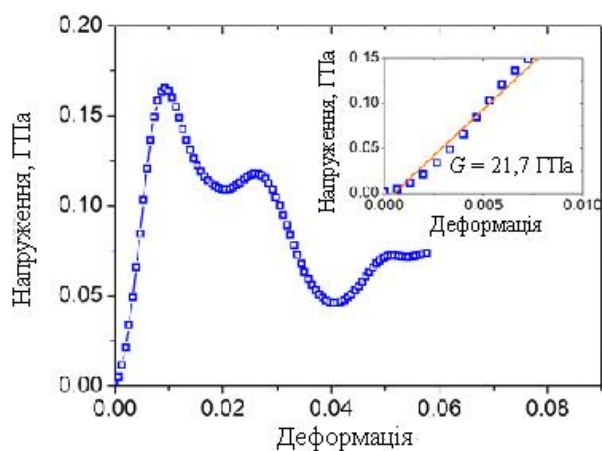


Рис. 5.28. Залежність напружень від деформації для Au–Ag нанодрота, розрахована для деформації зсуву. На внутрішній панелі показано пружну ділянку залежності з лінійною інтерполяцією

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

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}. \quad (5.1)$$

Рівняння (5.1) дає значення коефіцієнта Пуассона $\nu \approx 0,32$. Оскільки механічні властивості нанорозмірних систем структур сильно залежать від розмірів, отримані механічні параметри можна розглядати, як наближені значення, що потребують більш детального вивчення.

Атомістичні конфігурації нанодроту за різних значень деформації зсуву наведені на рис. 5.29. Як видно з рисунку, пластична деформація зразка стає помітною навіть за значення зсуву $\varepsilon \approx 5\%$, і подальше деформування зразка призводить до його руйнування.

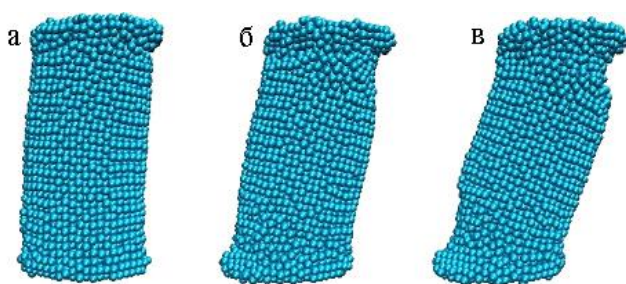


Рис. 5.29. Конфігурації Au–Ag нанодроту для деформацій зсуву 5 % (а); 10 % (б); 15 % (в)

Таким чином, застосування розробленої числової процедури моделювання методами класичної молекулярної динаміки дозволило дослідити механічні властивості біметалевих Au–Ag нанодротів для різних видів деформації. У результаті моделювання були обчислені механічні параметри зразка, такі як: модуль пружності, модуль зсуву, коефіцієнт Пуассона. Отримані значення склали $E \approx 57,3$ ГПа, $G \approx 21,7$ ГПа та $\nu \approx 0,32$ відповідно.

Слід зазначити, що експериментальне вимірювання розрахованих у роботі параметрів нанодротів є дуже складним завданням, оскільки розміри зразків становлять декілька нанометрів. Тому деякі сучасні технології вимірювання механічних параметрів, що були використані для дослідження таких наноматеріалів, як, наприклад, графен та дисульфід молібдену, не завжди можуть бути застосовані до інших нанорозмірних об'єктів. Окрім цього металеві наночастинки, як правило, мають набагато менші розміри, ніж наведені для прикладу наноматеріали, тому застосування експериментальних методів може бути практично неможливе. Зважаючи на це, моделювання

поведінки нанооб'єктів методами молекулярної динаміки є одним із потужних інструментів для дослідження їх властивостей, а, отже, отримані в роботі параметри можна розглядати, як приблизні значення, які можуть бути підтвержені в подальшому експериментально або іншими розрахунками.

5.4.2. Зразки Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt біметалевих нанодротів

Для зразків Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt біметалічних нанодротів із структурою ядро–оболонка були розглянуті випадки деформації розтягнення та стискання з розрахунком деформацій та напружень 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, $a_{Pd} = 0,3890$ нм, $a_{Pt} = 0,43920$ нм відповідно. Крім того, різні види наноструктур з використанням срібла та паладію широко застосовуються в наноелектроніці і можуть бути отримані різними методами [37].

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 атомістична конфігурація досліджуваних нанодротів показана на рис 5.30. 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.

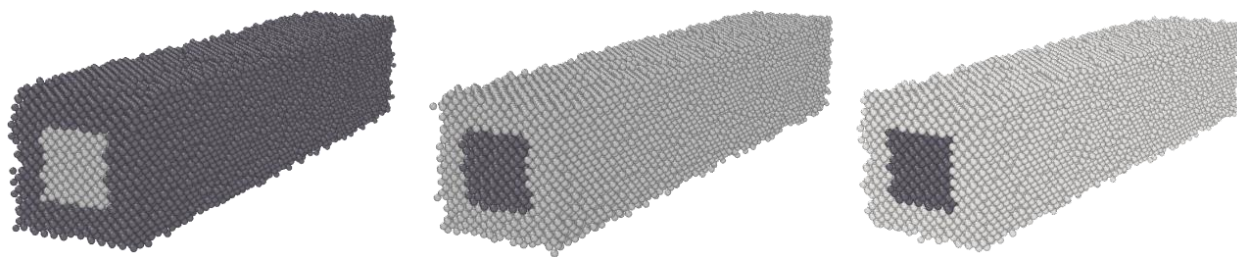


Рис. 5.30. Початкова атомістична конфігурація нанодротів Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt зліва направо відповідно

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

За деформації зразка механічні напруження обчислювалися з використанням теореми віріалу [225]. Таким чином, обчисливши відповідні компоненти швидкостей і сил міжатомної взаємодії для заданої деформації ε , можна отримати криву навантаження $\sigma(\varepsilon)$.

Було проведено моделювання з використанням термостату Берендсена для підтримки температури зразків на рівні $T = 300$ К. Комп'ютерна схема для моделювання деформації була розроблена з використанням програмного пакету для методів класичної молекулярної динаміки LAMMPS [17].

Варто зазначити, що в загальному випадку, під час розрахунків 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 за моделювання результати не обов'язково будуть збігатися з точними значеннями модуля пружності для певного матеріалу. Така різниця може бути особливо помітною для дослідження 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.

Для вивчення механічних властивостей біметалевих нанодротів Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt було проведено числову процедуру моделювання розтягування, що описана вище, та розраховано відповідні криві навантаження та атомістичні конфігурації системи для різних деформацій. Залежність механічних напружень від деформації показана на рис. 5.31.

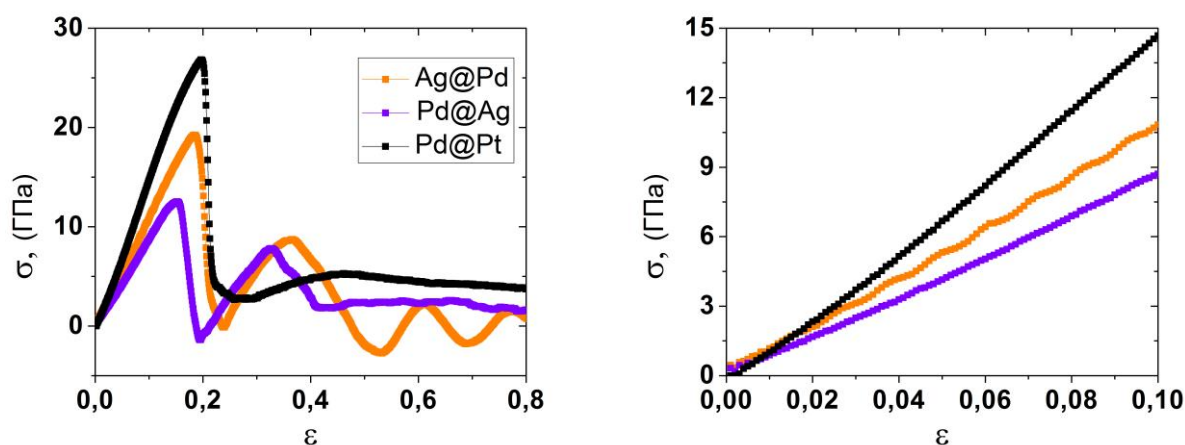


Рис. 5.31. Криві навантажень для біметалевих нанодротів Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt (позначено на рисунку відповідним кольором) для моделювання деформації розтягнення. Загальний вигляд (ліва панель) та збільшена ділянка, що відповідає пружній деформації, яка використовувалася для лінійної апроксимації (права панель)

Як видно з рис. 5.31, 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 в межах значень деформації $0,1 \leq \varepsilon \leq 0,2$. Лінійна інтерполяція пружної частини кривих навантажень дає значення модуля пружності, що склали $E \approx 110$ ГПа, $E \approx 88$ ГПа і $E \approx 154$ ГПа для зразків Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt відповідно.

Атомістичні конфігурації нанодротів під час деформації розтягування показані на рис. 5.32–5.33.

Як видно з рис. 5.32, після точки, що відповідає межі міцності, вздовж зразка з'являються кілька ділянок пластичної деформації. Нанодріт Ag@Pd зберігає структуру ядро–оболонка в більшості частин зразка під час пластичної деформації та подальшого руйнування. За більшої деформації в одній з цих ділянок утворюється одиничний розрив, що призводить до руйнування зразка і послаблення механічних напружень. Однак, у зразку зберігаються не релаксовані до вихідної ГЦК структури ділянки пластичної деформації (нижня панель на рисунку).

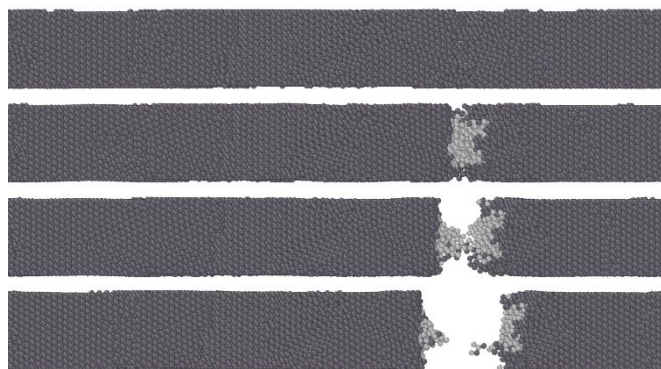


Рис. 5.32. Конфігурації Ag@Pd нанодроту за деформацій 0,1; 0,17; 0,18 і 0,19 зверху вниз

З рис. 5.33 видно, що зразки Pd@Ag та Pd@Pt теж зберігають структуру ядро–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 ділянка пластичної деформації (див. рис. 5.33 а), яка в подальшому переходить в локальну ділянку руйнування оболонки зразка за значних деформацій.

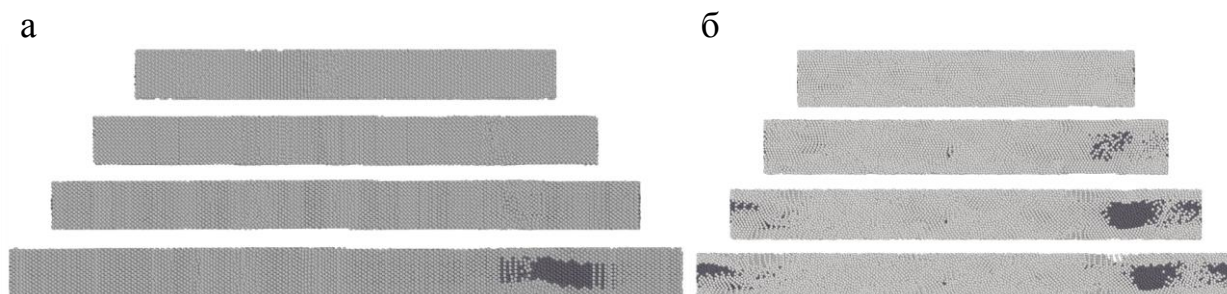


Рис. 5.33. Атомістичні конфігурації Pd@Ag нанодроту за деформацій 0,1; 0,2; 0,3 і 0,4 зверху вниз (а). Pd@Pt нанодроту за деформацій 0,1; 0,2; 0,3 і 0,4 зверху вниз (б)

На відміну від цього, для Pd@Pt нанодроту вздовж зразка з'являються кілька ділянок пластичної деформації (див. рис. 5.33 б), для яких за вищих значень деформації 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 ділянці руйнування лише Ag@Pd нанодроту. Однак, на відміну від Ag@Pd нанодроту, для зразків Pd@Ag та Pd@Pt утворення пластичних ділянок, що передують руйнуванню, і саме руйнування зразка не спостерігається. Замість цього відбувається подальше збільшення деформації нанодротів з руйнацією лише оболонки в обох зразках.

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.

Атомістичні конфігурації нанодротів під час деформації стискання представлені на рис. 5.34. Як це впливає з рисунку, за деформації стискання зразки також зберігають структуру ядра–оболонки. Нанодроти Ag@Pd та

Pd@Ag стискаються, не порушуючи структури ядро–оболонки, тоді як для Pd@Pt нанодроту в одній з ділянок аморфного стану за більшої деформації утворюється одиничний розрив оболонки.

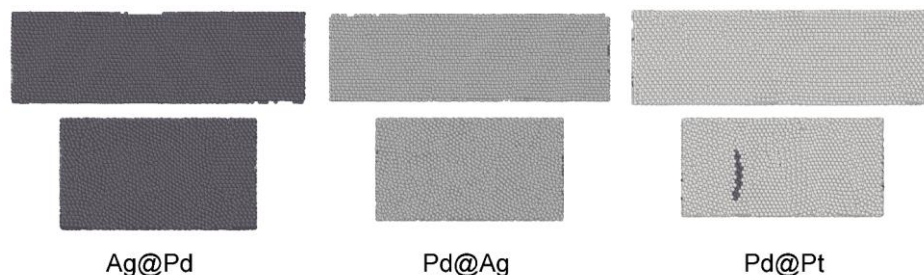


Рис. 5.34. Атомістичні конфігурації досліджуваних нанодротів для деформації 0,1 (верхня панель) і 0,2 (нижня панель)

Криві навантаження, отримані для деформації стискання, наведені на рис. 5.35. З рисунку видно, що отримані криві навантажень також мають типовий вигляд з лінійною ділянкою пружної деформації та нелінійні ділянки, що відповідають пластичній деформації та руйнуванню. Водночас, лінійна ділянка залежностей спостерігається за помітно менших значень деформацій, порівняно з випадком деформацій розтягнення (див. залежності на рис. 5.31).

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 $E \approx 88$ ГПа, $E \approx 64$ ГПа і $E \approx 108$ 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.

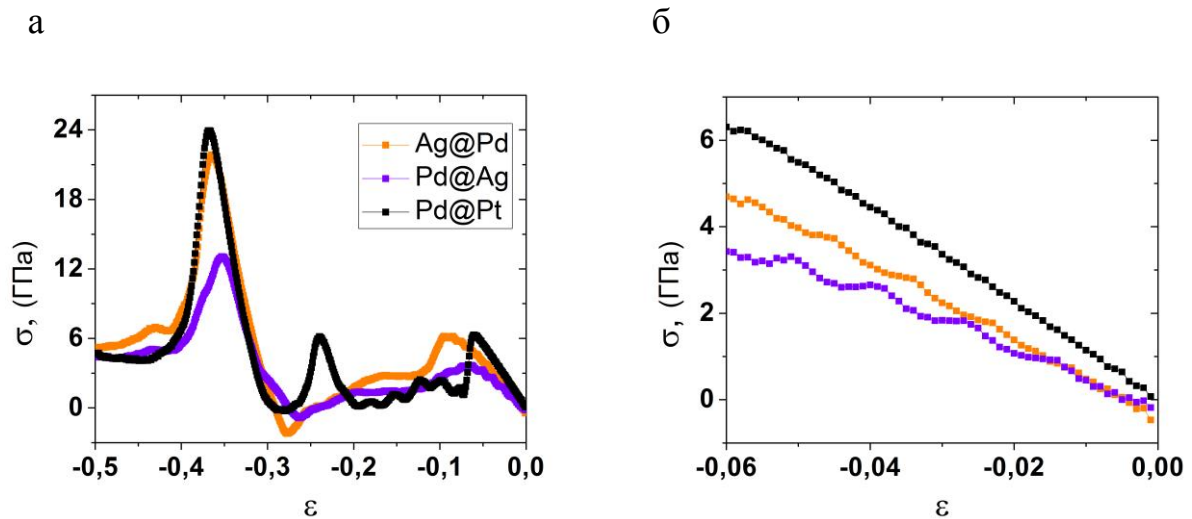


Рис. 5.35. Криві навантажень для біметалевих нанодотів Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt (позначено на рисунку відповідним кольором) під час моделювання деформації стискання. Загальний вигляд (а) та збільшена ділянка, що відповідає пружній деформації, яка використовувалась для лінійної апроксимації (б)

На рис. 5.36 наведені криві навантажень, отримані за розтягнення та стискання для порівняння поведінки зразків під час різних типів деформації, побудовані для низьких $-0,15 \leq \epsilon \leq 0,15$ значень деформації.

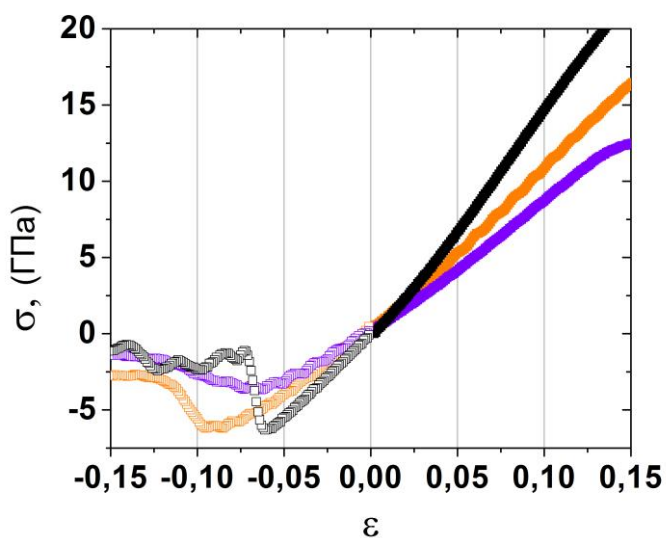


Рис. 5.36. Загальний вигляд кривих навантаження для біметалевих нанодотів Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt під час деформацій розтягнення та стискання

Як видно з рисунку, відносна величина кута нахилу лінійної частини зберігається для кожного з розглянутих Ag@Pd, Pd@Ag та Pd@Pt зразків під

час розтягнення та стискання. За цих умов для кожного із зазначених зразків спостерігається зменшення кута нахилу лінійної частини i , відповідно, модуля пружності під час стискання, порівнюючи з розтягуванням.

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

Висновки до розділу 5

У розділі було розглянуто плавлення біметалевих наночастинок сферичної форми зі структурою ядро@оболонка. Під час моделювання процесів плавлення були розраховані відповідні температурні залежності показника Ліндемана, функції радіального розподілу для різних значень температури, а також атомістичні конфігурації досліджуваних зразків. За результатами проведених розрахунків були отримані значення температури плавлення наночастинок, за яких відбувається руйнування кристалічної структури зразків. Також проаналізовано динаміку аморфізації зразків. Значення температур, 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 Ag@Pd наночастинки розраховане значення склало 1600 К, а також було встановлено зростання температури плавлення зі збільшення концентрації атомів Pd та діаметру НЧ.

Проведене моделювання поведінки біметалевого Pt@Pd нанокуба зі структурою ядро–оболонка під час нагрівання та плавлення методами класичної молекулярної динаміки. За результатами моделювання для досліджуваного зразка були розраховані числові параметри та досліджена динаміка змін його структури під час нагрівання та плавлення. Одержані числові дані дозволили виявити

приблизне значення температури плавлення зразка, що становило 1900 К. Аналіз атомістичних конфігурацій зразка, розрахунок показників Ліндемана для кожного атома показали, що процес плавлення починається в ядрі нанокуба, утвореного атомами паладію, що характеризується меншою температурою плавлення ніж платинова оболонка.

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

Проведено моделювання різних видів деформації зразків біметалевих нанодротів зі структурою ядро@оболонка, побудовані відповідні криві навантаження для деформацій 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, у той час як за стискання були отримані значення 88 ГПа, 64 ГПа та 108 ГПа.

РОЗДІЛ 6

ДЕКОРУВАННЯ Ti_2C МАКСЕНУ Ag НАНОЧАСТИНКАМИ ТА МІКРОТОПОЛОГІЯ МЕТАЛЕВИХ КОНДЕНСАТІВ

Як вже було зазначено у вступі декорування (англ. *decorating*) поверхонь матеріалів металевими наночастинками є одним із перспективних напрямів сучасної наноінженерії. Так, зокрема в літературі є експериментальні дослідження зі створення гібридних наноматеріалів на основі максенів та срібних наночастинок [212, 213]. У заключному розділі розглянуте моделювання процесу росту срібних наночастинок на Ti_2C максені, а також запропонована схема кількісної характеристики мікротопології поверхні металевих конденсатів на довільній підкладці.

6.1. Осадження атомів срібла на поверхню двовимірного Ti_2C

6.1.1. Комп'ютерна модель росту срібних наночастинок

В експериментах була розглянута система, що складається зі зразка двовимірного карбіду титану Ti_2C з латеральними розмірами 20×17 нм, на поверхню якого осаджувались атоми срібла, як показано на рис. 6.1. Температура зразка Ti_2C підтримувалась на сталому рівні 30 К за допомогою термостату Берендсена.

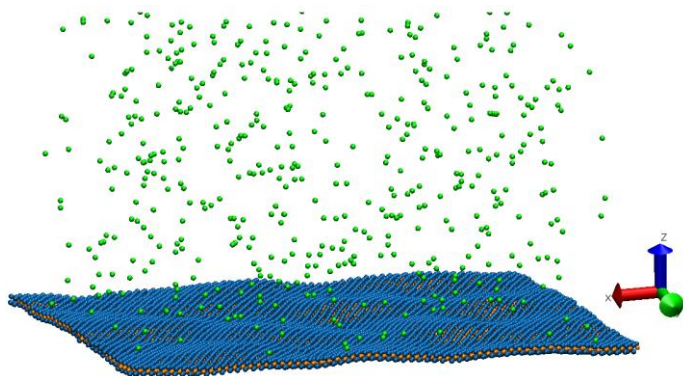


Рис. 6.1. Приклад початкової конфігурації досліджуваної системи зі зразком Ti_2C розмірами 20×17 нм та атомами срібла (показані зеленим кольором), що осаджуються на його поверхні

Процедура осадження була змодельована так. Перед початком експерименту атоми срібла розташовувались на висоті 1,0 нм над поверхнею Ti_2C , за цих умов координати x та y кожного Ag атома обиралися випадковим чином. Атоми, що осаджуються, мали лише нормальну компоненту швидкості, спрямовану в бік поверхні росту, а густина потоку була підібрана таким чином, 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, і атоми починали взаємодіяти між собою, а також з атомами Ti_2C , у результаті чого їх швидкість змінювалася відповідно до розрахованих сил міжатомної взаємодії.

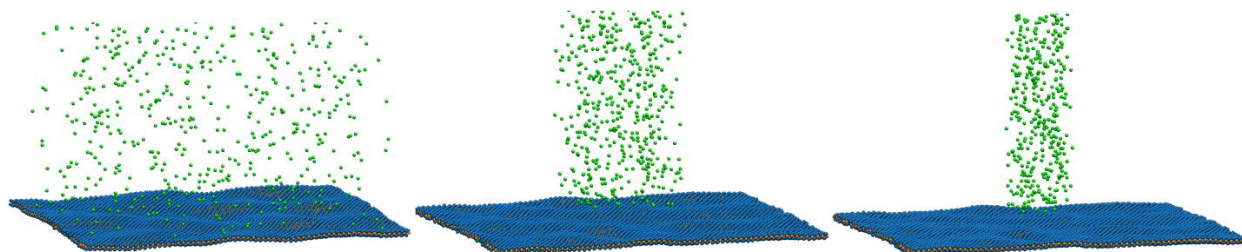


Рис. 6.2. Початкова конфігурація системи Ti_2C та атомів срібла у трьох розглянутих випадках з площею поверхні росту 20×17 ; $6,0 \times 6,0$ та $3,0 \times 3,0$ нм² зліва на право

У роботі було розглянуто три випадки з різною площею поверхні, на яку осаджувалися атоми срібла. Як було з'ясовано в ході експериментів, більш швидкий ріст однієї наночастинки, з близькою до сферичної формою, 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. Конфігурація атомів для цих випадків обиралася аналогічно до загального випадку, показаному на рис. 6.1. Порівняння усіх початкових конфігурацій експерименту показано на рис. 6.2.

Також 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, в той час, як другий моделює Ван дер Ваальсові сили між атомами наночастинки та двовимірного карбиду. У реальних умовах металевий зв'язок відповідає чистій поверхні Ti_2C без функціональних груп. Взаємодія з ЛД потенціалом моделює загальний випадок адсорбції без утворення хімічного зв'язку.

6.1.2. Осадження на гідрофільну поверхню

Атомістичні конфігурації системи під час осадження атомів срібла з металевим типом взаємодії Ag-Ti та площею поверхні росту $20 \times 17 \text{ nm}^2$ представлені на рис. 6.3.

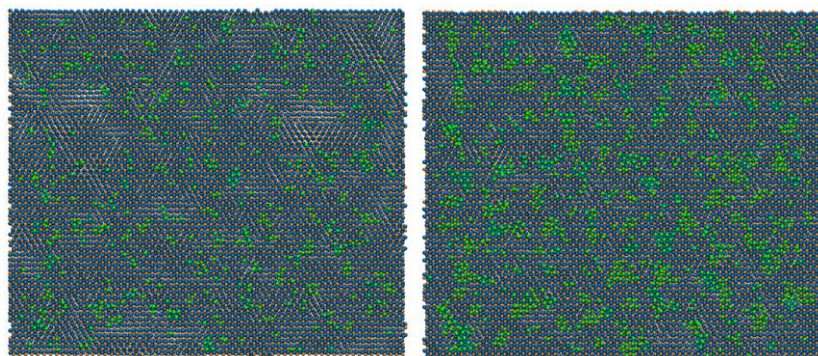


Рис. 6.3. Атомістична конфігурація системи з 512 (зліва) та 1024 (справа) атомами срібла на поверхні Ti_2C з площею осадження $20 \times 17 \text{ nm}^2$

Ліва та права панелі рисунку показують конфігурацію системи з 512 та 1024 атомами срібла на поверхні Ti_2C відповідно. Як видно з рисунку, атоми срібла займають місця на поверхні, що відповідають мінімуму потенціалу взаємодії, утворюючи за цих умов атомні кластери різних розмірів. Розміри таких кластерів збільшуються по мірі осадження більшого числа атомів срібла на поверхню. Водночас, розташування атомних кластерів та окремих атомів на

поверхні відповідає випадковому та рівномірному розподілі атомів у потоці над поверхнею Ti_2C .

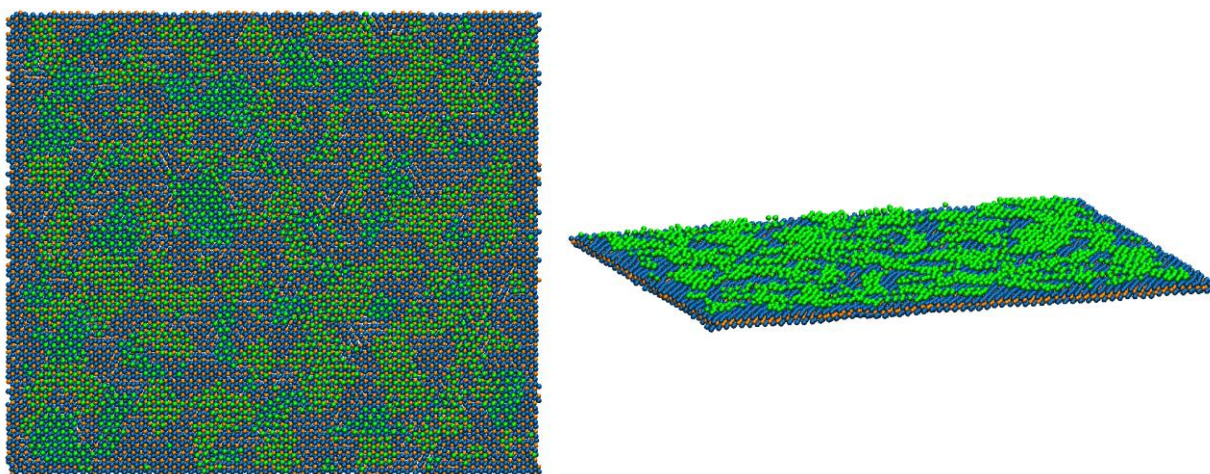


Рис. 6.4. Атомістична конфігурація системи після осадження 2048 атомів срібла на поверхню Ti_2C , з площею осадження $20 \times 17 \text{ nm}^2$

За збільшення кількості осаджених атомів срібла на поверхні двовимірного карбиду утворюється один великий атомний кластер, як показано на рис. 6.4. Водночас, також адсорбовані атоми вкривають поверхню Ti_2C шаром, товщиною в 1 атом. Можна очікувати, що подальше збільшення кількості осаджених атомів призведе до рівномірного покриття всієї поверхні Ti_2C тонкою плівкою срібла і формування окремої наночастинки не спостерігається.

Для дослідження можливості формування окремої наночастинки на поверхні Ti_2C також було проведено експеримент, в якому площу поверхні росту було зменшено до $3,0 \times 3,0 \text{ nm}^2$ (як показано на рис. 6.5).

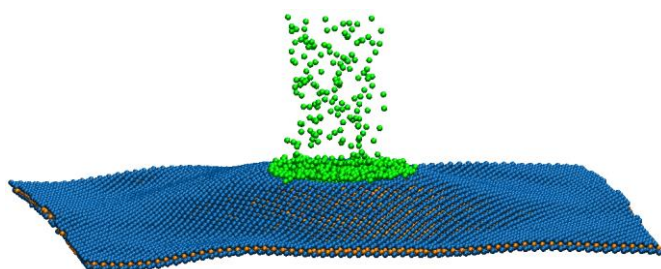


Рис. 6.5. Приклад конфігурації системи в процесі осадження 512 атомів срібла на поверхню Ti_2C з площею осадження $3,0 \times 3,0 \text{ nm}^2$

Атомістична конфігурація системи для зазначених умов з 512 атомами срібла на поверхні та площею поверхні росту $3,0 \times 3,0 \text{ nm}^2$ показана на рис. 6.6. Як видно з рисунку, за зменшення площі поверхні спостерігається схожа поведінка. З тією різницею, що атоми срібла вкривають поверхню Ti_2C у декілька атомних шарів, залежно від співвідношення кількості осаджених атомів та площі поверхні росту. Водночас, особливістю експерименту, з малою площею поверхні росту та металевим типом зв'язку Ag-Ti , є помітне викривлення двовимірного листа Ti_2C у напрямку потоку атомів срібла (див. рис. 6.5 і 6.6). Така поведінка може бути обумовлена тим, що сили взаємодії між атомами титану в площі контакту та атомами срібла, що над поверхнею досягають досить великих значень, яких в сумі достатньо для викривлення центральної частини листа Ti_2C . Така форма зразка двовимірного карбиду титану зберігається також після осадження всіх атомів срібла на поверхню.

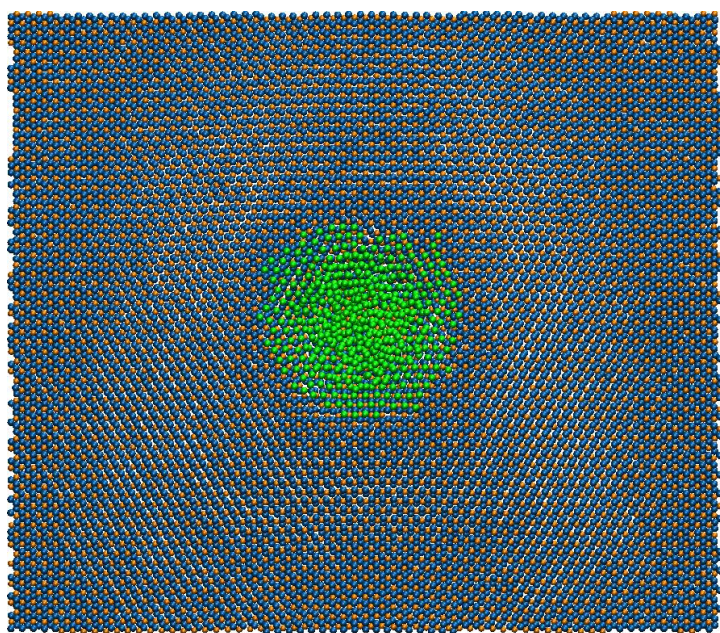


Рис. 6.6. Загальний вигляд системи після осадження 512 атомів срібла на поверхню Ti_2C з площею осадження $6,0 \times 6,0 \text{ nm}$, вигляд зверху та збоку

Таким чином, як показують проведені експерименти, у випадку, коли в системі утворюється металевий зв'язок між атомами титану на поверхні Ti_2C та адсорбованими атомами срібла, формування окремих Ag наночастинок не спостерігається. Водночас, на поверхні двовимірного карбиду титану утворюється тонка плівка срібла.

6.1.3. Гідрофобний випадок

Як зазначалось вище, у роботі також було розглянуто випадок, коли взаємодія між атомами срібла та атомами зразка Ti_2C була описана парним потенціалом Леннард-Джонса. Розгляд зазначеного випадку обумовлений припущенням, що для формування окремих наночастинок срібла на поверхні двовимірного матеріалу потрібно змодельювати умови, за яких кут змочування атомами срібла поверхні був би приблизний до 180° (ситуація, що відповідає гідрофобній поверхні). Оскільки експерименти з металевим зв'язком у системі призводили до кута змочування близького до 0° (срібло повністю «розтікалось» на поверхні Ti_2C), то можна очікувати, що потрібні умови гідрофобності будуть спостерігатись, коли сили взаємодії атомів срібла між собою будуть значно перевищувати взаємодію Ag-Ti. Результати серії експериментів з гідрофобною взаємодією наведені на рис. 6.7-6.10.

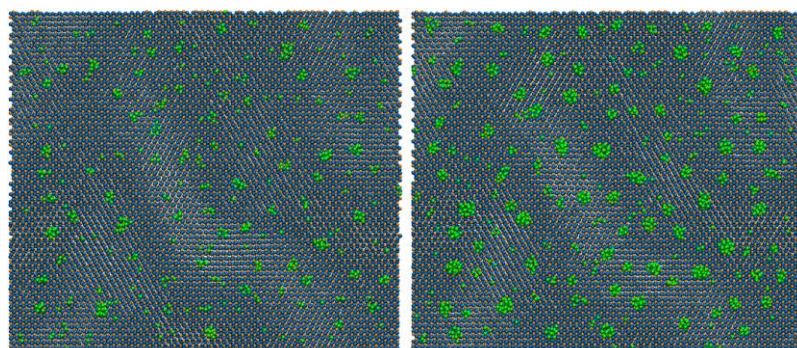


Рис. 6.7. Атомістична конфігурація системи з 512 (а) та 1024 (б) атомами Ag на поверхні Ti_2C з площею осадження $20 \times 17 \text{ нм}^2$

Ліва та права панелі рис. 6.7 показують конфігурацію системи з 512 та 1024 атомами срібла на поверхні Ti_2C відповідно у випадку «гідрофобної» взаємодії Ag-Ti (див. рис. 6.3 для порівняння з аналогічною конфігурацією у «гідрофільному» випадку). Як видно з рисунку, на відміну від металевої взаємодії Ag-Ti, у гідрофобному випадку спостерігається, так званий, острівковий ріст наночастинок срібла на поверхні Ti_2C , тобто замість окремих атомів Ag на поверхні присутні здебільшого атомні кластери та наночастинок маленьких розмірів. Під час збільшення числа осаджених атомів розміри таких

наночастинок збільшуються, паралельно з цим на поверхні утворюються нові центри росту наночастинок.

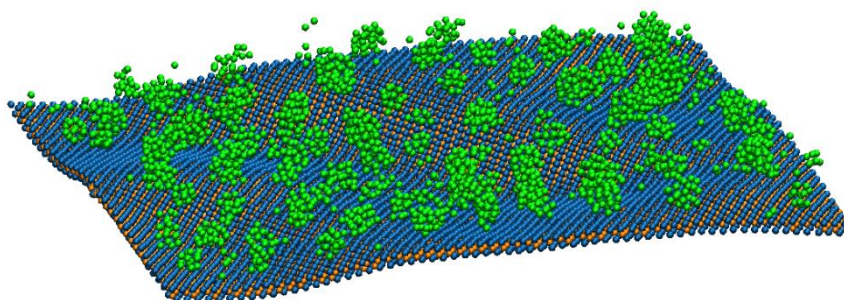


Рис. 6.8. Атомістична конфігурація системи після осадження 2048 атомів срібла на поверхню Ti_2C з площею осадження $20 \times 17 \text{ nm}^2$, вигляд зверху та збоку

Конфігурація системи з 2048 атомами срібла на поверхні показана на рис. 6.8 (див. для порівняння рис. 6.4). Можна очікувати, що за подальшого збільшення кількості осаджених атомів окремі наночастинки малих розмірів на поверхні Ti_2C почнуть перекриватись, що призведе до утворення єдиної наночастинки з розмірами, пропорційними до кількості осаджених атомів. Оскільки проведення такого експерименту потребує значних обчислювальних витрат, то для оптимізації часу експерименту з отримання наночастинки срібла на поверхні Ti_2C площа поверхні росту була зменшена до $6,0 \times 6,0 \text{ nm}^2$. Конфігурація системи після осадження 1024 атомів срібла на зменшену площу поверхні росту та за гідрофобної взаємодії показана на рис. 6.9. Як видно з рисунку, зменшення площі поверхні росту дозволяє отримати декілька наночастинок срібла на поверхні Ti_2C за відносно малий час розрахунків, проте для отримання окремої наночастинки срібла на поверхні також потрібно значне збільшення кількості осаджених атомів, а отже і часу проведення експерименту. Також у такій конфігурації присутні атомні кластери малих розмірів, а подекуди і окремі атоми, які знаходяться на значній відстані від основного

кластеру і можуть в подальшому не приєднатися до нього, утворив таким чином окремий центр росту НЧ.

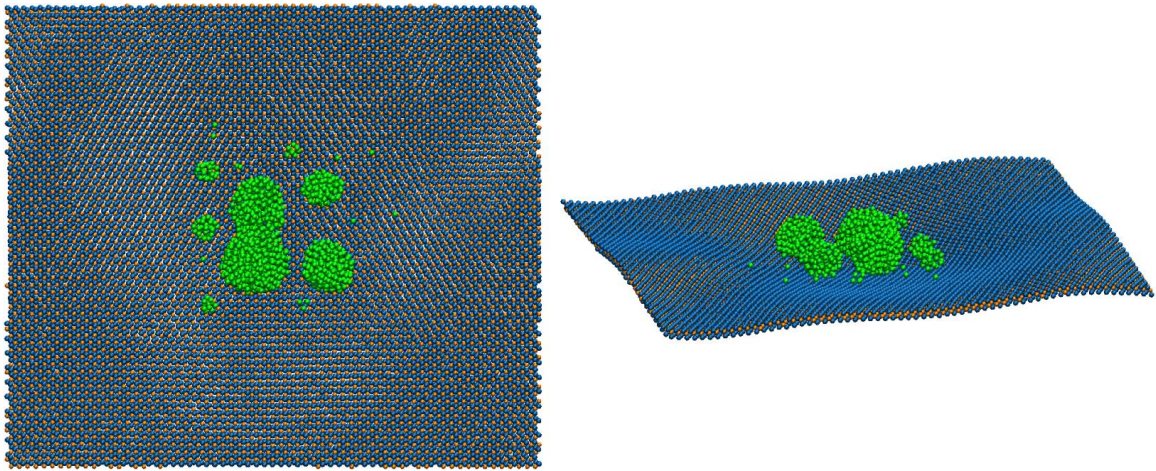


Рис. 6.9. Атомістична конфігурація системи після осадження 1024 атомів срібла на поверхню Ti_2C з площею осадження $6,0 \times 6,0 \text{ nm}^2$, вигляд зверху та збоку

Така ситуація є небажаною на початку моделювання, якщо метою є отримання окремої наночастинки, зафіксованої на поверхні Ti_2C , оскільки додатково займає обчислювальну потужність. Одним із варіантів оптимізації такої конфігурації може бути періодична екстракція таких атомних кластерів із системи під час моделювання. Однак це потребує окремого алгоритму для визначення небажаного центру росту і також додаткові розрахунки. Набагато простішим рішенням є зменшення площі поверхні росту таким чином, щоби, навіть на початку моделювання, утворення додаткових центрів росту НЧ було мінімальним.

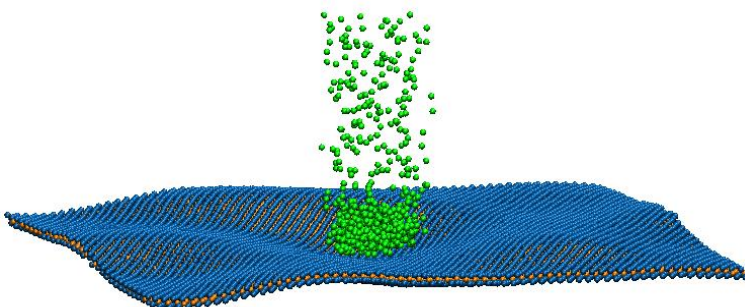


Рис. 6.10. Атомістична конфігурації системи в процесі осадження атомів срібла на поверхню Ti_2C з площею осадження $3,0 \times 3,0 \text{ nm}^2$

Для швидкого отримання окремої Ag наночастинки на поверхні двовимірного карбиду, площа поверхні росту була повторно зменшена до $3,0 \times 3,0 \text{ nm}^2$, як показано на рис. 6.10. У результаті експерименту за відносно малий час на поверхні двовимірного Ti_2C була отримана наночастинка срібла, яку показано на рис. 6.11.

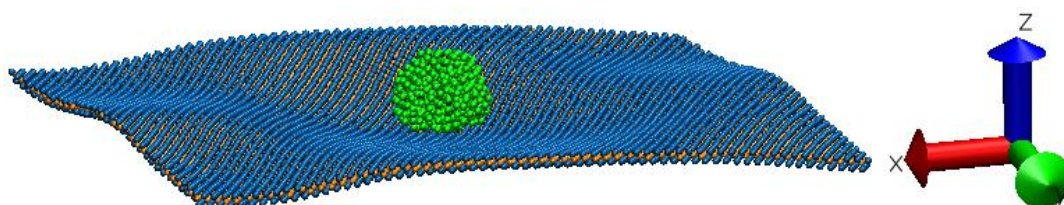


Рис. 6.11. Сформована наночастинка срібла на поверхні Ti_2C

Отже, беручи до уваги проведені експерименти, можна зробити висновок, що 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. 6.12 для порівняння наведено атомістичні конфігурації системи з 2048 атомами срібла на поверхні Ti_2C за гідрофобної та гідрофільної взаємодії.

Така сама картина спостерігається і під час осадження атомів срібла на поверхню меншої площі. Так, у гідрофобному випадку можна спостерігати формування окремої наночастинки, з близькою до сферичної формою, 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 у декілька атомів (див. рис. 6.13).

Отримана в такий спосіб наночастинка срібла буде використана для розрахунку сил взаємодії між цією НЧ та двовимірним Ti_2C у наступному розділі.

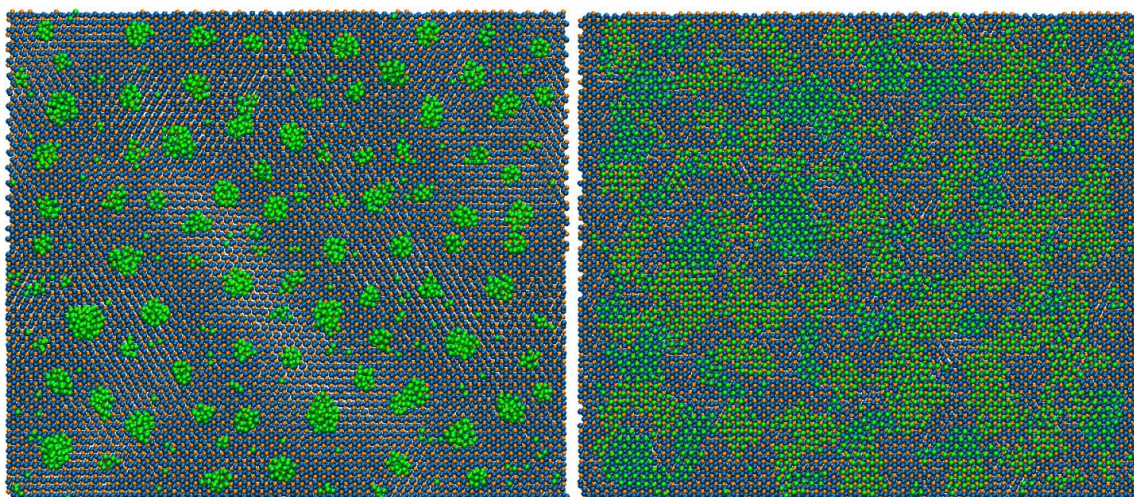


Рис. 6.12. Порівняння конфігурації досліджуваної системи з 2048 атомами срібла на поверхні Ti_2C з площею осадження $20 \times 17 \text{ nm}^2$ у випадку гідрофобної (ліва панель) та гідрофільної (права панель) взаємодії

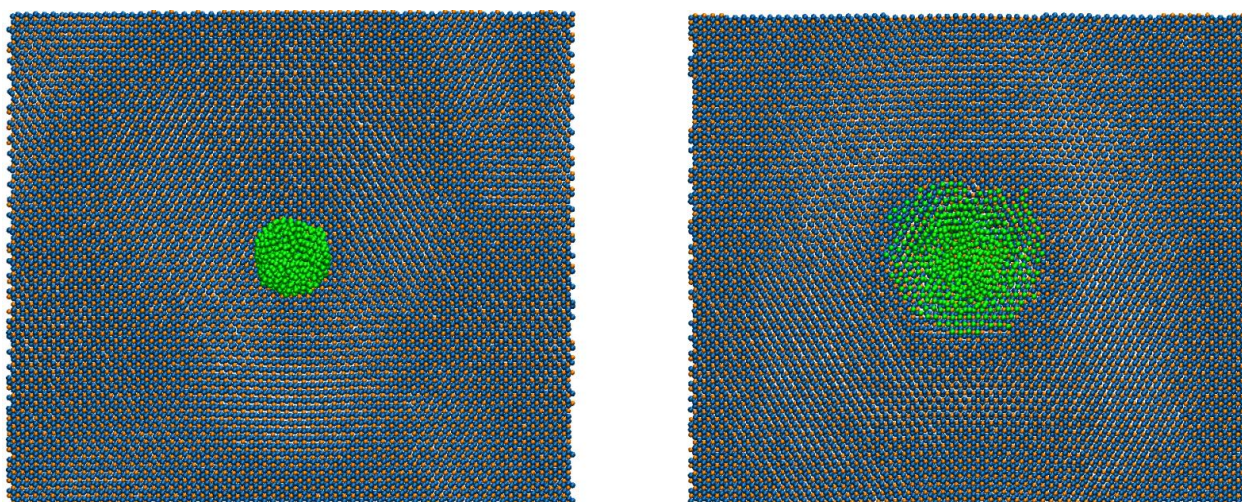


Рис. 6.13. Порівняння конфігурації досліджуваної системи з 512 атомами срібла на поверхні Ti_2C з площею осадження $3,0 \times 3,0 \text{ nm}^2$ у випадку гідрофобної (ліва панель) та гідрофільної (права панель) взаємодії

6.2. Сили взаємодії між Ag наночастинкою та двовимірним Ti_2C

6.2.1. Стаціонарний випадок

Як було зазначено раніше, під час виконання етапу роботи було досліджено можливість росту окремих наночастинок на поверхні двовимірного Ti_2C . Формування окремої срібної наночастинки, з близькою до сферичної формою, як показано в попередньому розділі на рис. 6.11, дозволяє дослідити можливість фіксації на поверхні двовимірного карбїду та розрахувати сили взаємодії між частинкою і Ti_2C у стаціонарному режимі та за умови прикладення до наночастинки зовнішньої сили F_s (див. наступний підрозділ). Оскільки формування наночастинки спостерігалось лише для гідрофобної поверхні Ti_2C , то далі дослідження сил взаємодії наночастинка–двовимірний Ti_2C буде проведено тільки для зазначеного випадку.

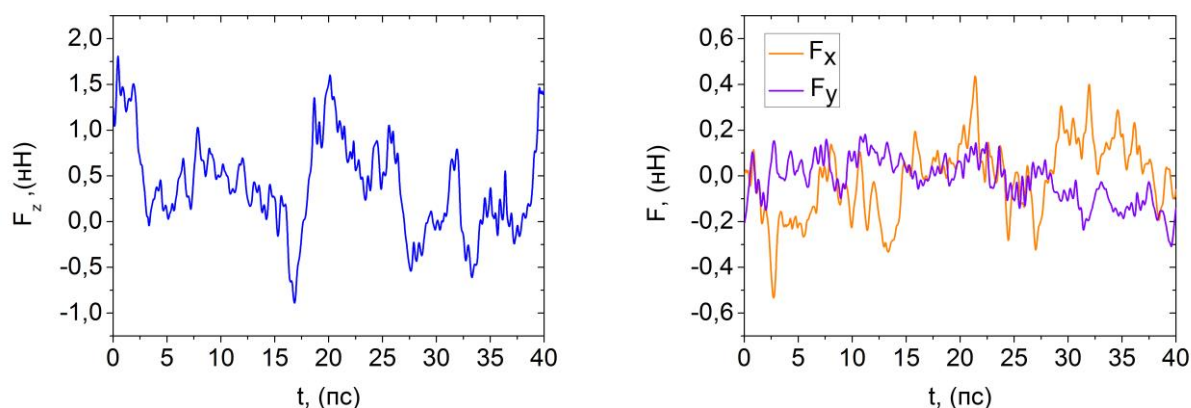


Рис. 6.14. Часові залежності нормальної (ліва панель) та тангенціальних (права панель) компонент сили, що діє зі сторони Ti_2C на срібну наночастинку

Конфігурація досліджуваного випадку з позначеними напрямками координат показана на рис. 6.11. Під час моделювання були розраховані компоненти сил, що діють на наночастинку з боку атомів титану та вуглецю в зразку Ti_2C . Часові залежності тангенціальних компонент сили, що діє на наночастинку у стаціонарному випадку, показані на рис. 6.15. Як видно з

рисунку, часова залежність нормальної компоненти сили, що діє на частинку, характеризується постійною зміною знаку. Водночас, оскільки сила не набуває постійного нульового значення, наночастинка не залишає поверхні, що свідчить про адсорбцію НЧ на поверхні двовимірного карбиду.

На зміну напрямку сили також може впливати постійне коливання поверхні двовимірного зразку з утворенням нерівностей, а також зміна середнього положення листа Ti_2C у просторі. На рис. 6.15 показаний відповідний фазовий портрет системи.

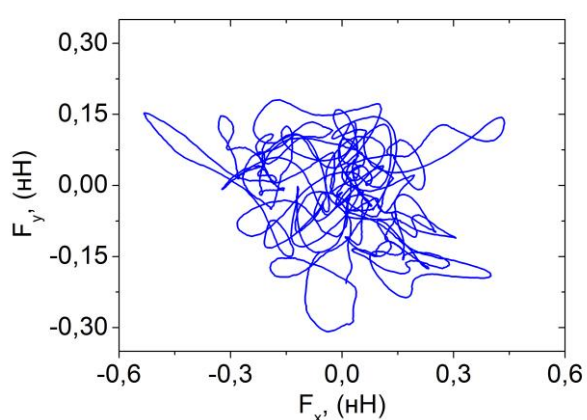


Рис. 6.15. Фазовий портрет тангенціальних сил, що діють на наночастинку відповідно часовій залежності на рис. 6.14

З наведених залежностей випливає, що тангенціальні компоненти сили, що діє на наночастинку, флуктуюють навколо нульового значення, постійно змінюючи напрямок, що також свідчить про фіксацію срібної наночастинки на поверхні двовимірного карбиду титану Ti_2C .

6.2.2. Взаємодія під час прикладення зовнішньої сили

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 наночастиною та двовимірним зразком та в подальшому дослідити трибологічні характеристики системи та розрахувати такі параметри, як коефіцієнт тертя між НЧ та

підкладкою тощо. Початкова конфігурація системи перед зовнішнім зсувним навантаженням показана на рис. 6.11. Далі, для наночастинки, отриманої шляхом осадження атомів срібла та розташованої в центрі зразка Ti_2C , в прямокутній системі координат було прикладене зовнішнє зсувне навантаження вздовж осі x , у результаті чого, залежно від величини прикладеної сили спостерігався поступальний рух наночастинки в напрямку прикладеного зусилля, як показано на рис. 6.16.

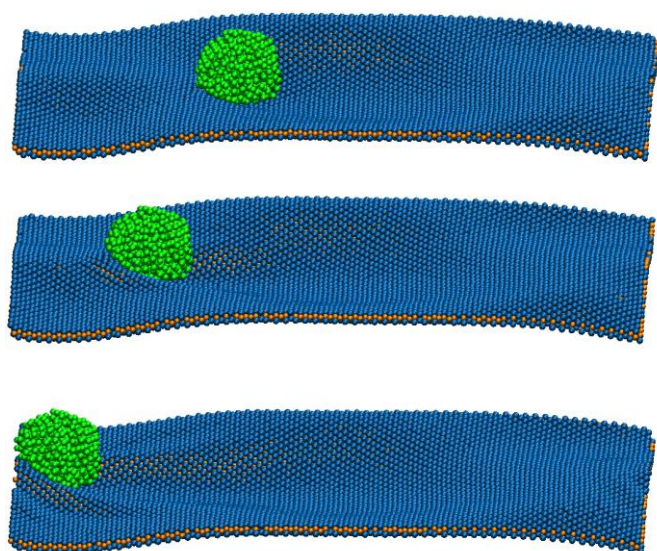


Рис. 6.16. Атомістичні конфігурації досліджуваної системи під час прикладення зовнішньої сили до срібної наночастинки в напрямку x та відповідному поступовому її зміщенні

Процедура прикладення зсувного зусилля була реалізована так. Для всіх атомів срібла, що складають досліджувану наночастинку, окрім сил взаємодії між атомами Ag, Ti та C, розрахованих з відповідних потенціалів, додавалась зсувна компонента, шляхом постійного збільшення відповідної компоненти прискорень на задану величину. Усього було розглянуто три випадки, де значення повної зсувної сили становили $F_s = 0,5$ нН, 10 нН і 50 нН. Під час експериментів були розраховані сили, що діють на наночастинку з боку двовимірного карбиду, а також часові залежності середніх координат та швидкостей наночастинки. Часові залежності X компоненти сили, що діє з боку Ti_2C на срібну наночастинку в трьох розглянутих випадках на рис. 6.17.

Як видно з рисунку, для випадка зі значеннями $F_s = 0,5$ нН, 10 нН різниця в поведінці майже непомітна, водночас, як випадок з $F_s = 50$ нН якісно і

кількісно відрізняється. Поведінка системи в розглянутих випадках стає більш зрозумілою після аналізу часових залежностей відповідних компонент координат та швидкостей, показаних на рис. 6.18. Середні координати наночастинки розраховувалися, як середні значення відповідних компонент координат атомів срібла.

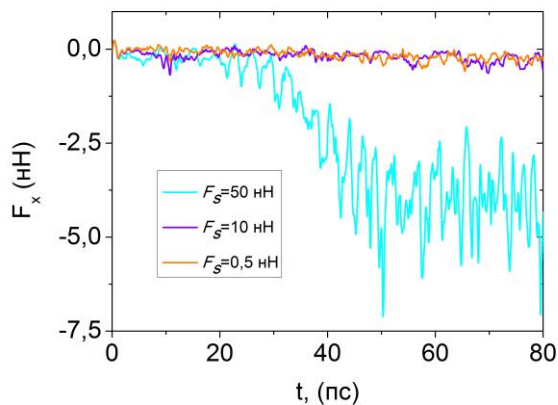


Рис. 6.17. Часові залежності тангенціальної X компоненти сили, що діє зі сторони Ti_2C на срібну наночастинку під час прикладення до неї зовнішнього навантаження F_s (криві позначені на рисунку)

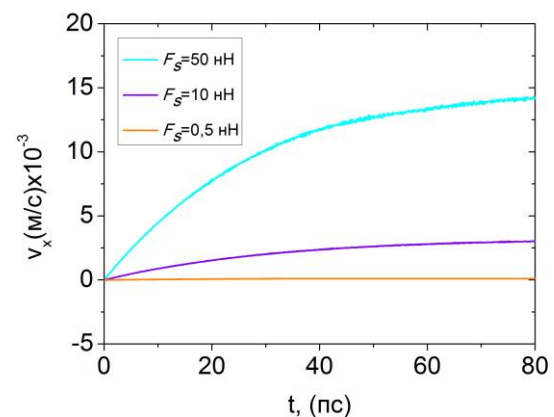
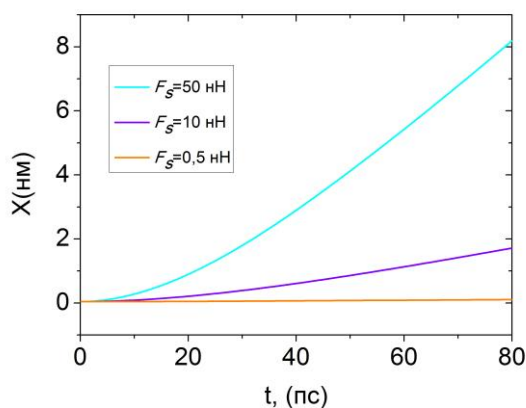


Рис. 6.18. Часові залежності середньої X координати (ліва панель) та відповідної компоненти швидкості (права панель) наночастинки під час прикладення до неї зовнішнього навантаження F_s (криві позначені на рисунку)

Як можна побачити на рисунку, випадок з найменшим прикладеним зусиллям $F_s = 0,5$ нН характеризуються відсутністю поступального руху частинки і, відповідно, близькою до нульової X компонентою швидкості. За цих умов в системі X компонента сили, що діє на наночастинку, здебільшого

обумовлена міжатомною взаємодією наночастинка–підкладка, і зовнішнє навантаження майже не впливає на поведінку системи. За збільшення зовнішнього навантаження до значення $F_s = 10$ нН у системі виникає не нульова X компонента поступального руху срібної наночастинки, і остання зміщується на відстань близько одного нанометра в напрямку діючої зсувної сили за розглянутий час моделювання. Водночас, внесок до тангенціальної X компоненту сили, що діє на наночастинку, від сили тертя під час поступального руху також малопомітний без детального аналізу, і відповідна часова залежність на рис. 6.18 має якісно схожий на попередній випадок вигляд. Збільшення зсувного навантаження до $F_s = 50$ нН призводить до помітних змін в поведінці системи. Так, на рис. 6.17 відповідна крива характеризується наростаючим збільшенням тангенціальної сили з подальшими флуктуаціями навколо значення приблизно -4 нН. Варто зазначити, що сила, яка діє із боку Ti_2C на срібну наночастинку має напрямок, протилежний до сили зовнішнього навантаження, і може бути інтерпретована, як сила тертя. Відповідні залежності на рис. 6.18 відповідають поступовому руху наночастинки вздовж осі X з деяким прискоренням. Причому, з вигляду часової залежності швидкості можна очікувати, що за досягнення наночастинкою певної швидкості НЧ буде продовжувати рух без подальшого прискорення.

Для подальшого аналізу поведінки системи також були розраховані й інші компоненти сил, що діють на наночастинку та її середніх координат. Зазначені залежності наведені на рис. 6.19 і 6.20.

Як це впливає з наведених залежностей Y компоненти сили, що діє із боку Ti_2C на срібну наночастинку, характеризуються флуктуаціями біля нульового значення з постійною зміною напрямку у всіх розглянутих випадках. Причому, варто зазначити, що випадок із $F_s = 50$ нН характеризується значно більшою амплітудою флуктуацій. Також особливістю є чітко помітна періодичність залежності для випадку $F_s = 10$ нН. Відповідні

залежності Y координат наночастинки показують незначну зміну положення наночастинки у всіх розглянутих випадках, і поступового руху в напрямку Y не спостерігається.

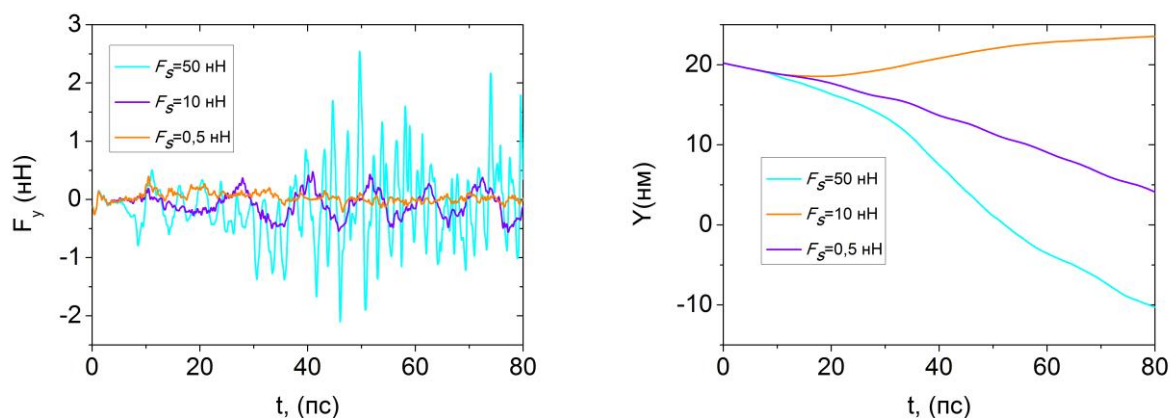


Рис. 6.19. Часові залежності тангенціальної Y компоненти сили, що діє з боку Ti_2C на срібну наночастинку під час прикладення до неї зовнішнього навантаження F_s (а), та її Y координати (б) (криві позначені на рисунку)

Часові залежності нормальних компонент сили та координат показані на рис. 6.20.

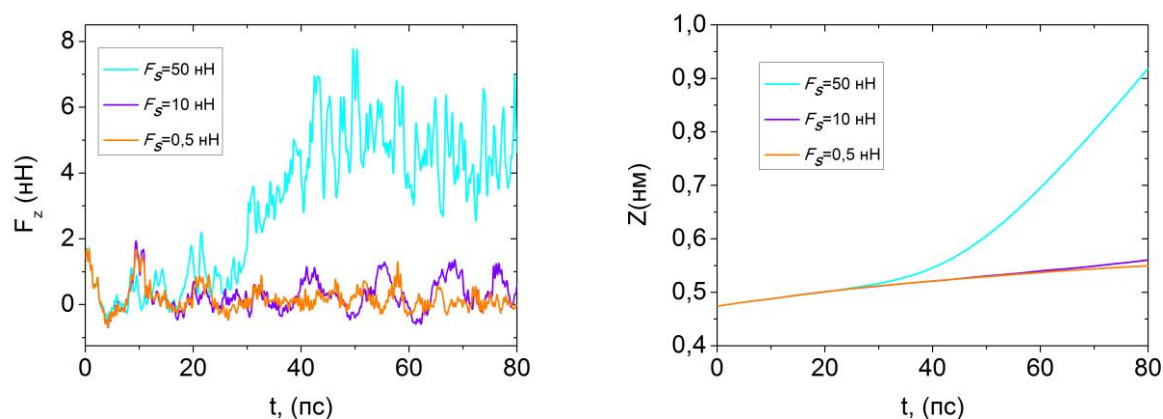


Рис. 6.20. Часові залежності тангенціальної Z компоненти сили, що діє з боку Ti_2C на срібну наночастинку під час прикладення до неї зовнішнього навантаження F_s (ліва панель), та її Z координати (криві позначені на рисунку)

Аналіз рисунку показує що випадки $F_s = 0,5$ і 10 нН мають типовий вигляд, характерний для Y компонент. Водночас, значного зміщення наночастинки вздовж осі Z не спостерігається. Нормальна компонента у випадку зовнішнього навантаження $F_s = 10$ нН має вигляд, характерний для тангенціальної X компоненти, в напрямку $-x$. Також наведені залежності характеризується помітним зростанням середньої Z координати. Причому, нормальна координата починає швидко збільшуватися заи збільшення X компоненти швидкості наночастинки (див. рис. 6.19). Варто зазначити, що оскільки мова йде про усереднені координати атомів срібла, збільшення нормальної координати не обов'язково відповідає зміщенню наночастинки у відповідному напрямку, а також може бути викликане зміною її геометричної форми в результаті дії сили тертя та зовнішнього навантаження.

6.3. Кількісна характеристика структури металевих частинок у процесі конденсації

Ріст металевих конденсатів з парової фази, окрім комп'ютерного моделювання, також може бути описаний за допомогою феноменологічних моделей, що базуються на синергетичній концепції [42]. Але цей підхід вимагає відповідної параметризації для достовірного відтворення експериментальних даних. У наступному підрозділі запропонований статистичний підхід з використанням теорії графів, застосування якого дозволило параметризувати відповідну модель самоорганізації та описати процеси росту конденсатів міді, які спостерігались в реальних експериментах [42].

6.3.1. Характеристика структури металевих конденсатів за допомогою теорії графів

Процес конденсації, як фазовий перехід першого роду, може розвиватися за спінодальним або бінодальним механізмом [42]. У першому випадку, коли

осаджена пара термодинамічно нестійка, конденсат утворюється за рахунок збільшення амплітуди гомогенних флуктуацій. У бінодальній ділянці фазової діаграми, де можливе співіснування пари і конденсату, еволюція системи зводиться до зростання розміру гетерогенних флуктуацій, що є зародками конденсованої фази. У реальних умовах експерименту утворюються центри конденсації у вигляді монозгинів на сходах поверхні росту, неоднорідностей атомно-шорсткої поверхні, місць зрощування кристалітів тощо. Тому спінодальний механізм гомогенної конденсації виявляється, як правило, неможливим, і реалізується другий сценарій, відомий, як класичний механізм зародження та росту фази.

У загальному випадку цей сценарій зводиться до таких стадій [42]:

1. Спочатку протікає флуктуаційне утворення зародків, під час якого вони долають критичний розмір $R_c \sim \sigma / \Delta f$, що визначається коефіцієнтом поверхневого натягу σ і припадає на одиницю об'єму різниці вільних енергій фаз $\Delta f \propto n - n_e$, заданою концентрацією атомів n , що осаджуються, у відношенні до рівноважного значення n_e .
2. Якщо початкова концентрація n_{in} настільки велика, що $n_{in} \gg n_e$, незважаючи на постійний дрейф зародків у закритичну область $R > R_c$, зростання виділень протікає за концентрацій $n(t) \sim n_{in}$, практично не відрізняється від початкового значення.
3. Під час подальшої конденсації настає виснаження пари, що осаджується, при якій концентрація n стає порівнянною з рівноважним значенням n_e . Це забезпечує експоненціально швидке спадання пересичення $n - n_e$, у результаті чого критичний радіус $R_c \propto (n - n_e)^{-1}$ досягає граничного розміру R_g області, що припадає на виділення. На цій стадії більшість виділень має закритичні розміри $R > R_c$, а їх кількість залишається практично незмінною.
4. З того часу, коли виконується умова $R_c(t) \sim R_g$, виділення починають повертатися з суперкритичної області $R > R_c$ в субкритичну $R < R_c$ відповідно

до механізму коалісценції Ліфшиця-Сльозова, у ході якого великі виділення зростають за рахунок малих. Водночас, критичний радіус зростає за степеневим законом $R_c^p \propto t$ з показником $p = 2, 3, 4$, значення якого визначають механізмами переносу атомів між виділеннями.

Наведена картина виявляється під час формування різних наносистем у процесі конденсації, який досягається завдяки широкому використанню сучасних технологій типу молекулярно-променевої епітаксії, електролітичного осадження, рідкофазної епітаксії тощо. Зазначені технології характеризуються тим, що їх використання забезпечує стаціонарний перебіг процесу конденсації за пересичення $n - n_e \ll n_e$, низькі значення яких означають близькість системи плазма–конденсат до фазової рівноваги. У результаті критичний радіус $R_c \propto (n - n_e)^{-1}$ стає настільки великим, що флуктуаційне утворення зародків є практично неможливим.

Серед зазначених технологій необхідно виділити експериментальну методику [42], у рамках якої квазірівноважні умови конденсації досягаються самоорганізованим чином. За цих умов нагрівання ростової поверхні потоком плазми забезпечує гранично низьке пересичення, яке зберігає постійну величину в процесі наплення. У результаті адсорбовані атоми закріплюються на ростовій поверхні тільки в тому випадку, якщо вони реалізують найбільш сильні хімічні зв'язки.

Близькість до фазової рівноваги системи пара–конденсат досягається завдяки граничному послабленню потоку, що осаджується, в поєднанні з підвищеною температурою напилюваної поверхні та високим тиском попередньо очищеного робочого газу [42]. Такі умови дозволили реалізувати процес ієрархічної конденсації, при якому картина зростання фази нагадує формування перколяційного кластера при течії рідини в середовищі, що має випадкову структуру.

Електронно-мікроскопічні зображення конденсатів міді, отримані в роботі [42], наведені на рис. 6.24, представляють еволюцію їх кластерної

структури під час напilenня. Згідно з рис. 6.24 а на початковій стадії утворюються ізольовані кластери, кожний з яких складається з декількох зародків конденсату. З часом відбувається вторинне зародження виділень поблизу початкових кластерів, межі яких відіграють роль центрів кристалізації. З рис. 6.24 б видно, що найбільш ефективними центрами вторинної конденсації є поодинокі зародки фази. Тому під час напilenня вони розташовується в розгалужені ланцюжки, що означає самозбірку сітчастої структури конденсату, наведеної на рис. 6.24 в. Характерно, що така поведінка виявляється тільки за малої щільності центрів кристалізації на підкладці.

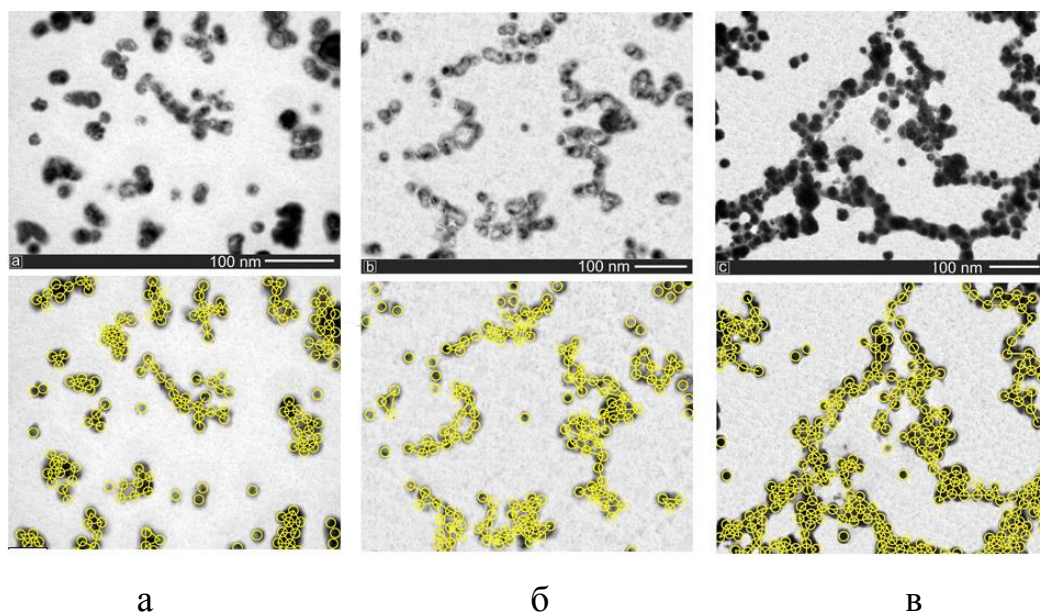


Рис. 6.24. Електронно-мікроскопічні зображення конденсатів міді на різних стадіях росту (верхня панель) та імітація конденсатів міді складною мережею [41, 42]

Для обробки отриманих електронно-мікроскопічних зображень були використані числові методи [40], у рамках яких кластери конденсату представлялися, як складні мережі. З цією метою необхідно покрити зображення, наведені на рис. 6.24, колами однакового розміру і пов'язуємо зв'язками ті з них, які знаходяться у безпосередньому контакті. У результаті отримуємо мережі, зображені на нижній панелі рис. 6.24.

Основною характеристикою складної мережі є, як відомо, коефіцієнт кластеризації, який представляє відношення числа c_i ребер, які пов'язують між собою k_i найближчі сусідні вершини i , до кількості всіх можливих ребер між цими сусідами:

$$C_i = \frac{c_i}{k_i(k_i - 1) / 2}. \quad (6.1)$$

Для мереж, наведених на рис. 6.24 а і 6.24 б, визначення коефіцієнтів (6.1) досягається елементарним підрахунком зв'язків між найближчими сусідами. Проте мережа, зображена на рис. 6.24 в, набагато складніша, і її опис вимагає використання більш розвиненою процедури. Вона ґрунтується на використанні матриці суміжності (сусідства) A_{ij} , елемент якої $A_{ij} = 1$, якщо вершини i, j пов'язані між собою, і $A_{ij} = 0$ – в іншому випадку. Після визначення матриці A_{ij} порядок вершини k_i і кількість c_i пов'язаних між собою найближчих сусідів у формулі (6.1) задаються рівностями:

$$k_i = \sum_j A_{ij}, \quad c_i = \frac{1}{2} \sum_j \sum_{m(j)} A_{ij} A_{im(j)}, \quad (6.2)$$

де індекс $m(j)$ відповідає найближчим сусідам вузла j , який пов'язаний також з вихідним вузлом i .

У результаті для вузлів мережі, що показана на рис. 6.24 в, приходимо до розподілу коефіцієнтів кластеризації, наведеному на рис. 6.25.

Оскільки значення (2.1) швидко змінюються від вузла до вузла, то зручно використовувати середнє значення:

$$C = N^{-1} \sum_{i=1}^N C_i. \quad (6.3)$$

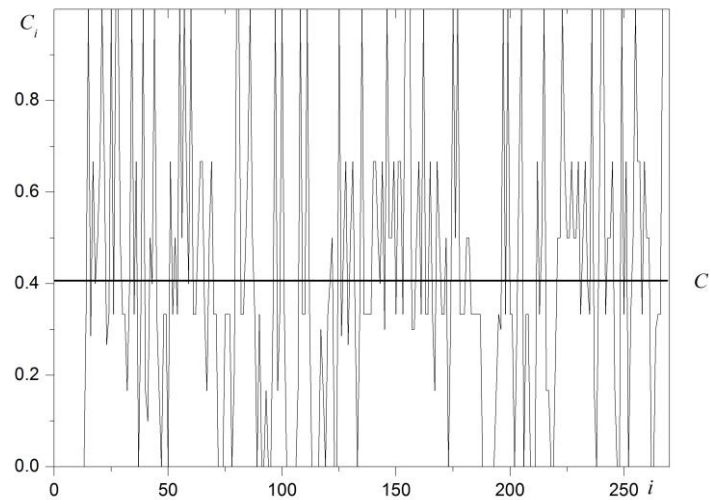


Рис. 6.25. Коефіцієнт кластеризації (6.1) для мережі, наведеній на рис. 6.24 в

Для мереж, наведених на рис. 6.24 а, 6.24 б і 6.24 в, середні значення (2.3) становлять $C = 0,09; 0,16; 0,41$ відповідно. З цих даних можна зробити висновок, що середній коефіцієнт кластеризації збільшується, як і слід було очікувати, зі збільшенням часу наплення.

Розглянемо тепер розподіл за степенями k_i , значення яких є для кожного вузла число зв'язків з найближчими сусідами. Для складних мереж, показаних на рис. 6.24 а, 6.24 б і 6.24 в, ці розподіли мають вигляд рис. 6.26.

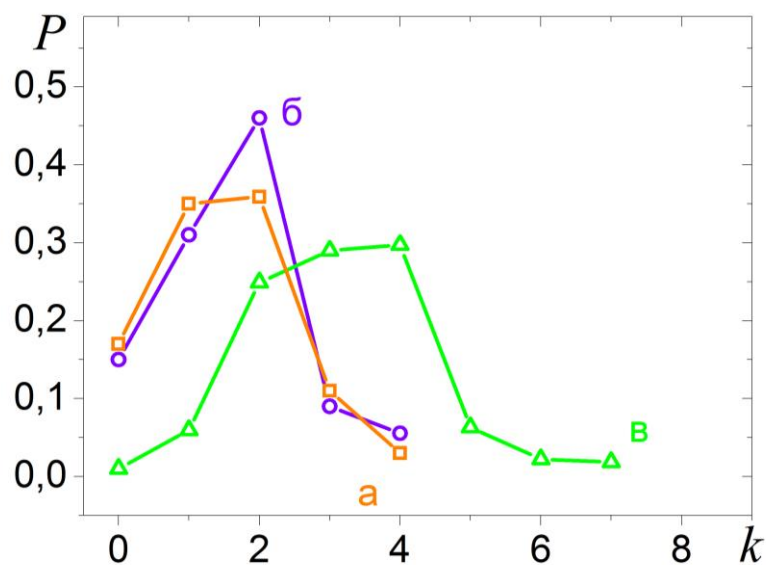


Рис. 6.26. Розподіл за порядками вершин складних мереж, наведених на рис. 6.24 а, 6.24 б і 2.24 в

З рисунка видно, що зі збільшенням часу наплення максимум розподілу за порядком вузлів зсувається від граничних величин $k = 0 \div 2$, які відповідають мінімальним кластерам, до підвищених значень $k = 2 \div 4$.

Порівняння різних полів рис. 6.24 показує, що настільки слабка різниця між характерними величинами k обумовлена витягнутою формою кластерів конденсату, набір яких трансформується в ході наплення в сітчасту структуру, яка характеризується наявністю замкнутих комірок. Очевидно, таку структуру доречно визначати відношенням $m = N_{\min} / N_{\text{tot}}$ мінімальної кількості N_{\min} вузлів, необхідних для формування максимально пов'язаної мережі, до повної кількості N_{tot} вузлів, що утворюють цю структуру. Оскільки кластери на полях (а) і (б) рис. 6.24 не утворюють замкнутих комірок, то для них необхідно встановити $m = 0$. З іншого боку, сітчаста структура на рис. 6.24 в утворює не менше п'яти комірок. Елементарний розрахунок кількості цих вузлів у відношенні до загальної їх кількості призводить до величині $m = 0,52 \pm 6\%$. Вона означає, що близько половини виділень конденсату беруть участь у формуванні сітчастої структури, наведеної на рис. 6.24 в.

Отримані експериментальні дані вказують на ієрархічну природу процесу конденсації: спочатку на центрах кристалізації підкладки утворюються малі кластери зародків фази, потім на їх межах відбувається вторинна конденсація, яка багато разів повторюється. У результаті утворюється характерна сітчаста структура типу тієї, що спостерігається в процесі утворення фази, яке обмеженою дифузією. Водночас, конденсат є фрактальною структурою, яка подібна до перколяційних кластерів, що спостерігаються під час протікання рідини через випадкове середовище.

6.3.2. Моделювання структури металевих конденсатів за допомогою алгоритму агрегації, що обмежена дифузією

Як зазначалося в розділі 6.3.1, процес зростання конденсатів забезпечується агрегацією розпорошеної речовини на активних центрах –

вакансіях. Ця ситуація може бути якісно представлена моделлю агрегації, що обмежена дифузією (*diffusion limited aggregation (DLA) model*) [41].

У рамках зазначеної моделі частинки речовини, які рухаються хаотичним чином, подібно до броунівського руху, осідають на агрегаційні центри, що утворилися на підкладці, і в такий спосіб забезпечують подальше зростання цих центрів агрегації. Постійно збільшуючись в розмірі, агрегаційні кластер притягує все більшу кількість частинок, що рухаються поряд, утворюючи складну самоподібну структуру, приклад якої наведено на рис. 6.27. Як видно з рисунка, деякі ділянки підкладки, вільні від конденсату, можуть виявитися недосяжними для частинок, що рухаються, а отже в цих областях вже не відбувається подальша агрегація речовини.

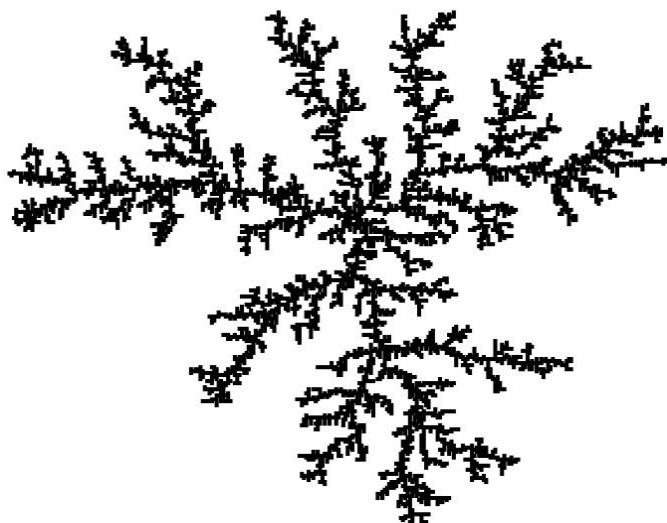


Рис. 6.27. Типова структура агрегаційного кластера, отриманого в рамках DLA моделі з одним активним центром зростання

У рамках DLA-алгоритму було проведено моделювання процесу зростання двовимірного конденсату на поверхні підкладки. Передбачалося, що частка може потрапити на підкладку в будь-якій її точці, після чого, у результаті хаотичного руху, або агрегуватися на активних центрах зростання, або вийти за межі ділянки формування конденсату. Активні центри задавалися рівномірним розподілом по поверхні підкладки в концентрації $n_{ic} \sim 10^{-3} n_{dp}$, де n_{ic}, n_{dp} – концентрації центрів зростання та дифундируючих частинок

відповідно. У результаті моделювання була отримана структура, фрагмент якої наведено на рис. 6.28, у порівнянні з зображенням конденсату міді. Розмір фрагмента підібраний відповідно до приблизною кількістю частинок, в кластері міді на електронно-мікроскопічному зображенні 6.24 в.

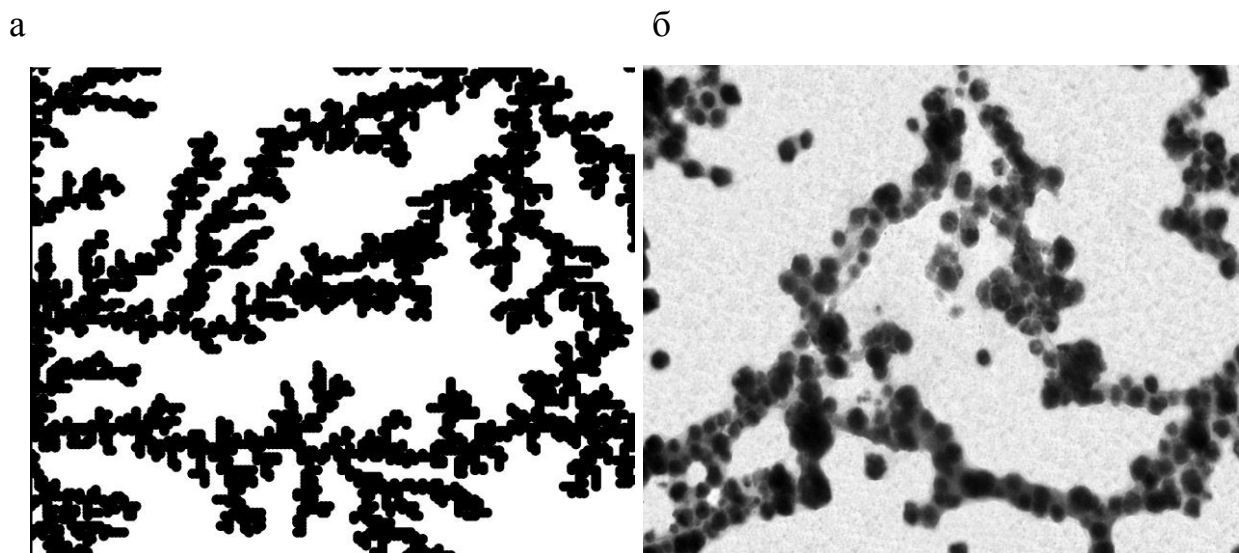


Рис. 6.28. Структура, отримана моделюванням за допомогою DLA алгоритму (а), зображення конденсату міді, отримане в квазірівноважній розпилювальній системі (б) [41, 42]

Розрахунок коефіцієнта кластеризації для отриманої моделі конденсату за формулами (6.1)–(6.3) призводить до значення $C_m = 0,44$, водночас, параметр $m_m = 0,48 \pm 5\%$. Отримані значення з досить високою точністю збігаються з параметрами $C = 0,41$ і $m = 0,52 \pm 6\%$ реальних конденсатів міді.

6.4 Мультифрактальний аналіз мікрогеометрії поверхонь конденсатів

Кількісна характеристика мікрогеометрії поверхонь матеріалів, які мають складну, фрактальну будову, може бути також виконана в рамках мультифрактального формалізму з використанням комп'ютерних методів аналізу цифрових зображень. У наступному розділі представлені результати

досліджень змін мікрогеометрії поверхонь зразків під час дії зовнішнього впливу, а також під час зміни хімічного складу [39, 43-46].

6.4.1. Кількісна характеристика змін мікрогеометрії поверхні TiN/Al₂O₃ конденстаів під час опромінення пучком електронів

Кількісне описання морфології поверхні має важливе значення, оскільки більшість фізичних і хімічних властивостей безпосередньо залежить від геометрії поверхні. На сьогодні існує безліч практичних методів дослідження поверхні: атомно-силова мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія, методи дифракції (електронна, рентгенівська) тощо. Основними характеристиками будь-якого методу є чутливість за висотою шорсткості, час вимірювання, відсутність руйнування поверхні, можливості дослідження складного профілю та інше. Водночас встановлено, що вимірювані статистичні величини, що описують морфологію поверхні традиційними методиками, безпосередньо залежать від кроку дискретизації конкретного вимірювального приладу. Так, наприклад, чутливість вимірюваної шорсткості за допомогою атомно-силового мікроскопу обмежена максимальним полем і радіусом закруглення робочої області зонда.

Використання в якості альтернативного підходу концепції фрактальної геометрії дозволяє усунути цю проблему (цей формалізм використовує інваріантно-масштабні топологічні параметри). Розповсюдженою методикою аналізу морфології поверхні покриттів є двовимірний мультифрактальний флуктуаційний аналіз (МФДФА) . За рахунок простої реалізації, високої точності та малих витрат комп'ютерного часу метод двовимірного МФДФА [283] широко використовується в різних дослідженнях [284]. Визначені за допомогою цієї методики статистичні параметри дозволяють не тільки проаналізувати зміну шорсткості, але й описати форми піків і западин між різними шорсткими областями [39, 43-46].

Таким чином, застосування мультифрактального формалізму до описання морфології поверхні дозволяє отримати інформацію, відмінну від традиційних методик, що значно покращує розуміння впливу геометрії поверхні на фізико-хімічні властивості, а також дозволяє вирішувати безліч прикладних завдань: оцінка якості обробки деталей, задачі механіки руйнування, розв'язання контактних задач та багато інших.

Для демонстрації використання двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу для дослідження мікрогеометрії поверхні різних конденсатів в якості об'єктів дослідження було обрано двошарове покриття TiN/Al_2O_3 , нанесене комбінованим способом на підкладку з нержавіючої сталі з оплавленням поверхні низькоенергетичним сильнострумним електронним пучком [46].

Застосування плазмово-детонаційного осадження дозволяє отримувати металокерамічні покриття з певним хімічним складом і товщиною в умовах серійного виробництва. Використання подальшого електронно-променевого оплавлення поверхні дозволяє частково або повністю переплавити ділянки «покриття-підкладка», а також посилити процеси спрямованого масопереносу елементів покриття в матрицю підкладки і навпаки. Результат модифікації поверхні визначає її експлуатаційні характеристики, які в першу чергу залежать від її рельєфу, а також елементного і фазового складу [44-46].

Термічна обробка низькоенергетичним сильнострумним електронним пучком є одним із перспективних напрямів підвищення адгезії тонкоплівкових покриттів. Процес оплавлення супроводжується активацією дифузійних процесів, зникненням чітких меж між основою та покриттям тощо. У результаті залежно від енергетичних параметрів пучків електронів, що застосовуються під час оплавлення поверхні, можна досягати різних структурно-фазових змін покриттів, що супроводжуються зміною технічних характеристик захисних шарів.

Для дослідження кількісних змін в морфології поверхні після застосування метод растрової електронної мікроскопії кожному зображенню

(див. [46].) у відповідність ставилася числова модель, згідно з якою номери пікселів, що представляють двовимірний масив розміром 655×655 , визначаються як координати точок зображення, а його яскравість визначається за шкалою з 256 значень. Аналіз масиву, шляхом обчислення мультифрактальних характеристик, виконується за допомогою числового методу, а саме двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу, поетапний опис якого наведений у [243] і [43-46].

Обробка поверхні $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ покриття електронним пучком призводить до помітних змін у морфології поверхні [46]. Спостерігається збільшена видима площа заплавлених ділянок, що характеризується низьким значенням шорсткості. Підвищення струму електронного пучка до 25 мА призводить до появи нерівномірно розподілених розплавлених ділянок. Однак, за цих умов не відбувається плавлення шару TiN , про що свідчить наявність темних западин на поверхні покриття, основними складовими яких є алюміній.

Термічний вплив більш потужним електронним пучком (до 35 мА) істотно видозмінює морфологію покриття, а саме, призводить до повного сплавлення матеріалу поблизу поверхні. У результаті поверхня покриття є рівномірною структурою (яка характеризується помітно зниженим значенням шорсткості) у вигляді западин і піків, що чергуються.

Як і у випадку одновимірного методу флуктуаційного аналізу, що застосовувався у розділі 4.3, його узагальнена на вищі розмірності версія також передбачає аналіз скейлінгової залежності (4.34). Аналіз залежності дисперсії від масштабу s (4.34) за різних значень параметра деформації q для $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ конденсату наведено на рис 6.29.

З представлених залежностей видно, що для досліджуваних зразків реалізується самоподібна поведінка. Найбільш наближена до лінійної залежність характерна для позитивних значенням q , тоді як для негативних значень виявляються відхилення від лінійного закону.

З наведеної залежності узагальненого показника Херста від параметра деформації q (рис. 6.30 а) видно, що всі поверхні покриттів виявляють

мультифрактальну поведінку. Слід зазначити, що найбільш вираженою залежністю від q має покриття, модифіковане пучком струму в 20 мА, що свідчить про яскраво виражену мультифрактальну природу об'єкта. З підвищенням струму пучка покриття набувають більш рівномірну поверхню, що підтверджується зменшенням діапазону розкиду показника Херста. Для максимального значення пучка струму в 20 + 35 мА параметр $h(q)$ практично не змінюється зі зміною q , що свідчить про наближення до монофрактальної структури.

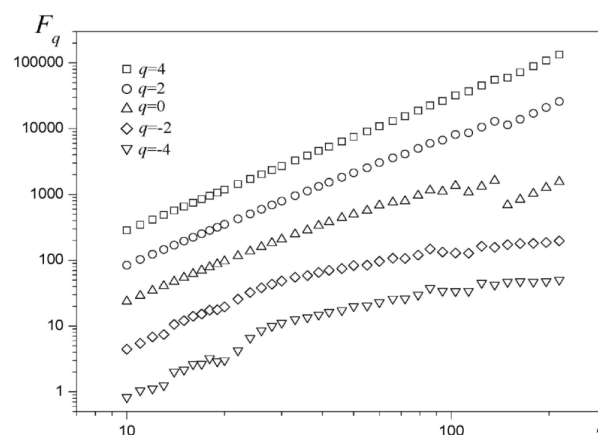


Рис. 6.29. Залежність дисперсії (3.34) від масштабу s за різних значень q для покриття, модифікованого електронним пучком $I = 20$ мА

Використання двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу дозволяє розрахувати масовий показник (рисунок 6.30 б) і функцію мультифрактального спектра (рис. 6.31) [281] для TiN/Al₂O₃ покриття залежно від струму електронного пучка. Нелінійна залежність $\tau(q)$ вказує на мультифрактальну природу поверхні покриттів.

Для описання мікроскопічних неоднорідностей необхідний мультифрактальний спектр $f(\alpha)$, а не значення фрактальної розмірності α . Враховуючи те, що значення фрактальної розмірності α пов'язані з різними сегментами поверхні, що описуються флуктуаційними функціями $F_q(s)$, мультифрактальний спектр $f(\alpha)$ можна вважати кількісною мірою шорсткості

покриття. Показано, що ширина $f(\alpha)$ відрізняється для зразків, модифікованих електронним пучком різної щільності струму. При цьому більш обмежений спектр $f(\alpha)$ відповідає більш рівномірній поверхні, що свідчить про чітку залежність геометрії поверхневих шарів гібридного покриття $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ від струму електронного пучка.

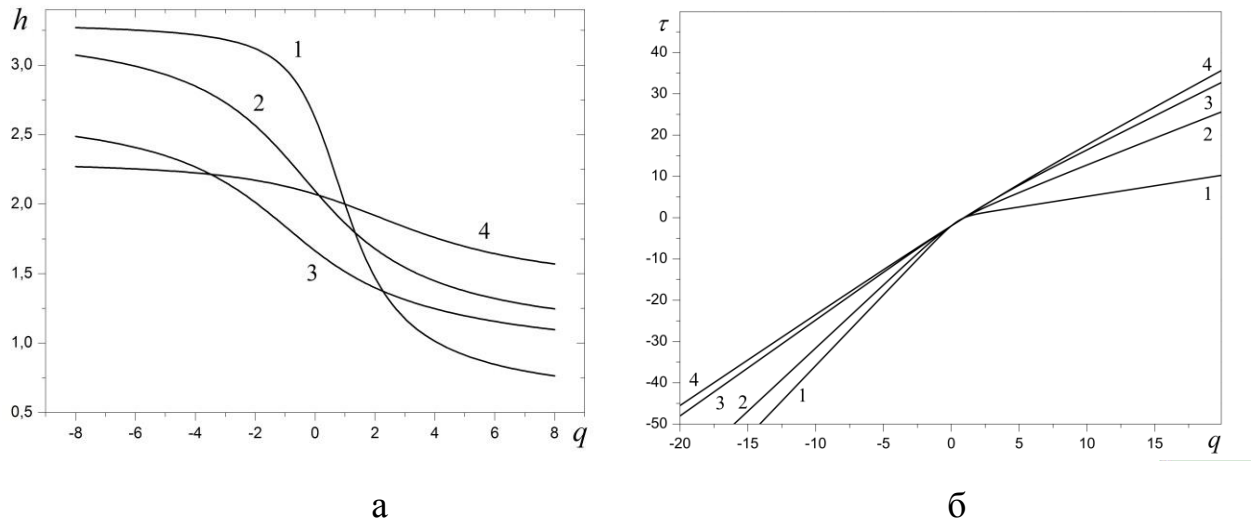


Рис. 6.30. Залежність узагальненого показника Херста (а) і масового показника $\tau(q)$ (б) від параметра деформації q для різного струму пучка: 1 – 20 мА; 2 – 20 + 15 мА; 3 – 20 + 25 мА; 4 – 20 + 35 мА

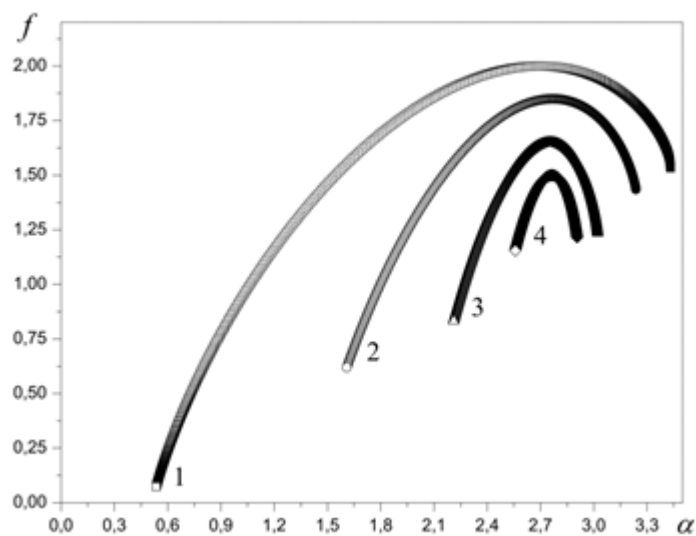


Рис. 6.31. Залежність функції мультифрактального спектра $f(\alpha)$ для різного струму пучка: 1 – 20 мА; 2 – 20 + 15 мА

На рис. 6.31 видно, що ширина мультифрактального спектра зменшується із збільшенням струму електронного пучка. Зміна рельєфу поверхні [46] у бік більш рівномірного зі зростанням струму пучка вказує на відповідність теоретичних розрахунків і експериментальних досліджень.

На рис. 6.32 і 6.33 наведено залежності ширини мультифрактального спектра $\Delta\alpha$ від величини струму електронного пучка та фазового складу TiN/Al₂O₃ покриття.

Необхідно зазначити, що значне зменшення ширини мультифрактального спектра для струму пучка в 25 мА обумовлено згладжуванням кратерів, отриманих у результаті процесів дегазації. Подальше підвищення струму пучка приводить лише до підвищення однорідності структури, а також до активізації процесів масопереносу між шарами покриття.

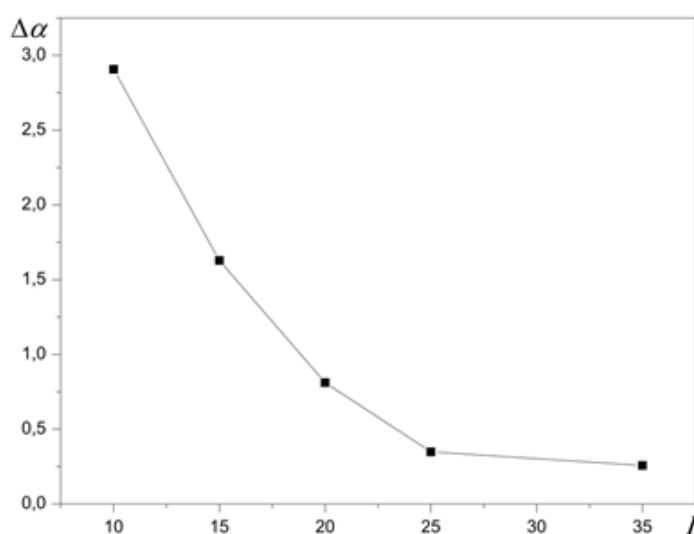


Рис. 6.32. Залежність ширини мультифрактального спектра $\Delta\alpha$ від величини струму електронного пучка

На рис. 6.33 наведена залежність фазового складу покриття TiN/Al₂O₃ від ширини мультифрактального спектра $\Delta\alpha$ у результаті подвійної обробки електронним пучком. Можна бачити, що підвищення щільності струму супроводжується незначним зменшенням α – Al₂O₃ (від 58 до 50 мас. %), тоді

як вміст γ – Al_2O_3 фази збільшується від 25 до 34 мас. %. Концентрація інших фаз зазнала незначних змін у процесі модифікації.

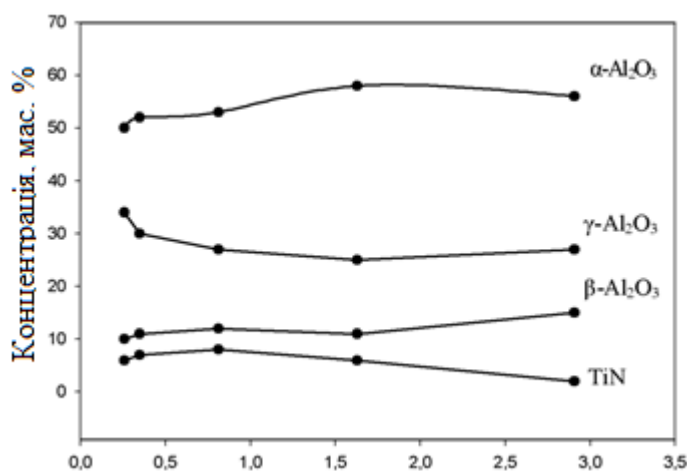


Рис. 6.33. Залежність фазового складу покриття $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ від ширини мультифрактального спектра $\Delta\alpha$

6.4.2. Дослідження морфології поверхні багат шарових і багатоелементних покриттів

Серед актуальних завдань фізики твердого тіла важливе місце займає створення якісних поверхонь з певними властивостями, що необхідні для стабільного функціонування виробів у процесі їх експлуатації. Відомо, що якість поверхні значно впливає як на експлуатаційні властивості деталей, так і на виріб в цілому. До переліку таких властивостей відносять: спротив до зношування, корозійну стійкість, а також трибологічні та відзеркалювальні властивості. Багато в чому ці властивості визначаються технологією виготовлення, проте кожна технологія виробництва не позбавлена недоліків.

Нині велика увага приділяється синтезу функціональних покриттів триботехнічного призначення. Нітрідні покриття, отримані PVD-методами осадження, добре себе зарекомендували під час виробництва ріжучого інструменту, деталей конструкційних механізмів, що рухаються за інтенсивних навантажень та в умовах сухого тертя, а також як вогнетривкі елементи.

Особливістю одношарових покриттів на основі (Ti, Al)N є збереження стабільної однофазної кубічної структури в умовах теплових навантажень понад 800°C. Подальша модифікація покриттів може бути виконана шляхом введення легуючих елементів, таких як: Si, Y, Mo, V та ін., а також за рахунок формування шаруватих нанорозмірних систем. Низька розчинність Si у нітридних сполуках сприяє формуванню аморфного прошарку Si₃N₄, який знижує ймовірність утворення дислокацій і тим самим підвищує твердість й ударну в'язкість покриттів [44].

На рис. 6.34 а-е наведені растрові мікрофотографії поверхні для TiAlSiY-серії. Як було зазначено раніше, наявність крапельної фракції та макрочасток катоду є типовим для вакуумно-дугових конденсатів, отриманих з несепарованих потоків плазми.

Розміри крапельної фракції всіх багатшарових покриттів варіюються в межах 1-10 мкм, найбільший розмір макрочасток (1-40 мкм) належить металідному TiAlSiY-покриттю з їх подальшим нашаруванням (рис. 6.34 а).

На поверхні нітридного багателементного (TiAlSiY)N покриття крапельна фракція майже відсутня, проте відбувається утворення великої кількості кратерів схожого діаметру (рис. 6.34 б). Підвищення негативного потенціалу зсуву U_{zc} буде призводити до підвищення енергії осаджуваних іонів і температури підкладки. У результаті чого в характері взаємодії іонів мішені будуть переважати пружні зіткнення та оплавлення макрочапельної фракції легкоплавких металів [44].

Для виконання скейлінгового аналізу зразків були побудовані числові моделі на основі растрових мікрофотографій згідно з добре відомою схемою [283].

Отже, поверхні зразків були представлені у вигляді двовимірних масивів даних з елементами, кожному з яких назначено індекс та рівень яскравості відповідного пікселя у відповідному РЕМ-зображенні. Приклади отриманих числових моделей представлені на рис. 6.35.

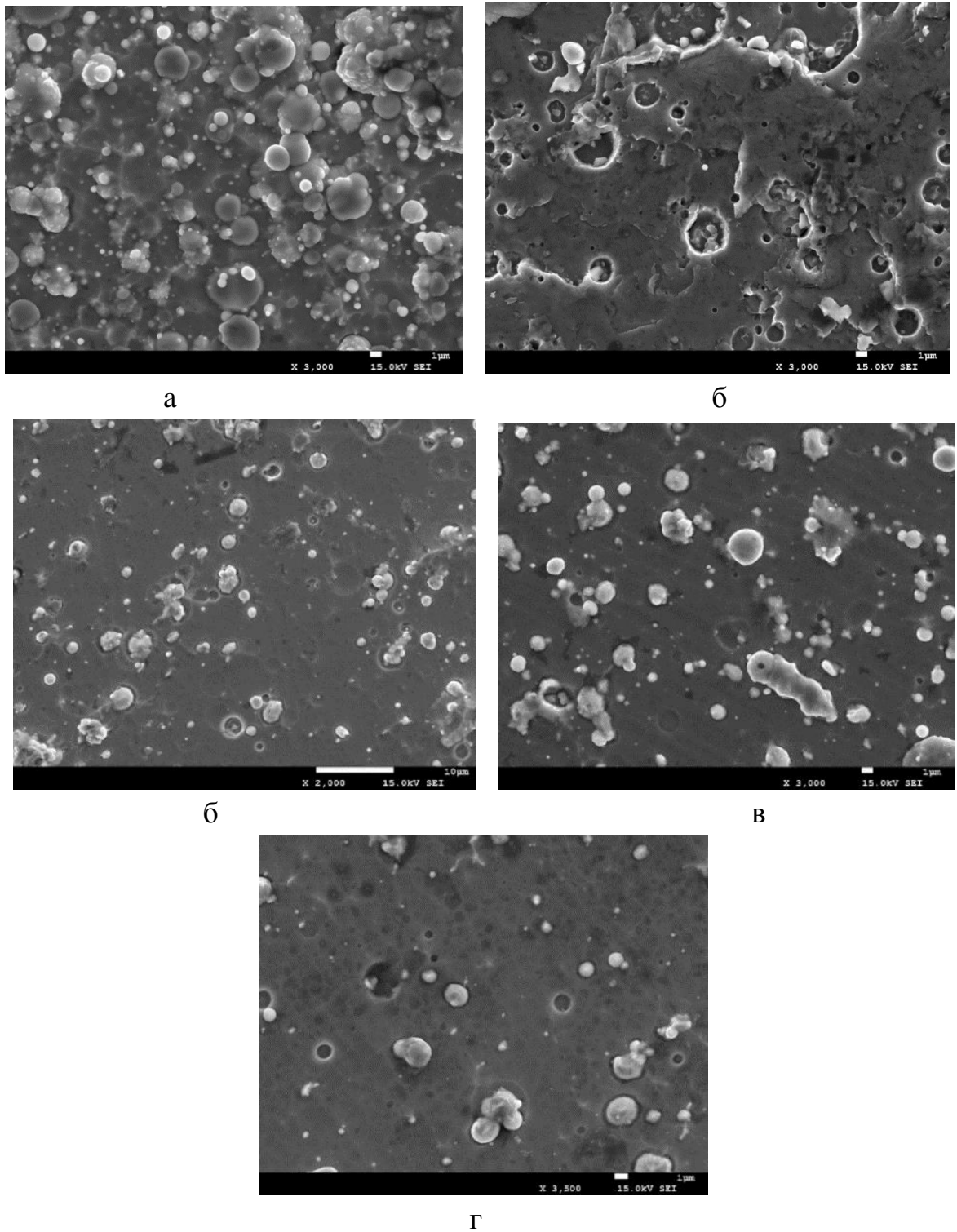
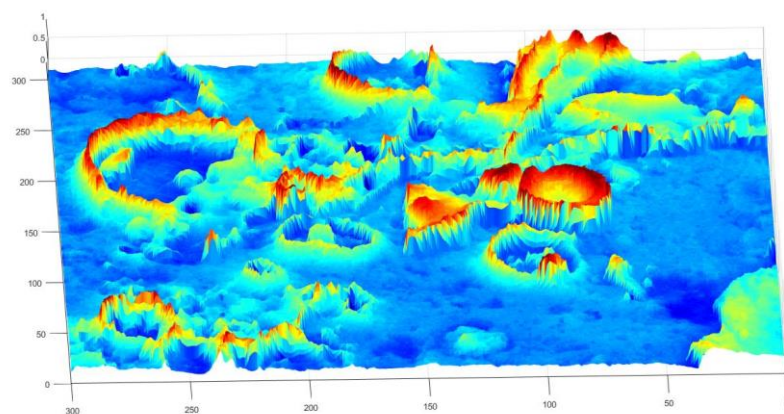
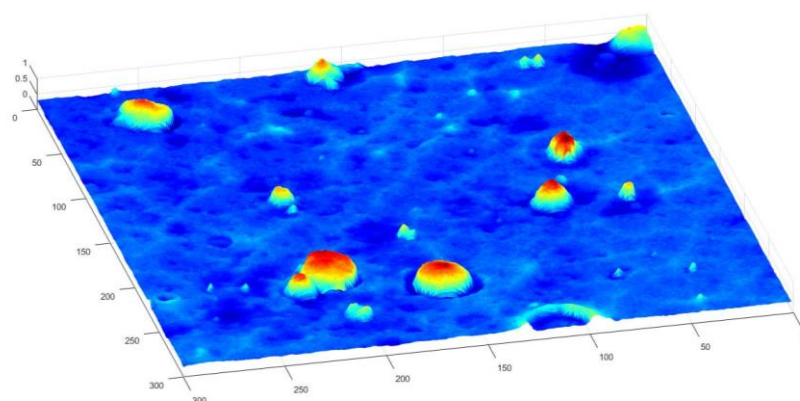


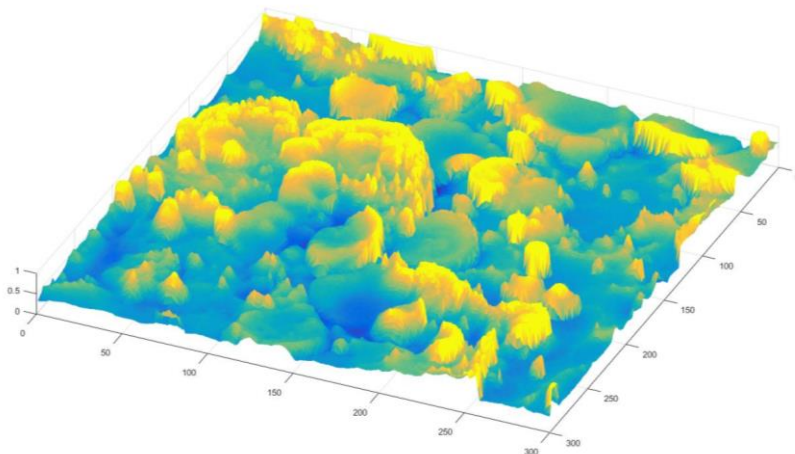
Рис. 6.34. РЕМ-зображення поверхні вакуумно-дугових покриттів: TiAlSiY (а); (TiAlSiY)N (б); (TiAlSiY)N/MoN (в); (TiAlSiY)N/CrN (г); (TiAlSiY)N/ZrN (е)



а



б



в

Рис. 6.35. Числові моделі поверхонь покриттів, приведених на рис. 6.34: (TiAlSiY)N (а); (TiAlSiY)N/ZrN (б); TiAlSiY (в)

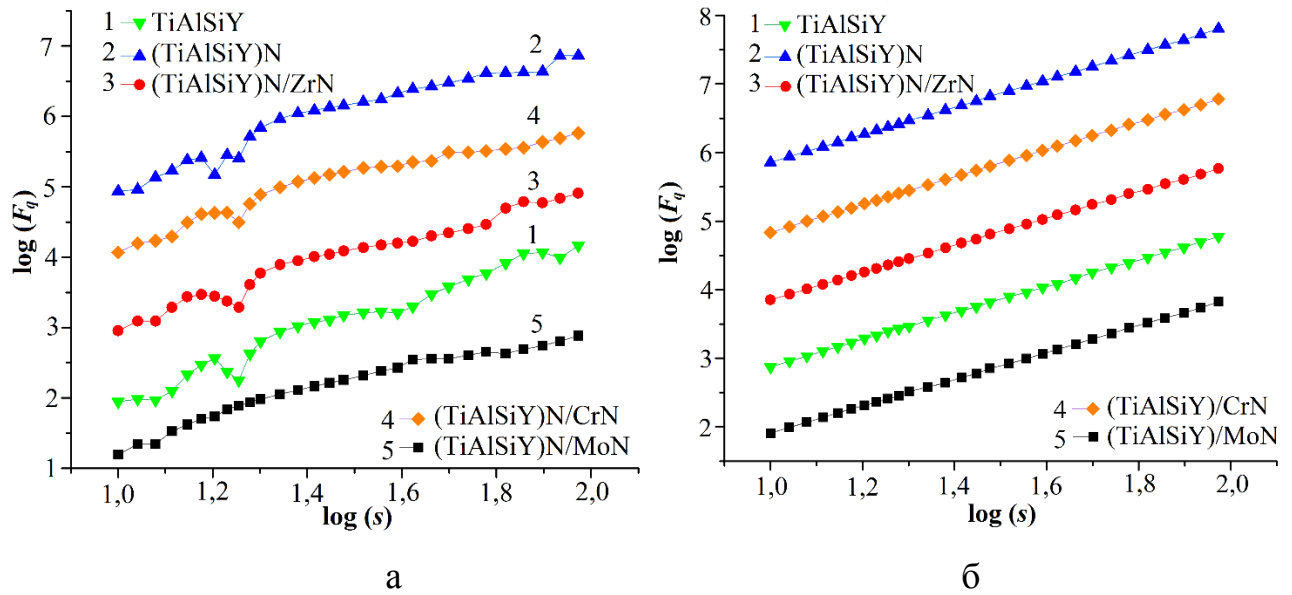


Рис. 6.36. Залежність (4.34) в подвійних логарифмічних осях для всіх зразків, показаних на рис.6.34, розраховано для $q = -2$ (а) та $q = 2$ (б). Криві зміщено вертикально для коректної візуалізації

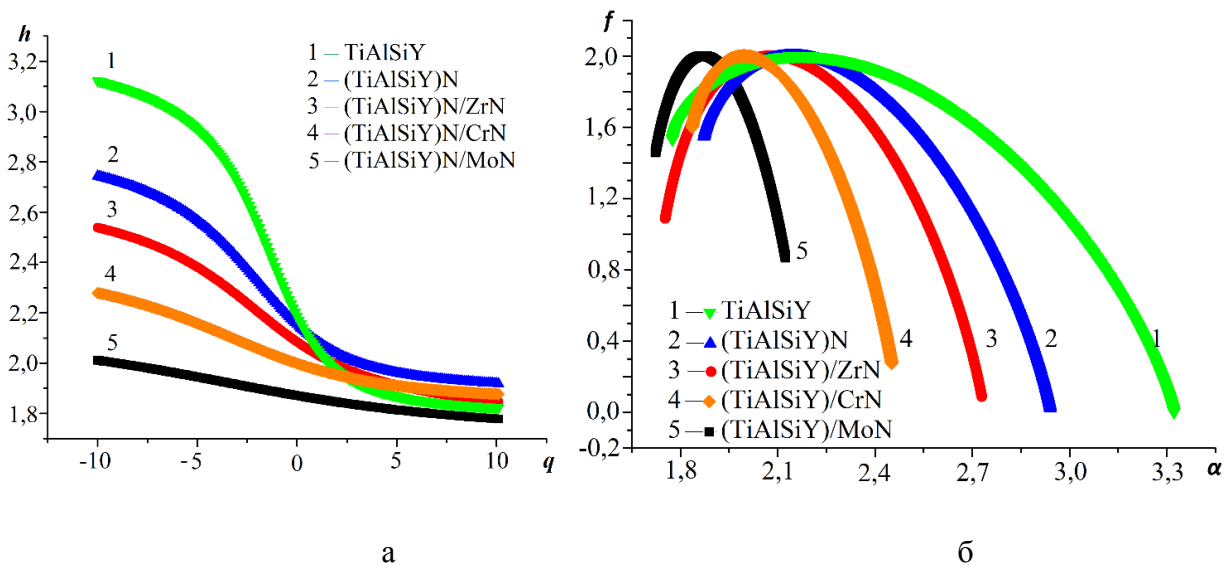


Рис. 6.37. Узагальнений показник Херста $h(q)$ (а) та мультифрактальний спектр $f(\alpha)$ (б), отриманий на основі співвідношень (4.35)-(4.36) для всіх зразків, наведених на рис. 6.34

Результати мультифрактального аналізу досліджуваних зразків показано на рис. 6.36-6.37. На рис. 6.35 наведено типові залежності флуктуаційної функції $F_q(s)$ (4.34) від розміру шкали s в логарифмічних координатах,

отриманих для негативних (рис. 6.36 а, $q = -2$) та позитивних (рис. 6.36 б $q = 2$) значень параметра q .

На рисунку видно, що для всіх досліджуваних зразків реалізується самоподібна поведінка. Отримані залежності мають близьку до лінійної форму з більшою лінійністю для позитивних q значень (у порівнянні з негативним q), що притаманне мультифрактальному аналізу. Таким чином, узагальнений показник Херста може бути розрахований для всіх зразків з лінійної регресії отриманих залежностей $F_q(s)$ на основі рівняння (4.34).

Виходячи з отриманих залежностей на рис. 6.37 а, поверхні всіх зразків серії проявляють мультифрактальну поведінку. Для поверхні TiAlSiY спостерігається найширший діапазон значень $h(q)$, що свідчить про яскраво виражену мультифрактальну природу об'єкта. Після чого спостерігається послідовне звуження діапазону розкиду показника Херста для (TiAlSiY)N, (TiAlSiY)N/ZrN та (TiAlSiY)N/CrN покриттів, відповідно. Водночас зразок (TiAlSiY)N/MoN має найвужчий спектр $h(q)$.

Наведені результати також підтверджуються мультифрактальним спектром $f(a)$, що показано на рис. 6.37 б. Математично це означає, що поверхня TiAlSiY зразка має найбільші (відповідно (TiAlSiY)N/MoN найменші) коливання висот від гладкої поверхні (тренда) для різних масштабів. Як зазначалось вище, аналіз мікроскопічних неоднорідностей доцільніше проводити з використанням мультифрактального спектру $f(a)$ замість значення фрактальної розмірності α . Для мультифрактальних об'єктів спектр $f(a)$ можна вважати кількісною мірою шорсткості покриття, оскільки значення фрактальної розмірності α пов'язані з різними сегментами поверхні, що характеризуються значеннями $F_q(s)$.

На рис. 6.37 а видно, що залежності узагальненого показника Херста $h(q)$, які були отримані для всіх зразків серії, істотно відрізняються в діапазоні $q < 0$, натомість в ділянці $q > 0$ всі криві мають відносно близькі значення або відбувається їх часткове перекриття. Поведінка отриманих залежностей за $q > 0$ та $q < 0$ визначається алгоритмом методу [283], з якого випливає, що для

великих позитивних q основний внесок до флуктуаційної функції $F_q(s)$ надають члени, пов'язані з сегментами ij з великими флуктуаціями $F > 1$, тоді як за негативних q значень $F_q(s)$ здебільшого визначається сегментами з дуже малими флуктуаціями $F \ll 1$.

Типова конфігурація сегментів з малим $F(s)$ може являти собою майже «пласку» ділянку з малими локальними висотами, яка відповідає яскравим або темним ділянкам у відповідному РЕМ-зображенні. «Пласкі» ділянки – це група пікселів майже однакової яскравості. У свою чергу сегменти з великими флуктуаціями $F(s)$ можуть бути у вигляді ділянок з високими та низькими ділянками та відповідати яскравим та темним пікселям на зображенні (див. рис. 6.38). Разом з тим можуть бути сегменти з відносно рівномірною топологією, яким відповідають малі/великі значення флуктуаційних функцій (4.34) та відповідних значень $F_q(s)$ і $h(q)$. Таким чином, згідно з отриманими результатами головною відмінністю в топології між зразками є локальні ділянки різної структури, де висота карти дещо коливається від плоскої поверхні.

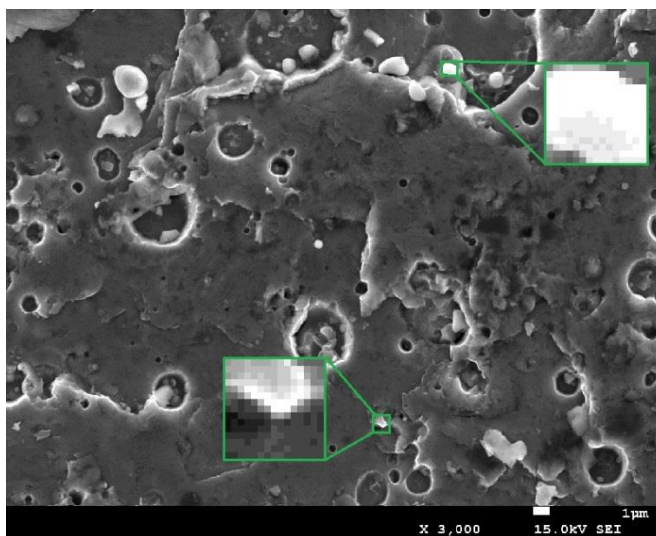


Рис. 6.38. Приклади ділянок на РЕМ-зображенні $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ покриття з великими та малими флуктуаційними функціями (4.34)

Варто відзначити, що шум обладнання та артефакти присутні у всіх розглянутих цифрових зображеннях і можуть впливати на числові дані, отримані в розрахунках. Отже, проведений тільки порівняльний аналіз усіх зразків, абсолютні значення отриманих параметрів не вивчалися.

Високий рівень шорсткості вакуумно-дугових покриттів, ймовірно, є результатом ерозії катода. На коефіцієнт ерозії впливає сукупність факторів: матеріал мішені, тиск та склад робочого газу, температура мішені, струм дуги та інше. Металідне TiAlSiY покриття було отримано за відсутності реакційного газу N₂, який утворює хімічно активні пари газ–метал, що істотно зменшує коефіцієнт ерозії. Тому, для багатоеlementного нітридного (TiAlSiY)N покриття зменшення шорсткості, крім оплавлення крапельної фракції у зв'язку з підвищенням потенціалу зміщення $-U_{зм}$, пов'язано з утворенням на поверхні катода тугоплавких сполук і зменшенням коефіцієнта ерозії.

Синтез нано-багатошарових (TiAlSiY)N/MeN систем проведено за схожих умов, на рис. 6.37 а, б спостерігається поетапне зменшення коливання висот, де найбільш гладку поверхню має (TiAlSiY)N/MoN покриття. Розкид у шорсткості (TiAlSiY)N/MeN покриттів можна пов'язати з різницею коефіцієнтів ерозії матеріалів. Беручи до уваги різницю у топ-шарі, для n-MeN/CrN і n-MeN/ZrN будуть актуальні табличні значення елементів бінарного шару: 40,36 мкг/Кл [285, 286] і 225 мкг/Кл [286] відповідно. Топ-шаром для (TiAlSiY)N/MoN системи обрано багатоеlementний шар, з урахуванням цього коефіцієнт ерозії згідно з [287] для Ti становить 30 мкг/Кл і 28 мкг/Кл – для Al. Крім того, температура катода (мішені) значно впливає на генерацію макрочасток. З підвищенням температури катода швидкість переміщення емісійних зон знижується, що, в свою чергу, сприяє збільшенню температури в ділянці емісійних зон і, відповідно, інтенсивності генерації макрочасток. З огляду на однотипний (бінарний) топ-шар, коректно зазначити, що температури плавлення Zr і Cr практично рівні (2128 і 2176 К відповідно), а коефіцієнти теплопровідності відрізняються (29,5 і 88,6 Вт/(м·К)). За неперервного струмі розряду в ідентичних умовах кількість і розміри крапельної фракції для Zr

майже на порядок більше, ніж для Cr. Навіть за інтенсивного охолодження мішені Zr температура випаровуваної поверхні зростає зі збільшенням струму через його низьку теплопровідність, що призводить до зростання крапельної фракції і агломерацій на поверхні n-MeN/ZrN [288].

Висновки до розділу 6

У рамках методів класичної молекулярної динаміки розроблено алгоритми, для комп'ютерного моделювання осадження атомів срібла на поверхню двовимірного карбиду титану Ti_2C та росту срібних наночастинок. Розроблена модель може бути використана для дослідження аналогічних систем, що складаються з атомів інших металів, а також двовимірних карбідів $Ti_{n+1}C_n$ з $n = 2$ і 3 .

Проведені експерименти, що моделюють осадження атомів срібла на поверхню двовимірного карбиду титану Ti_2C з трьома різними значеннями площі поверхні росту. Для дослідження особливостей формування наночастинок та процесів росту також розглянуто два випадки з взаємодією між Ti_2C та сріблом з утворенням металевого зв'язку та Ван дер Ваальсовими силами, що моделюють осадження на гідрофільну та гідрофобну поверхню відповідно.

Отримано модельний зразок системи зі сформованою наночастиною срібла на поверхні двовимірного карбиду титану, для якого були досліджені сили взаємодії між поверхнею Ti_2C та НЧ. Окрім стаціонарного випадку, взаємодія поверхня–наночастинка була розглянута також за зовнішнього навантаження. В останньому випадку були розраховані сили тертя між наночастиною та Ti_2C для трьох різних значень зовнішньої сили.

Також розглянуто металеві конденсати, які, як видно з електронно-мікроскопічних зображень, мають складну сітчасту структуру, для характеристики якої був запропонований ряд статистичних параметрів, що використовуються в теорії графів. Слід зазначити, що запропонована методика

представлення структури конденсатів складною мережею має кілька недоліків. Так, значення мережевих параметрів буде залежати від конкретної мережевої моделі, яка зіставляється структурі конденсату, тобто можна говорити тільки про їх середні значення. Однак, як показало числове моделювання процесу зростання, зазначені неточності незначно позначаються на підсумкових результатах, тому що усереднення проводиться за великою кількістю кластерів напилюваної речовини, що становлять конденсат. Таким чином, можна зробити висновок, що запропонована методика дозволить якісно оцінити структурні особливості конденсатів, що мають складну сітчасту будову.

Виконано якісний та кількісний аналіз РЕМ-зображень, отримані числові дані можуть бути використані для параметризації шорсткості поверхні зразків. Беручи до уваги виконані розрахунки, аналіз 2D-MFDFA можна рекомендувати як допоміжний інструмент при розробці нових нано- та макромасштабованих матеріалів з акцентом на мікрорельєфі робочих поверхонь.

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 в 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 розробкою і створенням технологічних основ для пристроїв наноелектроніки та 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 еВ, 49,55 еВ та 47,43 еВ 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 та описано поведінку і 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 . Окрім цього, досліджено можливість механічного розшарування Ti_2AlC під час взаємодії з абсолютно жорстким індентером з утворенням фрагменту двовимірного карбіду 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, при 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 приблизно 1750 К. Для $Ag@Pd$ наночастинок розраховане значення склало 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, водночас, як за стискання були отримані значення 88 ГПа, 64 ГПа та 108 ГПа. Для $Au@Ag$ нанодроту під час розтягнення та скисання були отримані приблизно однакові значення 57 ГПа.

7. Отримано модельний зразок системи зі сформованою наночастиною срібла на поверхні двовимірного Ti_2C . Описана взаємодія наночастинок з Ti_2C у

стаціонарному випадку та під час прикладення 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 відповідних значень структурних параметрів.

ПРИМІТКИ

На закінчення, вважаю своїм приємним обов'язком висловити подяку своєму науковому консультанту, професору Юрію Георгійовичу Гогоці за керівництво дослідженнями двовимірних карбідів титану. Професору Вадиму Мочаліну, за допомогу в проведенні досліджень, обговоренні та інтерпретації результатів.

Дякую професору В. Л. Попову та професору Я. О. Ляшенко, за плідну співпрацю, постановку задач та обговорення результатів розділів 4.2 і 4.3.

Дякую доценту У. С. Швець та своєму аспіранту Б. В. Наталічу за допомогу в отриманні результатів, представлених у п'ятому розділі дисертації.

Вдячний професору В. І. Перекрестову за спільну працю над результатами розділу 6.3.

Автор вдячний завідувачу кафедри наноелектроніки та модифікації поверхні, професору О. Д. Погребняку за керівництво дослідженнями та обговорення результатів, отриманих в розділі 6.4 дисертаційної роботи.

Автор також вдячний старшому викладачу кафедри наноелектроніки та модифікації поверхні Я. О. Кравченко за допомогу в роботі над дисертацією.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ 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. Saturable Absorption in 2D Ti_3C_2 MXene Thin Films for Passive Photonic Diodes / Y. Dong, S. Chertopalov, K. Maleski [et al.] // *Adv. Mater.* – 2018. – Vol. 30, № 10. – P. 1705714.
3. Equilibrium and non-equilibrium free carrier dynamics in 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes: THz spectroscopy study / L. Guangjiang, K. Kateryna, D. Yongchang [et al.] // *2D Mater.* – 2018. – Vol. 5, № 3. – P. 035043.
4. Chertopalov S. Environment-Sensitive Photoresponse of Spontaneously Partially Oxidized Ti_3C_2 MXene Thin Films / S. Chertopalov, V. N. Mochalin // *ACS Nano.* – 2018. – Vol. 12, № 6. – P. 6109–6116.
5. 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 Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol. 6, № 14. – P. 11173–11179.
6. Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide / M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren [et al.] // *Science.* – 2013. – Vol. 341, № 6154. – P. 1502–1505.
7. Metallic MXenes: A new family of materials for flexible triboelectric nanogenerators / Y. Dong, S. S. K. Mallineni, K. Maleski [et al.] // *Nano Energy.* – 2018. – Vol. 44. – P. 103–110.
8. Ghosh Ch. R. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications / Ch. R. Ghosh, S. Paria // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112, № 4. – P. 2373–2433.
9. Au@Ag Core Shell Nanocubes for Efficient Plasmonic Light Scattering Effect in Low Bandgap Organic Solar Cells / Se-W. Baek, G. Park, J. Noh [et al.] // *ACS NANO.* – 2014. – Vol. 8, № 4. – P. 3302–3312.

10. Synthesis and Catalytic Properties of Au-Pd Nanoflowers / J. Xu, A. R. Wilson, A. R. Rathmell [et al.] // ACS NANO. – 2011. – Vol. 5, № 8. – P. 6119–6127.
11. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers / X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, R. A. Johnson [et al.] // Acta Mater. – 2001. – Vol. 49, № 19. – P. 4005–4015.
12. Oymak H. Titanium coverage on a single-wall carbon nanotube: molecular dynamics simulations / H. Oymak, F. Erkoç // Chem. Phys. – 2004. – Vol. 300, № 1–3. – P. 277–283.
13. 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, № 738. – P. 463–477.
14. Axilrod B. M. Interaction of the van der Waals Type Between Three Atoms / B. M. Axilrod, E. Teller // J. Chem. Phys. – 1943. – Vol. 11, № 6. – P. 299.
15. Anderson J A. General purpose molecular dynamics simulations fully implemented on graphics processing units / J. A. Anderson, C. D. Lorenz, A. Travesset // J. Comput. Phys. – 2008. – Vol. 227, № 10. – P. 5342–5359.
16. Harvesting graphics power for MD simulations / J. A. Van Meel, A. Arnold, D. Frenkel [et al.] // Mol. Simul. – 2008. – Vol. 34, № 3. – P. 259–266.
17. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // J. Comput. Phys. – 1995. – Vol. 117, № 1. – P. 1–19.
18. Braun O. M. Friction in a solid lubricant film / O. M. Braun, M. Peyrard // Phys. Rev. E. – 2001. – Vol. 63, № 4. – P. 046110.
19. Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath / H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Vangunsteren [et al.] // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 81, № 8. – P. 3684.
20. Humphrey W. VMD: Visual molecular dynamics / W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten // J. Mol. Graph. – 1996. – Vol. 14, № 81 – P. 33–38.

21. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool / A. Stukowski // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2010. – Vol. 18, № 1. – P. 015012.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. 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).
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. 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(11pp).

30. Thermal stability and melting of the core-shell Pd@Pt nanocube: a molecular dynamic study / B. V. Natalich, Ya. O. Kravchenko, O. V. Maksakova [et al.] // High Temp. Mat. Proc. – 2020. – Vol. 24, № 2. – P. 121–130.
31. 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(4pp).
32. Моделювання температурної стабільності та топлення металеві 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.
33. 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.
34. 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.
35. Борисюк В. М. Фізичні властивості двовимірних наноматеріалів та металевих наночастинок: монографія / В. М. Борисюк, О. В. Максакова. – Суми : Сумський державний університет, 2020. – 100 с.
36. Size-Dependent Melting Behavior of Silver Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study / B. Natalich, Ya. Kravchenko, O. Maksakova, V. Borysiuk // Microstructure and Properties of Micro– and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019). – Singapore : Springer, 2020. – Vol. 240. – P. 343–352.
37. 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.

38. Shvets U. Elastic Properties of Au, Ag, and Core-shell Au@Ag Nanorods from Molecular Dynamics Simulations / U. Shvets, B. Natalich, V. Borysiuk // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2019. – Vol. 11, № 4. – P. 04026(5pp).
39. Olemskoi A. I. Generalization of multifractal theory within quantum calculus / A. I. Olemskoi, I. A. Shuda, V. N. Borysiuk // *EPL.* – 2010. – Vol. 89, № 5. – P. 50007(6pp).
40. Багдасарян А. А. Кореляційні ефекти в біологічних мережах / А. А. Багдасарян, V. N. Borisyyuk // *Ж. нано- електрон. фіз.* – 2012. – Т. 4, № 2. – С. 02027(4pp).
41. The statistical analysis of structure of the metal condensates obtained by a sputtering at phase equilibrium / O. I. Olemskoi, V. M. Borysyuk, O. V. Yushchenko, T. I. Zhilenko // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2012. – Vol. 34, №. 1. – P. 87–97.
42. Hierarchical condensation near phase equilibrium / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, V. N. Borisyyuk [et al.] // *Physica A.* – 2012. – Vol. 391, № 11. – P. 3277–3284.
43. Borisyyuk V. N. Generalized hurst exponent of the carbon thin film surface / V. N. Borisyyuk, J. Kassi, A. I. Holovchenko. // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2011. – Vol. 3, № 4. – P. 20–26.
44. 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. Borysiuk // *Materials Research Express* – 2019. – Vol. 6. – P. 066406-8.
45. 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).
46. Pogrebnyak 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(8pp).
47. Borisyuk V. Mechanical Properties of $Ti_{n+1}AlC_n$ Nanolaminates: a Molecular Dynamics Study / V. Borisyuk // *Ukr. J. Phys.* – 2020. – Vol. 65, № 12, P. 1109-114.
48. Lyashenko I. A. Self-similar behaviour of the shear induced melting regime / I. A. Lyashenko, V. N. Borisyuk, Manko N. N. // *IEEE 34th Int. Scien. Conf. on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, (Kyiv, 15–18 April, 2014). – 2014. – P. 214–218.
49. Lyashenko I. A. Atomistic simulation of the melting behavior of the Au-Ag nanoparticles with core–shell structure / I. A. Lyashenko, V. N. Borisyuk // *IEEE 35th Int. Scien. Conf. on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, (Kyiv, 21–24 April, 2015). – 2015. – P. 155–157.
50. Borisyuk V. N. Atomistic simulations of the mechanical properties of Au-Ag nanorod / V. N. Borisyuk, U. S. Shvets // *Proceedings of the 6th Int. Conf. [“Nanomaterials: Applications and Properties” (NAP – 2016)]*, (Lviv, 14–19 September, 2016). – 2016. – V. 5, № 1. – P. 01NNPT04(3pp).
51. Borisyuk V. N. Modeling of the Elastic Properties of the Core-shell Au-Ag Nanorod / V. N. Borisyuk, I. A. Lyashenko // *IEEE 36th Int. Scien. Conf. on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, (Kyiv, 19–21 April, 2016). – 2016. – P. 118–120.
52. Borisyuk V. N. Atomistic simulation of two-dimensional titanium carbide Ti_2C fracture under uniform tensile strain / V. N. Borisyuk // *IEEE 37th Int. Scien. Conf. on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, (Kyiv, 18–20 April, 2017). – 2017. – P. 142–145.
53. 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 – 2016. – P. 346.
54. 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.

55. 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. Borysiuk // *Advances in thin films, nanostructured materials, and coatings*. – Singapore: Springer Nature Ltd., 2019. – P. 89–96.
56. Characteristics of Arc-PVD TiAlSiY and (TiAlSiY)N Coatings / Ya. Kravchenko, I. L. Lebedynskyi, I. Iatsunskyi [et al.] // *IEEE 37th Int. Conf. on Nanomaterials: Applications & Properties*, (Odessa, 10–15 September, 2017). – 2017. – Vol. 1. – P.01FNC02(4pp).
57. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov [et al.] // *Science*. – 2004. – Vol. 306, № 5696. – P. 666–669.
58. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes / D. Pacilé, J. C. Meyer, C. O. Girit, A. Zettl // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92, № 13. – P. 133107.
59. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂ / C. Lee, H. Yan, L. E. Brus [et al.] // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4, № 5. – P. 2695–2700.
60. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials / J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill [et al.] // *Science*. – 2011. – Vol. 331, № 6017. – P. 568–571.
61. Stanford M. G. Emerging nanofabrication and quantum confinement techniques for 2D materials beyond graphene / M. G. Stanford, Ph. D. Rack, De. Jariwala // *npj 2D Mater. Appl.* – 2018. – Vol. 2, № 20. – P. 1–15.
62. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials / M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26, № 7. – P. 992–1005.
63. New Two-Dimensional Niobium and Vanadium Carbides as Promising Materials for Li-Ion Batteries / M. Naguib, J. Halim, J. Lu [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135, № 43. – P. 15966–15969.

64. Barsoum M. W. MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides / M. W. Barsoum. – Weinheim, Germany : John Wiley & Sons, 2013. – 436 p.
65. Salama I. Synthesis and mechanical properties of Nb₂AlC and (Ti, Nb)₂AlC / I. Salama, T. El-Raghy, M. W. Barsoum // J. Alloys Compd. – 2002. – Vol. 347, № 1–2. – P. 271–278.
66. Intermediate phases in synthesis of Ti₃SiC₂ and Ti₃Si(Al)C₂ solid solutions from elemental powders / H. B. Zhang, Y. C. Zhou, Y. W. Bao [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2006. – Vol. 26, № 12. – P. 2373–2380.
67. Barsoum M. W. Processing and characterization of Ti₂AlC, Ti₂AlN, and Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5} / M. W. Barsoum, T. El-Raghy, M. Ali // Metall. Mat. Trans. A. – 2000. – Vol. 31. – P. 1857–1865.
68. Bonding and classification of nanolayered ternary carbides / Z. Sun, D. Music, R. Ahuja [et al.] // Phys. Rev. B. – 2004. – 70. – P. 092102(3pp).
69. Fabrication and electrical and thermal properties of Ti₂InC, Hf₂InC and (Ti,Hf)₂InC / M. W. Barsoum, J. Golczewski, H. J. Seifert, F. Aldinger // J. Alloys Compd. – 2002. – Vol. 340, № 1–2. – P. 173–179.
70. On Topotactic Transformation of Ti₂AlC into a Ti-C-O-F Cubic Phase by Heating in Molten Lithium Fluoride in Air / M. Naguib, V. Presser, D. Tallman // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94, № 12. – P. 4556–4561.
71. The Topotactic Transformation of Ti₃SiC₂ into a Partially Ordered Cubic Ti(C_{0.67}Si_{0.06}) Phase by the Diffusion of Si into Molten Cryolite / M. W. Barsoum, T. El-Raghy, L. Farber [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol. 146, № 10. – P. 3919–3923.
72. El-Raghy T. Reaction of Al with Ti₃SiC₂ in the 800-1000°C temperature range / T. El-Raghy, M.W. Barsoum, M. Sika // Mater. Sci. Eng. – 2001. – Vol. 298, № 10. – P. 174–178.
73. Thermal stability of Ti₃SiC₂ thin films / J. Emmerlich, D. Music, P. Eklund [et al.] // Acta Mater. – 2007. – Vol. 55, № 4. – P. 1479–1488.

74. Synthesis of Carbide-Derived Carbon by Chlorination of Ti_2AlC / E. N. Hoffman, G. Yushin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17, № 9. – P. 2317–2322.
75. Micro and mesoporosity of carbon derived from ternary and binary metal carbides / E. N. Hoffman, G. Yushin, T. El-Raghy [et al.] // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2008. – Vol. 112, № 1–3. – P. 526–532.
76. Synthesis of a new nanocrystalline titanium aluminum fluoride phase by reaction of Ti_2AlC with hydrofluoric acid / M. Naguib, V. Presser, N. Lane [et al.] // *RSC Advances.* – 2011. – Vol. 1, № 8. – P. 1493–1499.
77. Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes) / B. Anasori, Y. Xie, M. Beidaghi [et al.] // *ACS Nano.* – 2015. – Vol. 9, № 10. – P. 9507–9516.
78. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets / L. M. Viculis, J. J. Mack, O. M. Mayer [et al.] // *Mater. Chem.* – 2005. – Vol. 15, № 9. – P. 974–978.
79. Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides / O. Mashtalir, M. Naguib, V. N. Mochalin [et al.] // *Nat. Commun.* – 2013. – Vol. 4. – P. 1716(7pp).
80. Two-Dimensional Transition Metal Carbides / M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle [et al.] // *ACS Nano.* – 2012. – Vol. 6, № 2. – P. 1322–1331.
81. Kinetics of aluminum extraction from Ti_3AlC_2 in hydrofluoric acid // O. Mashtalir, M. Naguib, B. Dyatkin [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 139, № 1. – P. 147–152.
82. Calculated elastic properties of M_2AlC ($M=Ti, V, Cr, Nb$ and Ta) // Z. Sun, S. Li, R. Ahuja, J. M. Schneider // *Solid State Commun.* – 2004. – Vol. 129, № 9. – P. 589–592.
83. Shein I. R. Graphene-like titanium carbides and nitrides $Ti_{n+1}C_n$, $Ti_{n+1}N_n$ ($n = 1, 2,$ and 3) from de-intercalated MAX phases: First-principles probing of their structural, electronic properties and relative stability / I. R. Shein, A. L. Ivanovskii // *Comput. Mater. Sci.* – 2012. – Vol. 65. – P. 104–114.

84. Soundiraraju Bh. Two-Dimensional Titanium Nitride (Ti_2N) MXene: Synthesis, Characterization, and Potential Application as Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate / Bh. Soundiraraju, B. K. George / ACS Nano. – 2017. – Vol. 11, № 9. – P. 8892–8900.
85. Enyashin A. N. Atomic structure, comparative stability and electronic properties of hydroxylated Ti_2C and Ti_3C_2 nanotubes / A. N. Enyashin, A. L. Ivanovskii // Comput. Theor. Chem. – 2012. – Vol. 989. – P. 27–32.
86. Ultrathin Nanosheets of MAX Phases with Enhanced Thermal and Mechanical Properties in Polymeric Compositions: $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{C}_2$ // X. Zhang, J. Xu, H. Wang [et al.] / Angew. Chem. Int. Ed. – 2013. – Vol. 52, № 16. – P. 4361–4365.
87. Tang Q. Are MXenes Promising Anode Materials for Li Ion Batteries? Computational Studies on Electronic Properties and Li Storage Capability of Ti_3C_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}$) Monolayer / Q. Tang, Z. Zhou, P. Shen // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – Vol. 134, № 40. – P. 16909–16916.
88. Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides / M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2012. – Vol. 23, № 17. – P. 2185–2192.
89. Xie Y. Hybrid density functional study of structural and electronic properties of functionalized $\text{Ti}_{n+1}\text{X}_n$ ($\text{X}=\text{C}, \text{N}$) monolayers / Y. Xie, P. R. C. Kent // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 87, № 23. – P. 235441.
90. Enyashin A. N. Two-dimensional titanium carbonitrides and their hydroxylated derivatives: Structural, electronic properties and stability of MXenes $\text{Ti}_3\text{C}_{2-x}\text{N}_x(\text{OH})_2$ from DFTB calculations / A. N. Enyashin, A. L. Ivanovskii // J. Solid State Chem. – 2013. – Vol. 207. – P. 42–48.
91. Gan L. Oxygen adsorption and dissociation during the oxidation of monolayer Ti_2C / L. Gan, D. Huang, U. Schwingenschlogl // J. Mater. Chem. A. – 2013. – Vol. 1, № 43. – P. 13672–13678.
92. Structural and Electronic Properties and Stability of MXenes Ti_2C and Ti_3C_2 Functionalized by Methoxy Groups / A. N. Enyashin, A. L. Ivanovskii // J. Phys. Chem. C. – 2013. – Vol. 117, № 26. – P. 13637–13643.

93. Chung D. D. L. Review Graphite / D. D. L. Chung // *J. Mater. Sci.* – 2002. – Vol. 37. – P. 1475–1489.
94. Ledoux R. L. / Infrared studies of hydrogen bonding interaction between kaolinite surfaces and intercalated potassium acetate, hydrazine, formamide, and urea / R. L. Ledoux, J. L. White // *J. Colloid Interface Sci.* – 1966. – Vol. 21, № 2. – P. 127–152.
95. Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide / M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren [et al.] // *Science.* – 2013. – Vol. 341, № 6153. – P. 1502–1505.
96. Shein I. R. Planar nano-block structures $Ti_{n+1}Al_{0.5}C_n$ and $Ti_{n+1}C_n$ ($n = 1$, and 2) from MAX phases: structural, electronic properties and relative stability from first principles calculations / I. R. Shein, A. L. Ivanovskii // *Superlattices Microstruct.* – 2012. – Vol. 52. – P. 147–157.
97. Mishra S. N. Electronic structure and magnetic properties of dilute Cr alloys with transition-metal impurities / S. N. Mishra // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77, № 22. – P. 224402.
98. Correlation effects and spin-orbit interactions in two-dimensional hexagonal 5d transition metal carbides, $Ta_{n+1}C_n$ ($n = 1,2,3$) / N. J. Lane, M. W. Barsoum, J. M. Rondinelli // *EPL.* – 2013. – Vol. 101, № 5. – P. 57004.
99. van der Waals bonding and the quasiparticle band structure of SnO from first principles / K. Govaerts, R. Saniz, B. Partoens, D. Lamoen // *Phys. Rev. B.* – 2013. – Vol. 87, № 23. – P. 235210.
100. First principles study of two-dimensional early transition metal carbides / M. Kurtoglu, M. Naguib, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum // *MRS Commun.* – 2012. – Vol. 2, № 4. – P. 133–137.
101. Mattia D. Wetting of CVD Carbon Films by Polar and Nonpolar Liquids and Implications for Carbon Nanopipes / D. Mattia, H. H. Bau, Y. Gogotsi / *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22, № 4, – P. 1789–1794.

102. First-principles analysis of $\text{MoS}_2/\text{Ti}_2\text{C}$ and $\text{MoS}_2/\text{Ti}_2\text{CY}_2$ ($Y = \text{F}$ and OH) all-2D semiconductor/metal contacts / L.-Y. Gan, Y.-J. Zhao, D. Huang, U. Schwingenschlögl // *Phys. Rev. B.* – 2013. – Vol. 87, № 24. – P. 245307.
103. Elastic properties of 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene monolayers and bilayers / A. Lipatov, H. Lu, M. Alhabeab [et al.] // *Sci. Adv.* – 2018. – Vol. 4. – P. eaat0491(7pp).
104. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene) / M. Alhabeab, K. Maleski, B. Anasori [et al.] // *Chem. Mater.* – 2017. – Vol. 29. – P. 7633–7644.
105. Effect of synthesis on quality, electronic properties and environmental stability of individual monolayer Ti_3C_2 MXene flakes. / A. Lipatov, M. Alhabeab, M. R. Lukatskaya [et al.] // *Adv. Electron. Mater.* – 2016. – Vol. 2. – P. 1600255.
106. Stabilization and strengthening effects of functional groups in two-dimensional titanium carbide / Z. H. Fu, Q. F. Zhang, D. Legut [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2016. – Vol. 94. – P. 104103.
107. Nanoindentation of monolayer $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_x$ MXenes via atomistic simulations: The role of composition and defects on strength / G. Plummer, B. Anasori, Yu. Gogotsi, G. J. Tucker // *Comp. Mater. Scien.* – 2019. – Vol. 157. – P. 168–174.
108. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons / A. C. T. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. A. Goddard // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – Vol. 105, № 41. – P. 9396–9409.
109. A comparative study on the oxidation of two-dimensional Ti_3C_2 MXene structures in different environments / R. Lotfi, M. Naguib, D. E. Yilmaz [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – Vol. 6, № 26. – P. 12733–12743.
110. MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries / M. Naguib, J. Come, B. Dyatkin [et al.] // *Electrochem. Commun.* – 2012. – Vol. 16, № 1. – P. 61–64.
111. A Non-Aqueous Asymmetric Cell with a Ti_2C -Based Two-Dimensional Negative Electrode / J. Come, M. Naguib, P. Rozier [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. – Vol. 159, № 1. – P. A1368.

112. An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{F}$) nanosheets for oxygen reduction reaction / X. Xie, S. Chen, W. Ding [et al.] // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 49, № 86. – P. 10112–10114.
113. Szczech J. R. Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes / J. R. Szczech, S. Jin // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – Vol. 4, № 1. – P. 56–72.
114. Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review // Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit [et al.] // *J. Power Sources.* – 2009. – Vol. 192, № 2. – P. 588–598.
115. Electrochemically Induced High Capacity Displacement Reaction of PEO/MoS₂/Graphene Nanocomposites with Lithium / J. Xiao, X. Wang, X.-Q. Yang [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – Vol. 21, № 15. – P. 2840–2846.
116. Liang M. Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries / M. Liang, L. Zhi // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19, № 33. – P. 5871–5878.
117. Liu J. Two- Dimensional Nanoarchitectures for Lithium Storage / J. Liu, X.-W. Liu // *Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 24, № 30. – P. 4097–4111.
118. Development of a Lithium-Type Advanced Energy Storage Device / A. Yoshino, T. Tsubata, M. Shimoyamada [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – Vol. 151, № 12. – P. A2180.
119. New Generation “Nanohybrid Supercapacitor” / K. Naoi, W. Naoi, S. Aoyagi [et al.] // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 46, № 5. – P. 1075–1083.
120. An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell / G. G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier, T. Zheng // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – Vol. 148, № 8. – P. A930.
121. Continuous carbide-derived carbon films with high volumetric capacitance / M. Heon, S. Lofl J. Applegate [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – Vol. 4, № 1. – P. 135–138.
122. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites / T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich [et al.] // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – Vol. 3, № 6. – P. 327–331.

123. Covalent Incorporation of Aminated Nanodiamond into an Epoxy Polymer Network / V. N. Mochalin, I. Neitzel, B. J. M. Etzold [et al.] // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5, № 9. – P. 7494–7502.
124. Barsoum M. W. / Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases / M.W. Michel, M. Radovic // Annu. Rev. Mater. Res. – 2011. – Vol. 41. – P. 195–227.
125. Barsoum M. W. The $M_{N+1}AX_N$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates / M. W. Barsoum // Prog. Solid State Ch. – 2000. – Vol. 28, № 1–4. – P. 201–281.
126. Barsoum M. W. The MAX phases: unique new carbide and nitride materials / M. W. Barsoum, T. El-Raghy // Am. Sci. – 2000. – Vol. 89. – P. 334–342.
127. Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of Ti_3SiC_2 to 1 GPa / M. W. Barsoum, T. Zhen, S. R. Kalidindi [et al.] // Nat. Mater. – 2003. – Vol. 2 – P. 107–111.
128. Ta_4AlC_3 : phase determination, polymorphism and deformation / P. Eklund, J.-P. Palmquist, J. Howing [et al.] // Acta Mater. – 2007. – Vol. 55, № 14. – P. 4723–4729.
129. Pierson H. O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides / H. O. Pierson. – Westwood, NJ : Noyes, 1996. – 340 p.
130. Cottrell A. Chemical Bonding in Transition Metal Carbides – London : Inst. Mater, 1995. – 112 p.
131. Barsoum M. W. Comment on new ternary nitride in the Ti-Al-N system / M. W. Barsoum, J. C. Schuster // J. Am. Ceram. Soc. - 1998. – Vol. 81. – P. 785–786.
132. Electronic properties of Ti_3SiC_2 -based solid solutions / N. Medvedeva, D. Novikov, A. Ivanovsky [et al.] // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58, № 24. – P. 16042–16050.
133. Holm B. Ab initio calculations of the mechanical properties of Ti_3SiC_2 / B. Holm, R. Ahuja, B. Johansson // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79, № 10. – P. 1450–1452.

134. Hug G. XAS, EELS and full-potential augmented plane wave study of the electronic structures of Ti_2AlC , Ti_2AlN , Nb_2AlC and $(Ti_{0.5},Nb_{0.5})_2AlC$ / G. Hug, M. Jaouen, M. W. Barsoum // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – P. 24105.
135. Hug G. Full-potential electronic structure of Ti_2AlC and Ti_2AlN / G. Hug, E. Fries. // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 54, № 11–15. – P. 113104.
136. Sun Z. M. Ab initio calculation of Ti_3SiC_2 . / Z. M. Sun, Y. C. Zhou. // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60. – P. 1441–1443.
137. Zhou Y. C. Electronic structure and bonding properties of layered machinable Ti_2AlC and Ti_2AlN ceramics / Y. C. Zhou, Z. M. Sun // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61, № 19. – P. 12570–12573.
138. Ab initio geometry optimization and ground state properties of layered ternary carbides Ti_3MC_2 ($M = Al, Si$ and Ge) / Y. C. Zhou, Z. M. Sun, X. H. Wang, S. Q. Chen // *J. Phys. Condens. Mater.* – 2001. – Vol. 13, № 44. – P. 10001–10010.
139. Sun Z. M. Electronic structure and structural properties of Ti_4AlN_3 investigated by ab initio calculations / Z. M. Sun, Y. C. Zhou // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2002. – Vol. 71. – P. 1313–1317.
140. Theory of the ternary layered system $Ti-Al-N$ / B. Holm, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 91. – P. 9874–9877.
141. Structure and bulk modulus of M_2AlC ($M = Ti, V$ and Cr) // Z. Sun, R. Ahuja, S. Li, J. M. Schneider // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83, № 5. – P. 899–901.
142. First-order Raman scattering from the $M_{n+1}AX_n$ phases / J. E. Spanier, S. Gupta, M. Amer, M. W. Barsoum // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – P. 12103.
143. The Raman spectrum of Ti_3SiC_2 / M. Amer, M. W. Barsoum, T. El-Raghy [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 84, № 10. – P. 5817–5819.
144. Raman active modes and heat capacities of Ti_2AlC and Cr_2AlC ceramics: first principles and experimental investigations / J. Wang, Y. Zhou, Z. Lin [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 8, № 10. – P. 101902.
145. On the Raman scattering from selected M_2AC compounds / O. D. Leaffer, S. Gupta, M. W. Barsoum, J. E. Spanier // *J. Mater. Res.* – 2007. – Vol. 22, № 10. – P. 2651–2654.

146. Indentation responses and damage characteristics of hot isostatically pressed Ti_3SiC_2 / Y. Kuroda, I. M. Low, M. W. Barsoum, T. El-Raghy // *J. Aust. Ceram. Soc.* – 2001. – Vol. 37. – P. 95–102.
147. Farber L. HRTEM study of a low-angle boundary in plastically deformed Ti_3SiC_2 . / L. Farber, I. Levin, M. W. Barsoum // *Philos. Mag. Lett.* – 1999. – Vol. 79. – P. 163–170.
148. Ti_3SiC_2 : a damage tolerant ceramic studied with nanoindentations and transmission electron microscopy / B. J. Kooi, R. J. Poppen, N. J. M. Carvalho [et al.] // *Acta Mater.* – 2003. – Vol. 51, № 10. – P. 2859–2872.
149. El-Raghy T. Synthesis and characterization of Hf_2PbC , Zr_2PbC and M_2SnC ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Nb}$ or Zr) / T. El-Raghy, S. Chakraborty, M. W. Barsoum // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 20, № 14–15. – P. 2619–1625.
150. Compression of Zr_2InC to 52 GPa / B. Manoun, S. K. Saxena, R. Gulve [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85, № 9. – P. 1514–1516.
151. Hug G. Electronic structures of and composition gaps among the ternary carbides Ti_2MC / G. Hug // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74, № 18. – P. 184113.
152. Bonding properties and bulk modulus of M_4AlC_3 ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb},$ and Ta) studied by first-principles calculations / Y. L. Du, Z. M. Sun, H. Hashimoto, W. B. Tian // *Phys. Status Solid.* – 2009. – Vol. 246, № 5. – P. 1039–1043.
153. Synthesis and compressibility of $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1.0}\text{Sn}_{0.2})\text{C}_2$ and $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5},\text{N}_{0.5})_2$ / B. Manoun, S. K. Saxena, G. Hug // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101, № 11. – P. 113523.
154. Radovic M. Elastic properties and phonon conductivities of $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5},\text{N}_{0.5})_2$ and $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_{0.5},\text{N}_{0.5})$ solid solutions / M. Radovic, A. Ganguly, M. W. Barsoum // *J. Mater. Res.* – 2008. – Vol. 23. – P. 1517–1521.
155. Electronic and thermal properties of $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5},\text{N}_{0.5})_2$, $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_{0.5},\text{N}_{0.5})$ and Ti_2AlN / T. Scabarozzi, A. Ganguly, J. D. Hettinger [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 104, № 7. – P. 073713.

156. On the compression behavior of $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_2\text{AlC}$ and $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{AlC}$ to quasi-hydrostatic pressures above 50 GPa / B. Manoun, F. Zhang, S. K. Saxena [et al.] // *J. Phys. Condens. Matter* – 2007. – Vol. 19, № 24. – P. 246215.
157. Spherical nanoindentations and kink Bands in Ti_3SiC_2 / A. Murugaiah, M. W. Barsoum, S. R. Kalidindi, T. Zhen. // *J. Mater. Res.* – 2004. – Vol. 19. – P. 1139–1148.
158. Wang J. Dependence of elastic stiffness on electronic band structure of nanolaminate M_2AlC ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}$ and Cr) ceramics / J. Wang, Y. Zhou // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69, № 21. – P. 214111(9pp.).
159. Calculated elastic properties of M_2AlC ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}$ and Ta) / Z. M. Sun, S. Li, R. Ahuja, J. M. Schneider // *Solid State Commun.* – 2004. – Vol. 129, № 9. – P. 589–592.
160. Thermal expansion of select MAX phases measured by high temperature X-ray diffraction and dilatometry / T. H. Scabarozi, S. Amini, O. Leaffer [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 105, № 1. – P. 013543.
161. First-principles study on electronic structure and elastic properties of Ti_2SC / Y. L. Du, Z. M. Sun, H. Hashimoto, W. B. Tiana // *Phys. Lett. A.* – 2008. – Vol. 372, № 31. – P. 5220–5223.
162. On the elastic properties and mechanical damping of Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{C}_2$ and Ti_2AlC in the 300–1573 K temperature range / M. Radovic, A. Ganguly, M. W. Barsoum [et al.] // *Acta Mater.* – 2006. – Vol. 54, № 10. – P. 2757–2767.
163. Finkel P. Low temperature dependencies of the elastic properties of Ti_4AlN_3 and $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$ and Ti_3SiC_2 / P. Finkel, M. W. Barsoum, T. El-Raghy // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87, № 4. – P. 1701–1703.
164. Lane N. J. High temperature neutron diffraction and the temperature-dependent crystal structures of the MAX phases Ti_3SiC_2 and Ti_3GeC_2 / N. J. Lane, S. C. Vogel, M. W. Barsoum // *Phys. Rev. B.* – 2010. – Vol. 84, № 17. – P. 174109.

165. Incipient and regular kink bands in fully dense and 10 vol.% porous Ti_2AlC / A. Zhou, M. Barsoum, S. Basu [et al.] // *Acta Mater.* – 2006. – Vol. 54, № 6. – P. 1631–1639.
166. Zhou A. G. Kinking nonlinear elastic deformation of Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_2$ and $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ / A. G. Zhou, M. W. Barsoum // *J. Alloy Compd.* – 2010. – Vol. 498, № 1. – P. 62–70.
167. Plummer G. Bond-order potentials for the Ti_3AlC_2 and Ti_3SiC_2 MAX phases / G. Plummer, G. J. Tucker // *Phys. Rev. B.* – 2019. – Vol. 100, № 21. – P. 214114.
168. Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems / J. Tersoff // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 37, № 12. – P. 6991.
169. Toshima N. Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications / N. Toshima, T. Yonezawa // *New J. Chem.* – 1998. – Vol 22, № 11. – P. 1179–1201.
170. Boutonnet M. Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis / M. Boutonnet, S. Lögdberg, E. E. Svensson // *Curr. Opin. Colloid and Interface Sci.* – 2008. – Vol. 14, № 4. – P. 270286.
171. Sinfelt J. H. *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts and Applications* / J. H. Sinfelt. – New York : Wiley, 1983. – 164 p.
172. Wang D. Bimetallic nanocrystals: liquid-phase synthesis and catalytic applications / D. Wang, Y. Li // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23, № 9. – P. 1044–1060.
173. 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.] // *Cryst. Growth Des.* – 2006. – Vol. 6, № 8. – P. 1801–1807.
174. Crystal overgrowth on gold nanorods: tuning the shape, facet, aspect ratio, and composition of the nanorods / J. H. Song, F. Kim, D. Kim, P. Yang // *Chem. Eur. J.* – 2005. – Vol. 11, № 3. – P. 910–916.
175. Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces / J. R. Kitchin, J. K. Norskov,

- M. A. Barteau, J. G. Chen // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 93, № 15. – P. 156801–156804.
176. Homogeneous Ru Co bimetallic catalysis in CO₂ hydrogenation: The formation of ethanol / K.-I. Tominagaa, Y. Sasaki, M. Saito [et al.] // *J. Mol. Catal.* – 1994. – Vol. 89, № 1–2. – P. 51–55.
177. Ensemble Effects in the Coupling of Acetylene to Benzene on a Bimetallic Surface: A Study with Pd{111}/Au / C. J. Baddeley, M. Tikhov, C. Hardacre [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, № 6. – P. 2189–2194.
178. Gao F. Pd-Au bimetallic catalysts: understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles / F. Gao, D. W. Goodman // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41, № 24. – P. 8009–8020.
179. Structural and catalytic properties of model silica-supported palladium catalysts: a comparison to single crystal surfaces / X. Xu, J. Szanyi, Q. Xu, D. W. Goodman // *Catal. Today.* – 1994. – Vol. 21, № 1. – P. 57–69.
180. Chen Q. Au-Pd nanoparticles-decorated TiO₂ nanobelts for photocatalytic degradation of antibiotic levofloxacin in aqueous solution / Q. Chen, Y. Xin, X. Zhu // *Electrochim. Acta.* – 2015. – Vol. 186. – P. 34–42.
181. Designer Titania-Supported Au-Pd Nanoparticles for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production / R. Su, R. Tiruvalam, A. J. Logsdail [et al.] // *ACS Nano.* – 2014. – Vol. 8, № 4. – P. 3490–3497.
182. Simonet J. Gold doped by palladium: Building of Au-Pd electrodes showing exceptional capability for achieving electrocatalytic reductions / J. Simonet // *Electrochem Commun.* – 2010. – Vol. 12, № 11. – P. 1475–1478.
183. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution / J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde [et al.] // *Nature Mater.* – 2006. – Vol. 5. – P. 909–913.
184. Bell A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis / A. T. Bell // *Science.* – 2003. – Vol. 299, № 5613. – P. 1688–1691.
185. The Effect of the Particle Size on the Kinetics of CO Electrooxidation on High Surface Area Pt Catalysts / M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, V. Stamenkovic [et al.] // *J.*

- Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127, № 18. – P. 6819–6829.
186. Tsuji J. Palladium Reagents and Catalysts: New Perspectives for the 21st Century / J. Tsuji. – New York : Wiley, 2004. – 670 p.
187. Efficient Subnanometric Gold-Catalyzed Hydrogen Generation via Formic Acid Decomposition under Ambient Conditions / Q.-Y. Bi, X.-L. Du, Y.-M. Liu [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – Vol. 134, № 21. – P. 8926–8933.
188. Characterization of Carbon-Supported AuPt Nanoparticles for Electrocatalytic Methanol Oxidation Reaction / J. Luo, P. N. Njoki, Y. Lin [et al.] // Langmuir. – 2006. – Vol. 22, № 6. – P. 2892–2898.
189. Effect of Temperature on AuPd Nanoparticles Produced by Inert Gas Condensation / E. Pérez-Tijerina, S. Mejía-Rosales, H. Inada, M. Jose-Yacamán // J. Phys. Chem. C. – 2010. – Vol. 114, № 15. – P. 6999–7003.
190. Gold-Palladium core@shell nanoalloys: experiments and simulations / A. Spitale, M. A. Perez, S. Mejía-Rosales [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17, № 42. – P. 28060–28067.
191. Thermal Stability and Shape Evolution of Tetrahedral Au-Pd Core-Shell Nanoparticles with High-Index Facets / R. Huang, Yu-H. Wen, G.-F. Shao [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2013. – Vol. 117, № 13. – P. 6896–6903.
192. Fernandez-Navarro C. Stability of Au-Pd Core-Shell Nanoparticles / C. Fernandez-Navarro, S. Mejía-Rosales // J. Phys. Chem. C. – 2017. – Vol. 121, № 39. – P. 21658–21664.
193. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts / D. I. Enache, J. K. Edwards, Ph. Landon [et al.] // Science. – 2006. – Vol. 311, № 5759. – P. 362–365.
194. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using TiO₂-supported Au-Pd catalysts / J. K. Edwards, B. E. Solsona, Ph. Landon [et al.] // J. Catal. – 2005. – Vol. 236, № 1. – P. 69–79.
195. Cleveland Ch. L. Melting of Gold Clusters: Icosahedral Precursors / Ch. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman // Phys. Rev. Lett. – 1998. – Vol. 81, № 10. – P. 2036–2039.

196. Melting Dramatically Enhances the Reactivity of Aluminum Nanoclusters / B. Cao, A. K. Starace, O. H. Judd, M. F. Jarrold // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131, № 7. – P. 2446–2447.
197. Core-shell Au-Pd nanoparticles as cathode catalysts for microbial fuel cell applications / G. Yang, D. Chen, P. Lv [et al.] // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 35252.
198. Mei Q. S. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals / Q. S. Mei, K. Lu // *Prog. Mater. Sci.* – 2007. – Vol. 52, № 8. – P. 1175–1262.
199. Theoretical study of the thermal behavior of free and alumina-supported Fe-C nanoparticles / A. Jiang, N. Awasthi, A. N. Kolmogorov [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol 75, № 20. – P. 205426.
200. Shape Transformation and Surface Melting of Cubic and Tetrahedral Platinum Nanocrystals / Zh. L. Wang, J. M. Petroski, T. C. Green, M. A. El-Sayed // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102, № 32. – P. 6145–6151.
201. Size-dependent melting properties of tin nanoparticles / H. Jiang, K.-sik Moon, H. Dong [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 429, № 4–5. – P. 492–496.
202. Jesser W. A. Solid-liquid equilibria in nanoparticles of Pb-Bi alloys / W. A. Jesser, R. Z. Shneck, W. W. Gile // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69, № 14. – P. 144121.
203. Sun J. The melting behavior of aluminum nanoparticles / J. Sun, S. L. Simon // *Thermochim. Acta.* – 2007. – Vol. 463, № 1–2. – P. 32–40.
204. Schmid G. Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities / G. Schmid, B. Corain // *EurJIC.* – 2003. – Vol. 2003, № 17. – P. 3081–3098.
205. Nanda K. K. Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems / K. K. Nanda, S. N. Sahu, S. N. Behera // *Phys. Rev. A.* – 2002. – Vol. 66, № 1. – P. 013208.
206. Insight into the Melting Behavior of Au-Pt Core-Shell Nanoparticles from Atomistic Simulations / R. Huang, Y.-H. Wen, Z.-Z. Zhu, S.-G. Sun // *J. Phys. Chem.*

C. – 2013. – Vol. 117, № 8. – P. 4278–4286.

207. Chen D. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications / D. Chen, H. Feng J. Li // Chem. Rev. – 2012. – Vol. 112, № 11. – P.6027–6053.

208. Continuous production of nitrogen-functionalized graphene nanosheets for catalysis applications / K. S. Rao, J. Senthilnathan, J.-M. Ting, M. Yoshimura // Nanoscale. – 2014. – Vol. 6, № 21. – P.12758–12768.

209. Low energy synthesis of nitrogen functionalized graphene/nanoclay hybrid via submerged liquid plasma approach / J. Senthilnathan, K. S. Rao, W.-H. Lin [et al.] // Carbon. – 2014. – Vol. 78. – P.446–454.

210. In situ green synthesis of silver–graphene oxide nanocomposites by using tryptophan as a reducing and stabilizing agent and their application in SERS / B. Yang, Zh. Liu, Zh.Guo [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2014. – Vol. 316, № 15. – P. 22–27.

211. Tuning plasmonic and chemical enhancement for SERS detection on graphene-based Au hybrids / X. Liang, B. Liang, Zh. Pan [et al.] // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7, № 47. – P. 20188–20196.

212. One-step Solution Processing of Ag, Au and Pd@MXene Hybrids for SERS / E. Satheeshkumar, T. Makaryan, A. Melikyan [et al.] // Sci. Rep. – 2016. – Vol. 6. – P. 32049.

213. Ag Nanoparticles Decorated 2D Titanium Carbide (MXene) with Superior Electrochemical Performance for Supercapacitors / L. Li, N. Zhang, M. Zhang [et al.] // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2018. – Vol. 6, № 6. – P. 7442–7450.

214. Determination of Complete Melting and Surface Premelting Points of Silver Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulation / H. A. Alarifi, M. Atii, C. Özdoğan [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2013. – Vol. 117, № 23. – P. 12289–12298.

215. Yang Z. Molecular Dynamics Simulation of the Melting Behavior of Pt–Au Nanoparticles with Core–Shell Structure / Z. Yang, X. Yang, Z. Xu // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112, № 3. – P. 4937–4947.

216. Huang Shi-P. Melting of Bimetallic Cu-Ni Nanoclusters / Shi-P. Huang, P. B. Balbuena // *J. Phys. Chem.* – 2002. – Vol. 106, № 29. – P. 7225–7236.
217. Thermal behavior of Cu-Co bimetallic clusters / J. Wang, F. Ding, W. Shen [et al.] // *Solid State Commun.* – 2001. – Vol. 119, № 1. – P. 13–18.
218. Park H. S. Modeling inelasticity and failure in gold nanowires / H. S. Park, J. A. Zimmerman // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 72, № 5. – P. 054106.
219. Koh S. J. A. Molecular dynamics simulation of size and strain rate dependent mechanical response of FCC metallic nanowires / S. J. A. Koh, H. P. Lee // *Nanotechnology.* – 2006. – Vol. 17, № 14. – P. 3451–3467.
220. Gall K. The Strength of Gold Nanowires / K. Gall, J. Diao, M. L. Dunn // *Nano Lett.* – 2004. – Vol. 4, № 12. – P. 2431–2436.
221. Wang W. Molecular dynamics simulation on the tensile behavior of gold nanowires with diameters between 3 and 6 nm / W. Wang, Ch. Yi, B. Ma // *Proc IMechE Part N: J Nanoengineering and Nanosystems.* – 2013. – Vol. 227, № 3. – P. 135–141.
222. Проданов Н. В. Атомистическое моделирование трибологических явлений в наноразмерных системах, содержащих углеродные поверхности: дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Николай Викторович Проданов. – Сумы : Сумский государственный университет, 2011. – 174 с.
223. Rapaport D. C. The art of molecular dynamics simulation / D. C. Rapaport. – Cambridge, UK ; New York, NY: Cambridge University Press, 2004. – 549 p.
224. Marcelli G. The Role of Three-Body Interactions on the Equilibrium and Non-Equilibrium Properties of Fluids from Molecular Simulation: diss. Doctor of philosophy / Gianluca Marcelli. – Melbourne : Swinburne University of Technology, 2001. – 171 p.
225. Tsai D. H. The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics / D. H. Tsai // *J. Chem. Phys.* – 1979. – Vol. 70, № 3. – P. 1375.
226. Meyers M. A. Dynamic behavior of materials / M. A. Meyers. – New York : Wiley, 1994. – 688 p.

227. Kocks U. F. Thermodynamics and kinetics of slip / U. F. Kocks, A. S. Argon, M. F. Ashby. – Oxford; New York : Pergamon Press, 1975. – 291 p.
228. Atomistic simulations of mechanical properties of graphene nanoribbons / H. Bu, Y. Chen, M. Zou [et. al] // *Phys. Lett. A.* – 2009. – Vol. 373. – P. 3359.
229. Grantab R. Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene / R. Grantab, V. B. Shenoy, R. S. Ruoff // *Science.* – 2010. – Vol. 330. – P. 946–948.
230. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets / J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge [et al.] // *Science.* – 2007. – Vol. 315, № 5811. – P. 490(3pp).
231. Performance of monolayer graphene nanomechanical resonators with electrical readout / C. Chen, S. Rosenblatt, K. I. Bolotin [et al.] // *Nature Nano.* – 2009. – Vol. 4. – P. 861–867.
232. A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator / V. Sazonova, Y. Yaish, H. Ustunel [et al.] // *Nature.* – 2004. – Vol. 431. – P. 284–287.
233. Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance / Z. Ling, C. E. Ren, M.-Q. Zhao [et al.] // *PNAS.* – 2014. – Vol. 111, № 47. – P. 16676–16681.
234. Timoshenko S. Theory of plates and shells / S. Timoshenko, S. Woinowsky-Krieger. – New York : McGraw–Hill, 1959. – 595 p.
235. Kang J. W. Molecular dynamics study on the bending rigidity of graphene nanoribbons / J. W. Kang, S. Lee // *Comput. Mater. Sci.* – 2013. – Vol. 74. – P. 107–113.
236. Molecular dynamics simulation study on mechanical responses of nanoindented monolayer–graphene–nanoribbon / S. Y. Kim, S.-Y. Cho, J. W. Kang [et al.] // *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* – 2013. – Vol. 54. – P. 118–124.
237. Mechanical exfoliation of two-dimensional materials / E. Gao, S.-Z. Lin, Z. Qin [et al.] // *J. Mech Phys. Solids.* – 2018. – Vol. 115. – P. 248–262.

238. Mondal K. Exfoliation of Ti_2C and Ti_3C_2 Mxenes from bulk trigonal phases of titanium carbide: A theoretical prediction / K. Mondal, P. Ghosh // *Solid State Commun.* – 2019. – Vol. 299. – P. 113657.
239. Arie T. Growth of tungsten carbide nano-needle and its application as a scanning tunnelling microscope tip / T. Arie, S. Akita, Y. Nakayama // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 31. – P. L49–L51.
240. 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.
241. Heo S.-J. Nanotribology and Nanomechanics: An Introduction / S.-J. Heo, S. B. Sinnott, D. W. Brenner, J. A. Harrison, ed. B. Bhushan. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2005. – 1148 p.
242. Atomistic Mechanisms and Dynamics of Adhesion, Nanoindentation, and Fracture / U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, R. J. Colton // *Science.* – 1990. – Vol. 248, № 4954. – P. 454–461.
243. Navrotsky A. Energetics at the nanoscale: Impacts for geochemistry, the environment, and materials / A. Navrotsky // *MRS Bulletin.* – 2016. – Vol. 41, № 2. – P. 139–145.
244. Thermal stability of two-dimensional Ti_2C nanosheets / J. Li, Y. Du, C. Huo, [et al.] // *Ceram. Int.* – 2015. – Vol. 41, № 2. – P. 2631–2635.
245. Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene Ti_3C_2 / Z. Li, L. Wang, D. Sun [et al.] // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2015. – Vol. 191. – P. 33–40.
246. Lindemann F. A. The calculation of molecular vibration frequencies / F. A. Lindemann // *Physik. Z.* – 1910. – Vol. 11. – P. 609–612.
247. Zhang K. Melting and premelting of carbon nanotubes / K. Zhang, G. M. Stocks, J. Zhong // *Nanotechnology.* – 2007. – Vol. 18, № 28 – P. 285703(5pp).
248. A molecular dynamics study of shape transformation and melting of tetrahedral platinum nanoparticle / Y.-H. Wen, H. Fang, Z.-Z. Zhu, S.-G. Sun // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 471, № 4. – P. 295–299.

249. Piatek A. The properties of small fullerene cluster ($C_{60}(OH)_{24}$)₇: computer simulation / A. Piatek, A. Dawid, Z. Gburski // *Spectrochim. Acta A.* – 2011. – Vol. 79, № 4 – P. 819–823.
250. Essajai R. Molecular dynamics study of melting properties of gold nanorods / R. Essajai, N. Hassanain // *J. Mol. Liq.* – 2018. – Vol. 261. – P. 402–410.
251. Physical properties of Cu nanoparticles: a molecular dynamics study / H. H. Kart, H. Yildirim, S. Ozdemir Kart, T. Çagin // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 147, № 1–2. – P. 204–212.
252. MD simulation-based study on the thermodynamic, structural and liquid properties of gold nanostructures / R. Essajai, A. Rachadi, E. Feddi, N. Hassanain // *Mater. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 218. – P. 116–121.
253. Lu S. Melting behaviors of Co_N ($N = 13, 14, 38, 55, 56$) clusters / S. Lu, J. Zhang, H. Duan // *Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 363, № 1–3. – P. 7–12.
254. Zhang J. Boundary lubrication by adsorption film / J. Zhang ; Y. Meng // *Friction.* – 2015. – Vol. 3, № 2. – P. 115–147.
255. Krim J. Friction and energy dissipation mechanisms in adsorbed molecules and molecularly thin films / J. Krim // *Adv. Phys.* – 2012. – Vol. 61, №3. – P. 155–323.
256. Yoshizawa H. Fundamental mechanisms of interfacial friction. 2. Stick-slip friction of spherical and chain molecules / H. Yoshizawa, J. Israelachvili // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97, № 43. – P. 11300–11313.
257. Kienle D. F. Density and Phase State of a Confined Nonpolar Fluid / D. F. Kienle, T. L. Kuhl // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – Vol. 117, № 3. – P. 036101.
258. Carlson J. M. Constitutive relation for the friction between lubricated surfaces / J. M. Carlson, A. A. Batista // *Phys. Rev. E.* – 1996. – Vol. 53, № 4. – P. 4153–4165.
259. Filippov A. E. Friction through Dynamical Formation and Rupture of Molecular Bonds / A. E. Filippov, J. Klafter, M. Urbakh // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92, № 13. – P. 135503.
260. Aranson I. S. Stick-slip friction and nucleation dynamics of ultrathin liquid films / I. S. Aranson, L. S. Tsimring, V. M. Vinokur // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65, № 12. – P. 125402–125407.

261. Lyashenko I. A. Thermodynamic theory of two rough surfaces friction in the boundary lubrication mode / I. A. Lyashenko, A. V. Khomenko // *Trib. Lett.* – 2012. – Vol. 48, № 1. – P. 63–75.
262. Popov V. L. Thermodynamics and kinetics of shear-induced melting of a thin layer of lubricant confined between solids / L. V. Popov // *Tech. Phys.* – 2001. – Vol. 46. – P. 605–615.
263. Popov V. L. A theory of the transition from static to kinetic friction in boundary lubrication layers / L. V. Popov // *Sol. St. Commun.* – 2000. – Vol. 115, № 7. – P. 369–373.
264. Persson B. N. Theory of friction: The role of elasticity in boundary lubrication / B. N. Persson // *J. Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 50, № 7. – P. 4771–4786.
265. Landau L. D. Statistical Physics, 4th ed. Vol. 5. Course of Theoretical Physics / L. D. Landau, E. M. Lifshitz. – Moscow : Nauka, 1995. – 484 p.
266. Bock H. Shear-induced phase transitions in fluids confined between chemically decorated substrates / H. Bock, M. Schoen // *Journal of Physics Condensed Matter.* – 2000. – Vol. 12, № 8. – P. 1569–1594.
267. Schoen M. Rheological properties of confined thin films / M. Schoen, S. Hess, D. J. Diestler // *J. Phys. Rev. E.* – 1995. – Vol. 52, № 3. – P. 2587–2602.
268. Braun O. M. Nanotribology: Microscopic mechanisms of friction / O. M. Braun, A. G. Naumovets // *Surf. Sci. Rep.* – 2006. – Vol. 60. – P. 79–158.
269. Nonhomogeneity on the Shear Melting of a Thin Boundary Lubrication Layer / I. A. Lyashenko, A. E. Filippov, M. Popov, V. L. Popov // *Phys. Rev. E.* – 2016. – Vol. 94, № 5. – P. 053002(8pp).
270. Bayart E. Slippery but Tough: The Rapid Fracture of Lubricated Frictional Interfaces / E. Bayart, I. Svetlizky, J. Fineberg // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – Vol. 116, № 19. – P. 194301.
271. Reiter G. The Solid-Like State of a Confined Liquid Lubricant: Deformation and Time Effects / G. Reiter, A. L. Demirel, J. Peanasky [et al.] // *Physics of Sliding Friction* / eds. B. N. J. Persson, E. Tosatti // NATO Advanced Studies Institute, Series

- E: Applied Science – Kluwer : Dordrecht, Netherlands, 1996. – Vol. 311. – P. 119–138.
272. Popov V. L. Method of Dimensionality Reduction in Contact Mechanics and Friction: A Users Handbook. I. Axially-Symmetric Contacts / V. L. Popov, M. Hess, // *Facta Universitatis. Ser. Mech. Eng.* – 2014. – Vol. 12, № 1. – P. 1–14.
273. Salmon J. B. Dynamical behavior of a complex uid near an out-of-equilibrium transition: Approaching simple rheological chaos / J. B. Salmon, A. Colin, D. Roux // *Phys. Rev. E.* – 2002. – Vol. 66, № 3. – P. 031505.
274. Spatially resolved dynamic correlation in the vortex state of high temperature superconductors / D. Lopez, W. K. Kwok, H. Safar [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – Vol. 82, № 6. – P. 1277–1280.
275. Ackerson B. J. Shear-induced melting / B. J. Ackerson, N. A. Clark // *Phys. Rev. Lett.* – 1981. – Vol. 46, № 2. – P. 123–126.
276. Lahiri R. Shear-induced melting and reentrance: a model / R. Lahiri, S. Ramaswamy // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – Vol. 73, № 7. – P. 1043–1046.
277. Das M. Collective stochastic resonance in shear-induced melting of sliding bilayers / M. Das, G. Ananthakrishna, S. Ramaswamy // *Phys. Rev. E.* – 2003. – Vol. 68, № 6. – P. 061402(12pp).
278. Risken H. The Fokker-Planck equation / H. Risken. – Berlin : Springer, 1989. – 474 p.
279. Amit D. J. Field theory, the renormalization group, and critical phenomena / D. J. Amit. – New York : McGraw-Hill, Inc., 1978 – 336 p.
280. Multifractal detrended fluctuation analysis of nonstationary time series / J. W. Kantellhardt, S. A. Zschiegner, E. Koscielny-Bunde [et al.] // *Physica A.* – 2002. – Vol. 316, № 1–4. – P. 87–114.
281. Feder J. Fractals / J. Feder. – New York : Plenum Publishers, 1988. – 283 p.
282. Synthesis of biogenic Ag@Pd core-shell nanoparticles having anti-cancer/antimicrobial functions / W. I. Abdel-Fattah, M. M. Eid, Sh. I. Abd El-Moez [et al.] // *Life Sci.* – 2017. – Vol. 183. – P. 28–36.

283. Gu G.-F. Detrended fluctuation analysis for fractals and multifractals in higher dimensions / G.-F. Gu, W.-X. Zhou // *Phys. Rev. E.* – 2006. – Vol. 74, № 6. – P. 061104.
284. Chuang L. Multifractal analysis of fracture surfaces of foamed polypropylene/polyethylene blends / L. Chuang, X. L. Jiang, T. Liu // *Applied Surface Science.* – 2009. – Vol. 255, № 7. – P. 4239–4245.
285. Daalder J. E. Erosion and the origin of charged and neutral species in vacuum arcs / J. E. Daalder // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1975. – Vol. 8. – P. 647.
286. Куляпин В. М. Эрозия металлов под воздействием электрических разрядов / В. М. Куляпин // *Электрические контакты и электроды.* – К. : ИПМ НАН України, 2010. – С. 74–81.
287. Composite coating materials for the moulding of diffractive and refractive optical components of inorganic glasses / M. Hock, E. Schaffer, W. Doll, G. Kleer // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – Vol. 163–164. – P. 689–694.
288. Самсонов Г. В. Нитриды / Г. В. Самсонов. – К. : Наукова думка, 1969. – 380

ДОДАТОК А

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(11pp).
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 [et al.] // *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(4pp).
11. Моделювання температурної стабільності та топлення металеві 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. Borysiuk // *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. Borysiuk // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2019. – Vol. 11, № 4. – P. 04026(5pp).
18. Olemskoi A. I. Generalization of multifractal theory within quantum calculus / A. I. Olemskoi, I. A. Shuda, V. N. Borysiuk // *EPL*. – 2010. – Vol. 89, № 5. – P. 50007(6pp).
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(4pp).
20. The statistical analysis of structure of the metal condensates obtained by a sputtering at phase equilibrium / O. I. Olemskoi, V. M. Borysyuk, O. V. Yushchenko, T. I. Zhilenko // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2012. – Vol. 34, №. 1. – P. 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. Borysiuk // *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. Pogrebnyak A. D. Numerical analysis of the morphological and phase changes in the TiN/Al₂O₃ coating under high current electron beam modification / A. D. Pogrebnyak, V. N. Borisyuk, A. A. Bagdasaryan // *Condens. Matter Phys.* – 2013. – Vol. 16, № 3. – P. 33803(8pp).

26. Borysiuk 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, Manko N. N. // IEEE 34th Int. Scien. Conf. on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), (Kyiv, 15–18 April, 2014). – 2014. – P. 214–218.
28. Lyashenko I. A. Atomistic simulation of the melting behavior of the Au-Ag nanoparticles with core–shell structure / I. A. Lyashenko, V. N. Borisyuk // IEEE 35th Int. Scien. Conf. on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), (Kyiv, 21–24 April, 2015). – 2015. – P. 155–157.
29. Borisyuk V. N. Atomistic simulations of the mechanical properties of Au-Ag nanorod / V. N. Borisyuk, U. S. Shvets // Proceedings of the 6th Int. Conf. [“Nanomaterials: Applications and Properties” (NAP – 2016)], (Lviv, 14–19 September, 2016). – 2016. – V. 5, № 1. – P. 01NNPT04(3pp).
30. Borisyuk V. N. Modeling of the Elastic Properties of the Core-shell Au-Ag Nanorod / V. N. Borisyuk, I. A. Lyashenko // IEEE 36th Int. Scien. Conf. on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), (Kyiv, 19–21 April, 2016). – 2016. – P. 118–120.
31. Borisyuk V. N. Atomistic simulation of two-dimensional titanium carbide Ti_2C fracture under uniform tensile strain / V. N. Borisyuk // IEEE 37th Int. Scien. Conf. on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), (Kyiv, 18–20 April, 2017). – 2017. – P. 142–145.
32. Mochalin V. Mechanical Properties of MXenes – Insights from Computational Modeling / V. Mochalin, V. N. Borysiuk, Y. Gogotsi. – Boston, USA : MRS Fall Meeting and exhibit Program and exhibit guide – 2016. – P. 346.
33. Mochalin V. Mechanical Properties of MXenes from *In Silico* Experiments / V. Mochalin, V. N. Borysiuk, 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. Borysiuk // 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. Lebedynskyi, I. Iatsunskyi [et al.] // IEEE 37th Int. Conf. on Nanomaterials: Applications & Properties, (Odessa, 10–15 September, 2017). – 2017. – Vol. 1. – P. 01FNC02(4pp).