

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Колосов Андрей Юрьевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОАЛЕСЦЕНЦИИ И
СПЕКАНИЯ В МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
НАНОСИСТЕМАХ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук, доцент
Сдобняков Николай Юрьевич

Тверь – 2020

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Основные направления исследования процесса коалесценции наночастиц.....	25
1.1. Особенности коалесценции наночастиц различных металлов (теория и эксперимент).....	25
1.2. Коалесценция как процесс управления структурой наночастиц различных металлов.....	41
1.3. О методике оценки зависимости минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции.....	48
1.4. О теоретических моделях описания формы манжеты при коалесценции наночастиц металлов и при сцеплении твердых частиц жидкими манжетами	54
1.5. Стадии формирования манжеты и доминантные механизмы коалесценции и спекания между сферическими наночастицами.....	67
1.6. Заключение.....	71
Глава 2. О методике проведения компьютерного эксперимента по моделированию процесса коалесценции наночастиц металлов.....	73
2.1. Об альтернативных вычислительных методах, используемых при моделировании процесса коалесценции металлов.....	73
2.2. Об использовании многочастичного потенциала Гупта для исследования коалесценции нанокластеров металлов.....	75
2.3. Об алгоритме компьютерной программы для моделирования процесса коалесценции нанокластеров металлов. Вспомогательные программы для проведения процедуры моделирования.....	78
2.4. О методике изучения термодинамических и структурных характеристик в процессе формирования манжеты при коалесценции наночастиц металлов.....	82
2.5. Об оценке двугранного угла при коалесценции наночастиц металлов.....	84

2.6. Выводы к главе 2.....	93
Глава 3. О результатах компьютерного эксперимента методом Монте-Карло по моделированию процесса коалесценции для нанокластеров металлов.....	94
3.1 О влиянии формы манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами на размерные зависимости термодинамических характеристик.....	94
3.2. Моделирование процесса коалесценции сферических наночастиц алюминия и золота методом Монте-Карло.....	101
3.3. О закономерностях изменения термодинамических и структурных характеристик в процессе коалесценции для нанокластеров металлов различной геометрии.....	115
3.4. Моделирование процесса формирования наноконтактов в металлических наносистемах.....	122
3.4.1. Определение оптимальных параметров системы для формирования наноконтактов золота между дорожками наноразмерной шины.....	122
3.4.2. Коалесценция металлов как способ нанопайки: поиск стабильных конфигураций.....	128
3.5. О закономерностях формирования моно- и биметаллических наночастиц в процессе коалесценции.....	139
3.6. Моделирование диффузии вблизи раздела металлов в наносплавах Со-М (М=Аu, Сu, Рt).....	149
3.7. Компьютерное моделирование методом Монте-Карло стадий формирования биметаллических наночастиц Ni-Cu.....	158
3.8. О практических аспектах моделирования наноконтактов: процесс взаимодействия в системе зонд СТМ – образец со сложным рельефом.....	168
3.9. Выводы к главе 3.....	171
Заключение.....	174
Список цитируемой литературы.....	176

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Наноразмерные структуры являются объектом интереса для современной фундаментальной и прикладной науки [1]. Огромный интерес к наноразмерным материалам связан как с их специфическими свойствами (в отличие от свойств соответствующих объемных фаз), описание которых требует пересмотра и уточнения классической научной терминологии, а также ряда теоретических положений, так и с перспективами создания новых наносистем с широким набором физико-химических свойств и функциональных возможностей, применение которых становится востребованным в разнообразных отраслях науки и техники (нанoeлектроника, метрология, медицина, электроэнергетика, химическая технология и др.).

Получение наночастиц и наноструктур, а также экспериментальные исследования в этой области являются, как правило, технологически труднореализуемыми и дорогостоящими. Теоретические подходы к изучению наносистем также в полной мере не апробированы. Это делает особо актуальной разработку численных и аналитических методов прогнозирования свойств наночастиц и наносистем, а также протекающих в них процессов, в том числе коалесценции или спекания.

Нанокластеры в конденсированном состоянии имеют иные параметры кристаллической решетки, температуру плавления, теплоемкость, электропроводность, чем соответствующие макрокристаллы. Кроме того, у них появляются новые оптические, электронные и магнитные характеристики [2]. При этом свойства таких наноструктур зависят не только от размеров, но и от способа их организации или самоорганизации. В связи с этим возникает множество задач, связанных с миниатюризацией систем и управлением структурой. Уменьшение логических элементов интегральных микросхем приводит к проблемам создания наноконтактов и нанопроводов [3, 4], которые должны обладать высокой структурной устойчивостью и достаточной электропроводимостью, для того чтобы отвечать новому этапу развития микроэлектроники. Современные технологии обработки и передачи

информации приводят к необходимости промышленного решения проблемы по созданию нанокластеров и наноразмерных пленок, обладающими заданными магнитными свойствами. В таких системах ток может быть спин-поляризован [5], что позволяет увеличить плотность записи. Развитие технологии создания устройств, используемых для магнитной записи, нанодиодов, нанопроволок порождает проблему получения нанокластеров с определенной структурой. В этом случае способность управлять размером и прогнозировать структуру наночастиц, очень важна, поскольку характер расположения атомов – ключевой момент, определяющий свойства этих наночастиц, а также влияет на прочность и эластичность наноструктур. Одним из процессов, с помощью которых можно управлять структурой и размером частиц является коалесценция нанокластеров и спекание наночастиц [6, 7]. Достаточно часто термин «коалесценции» используется применительно к слиянию капель, тогда как процесс образования единой стабильной структуры (агломерата) из двух и более твердых частиц называют спеканием или коагуляцией. Первоначально термин «спекание» имел исключительно технических аспект и отвечал завершающему этапу технологии порошковой металлургии, которому предшествуют получение порошков, их смешивание и прессование. Однако даже четкое разграничение между коалесценцией и спеканием при рассмотрении наноразмерных систем отсутствует [8, 9], что связано, с одной стороны, с размерной зависимостью температуры плавления и кристаллизации наночастиц, а также наличием температурного интервала, в котором происходит так называемое «предплавление» [10] характерное, в том числе для металлических наночастиц. При этом для порошковой металлургии характерно, что спекание осуществляется при температуре $T < T_m^{(\infty)}$ (где $T_m^{(\infty)}$ – температура плавления макроскопического образца). В частности, для твердых растворов термин коалесценции также широко используется [11]. Таким образом, исследование факторов и условий образования моно- и биметаллических наночастиц очень важны как для фундаментальной, так и для прикладной науки, при этом компьютерное моделирование таких систем позволяет

прогнозировать как оптимальные условия функционирования наноустройств на их основе, так и выявлять специфические особенности поведения, когда экспериментальные исследования трудоемки и затратны с точки зрения финансовых вложений [12].

Степень разработанности. На протяжении последних десятилетий в качестве основного метода моделирования наноразмерных систем применяется метод молекулярной динамики. Метод Монте-Карло также позволяет находить термодинамические и структурные характеристики наночастиц, в том числе в процессах плавления и кристаллизации [10, 13]. К настоящему времени число работ, использующих метод Монте-Карло, на порядок меньше, чем работ по молекулярно-динамическому моделированию. Практически отсутствуют работы, в которых одни и те же научные коллективы комплексно исследуют эволюцию моно- и биметаллических наноразмерных систем с использованием как альтернативных методов компьютерного моделирования с целью получения и подтверждения собственных результатов и концепций, так и собственных тщательно разработанных и апробированных компьютерных программ. К сожалению, очень часто отмечается негативная тенденция, связанная с использованием «фирменных» или случайным образом полученных исполняемых файлов без какого-либо знания специфических особенностей и недостатков этих программ, а также без возможности их модернизации или внесения изменений в исходный код. Кроме того, необходимо также отметить, что корректное применение понятий и концепций, включая термодинамические и структурные аспекты, к наночастицам, как правило, обсуждается лишь в единичных работах [14-16]. Таким образом, представляемое исследование посвящено выяснению закономерностей и механизмов формирования структуры и структурных превращений в моно- и биметаллических наночастицах и процессов их взаимодействия. К взаимодействию наночастиц можно отнести, в частности, коалесценцию нанок капель и спекание твердых наночастиц. Изучение закономерностей и механизмов указанных процессов можно рассматривать как научную основу технологии порошковой

металлургии на наномасштабах.

Объекты исследования. В качестве объектов моделирования нами рассматривались свободные моно- и биметаллические нанокластеры на основе золота, серебра, меди, алюминия, никеля, достаточно адекватно описываемые потенциалом сильной связи.

Предмет исследования. Термодинамические и структурные характеристики моно- и биметаллических нанообъектов в процессах коалесценции и спекания, а также влияние на них таких управляющих параметров, как размер, температура, форма, взаимное расположение и др.

Целью данной работы является разработка и реализация комплекса методик для изучения закономерностей и механизмов формирования структуры наносистем в результате моделирования методом Монте-Карло, а также исследование структурных превращений и поведения термодинамических характеристик в моно- и биметаллических наносистемах в процессе их взаимодействия при коалесценции и спекании.

В работе были поставлены следующие **основные задачи исследования**:

1. Разработка модели, позволяющей исследовать эволюцию термодинамических и структурных характеристик моно- и биметаллических наночастиц: температурных и размерных интервалов для практического применения моно- и биметаллических наночастиц в качестве пассивных и активных элементов наноэлектроники; атомистическое моделирование процессов коалесценции и спекания моно- и биметаллических наночастиц, нахождение равновесной формы манжеты, возникающей в процессе коалесценции.

2. Разработка алгоритмов визуализации результатов компьютерных экспериментов: для определения двугранного угла в процессах коалесценции и спекания, анализа наночастиц на присутствие других структур (кроме исходной, например ГЦК), оценки коэффициента диффузии атомов моно- и биметаллических наночастиц.

3. Оценка размерных эффектов, связанных с изменением размера твердых сферических наночастиц при условии постоянства объема манжеты жидкости, а также определение границ стабильности манжеты жидкости на основе анализа изотерм расклинивающего давления.

4. Исследование процессов коалесценции и спекания моно- и биметаллических систем, состоящих из наночастиц золота, меди, серебра, никеля и алюминия. Выяснение закономерностей формирования дочерних наночастиц металлов. Оценка температурного диапазона стабильности для моно- и биметаллических наносистем и определение параметров, управляющих процессами коалесценции и спекания. Определение факторов, определяющих скорость протекания процессов коалесценции и спекания.

5. Разработка методики оценки двугранного угла при коалесценции наночастиц металлов.

6. Анализ механизмов процесса коалесценции, в том числе, таких как поверхностная диффузия и межзеренная диффузия. Расчет коэффициентов диффузии для наночастиц различных металлов (золото, медь, платина), а также оценка степени влияния вакансий на процессы поверхностной и объемной диффузии.

7. Описание условий и стадий процесса формирования биметаллической наносистемы, которая может быть использована для разработки эффективных методов синтеза полиметаллических наноматериалов, отвечающих различным по составу композициям.

8. Анализ возможности интерпретации процесса нанопайки как явления аналогичного процессу коалесценции, определение диапазона температур, при которых наноконтакты остаются стабильными по составу и устойчивыми по отношению к разрушению.

Методология и методы исследования. Воспроизводимость (стабильность) свойств наночастиц и наносистем, а также стабильность самих наночастиц отвечает одной из основных проблем нанотехнологии, тесно связанной со структурой и структурными превращениями в наноразмерных объектах. В свою очередь, структурные характеристики

определяют весь комплекс физико-химических свойств наночастиц и гетероструктур на их основе. Переходя к методам исследования, отметим, что к настоящему времени особую актуальность приобретает также дальнейшее развитие и применение методов компьютерного моделирования. При грамотном применении именно для нанометрового диапазона методы компьютерного моделирования вполне могут конкурировать с методами прямого эксперимента. Вычислительные эксперименты, как правило, достаточно трудоемки, но в гораздо меньшей степени, чем аналогичные прямые эксперименты. Вместе с тем, они гораздо менее затратные, чем прямые эксперименты. Это делает актуальным их применение как в качестве этапа исследований, предваряющего прямые эксперименты, так и для независимой экспертизы результатов прямых экспериментов. Отличительной особенностью нашего подхода к компьютерному моделированию моно- и биметаллических наносистем заключается в регулярном комплексном сравнении результатов, полученных при использовании альтернативных подходов к атомистическому моделированию (метода молекулярной динамики и метода Монте-Карло), а также тщательным анализом и отбором многочастичных потенциалов с учетом результатов *ab initio* и имеющихся экспериментальных данных по однокомпонентным и биметаллическим наносистемам. Очевидно, что это как повышает достоверность получаемых результатов, так и позволяет при использовании собственных тщательно разработанных более гибко изучать специфические закономерности структурных и фазовых превращений в моно- и биметаллических наносистемах.

Как было уже отмечено выше, метод молекулярной динамики к настоящему времени достаточно широко применяется и, соответственно, он описан в ряде источников. Этот метод отвечает моделированию в режиме реального времени и основывается на решении системы уравнений второго закона Ньютона для всех атомов, входящих в исследуемую систему. Обычно применяемый изотермический вариант молекулярной динамики предполагает дополнение основного алгоритма моделирования специальной

компьютерной программой, называемой термостатом и обеспечивающей поддержание заданной температуры без заметного вмешательства в фазовую траекторию системы. Метод Монте-Карло отвечает статистическому (вероятностному) моделированию, при котором каждому атому (по очереди) задается произвольное смещение, величина которого определяется псевдослучайными числами, генерируемыми специальной программой – генератором псевдослучайных чисел. Если потенциальная энергия атома в новом положении ниже, чем в исходном, то новое положение принимается. Более подробно методика моделирования будет изложена в Главе 2.

Сейчас уже очевидно, что методы компьютерного моделирования (Монте-Карло и молекулярная динамика) обладают серьезными перспективами в одних случаях как дополнение, в других как альтернатива чисто теоретическим подходам. Главным их достоинством является тот факт, что с их помощью возможно проследить за эволюцией системы на атомно-молекулярном уровне на каждом этапе моделирования.

Как и в [10, 13] при использовании метода Монте-Карло последовательность микросостояний системы, отвечающих заданному каноническому ансамблю, генерировалась методом существенной выборки. При этом каждую новую конфигурацию строили на основе предыдущей путем перемещения и вращения случайно выбранной наночастицы (с равной вероятностью). Длительность расчетов составляла в среднем 1 000 000 шагов вычислительной схемы до стадии наступления равновесного состояния, которое определялось из анализа потенциальной энергии системы. В целях исключения влияния начального состояния на результаты моделирования каждый компьютерный эксперимент состоял из серии запусков с последующим усреднением результатов.

Научная новизна работы. В результате проведенных исследований были получены следующие новые результаты:

1. Проведено исследование размерной зависимости избыточной свободной энергии манжеты (для различных приближений ее формы), связанное с изменением размера твердых сферических наночастиц при

условии постоянства объема манжеты жидкости, и предложена методика оценки границ стабильности манжеты жидкости на основе анализа изотерм расклинивающего давления.

2. Впервые проведено моделирование процессов коалесценции и спекания между моно- и биметаллическими наночастицами, а также наносистемами различной конфигурации и состава методом Монте-Карло. Компьютерный эксперимент позволил выявить особенности коалесценции различных металлов при изменении расстояния между наночастицами, а также геометрических (двугранный угол, «эффективная длина», размер кластера, форма) и структурных (ориентация кристаллической решетки, тип решетки) характеристик в начальных конфигурациях. Разработан и апробирован алгоритм для распознавания и оценки двугранного угла. Определены температурные диапазоны стабильности рассматриваемых наносистем и условия, влияющие на характер данного процесса (относительный размер исходных наночастиц, скорость изменения формы манжеты и ее структуры, изменения структуры наночастиц и т.д.).

3. Впервые установлено, что размерные зависимости термодинамических характеристик, в частности теплот плавления и кристаллизации, также могут быть фактором как ускоряющим процесс коалесценции, так и замедляющим его.

4. Впервые численно установлены коэффициенты диффузии для различных металлов (золото, медь, платина) в наноразмерном диапазоне, а также учтено влияние вакансий на процессы поверхностной и объемной диффузии. Улучшены и оптимизированы методы анализа и нахождения коэффициента диффузии для моно- и биметаллических систем.

5. Впервые на примере биметаллической наносистемы $Ni - Cu$ описан способ ее формирования, который может быть использован для разработки эффективных методов синтеза полиметаллических наноматериалов различных композиций по составу. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными (изучены с использованием методик просвечивающей электронной сканирующей спектроскопии

высокого разрешения, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии) для биметаллической наносистемы $Ni - Cu$, полученной методом горения в воздушной среде. Анализ данных по структурным характеристикам наночастиц показал тесную интеграцию кристаллических структур Cu и Ni , которые имеют тенденцию образовывать биметаллический сплав.

6. Впервые процессы коалесценции и спекания рассмотрены с точки зрения управляемых процессов с целью их применения в качестве механизма нанопайки. Найдены диапазоны температур, при которых наноконтакты остаются стабильными по составу и устойчивыми по отношению к разрушению. Определены геометрические и структурные характеристики стабильных наноконтактов между дорожками наноразмерной шины в наносистемах $Au - Ag - Au$ и $Au - Al - Au$. Рассмотренные системы наноконтактов и возможные схемы их взаимодействия с дорожками наноразмерных шин, находят свое подтверждение, как при использовании альтернативных методов моделирования, так и в натурном эксперименте.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Предложен и апробирован подход к моделированию процессов коалесценции и спекания моно- и биметаллических наночастиц различной формы методом Монте-Карло, для изучения поведения эволюции термодинамических и структурных характеристик в процессе их взаимодействия. Необходимо отметить, что результаты исследования размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик моно- и биметаллических наночастиц различной формы уже находят практическое применение в процессах спонтанной и управляемой коалесценции, технологии нанопайки, представляющих интерес с точки зрения создания активных и пассивных элементов для наноэлектроники, а также для развития технологии создания наноконпозиционных материалов. Кроме того, установлено, что форма, взаимная ориентация и размер моно- и биметаллических наночастиц и наносистем существенно влияет на характер и скорость процессов коалесценции и спекания, что, в конечном счете, определяет стабильность и прочность образуемой манжеты и является

ключевым фактором при создании наноконтактов.

2. Предложена методика и проведены численные оценки отношения энергии границы зерен (grain boundary energy) к поверхностной энергии на основе анализа изменения двугранного угла манжеты, в том числе для биметаллических наночастиц с различным соотношением компонентов.

3. Улучшены и оптимизированы методы анализа и нахождения коэффициента диффузии для моно- и биметаллических систем, описаны и проанализированы основные механизмы процесса коалесценции, такие как поверхностная диффузия и межзеренная диффузия.

4. Закономерности (в том числе размерные) и механизмы процессов коалесценции и спекания моно- и биметаллических наночастиц различной формы и наносистем необходимо учитывать для корректного определения размерных и температурных интервалов, а также других условий при промышленном внедрении для штатного функционирования устройств на основе наноразмерных элементов, а также оценки факторов, влияющих на стабильность наноструктурированных материалов.

5. Технология управляемой коалесценции позволяет получать биметаллические наночастицы с равномерным распределением компонентов, а также исследовать и анализировать сегрегационные явления. Известно, что адсорбционные и каталитические свойства и коррозионная стойкость биметаллических наночастиц значительно зависят от величины удельной поверхности на единицу объема или веса. Удельная поверхность является размерно-зависимой величиной, но в большей степени зависит от развитости поверхности, которая в свою очередь определяется условиями получения биметаллических наноструктур.

6. На примере наночастиц алюминия и манжеты, представленной органической жидкостью – деканом, предложен и апробирован подход по исследованию зависимости избыточной свободной энергии манжеты, связанные изменением размера твердых сферических наночастиц при условии постоянства объема манжеты жидкости (т.е. при изменении «эффективной» средней толщины манжеты). Данный подход позволяет

оценивать границы стабильности манжеты жидкости на основе анализа изотерм расклинивающего давления.

Личный вклад автора. Лично автором получены и проанализированы результаты моделирования коалесценции и спекания моно- и биметаллических нанокластеров и нанобъектов, разработана программная оболочка Metropolis и ряд других программных продуктов, которые позволяют проводить комплексное исследование, упростить запуск расчёта различных вычислительных движков (отдельные их структурные элементы разработаны совместно с научным руководителем доцентом кафедры общей физики к. ф.-м. н. Н.Ю. Сдобняковым, к.ф.-м.н. Д.Н. Соколовым), самостоятельно проведены расчеты и анализ соответствующих термодинамических и структурных характеристик.

Положения, выносимые на защиту:

1. В результате моделирования процессов коалесценции и спекания моно- и биметаллических наночастиц и наносистем установлено, что закономерности этих процессов определяются конфигурацией, составом, начальным расстоянием между наночастицами, а также их взаимной ориентацией.

2. Геометрия металлических нанокластеров определяет закономерности изменения термодинамических и структурных характеристик в процессах коалесценции и спекания.

3. Разработанный метод нахождения коэффициента диффузии для моно- и биметаллических наночастиц позволяет оценить степень влияния вакансий на процессы поверхностной и объемной диффузии.

4. Размерные зависимости термодинамических характеристик, в частности размерные зависимости теплот плавления и кристаллизации оказывают влияние на скорости процессов коалесценции и спекания.

5. Моделирование формирования наноконтактов между дорожками наноразмерной шины с анализом стабильных конфигураций позволяет определять оптимальные параметры для формирования стабильных конфигураций наноконтактов и позволит создать технологию управляемой

коалесценции как механизма нанопайки.

Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов обуславливается как корректностью постановки задачи, так и апробированным для различных моно- и биметаллических наносистем потенциалом межатомных взаимодействий. Все проведенные расчеты в рамках компьютерного эксперимента являются воспроизводимыми, используемая модель, применительно к исследуемым задачам, адекватна и тщательно протестирована, полученные нами результаты согласуются с известными данными компьютерных экспериментов, а также с экспериментальными данными. Кроме того, результаты исследований были получены в рамках выполнения работ диссертантом по грантам РФФИ № 16-33-00742 «Исследование и оптимизация процессов структурообразования в наночастицах и наносплавах ГЦК металлов (теория и компьютерное моделирование)» (руководитель проекта), № 17-53-04010 «Моделирование и разработка новых методов направленного синтеза биметаллических и металлокерамических каталитических наноматериалов различной морфологии» (исполнитель проекта), № 18-38-00571 «Влияние объемной диффузии и поверхностной сегрегации на структурную стабильность биметаллических нанопроволок и наноплёнок» (исполнитель проекта), № 20-37-70007 «Разработка метаэвристических методов классификации и предсказания атомистической структуры металлических наночастиц и биметаллических наносплавов» (исполнитель проекта), а также грантов Минобрнауки РФ по выполнению государственных работ в сфере научной деятельности (проекты № 3.2448.2014/К, № 0817-2020-0007, исполнитель) и получили положительную оценку в ходе научной экспертизы.

Апробация работы. Результаты данной работы были доложены и обсуждены на ряде как российских, так и международных конференций, а именно на Всероссийской конференции по наноматериалам (Москва, 2011 г.), VIII национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии» (Москва, 2011г.),

международных междисциплинарных симпозиумах «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик, 2012, 2015 гг.), IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics (Moscow, 2013), V Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2013 г.), Международном симпозиуме «Физика кристаллов» (Москва, 2013 г.), XIX, International conference on chemical thermodynamics in Russia (Moscow, 2013 г.), VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества/Кристаллизация и материалы нового поколения» (Иваново, 2014, 2016, 2018 гг.), международных междисциплинарных симпозиумах «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (Ростов-на-Дону, 2014, 2016 гг.), международных научно-технических конференциях «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2014-2019 гг.), IX, X международных научно-практических конференциях «Нанотехнологии – производству» (Фрязино, 2013, 2014 гг.), международных научно-технических конференциях «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (Москва, 2012-2014, 2016-2018 гг.), 6-й Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов (Москва, 2015, 2017 гг.), XIX Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2015 г.), международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур» (Курск, 2017 г.), международных симпозиумах «Упорядочение в минералах и сплавах» (Ростов-на-Дону, 2017, 2018 гг.), VIII международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений и фазовые переходы» (Нальчик, 2018 г.), международных научных конференциях «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2016, 2018, 2019 гг.).

Публикации. Материалы диссертации были опубликованы в 80 печатных работах. Из них 22 в рецензируемых научных изданиях (включая

издания, входящие в международные базы данных Scopus и Web of Science), одобренных ВАК РФ, а также 6 свидетельств о регистрации программ на ЭВМ, перечень которых состоит из следующих наименований:

1. Сдобняков, Н.Ю. Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, **А.Ю. Колосов**, Н.В. Новожилов, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С. 337-344.
2. Соколов, Д.Н. Исследование изменения формы наночастиц золота при фазовом переходе кристалл-жидкость / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, **А.Ю. Колосов** // Ученые записки Орловского государственного университета. – 2013. – №3 (53). – С. 85-90.
3. Сдобняков, Н.Ю. О влиянии формы манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами на размерные зависимости термодинамических характеристик / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, **А.Ю. Колосов**, А.С. Антонов, А.Н. Базулев, Н.В. Новожилов // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 75-77.
4. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Н.В. Новожилов, В.А. Хашин, Д.Н. Соколов // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 65-71.
5. Соколов, Д.Н. О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, Н.В. Новожилов, О.В. Михайлова, А.С. Антонов // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 78-80.
6. Сдобняков, Н.Ю. Математическая модель манжеты жидкости между двумя твердыми сферическими частицами одинакового радиуса / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Е.М. Козлова, Т.М. Неверова, **А.Ю. Колосов** // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Прикладная математика». – 2014. – № 1. – С. 5-19.
7. Сдобняков, Н.Ю. О влиянии поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц алюминия

при плавлении / Н.Ю. Сдобняков, Т.А. Ванюшева, **А.Ю. Колосов**, Д.Н. Соколов, Н.В. Новожилов, А.С. Михайлов, А.П. Андрийчук, И.В. Карташов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 2. – С. 60-68. (Sdobnyakov, N.Yu. On the influence of surface and bulk defects on the thermodynamic and structural characteristics of Al nanoparticles during melting / N.Yu. Sdobnyakov, **A.Yu. Kolosov**, D.N. Sokolov, N.V. Novozhilov, A.S. Mikhailov, A.P. Andriyчук, I.V. Kartashov // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – V. 9. – I. 1. – P. 164-171).

8. Мясниченко, В.С. Анизотропия поверхностной энергии и направленный рост модельных ГЦК-нанокристаллов / В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, **А.Ю. Колосов**, Д.Н. Соколов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 7/2. – P. 175-179.

9. **Kolosov, A.Yu.** Investigation into the structure and features of the coalescence of differently shaped metal nanoclusters / A.Yu. Kolosov, N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, D.N. Sokolov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – V. 10. – № 6. – P. 1292–1299.

10. **Kolosov, A.Yu.** Estimation of the dihedral angle between metal nanoparticles during their coalescence / A.Yu. Kolosov, D.N. Sokolov, N.Yu. Sdobnyakov, P.V. Komarov, S.S. Bogdanov, A.A. Bogatov, V.S. Myasnichenko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – V. 9. – № 5. – P. 05042-1-05042-4.

11. Мясниченко, В.С. Изучение условий для формирования фаз Лавеса в ультратонких биметаллических плёнках / В.С. Мясниченко, **А.Ю. Колосов**, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков // Известия КБГУ. – 2017. – Т. VII. – № 3. – С. 58-61.

12. **Колосов, А.Ю.** Изучение механизма и условий коалесценции наночастиц металлов различной геометрии / А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, А.А. Богатов, С.С. Богданов // Известия КБГУ. – 2017. – Т. VII. – № 3. С. 62-70.

13. Ершов, П.М. Исследование размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации и удельной избыточной поверхностной энергии наночастиц никеля вблизи фазового перехода плавление/кристаллизация / П.М. Ершов, **А.Ю. Колосов**, В.С. Мясниченко, Д.Н. Соколов, А.А. Хорт, С.С. Богданов, А.Н. Шиманская, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Вып. 10. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – Вып. 10. – С. 242-251.
14. **Колосов, А.Ю.** О закономерностях формирования моно- и биметаллических наночастиц в процессе коалесценции / А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко, С.С. Богданов, В.И. Романовский, Н.И. Непша, К.Р. Щербатых, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Вып. 10. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – Вып. 10. – С. 359-367.
15. Мясниченко, В.С. Расчёт поверхностной энергии медных нитевидных нанокристаллов различной толщины и ориентации / В.С. Мясниченко, **А.Ю. Колосов**, Д.Н. Соколов, П.М. Ершов, Е.М. Давыденкова, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Вып. 10. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – Вып. 10. – С. 477-484.
16. Самсонов, В.М. Комплексный подход к атомистическому моделированию размерных зависимостей температуры и теплоты плавления наночастиц кобальта: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, И.В. Талызин, Д.Н. Соколов, В.С. Мясниченко, С.А. Васильев, **А.Ю. Колосов** // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 12. – С. 31-35.
17. Богданов, С.С. Особенности процесса кристаллизации в

биметаллических наноструктурах под внешним давлением / С.С. Богданов, В.С. Мясниченко, **А.Ю. Колосов**, Д.Н. Соколов, Ю.Н. Акимова, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Вып. 11. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – Вып. 11. – С. 422-430.

18. Мясниченко, В.С. Компьютерные модели процесса избирательной коррозии бинарных металлических наночастиц / В.С. Мясниченко, В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель, С.А. Васильев, **А.Ю. Колосов**, К.Г. Савина, П.М. Ершов, Д.Н. Соколов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Вып. 11. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – Вып. 11. – С. 487-499.

19. Мясниченко, В.С. Моделирование диффузии вблизи раздела металлов в наносплавах Co – M (M = Au, Cu, Pt) / В.С. Мясниченко, **А.Ю. Колосов**, К.Р. Щербатых, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Вып. 11. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – Вып. 11. – С. 500-510.

20. Сдобняков, Н.Ю. К проблеме стабильности/нестабильности биметаллических структур Co (ядро) / Au (оболочка) и Au (ядро) / Co (оболочка): атомистическое моделирование / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, **А.Ю. Колосов**, С.А. Васильев, В.С. Мясниченко, Д.Н. Соколов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Вып. 11. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – Вып. 11. – С. 520-534.

21. Myasnichenko, V.S. Simulation of crystalline phase formation in titanium-based bimetallic clusters / V.S. Myasnichenko, N.Yu. Sdobnyakov, P.M. Ershov, D.N. Sokolov, **A.Yu. Kolosov**, E.M. Davydenkova // Journal of Nano Research.

– 2020. – V. 61. – P. 32-41.

22. Sdobnyakov, N. Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles / N. Sdobnyakov, A. Khort, V. Myasnichenko, K. Podbolotov, E. Romanovskaia, **A. Kolosov**, D. Sokolov, V. Romanovski // Computational Materials Science. – 2020. – V. 184. – Art. № 109936. – 12 p.

Свидетельства о регистрации программ на ЭВМ:

1. Свидетельство № 2017614913 Российская Федерация. Программа распознавания и вычисления угла манжеты между двумя наночастицами: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, **А.Ю. Колосов**, А.А. Богатов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2017612136; заявл. 16.03.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 2.05.2017. – [1] с.

2. Свидетельство № 2017615233 Российская Федерация. Программа моделирования термодинамических характеристик манжеты жидкости: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, **А.Ю. Колосов**, А.А. Богатов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2017612122; заявл. 16.03.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 5.05.2017. – [1] с.

3. Свидетельство № 2017615289 Российская Федерация. Программа моделирования термодинамических характеристик сложных наносистем: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, **А.Ю. Колосов**; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2017612145; заявл. 16.03.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.05.2017. – [1] с.

4. Свидетельство № 2017615290 Российская Федерация. Программа моделирования термодинамических характеристик однородных нанокластеров: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, **А.Ю. Колосов**; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2017612146; заявл. 16.03.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.05.2017. – [1] с.

5. Свидетельство № 2017615319 Российская Федерация. Оболочка управления вычислительными процессами: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, **А.Ю. Колосов**, А.С. Антонов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2017612141; заявл. 16.03.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 12.05.2017. – [1] с.

6. Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, **А.Ю. Колосов**, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – [1] с.

Структура и объём работы. Данная диссертация состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, а также списка цитируемой литературы, включающего 187 наименований. Объем работы составляет 200 страниц, включая 101 иллюстрацию и 20 таблиц.

Во *введении* показана актуальность темы диссертации, приведен краткий обзор статей, описывающий как современное состояние исследуемой области, так и конкретное место, которое данная работа занимает в ней. Помимо этого сформулированы цели и задачи диссертации, перечислены полученные результаты, продемонстрирована их научно-

практическая ценность, а также показаны их обоснованность и достоверность. И наконец, во *введении* приведены положения, выносимые на защиту, и в кратком изложении описано содержание разделов диссертации.

В *первой главе* представлен обзор основных направлений исследования процессов коалесценции и спекания. Рассмотрены особенности коалесценции наночастиц различных металлов и коалесценции как процесса управления структурой. Представлены результаты экспериментов и теоретическое обоснование. Описана методика оценки зависимости минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции, а также теоретические модели описания формы манжеты при коалесценции и спекании наночастиц металлов и при сцеплении твердых наночастиц жидкими манжетами. Рассмотрены стадии формирования манжеты и доминантные механизмы спекания между сферическими наночастицами.

Во *второй главе* описана методика проведения компьютерного эксперимента по моделированию термодинамических и структурных характеристик нанокластеров металлов с использованием метода Монте-Карло, описана возможность применения потенциала Гупта для описания межатомного взаимодействия в металлических системах. Кроме того, описаны альтернативные методы моделирования процессов коалесценции и спекания металлических наносистем. Рассмотрен алгоритм программы Metropolis, его возможности, а также дополнительное программное обеспечение для проведения моделирования и анализа результатов. Проведена оценка двугранных углов манжеты в процессах коалесценции и спекания наночастиц, описаны алгоритмы оценки и возможности программ.

Третья глава посвящена непосредственному описанию результатов компьютерного эксперимента методом Монте-Карло по моделированию процессов коалесценции и спекания для нанокластеров металлов. Проведена оценка влияния формы манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами на размерные зависимости термодинамических характеристик. Рассмотрены закономерности изменения термодинамических и структурных характеристик в процессах коалесценции и спекания для

нанокластеров металлов различной геометрии. Проведено моделирование процесса формирования наноконтактов между дорожками наноразмерной шины и выявлены оптимальные параметры системы для образования стабильных конфигураций. Рассмотрены и проанализированы закономерности формирования моно- и биметаллических наночастиц в процессах коалесценции и спекания, в частности, рассмотрена биметаллическая система $Ni - Cu$. Исследованы процессы диффузии вблизи раздела металлов в наносплавах при процессе плавления. Рассмотрен вопрос о практических аспектах моделирования наноконтактов: процесс взаимодействия в системе зонд СТМ – образец со сложным рельефом.

Завершается работа *основными результатами и выводами*.

Благодарность. Автор выражает признательность научному руководителю доценту кафедры общей физики, к. ф.-м. н. Н.Ю. Сдобнякову, а также д. ф.-м. н. В.М. Самсонову и д. ф.-м. н. П.В. Комарову, совместно с которыми проводились исследования и подготовлен ряд публикаций по теме диссертационной работы. Автор и его научный руководитель благодарны коллегам к. ф.-м. н. Д.Н. Соколову, к. ф.-м. н. А.С. Антонову, В.С. Мясниченко за обсуждение результатов работы на научных конференциях и за плодотворное сотрудничество. Автор признателен А.В. Исаеву за предоставленные сервера для проведения компьютерных экспериментов.

Глава 1. Основные направления исследования процесса коалесценции наночастиц

1.1. Особенности коалесценции наночастиц различных металлов (теория и эксперимент)

В работе [17] авторами исследуются особенности коалесценции наночастиц кобальта. Установлено, что наночастицы, находящиеся в непосредственном контакте с подложкой относительно неподвижны, тогда как частицы кобальта, расположенные на поверхности могут самостоятельно перестраиваться в течение высокотемпературного отжига и дальнейшей коалесценции. Действительно, близкие по размеру частицы до коалесценции в непосредственной близости друг от друга формируют область, имеющую форму дуги для конечного размера манжеты и после этого к коалесценции практически сферической частицей. Это отличается от теоретических предсказаний, согласно которым манжета появляется в момент точечного контакта. Авторами было показано, что после образования манжеты происходит переход от относительно быстрой стадии коалесценции к медленной. Кроме того, процесс коалесценции происходит быстрее с уменьшением размера частиц, а в случае неравного размера, в процессе роста по Освальду наименьшая частица поглощается находящейся рядом большей частицей.

Микроскопическая теория коалесценции с использованием понятия атомной поверхностной диффузии предсказывает следующее выражение для времени коалесценции:

$$\tau_c = \frac{k_b T}{C D_s \gamma} \left[\frac{R}{a} \right]^4, \quad (1.1)$$

где R – радиус наночастицы радиуса, γ – поверхностное натяжение, C – константа, D_s – константа поверхностной диффузии, a – атомный размер.

В процессе роста манжеты площадь поверхности спекаемых частиц уменьшается, приводя к высвобождению поверхностной энергии в виде теплоты, которая увеличивает скорость атомной диффузии. Численную

оценку увеличения температуры частицы можно провести с помощью уравнения [18]:

$$\Delta T = \frac{3\sigma}{\rho c_v R_2} \frac{\left[1 + (R_1/R_2)^2\right] - \left[1 + (R_1/R_2)^3\right]^{2/3}}{\left[1 + (R_1/R_2)^3\right]}, \quad (1.2)$$

где при $R_1 = R_2 = 15$ нм оценка величины изменения температуры дает $\Delta T \approx 160$ К для кобальта. При этом в данном соотношении для поверхностного натяжения σ , теплоемкости c_v и объемной плотности ρ используются значения, соответствующие массивной фазе.

Результаты ΔT для процесса коалесценции икосаэдра золота и их сравнение с оценкой уравнения (1.2) показаны на рис. 3. Из сравнения видно, что даже при наличии значительного повышения температуры для всех размеров частиц, повышение температуры отстает от теоретических оценок более чем на 100 К. Это можно объяснить тем, что ни начальная структура, ни конечная, не является строго сферической и таким образом превращение поверхностной энергии в тепловую энергию меньше, чем ожидалось в случае наносферы. С другой стороны можно отметить, что различия между результатами моделирования и теоретической оценкой становятся менее выраженными.

На рис. 4 представлены наши расчетные данные для размерных зависимостей повышения температуры за счет коалесценции для наночастиц алюминия (кривая 1), меди (кривая 2) и кобальта (кривая 3) на основании экспериментальных данных для поверхностного натяжения, теплоемкости и плотности.

На рис. 5 (а) показаны различные стадии коалесценции одинаковых по размеру частиц кобальта при температуре отжига 850 °С. Процесс коалесценции, после формирования манжеты, ускоряется, по сравнению с медленными начальными стадиями, где частицы двигались и приспособлялись, чтобы соответствовать друг другу.

Рис. 5 (б) – процесс коалесценции различных по размеру частиц кобальта при температуре отжига 700 °С

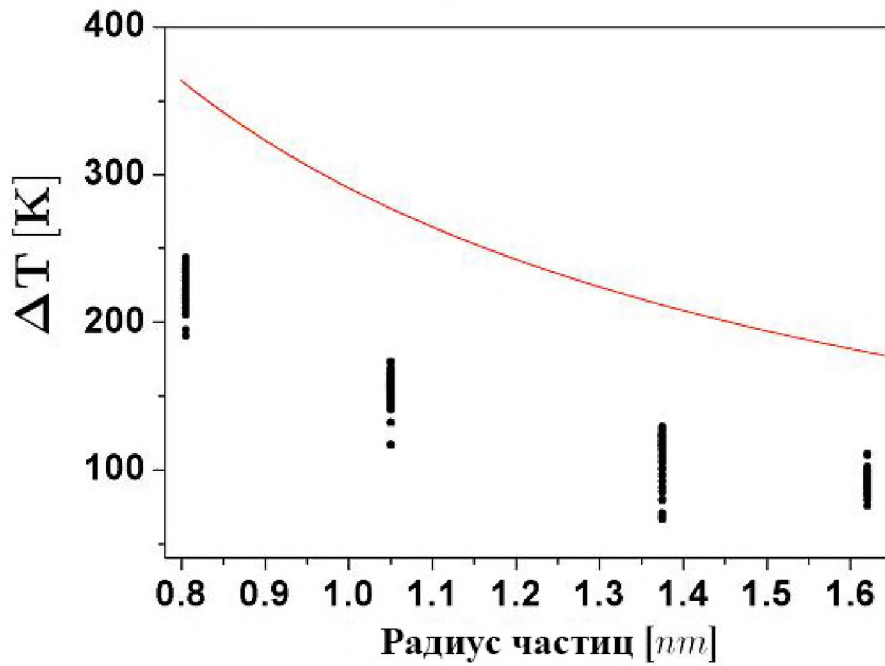


Рис. 3 Повышение температуры за счет коалесценции икосаэдрических наночастиц золота, как функции размера наночастиц. Точки предоставляют результат моделирования в работе [19], а пунктирная линия, ожидаемое поведение ΔT , предполагая сферичность формы и значения поверхностного натяжения, теплоемкости и плотности при постоянном объеме.

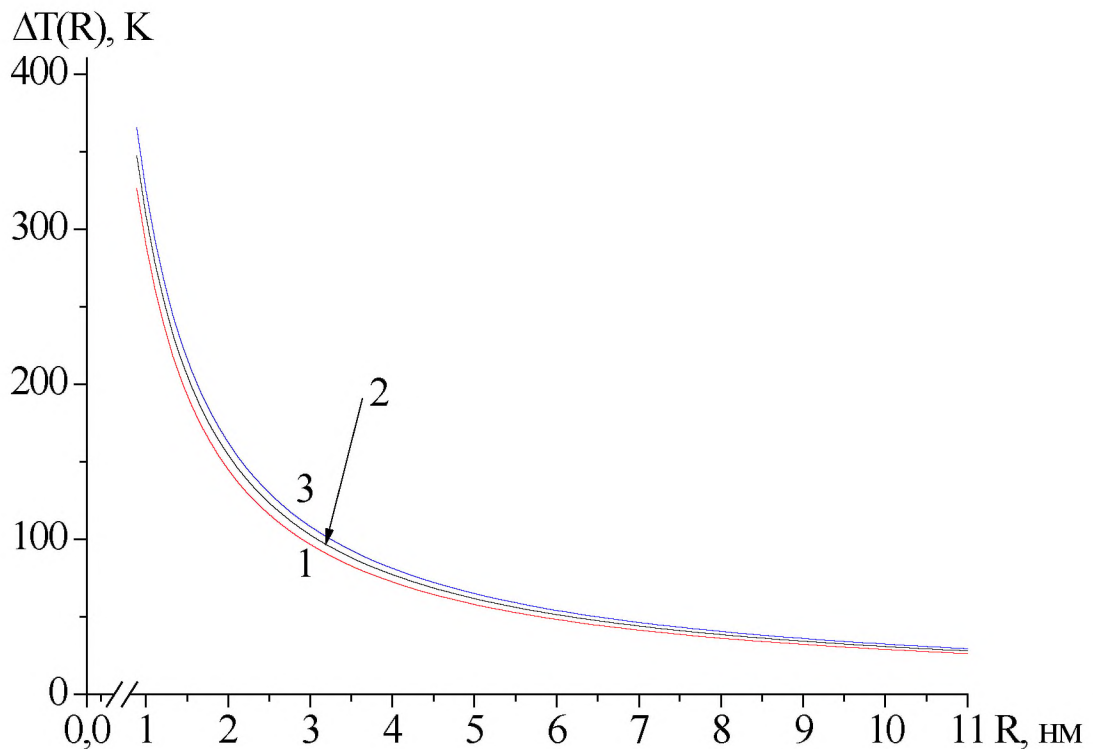


Рис. 4 Размерные зависимости повышение температуры за счет коалесценции для наночастиц алюминия (кривая 1), меди (кривая 2) и кобальта (кривая 3).

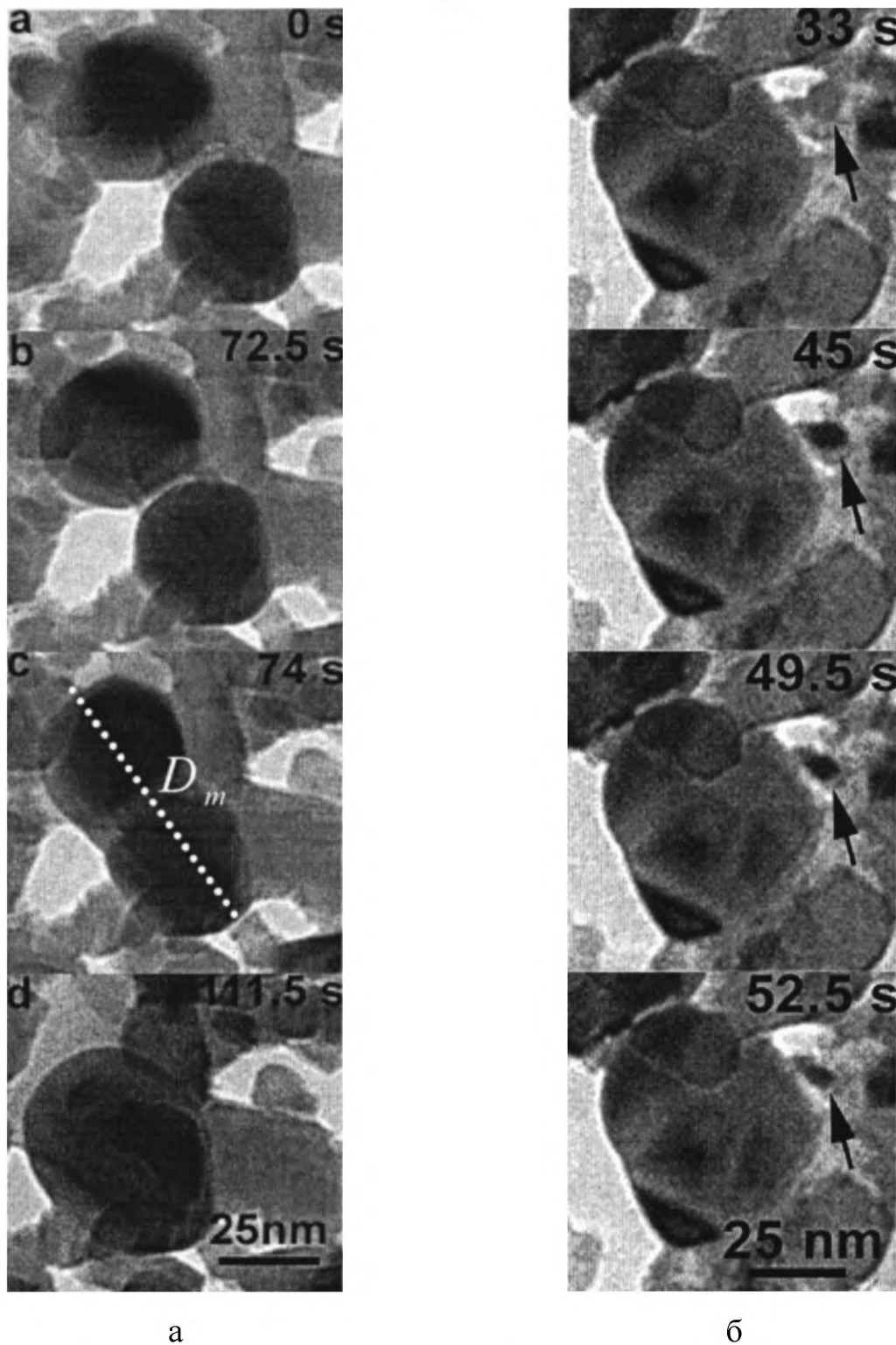


Рис. 5. (а) Последовательность фотографий просвечивающего электронного микроскопа различных этапов коалесценции двух частиц кобальта одинакового размера в процессе отжига при 850 °С. Пунктирная линия показывает максимальное расстояние между частицами. (б) Последовательные стадии коалесценции меньшей по размеру частицы с большей при температуре отжига 700 °С. Стрелка указывает положение меньшей по размеру частицы [17].

Таблица 1. Значение величин, входящих в выражение (1.2), данные взяты из работы [20]

Вещество	$\sigma, \text{мДж} / \text{м}^2$	$\rho, 10^3 \text{кг} / \text{м}^3$	$c_v, \text{Дж} / (\text{кг} \cdot \text{К})$
<i>Cu</i>	1720	8,96	384
<i>Au</i>	1450	19,32	129
<i>Al</i>	1140	2,69	902
<i>Co</i>	1970	8,90	421

В работе [21] исследуется процесс коалесценции двух наночастиц золота для ряда начальных температур и начальных радиусов в вакууме с помощью моделирования методом молекулярной динамики. Изменение радиусов инерции во время коалесценции частицы оценено через MD, определено как:

$$G = R_\alpha^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \alpha_i^2, \quad (1.3)$$

где $\alpha = x, y, z$ – координаты молекулы и N – полное количество молекул, участвующих в моделировании, это показано на рис. 6 для двух частиц с радиусом в 2 нм и начальной температурой 895 К.

Типичный переходной процесс может быть characterized двумя главными стадиями:

1. первая фаза – протекающая очень быстро, где происходит формирование манжеты между двумя частицами и ее рост по степенному закону:

$$\left(\frac{x}{r_p} \right)^n = \frac{Bt}{r_p^m} \quad (1.4)$$

Здесь r_p – начальный радиус частицы, x – радиус манжеты, t – время, B – константа, зависящая от температуры. Данный процесс не зависит ни от радиуса частиц, ни от начальной температуры. Длительность этой фазы составляет до 0,3 нс.

2. вторая фаза – исчезновение манжеты и формирование одной частицы. Изменение радиуса инерции в этом случае происходит гораздо медленнее. В случае, представленном на рис. 6 реальная сферическая форма не достигается в течение всего времени моделирования.

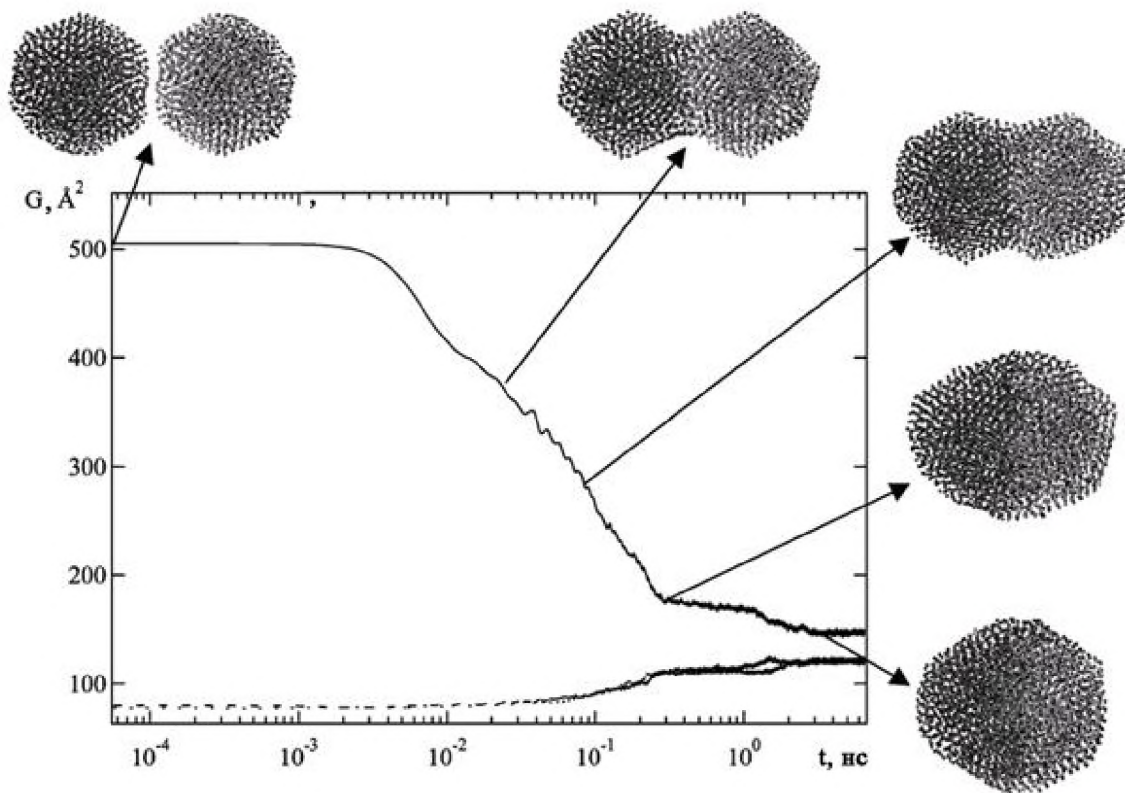


Рис. 6. Время эволюции радиусов инерции в трех направлениях x (непрерывная линия) и y, z (пунктирные линии) во время спекания двух наночастиц: радиус – 2 нм и начальной температурой 895 К [21].

Как отмечается в работах [22, 23] доминирующим механизмом в этой фазе процесса может быть твердотельная внутренняя самодиффузия, управляемая градиентами натяжений, существование которых является следствием несовершенства сферической формы частицы. Кроме того, в отличие от жидкостей, в твердых частицах возможно формирование конечной конфигурации, имеющей несферическую форму, поскольку градиент поверхностной энергии, который стремится сформировать сферическую форму, может быть недостаточным, чтобы преодолеть устойчивость кристаллической структурой тела. В этой фазе внутренняя

перестановка в строении кристаллической решетки является более ярко выраженной, чем в первой фазе.

На рис. 6 так же приведена последовательность строения атома. Начальная форма наночастицы золота перед тающим переходом – обрезанный октаэдр, потому что поверхностная энергия асимметрична вдоль поверхностей направления (поверхность (111) имеет наименьшую энергию [24]). Это приводит к ненулевому начальному радиусу манжеты, размер которого будет зависеть от начальной контактной области между этими двумя частицами (см. рис. 7). Такая реальная ситуация не совпадает с предположением о двух совершенно сферических частицах, используемых в феноменологической модели.

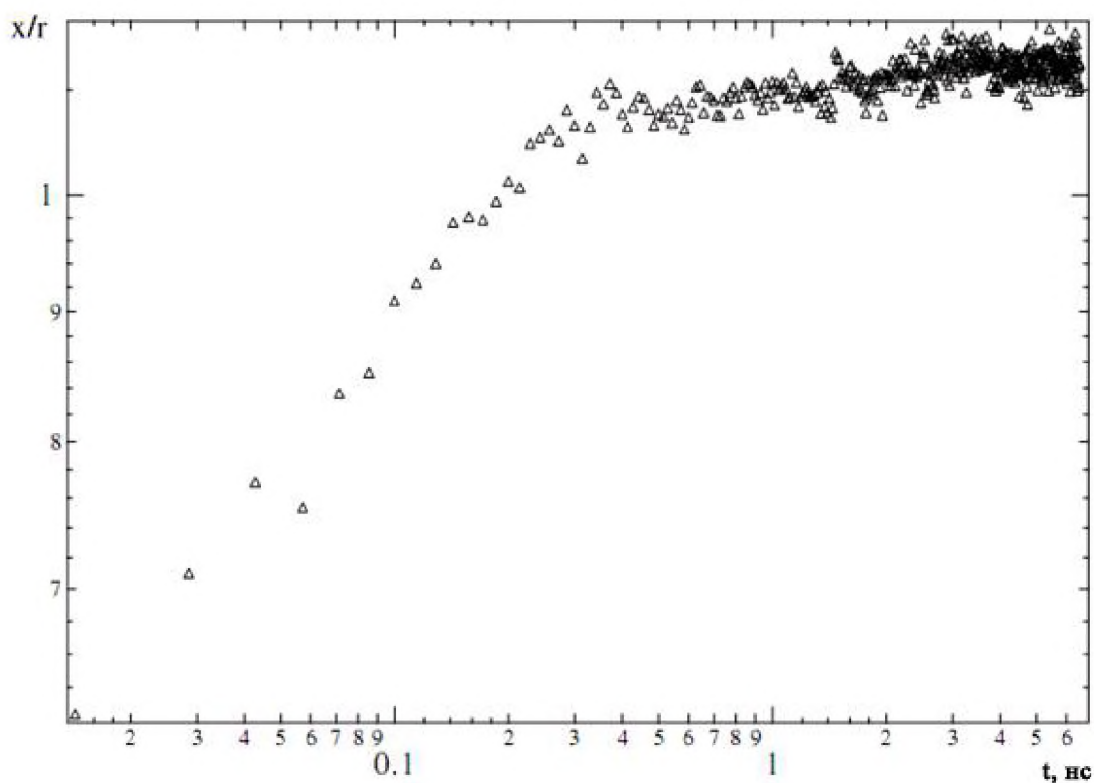


Рис. 7. Время изменения относительного размера манжеты во время спекания двух наночастиц [21].

Дополнительно в работе [21] было изучено влияние начальной ориентации решетки, моделируя два случая двух частиц радиуса 2,23 нм и

начальной температурой 938 К с различной исходной ориентацией. В процессе моделирования для копии одной из частиц был осуществлен параллельный перенос относительно оригинала и поворот против часовой стрелки на 45° . Две начальных конфигурации изображены в первых кадрах рис. 8.

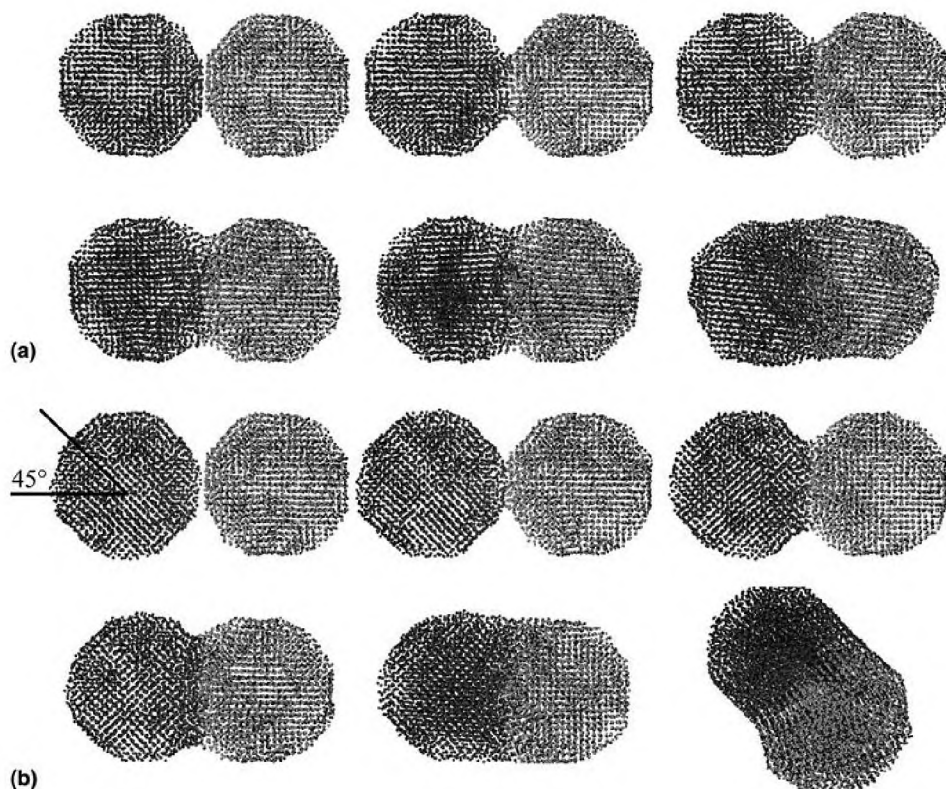


Рис. 8. Сравнение механизма спекания двух частиц с радиусом 2,23 нм и начальной температурой 938 К для двух различных начальных ориентаций решетки. Период времени между кадрами структуры не постоянен [21].

В обоих процессах спекания наблюдаются две фазы, описанные выше. Однако начальная конфигурация в целом влияет на весь переходный процесс. Случай спекания, в котором одна частица вращается, приносит меньшую начальную область контакта между частицами. Частицы, имеющие первоначально большую контактную область и соответственно меньший потенциальный градиент, развиваются медленнее, чем те, которые имеют меньшую область контакта. Во время формирования манжеты, начинается небольшая перестройка решетки и у этих частиц существует незначительное

относительное вращение. Такое вращение более выражено, когда начальное расположение решетки частиц различно. Подобное вращение наблюдается и при других условиях моделирования, в частности, при температуре существенно ниже температуры плавления и авторы [21] предполагают, что механические напряжения внутри самой частицы вследствие существенной атомной перестановки являются достаточно большими, чтобы вызвать вращение частицы как целого.

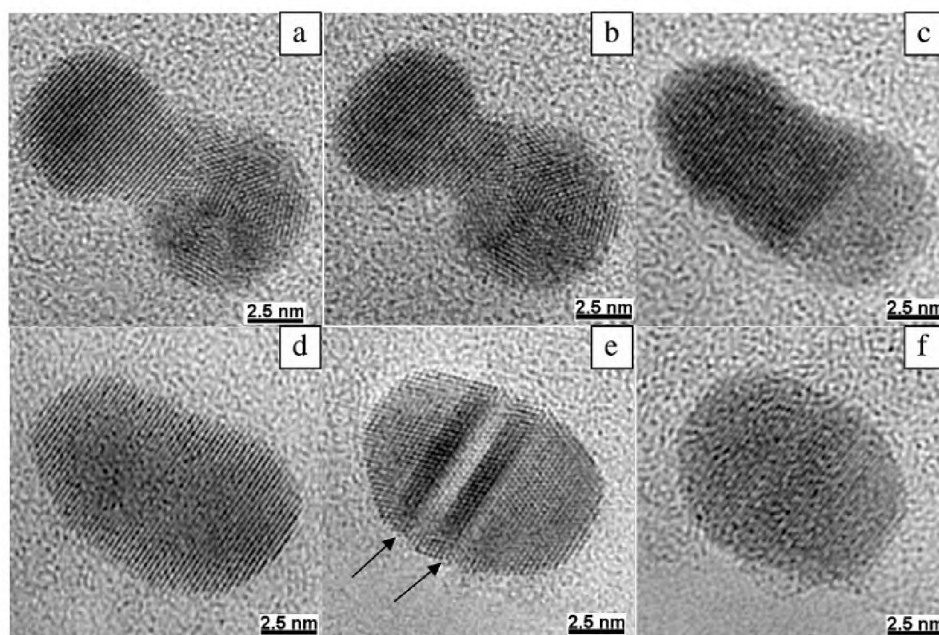


Рис. 9 Коалесценция между наночастицами *Au* с различной кристаллической структурой: a, b – формирование манжеты на контактных поверхностях, наблюдается выравнивание плоскостей в прямоугольнике; c – плоскости выравниваются между этими частицами и манжета расширяется; d – плоскости полностью выровнялись и «пустоты», образованные манжетой, исчезают; e – начинают появляться дефекты плоскости в результате напряжения в новой структуре; f – в сформированной структуре напряжения уменьшились, структурные дефекты не наблюдаются [25].

В работе [25], представлен краткий обзор главных факторов, которые управляют процессами коалесценции наночастиц. При описании процесса коалесценции рассматриваются три фактора: поверхностная диффузия, физические и термодинамические свойства частиц, также механизм

коалесценции. Было показано, что свойства поверхностных слоев наночастиц, структура которых подобна структуре жидкости, могут играть существенную роль в этом процессе. Кроме того, в данной работе представлены экспериментальные доказательства нашей концепции на основе анализа данных, полученных с использованием электронного микроскопа высокого разрешения для различных типов наночастиц (см. рис. 9-11).

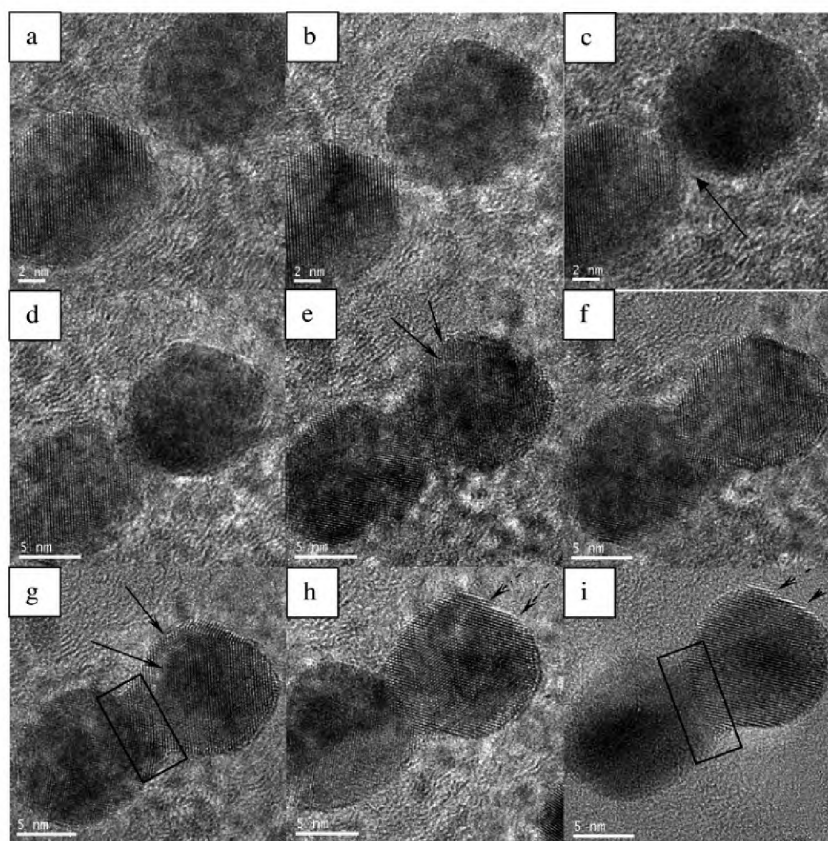


Рис. 10. Механизм коалесценции между двумя биметаллическими наночастицами $Au - Pb$: а – подход частиц; б – переориентация вошедших в контакт частиц; с, d – расширение манжеты с плавлением поверхностных атомов и наблюдается тенденция выравнивания плоскостей; е – появление существенных отличий между поверхностным слоем и ядром в частице; ф, g – контакт поверхностного слоя все еще наблюдается, но манжета продолжает выравниваться; h – наблюдается поверхностное перестроение, как обозначено стрелками; i – даже при существовании некоторой перестановки атомов, граница между частицами видна из-за частичной коалесценции [25].

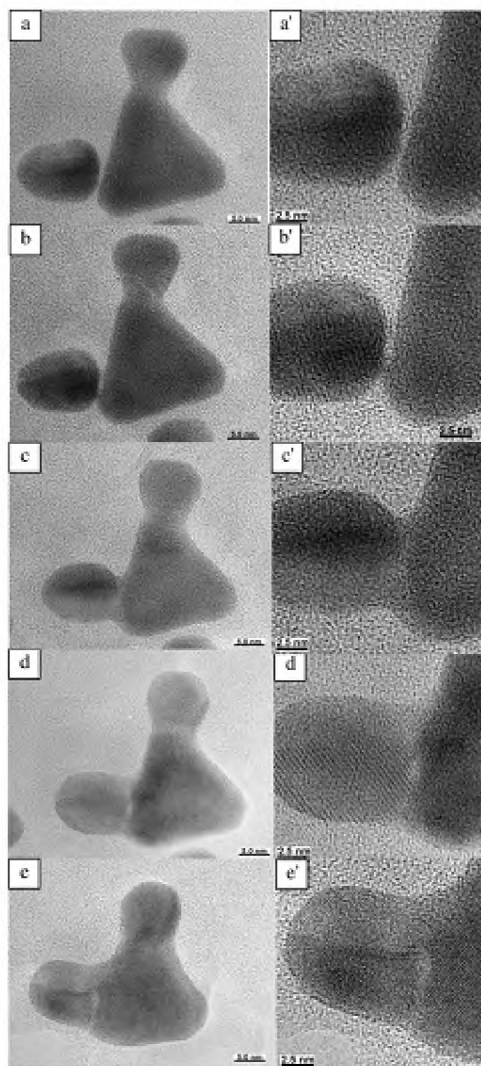


Рис. 11 Коалесценция между частицами *Au* различного размера: а, б – формирование подобной структуры манжеты объясняется перестроением плоскости меньшей частицы к большей; с – атомы начинают плавиться, что приводит к более сферической структуре, в то время как поверхностные соприкосновения формируют все более широкую манжету; д – атомы в контактной области большей частицы также плавятся, обеспечивая расширение контактных плоскостей, при этом «плечо» в углу большей частицы исчезло; е – только частичная коалесценция [25].

В работе [26] авторы моделируют коалесценцию *Cu*, *Au* и *Ag* на подложке из графена с помощью МД симуляции (LAMMPS) при температуре 1500 К. Показано, что асимметричное поведение коалесценции определяется не только смачиваемостью металла, но и массой капли. Из-за взаимодействия между атомами металла процесс образования, очевидно, отличается, если

соседняя капля отличается. Компонента скорости по оси X обратно пропорциональна относительной атомной массе, это указывает на то, что силы на стадии смешения между двумя соединяющимися каплями взаимны и связаны с относительной атомной массой. Кроме того, можно обнаружить структуру оболочки, когда жидкое Ag участвует в коалесценции, обеспечивая более сильное притяжение между серебром и графеном (см. рис. 12).

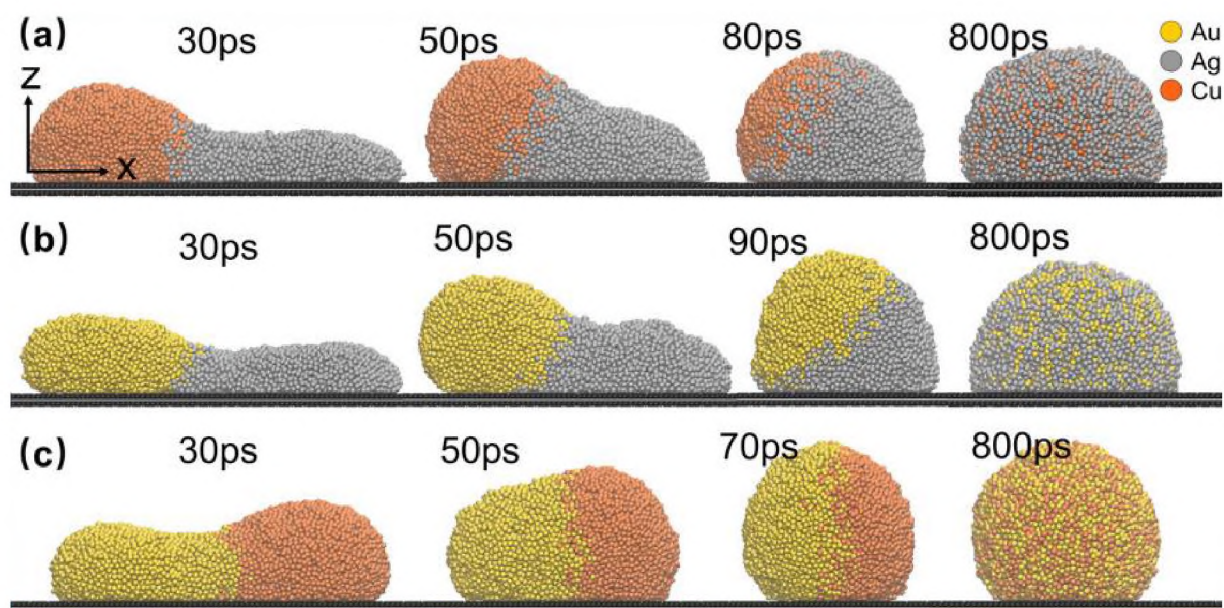


Рис. 12. Моментальные снимки коалесценции различных металлических капель на плоском графене: а – $Cu - Ag$; б – $Au - Ag$; в – $Au - Cu$ [26].

При нанесении на графен металлические капли преобразуют свою поверхностную энергию деформации в кинетическую энергию, что заставляет их быстро сжиматься. Во время сжатия взаимодействие атомов металла обуславливаются силами вязкости, а взаимодействие между атомами углерода и атомами металла отражает силу инерции. Когда капля проявляет лучшую смачиваемость на поверхности, сила отталкивания меньше из-за более слабого взаимодействия между углеродом и металлом, что приводит к более быстрому сжатию.

На рис. 13 показана скорость падения металла в зависимости от времени. Самые резкие изменения скорости происходят в течение первых 100 пс. При сравнении пиковых значений кривых можно обнаружить,

следующий порядок горизонтальной скорости: $Cu > Ag > Au$, это указывает на то, что скорость вдоль направления X не зависит от смачиваемости жидкого металла. Максимальная скорость появляется примерно на 30 пс, это означает, что инерционные силы играют ведущую роль в стадии ускорения, но после 30 пс динамика описывается полностью вязким режимом, где инерционными силами пренебрегают, а это означает, что общее взаимодействие между поверхностным натяжением и вязкостью можно рассматривать как движущие силы коалесценции.

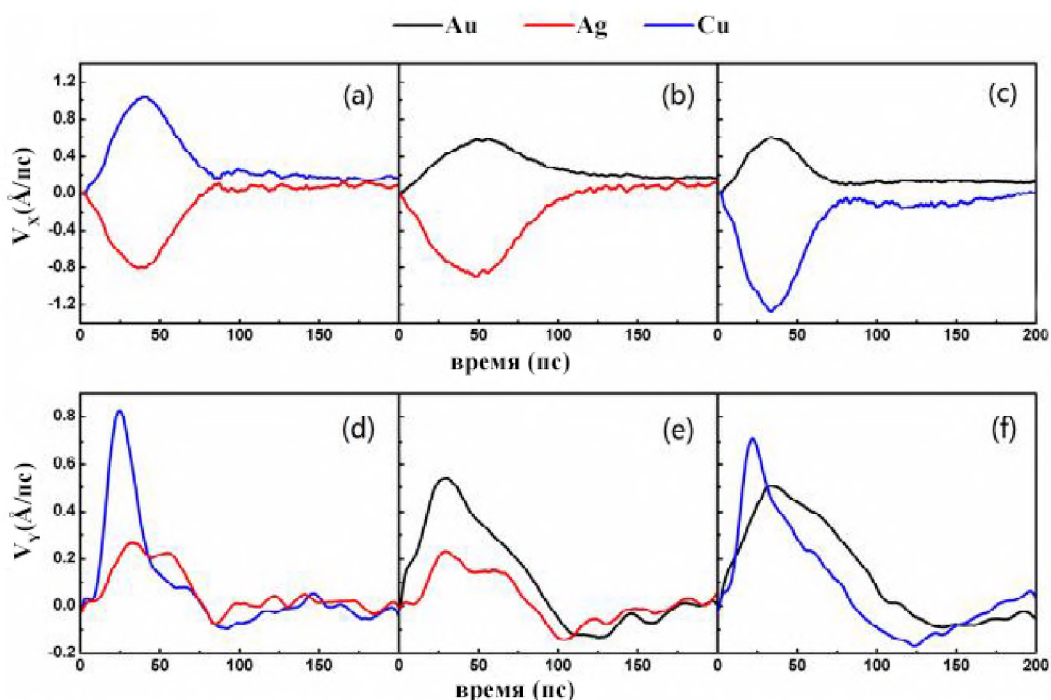


Рис. 13. Скорость падения металла как функция времени. (a-c) x-компонента скорости (d-f) z-компонент скорости [26].

Диффузионная способность металлических капель, одна из физических характеристик, описывающих металлические капли на подложке, дополнительно исследуется с помощью среднеквадратичных перемещений (MSDs). На рис. 14 показаны среднеквадратичные перемещения атомов металлов на графене. До 200 пс скорость диффузии Cu и Au выше, чем у Ag , что позволяет предположить, что порядок скорости диффузии хорошо согласуется с порядком смачиваемости капель металла на ранней стадии коалесценции. А после 200 пс можно видеть, что скорость диффузии Ag и

Cu быстро увеличивается и в конечном итоге превосходит Au , это подразумевает, что на этой стадии скорость x -компонента играет определяющую роль в диффузии.

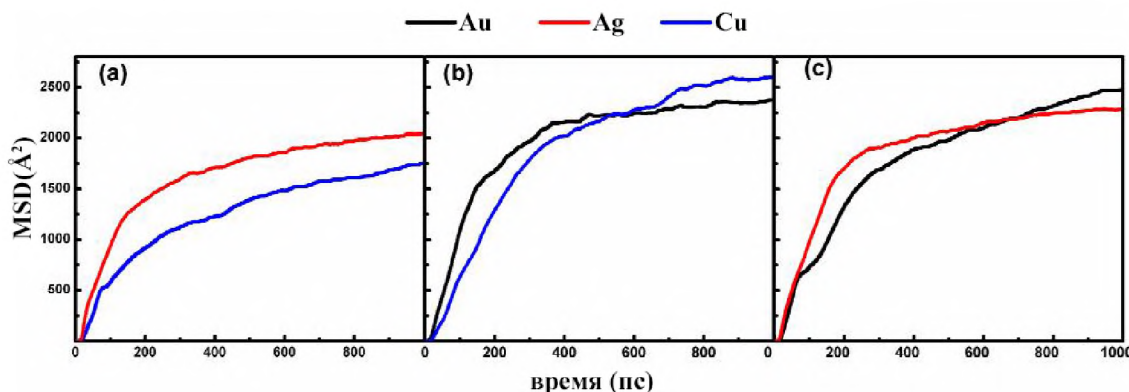


Рис. 14. Среднеквадратичные смещения металлических атомов на поверхности графена (a) $Au - Cu$ (b) $Au - Ag$ (c) $Cu - Ag$ [26].

На рис. 15 показаны моментальные снимки видов поперечного сечения при коалесценции, причем эти три случая сильно различаются. При смешивании Cu и Ag образуется своеобразная оболочечная структура. Атомы Ag обернуты вокруг атомов Cu , которые быстро сжимаются в шар. Оба случая показывают взаимную дифференциацию компонентов. Что касается случая $Au - Ag$, то атомы Au перемещаются вверх, а атомы Ag вниз из-за большой разницы в смачиваемости между ними. После длительного времени смешивания $Cu - Ag$ и $Au - Ag$ остаются стабильными с внутренними однородными структурами, но их внешние слои в основном состоят из атомов серебра. Процесс смешивания системы $Au - Cu$ является отличительным. Рис. 15 (c) показывает, что новая капля образуется при 60 пс, а однородная структура представлена на 500 пс. Различное поведение при коалесценции тесно связано с внутренними характеристиками металла. Атомы Ag всегда распределяются внизу и снаружи из-за хорошей смачиваемости капли и вязкости соседних металлов Au и Cu . Более сильное притяжение между серебром и графеном заставляет атомы серебра скапливаться вблизи подложки на начальной стадии смешения. Сцепление

атомов золота или меди гораздо сильнее, чем у атомов серебра, что приводит к образованию структуры оболочки гетерогенной капли металла.

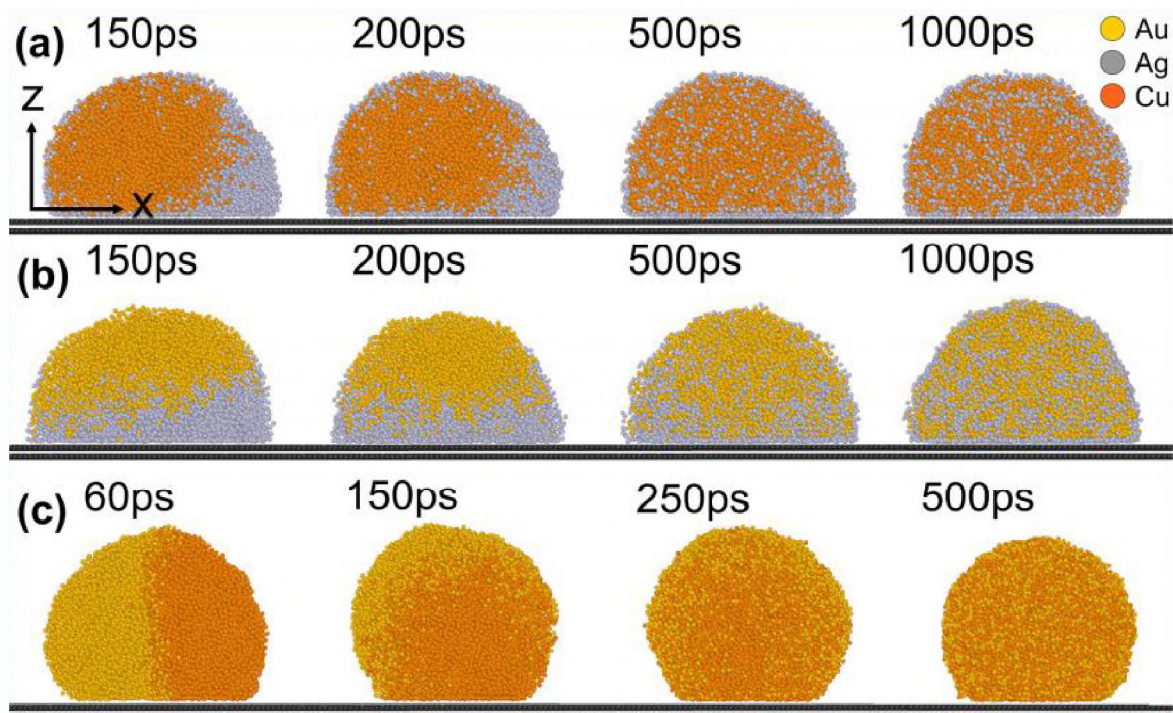


Рис. 15. Изображения поперечного сечения бинарных капель на последней стадии коалесценции (a) $Cu - Ag$ (b) $Au - Ag$ (c) $Au - Cu$ [26]. Скорость указана в пс.

Отдельные аспекты закономерностей гидродинамического поведения в процессе коалесценции микрокапель коллоид-полимерного раствора с ультранизким поверхностным натяжением, но и изменяющейся вязкостью были рассмотрены в [27]. Авторы экспериментально демонстрировали, что динамика коалесценции микрокапель существенно зависит от значения поверхностного натяжения и уменьшение скорости процесса коалесценции определяется вязкостью для низких значений числа Рейнольдса и инерцией для больших значений соответственно.

Другой интересный аспект изучения коалесценции кристаллических осадков наноксенона изложен в [28]. Посредством электронной микроскопии высокого разрешения наблюдались кристаллические осадки наноксенона в полостях алюминия при их коалесценции, вызванной облучением электронами с энергией 1,0 МэВ при 300 К. Такой процесс происходит без

плавления кристаллического наноксенона, а только за счет пластической деформации. При этом взаимное расстояние между осадками, разделенными всего лишь 0,5 нм, приводит к невозможности упругого взаимодействия.

Коалесценция наночастиц, хорошо описываемых потенциалом Леннарда-Джонса (к таким относятся в частности нанокластеры инертных газов), может иметь закономерности описанные в работе [29]. В данной работе закономерности коалесценции исследовались на примере сталкивающихся наноразмерных кластеров методом молекулярной динамики. Исследование проведено для различных режимов и подрежимов столкновения (режим «прилипание» (sticking mode), режим «скольжения и блокировки» (slide-and-locking mode); режим «капля» (droplet mode), режим «растягивающего разделения с помощью капель-спутников» (stretching separation with satellite droplets mode), режим среза «срез» (shearing-off mode) и др.). Обсуждается также сравнение результатов с предыдущими молекулярно-динамическими исследованиями и аналитическими моделями прогнозирования, полученными для макроскопических столкновений капель. В частности отмечено, что возвратный режим разделения (reflexive separation mode – режим при котором возникает манжета между двумя частицами, но в дальнейшем она распадается на отдельные фрагменты), который наблюдался при макроскопических столкновениях капель, не наблюдается для наночастиц, состоящих из 10 000 (или менее) атомов. Все эти режимы в той или иной мере реализуются при коалесценции моно- и биметаллических наночастиц. При этом доминирование того или иного режима определяется в первую очередь начальным расстоянием и ориентацией взаимодействующих наночастиц, их поверхностным натяжением, межфазным натяжением и температурой процесса. Подробнее о сценариях взаимодействия двух капель изложено в [30], для наночастиц описание форм и условий формирования манжет (neck) приведено в [31].

1.2. Коалесценция как процесс управления структурой наночастиц различных металлов

В последние 20 лет визуализация и манипулирование структурами на атомном уровне в основном опираются на быстрое развитие новых экспериментальных методов и вычислительных методов. Известно, что облучение электронным пучком является эффективным методом изменения или модификации материалов в высоковакуумной системе электронного микроскопа. Электронная микроскопия обеспечивает надежный метод наблюдения статических и динамических структур на атомном и наноуровне, а также провоцирует как структурные, так и химические перестройки.

Последние достижения в области технологии просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволяют изучать процессы атомарного масштаба, начиная от отдельных атомов и заканчивая наночастицами и нанопроводами, что приводит к появлению новых наноструктур, особенно тех, которые не могут быть изготовлены традиционными химическими и физическими методами. Поэтому эти новые приложения, созданные ПЭМ, можно рассматривать как универсальный инструмент для разработки материалов на наноуровне.

Авторы [32] рассматривают процесс коалесценции наночастиц серебра, обусловленный образованием нейтрального диполя поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Частицы Ag , при наличии электронного пучка ПЭМ, подвергаются воздействию электрического поля, которое индуцирует образование ППР. Наночастицы серебра становятся нанодиполями, что соответствует случаю диполь-дипольных взаимодействий. Для исследования событий после получения наночастиц таким способом было применено МД моделирование процесса коалесценции наночастиц серебра (см. рис. 16) с помощью программного комплекса LAMMPS. Было установлено, что процесс коалесценции приводит к упорядочению некоторых неупорядоченных областей в наночастицах, а

также выравниванию плоскостей контакта, что соответствует экспериментальным данным, описанным в работе [31 ,25].

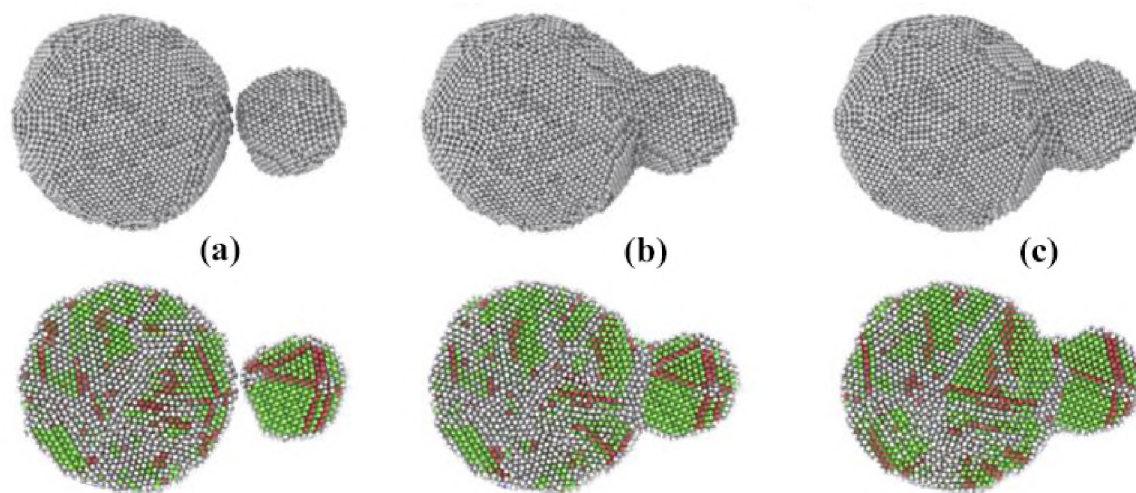


Рис. 16. Моделирование процесса коалесценции двух частично упорядоченных наночастиц Ag размером 4,5 и 9,0 нм при 500 К. Кадры (а)-(с) отображают (верхняя часть) структурную эволюцию коалесценции и (нижняя часть) графики СНА, которые изображают, как развивается структура. Во время коалесценции они образуют аморфную контактную область (серый цвет) и некоторые дефекты укладки ГПУ (красный цвет), которые развивают переупорядочение и заживление некоторых дефектов укладки [32].

Для успешного прогресса в современных технологиях необходимо создание принципиально новых устройств базирующихся на наноструктурах, в том числе потому, что большой интерес в настоящее время проявляется к нанокomпьютерам, отвечающим новому этапу в миниатюризации электронных схем. Одним из этапов такого рода разработок является создание наноразмерных процессоров и логических элементов. В связи с этим малые атомные кластеры, наноконтакты и другие наноструктуры на поверхности металлов вызывают значительный научный интерес. В этой связи интерес исследователи проявляют к созданию или моделированию условий для создания устойчивых наноконтактов. Например, в [33] авторы с

использованием первопринципного моделирования методом молекулярной динамики исследовали процесс образования одноатомных золотых нанопроводов с различными примесями (H, C, O, S). Было установлено, что водород всегда испаряется до образования одноатомных цепочек. Углерод и кислород были обнаружены в конечных цепях с низкой вероятностью ($\sim 10\%$), в то время как сера почти всегда участвовала в этом (вероятность $\sim 90\%$). Средние расстояния между атомами золота, соединенными углеродом, кислородом и серой, составили 0,33, 0,44 и 0,50 нм соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями. Вклад углерода, кислорода и серы в плотность электронных состояний на уровне Ферми пренебрежимо мал, умерен и велик соответственно.

В работе [33] авторами исследовались механические свойства наноконтактов палладия, а также возможности образования линейных атомных цепочек при разрыве, с различной ориентацией решетки. В моделировании наноконтактов методом молекулярной динамики рассматривалось несколько случаев, в которых менялись геометрические характеристики и ориентация решетки.

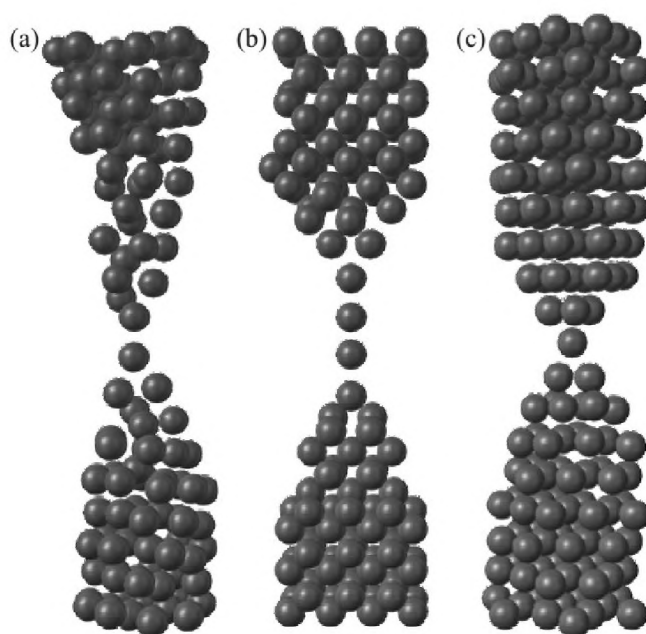


Рис. 16. Структура наноконтактов перед разрывом для: (a) $Pd(100)$, (b) $Pd(110)$ и (c) $Pd(111)$ [35].

Для трех случаев (100), (110) и (111) (рис. 16) зависимости углов наклона для линейной части силы упругости от расстояния между поверхностями оказались одинаковыми, откуда можно сделать вывод, что ориентация решетки не влияет на упругие свойства наноконтакта, однако значения силы разрыва сильно различаются.

Контакты $Pd(100)$, $Pd(110)$ и $Pd(111)$ при растяжении ведут себя по-разному. Наиболее пластичный контакт получился в случае $Pd(110)$, а наиболее хрупкий в случае $Pd(111)$ утверждают авторы [35]. Перед разрывом широкого контакта в некоторых случаях образуется нанокontakt в виде цепочки из нескольких атомов.

Палладиевые наноконтакты показывают довольно высокую стабильность, разрыв происходит при температурах выше 200 К. При растяжении контакта меняется и характер деформации поверхности. Сила упругости и межатомное расстояние зависят от ориентации поверхности наноконтакта и сильно отличаются от идеальных случаев, поэтому наиболее предпочтительной поверхностью для формирования атомных контактов палладия при растяжении является $Pd(110)$.

Также моделирование различных наноконтактов проводилось в работе [35], используя метод молекулярной динамики с межатомными потенциалами, полученными в приближении сильной связи. Рассматривалось два случая: цепочка из трех атомов, расположенных между двумя дорожками наноразмерной шины и нанокontakt диаметром 1 нм (рис. 17).

Исследуя механические свойства наноконтакта, авторами [35] было установлено, сила упругости наноконтакта зависит от ориентации поверхности дорожек шин, а также от структуры наноконтакта. Одномерные структуры оказываются прочнее трехмерных, однако не все металлы способны формировать линейные цепочки атомов при низких температурах.

Моделирование методом молекулярной динамики довольно хорошо согласуется с экспериментальными работами, посвященными формированию наноконтактов при комнатной температуре, однако образование

наноконтакта за счет диффузии атомов занимает на практике около 1 мин. Для моделирования столь долгого промежутка времени необходимо выполнить порядка 10^{16} МД шагов, что является невозможным при современном развитии компьютерной техники. Таким образом, авторы работы [36] предложили свою методику моделирования на основе кинетического метода Монте-Карло. При вычислении энергетических барьеров использовались многочастичные потенциалы, полученные в приближении сильной связи.

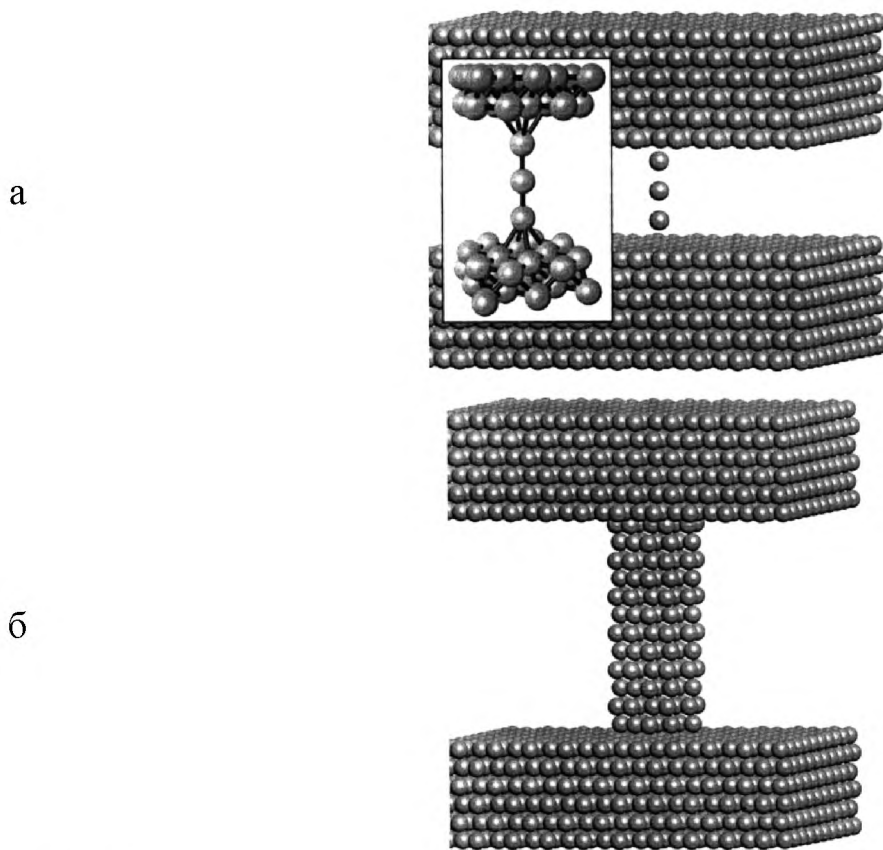


Рис. 17. Начальная конфигурация: (а) система трехатомного контакта, (б) система наноконтакта диаметром 1 нм [35].

Результаты моделирования сравнивались с экспериментом получения наноконтакта методом просвечивающей электронной микроскопии. Формирование наноконтакта было условно разделено на четыре этапа. На первом этапе происходил переход атомов с ребер на грани кристалла. В

результате на первом этапе наноконтакт представляет собой поверхность граней (рис. 18).

На втором этапе происходит сокращение площадей граней (110), поскольку они являются энергетически невыгодными состояниями. Второй этап заканчивается когда все грани (110) исчезают (рис. 18).

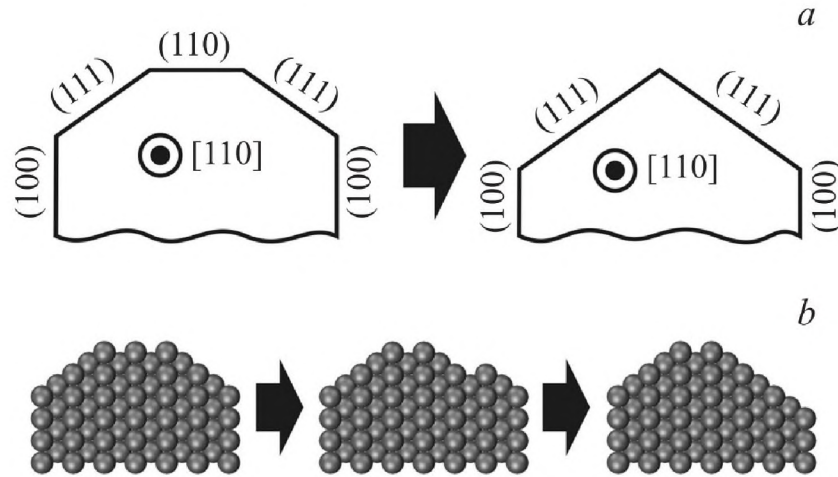


Рис. 18. Схематичное (а) и более детальное (б) представление первого и второго этапов образования наноконтакта золота. Сечение сделано перпендикулярно направлению диффузии [36].

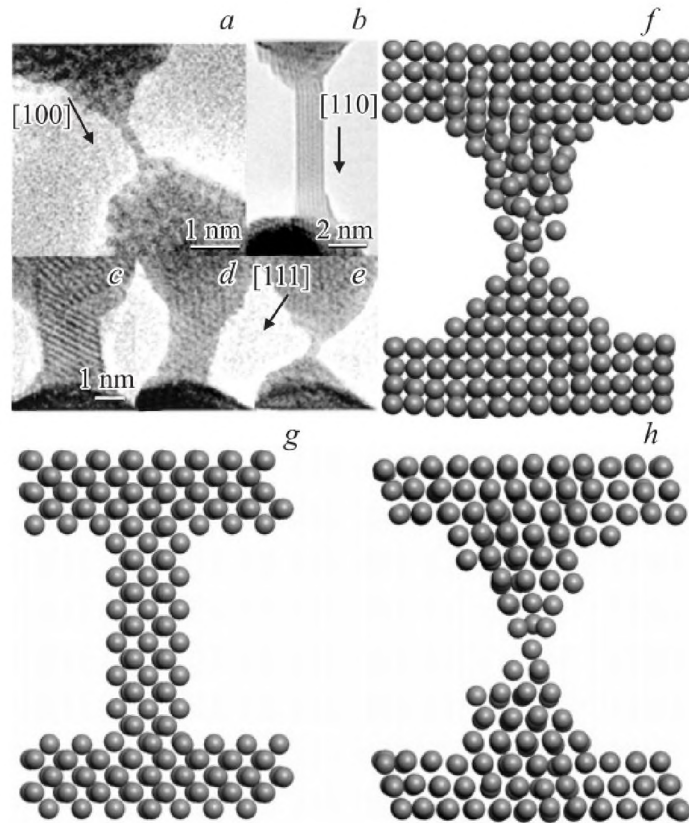


Рис. 19. Формирование наноконтактов золота, с различной ориентацией решетки. (а, f) – (100), (b, g) – (110), (с-е, h) – (111) [36].

Третий этап представляет собой разрушение кристаллической решетки, появлением поверхностных дефектов и постепенное истончение наноконтакта, связанное с переходом атомов с других ребер на грани.

Четвертым этапом можно считать эволюцию наноконтакта в некристаллической фазе вплоть до образования одноатомного контакта (см. рис. 19).

Представленные данные в работе [36] довольно хорошо согласуются с экспериментом. В случае, когда контакт ориентирован вдоль направления (110) (см. рис. 19, b, g) формируются нанопровода, которые сохраняют кристаллическую структуру, в других же случаях формируется одноатомный контакт.

1.3. О методике оценки зависимости минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции

Еще в [37] нами отмечалось, что согласно [38] важным фактором, определяющим распределение частиц по размерам, который приводит к увеличению среднего размера частиц и росту минимального размера частиц, является коалесценция частиц. Кроме того, коалесценция является одним из базовых процессов в порошковой металлургии. Соответственно, можно ожидать, что спекание порошков, представленных наноразмерными частицами, будет характеризоваться рядом специфических закономерностей. Сделанный вывод подтверждается имеющимися экспериментальными данными [39, 40]. Исследование формы и размеров ультрадисперсных порошков металлов, например, с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, значительно усложняется именно из-за склонности их наночастиц к коалесценции. Явление коалесценции наночастиц металлов является следствием поверхностной диффузии мгновенно переводящей материал частиц в «квазирастопленное» состояние. Эксперименты по спеканию наночастиц металлов показывают, что явление коалесценции является одной из причин огромной скорости и величины усадки, а также создания «разнозернистости» в структуре спекаемого материала на основе ультрадисперсных металлов [41, 42].

Несмотря на достаточно бурное развитие теоретических и экспериментальных подходов к вопросу синтеза металлических наночастиц актуальным остается задача получения наночастиц определенного размера с определенной структурой. Имеющиеся экспериментальные данные по распределению металлических наночастиц по размерам, например, в процессе их синтеза выявили важную закономерность, связанную с отсутствием наночастиц, меньших некоторого характерного минимального радиуса r_{\min} (это характерно для кристаллов в растворах [43]). Еще в работе [44], на основании анализа экспериментальных данных зависимости среднего размера частиц от температуры процесса восстановления оксидов, получена

аналитическая зависимость минимального размера частиц от температуры процесса синтеза.

В [44] были приведены доводы, объясняющие коалесценцию наночастиц при радиусах $r \leq r_{\min}$ и, соответственно, необходимым для этого «жидкоподобным» поведением выигрышем в свободной поверхностной энергии, возникающим при слиянии двух частиц радиусом r и массой m . Иными словами, разность избыточной свободных энергий $2\sigma_{sg} 4\pi r^2 - \sigma_{lg} 4\pi R^2$ должна быть равна сумме энергии $C_p 2m(T_{melt} - T)$, необходимой для нагревания наночастиц от температуры T до температуры плавления T_{melt} и энергии $2m\lambda$, необходимой для плавления двух наночастиц массой m . Здесь σ_{sg}, σ_{lg} – удельная поверхностная энергия границ раздела «твердое тело-газ» и «жидкость-газ», C_p, λ, T_{melt} – теплоемкость, теплота плавления и температура плавления соответственно. В итоге было получено соотношение, апробированное в [45]:

$$r_{\min} = \frac{3 \left[2\sigma_{sg} - (2\rho_s / \rho_l)^{2/3} \sigma_{lg} \right]}{2\rho_s \left[C_p (T_{melt} - T) + \lambda \right]}, \quad (1.5)$$

где ρ_s, ρ_l – плотности твердой и жидкой фаз. Полученные в [44] расчетные значения минимального размера частиц порошков вольфрама, молибдена, меди, железа, кобальта, никеля и золота в целом согласуются с экспериментальными данными. В дальнейшем более подробно закономерности консолидации нанопорошков железа и никеля были рассмотрены в [46].

Однако в полученном соотношении (1.5), по мнению авторов [47-49], необоснованно не учтены размерные зависимости термодинамических характеристик: поверхностной энергии, твердой и жидкой фаз, межфазной энергии, теплоты плавления и т.д. Авторы [47-49] предположили возможным использовать следующие допущения: $\sigma_{sg} \approx \sigma_s, \sigma_{lg} \approx \sigma_l$, где σ_s и σ_l отвечают границам раздела между соответствующей конденсированной фазой и насыщенным паром. Кроме того, было показано, что в достаточно хорошем

приближении, расчетные размерные зависимости удельных свободных поверхностных энергий σ_s и σ_l для твердой и жидкой фаз могут быть описаны аппроксимацией вида:

$$\sigma_{s,l}(r) = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{\left(1 + \exp\left(\frac{r-r_0}{B}\right)\right)}, \quad (1.6)$$

где A_1, A_2, r_0, B – подгоночные параметры для описания полученных размерных зависимостей. По-видимому, авторы [47-49] и для теплоты плавления λ использовали аппроксимацию вида (1.6) на основании анализа экспериментальных данных [50, 51]. Также было учтено соотношение для размерной зависимости температуры плавления наночастиц от размера:

$$T = T_{melt} \left(1 + \frac{\frac{2}{r} \left(\sigma_l (v_l - v_s) - \frac{5}{3} v_s \sigma_{sl} \right)}{\lambda - \frac{2T_{melt}}{r} \left[(v_l - v_s) \left(\frac{d\sigma_l}{dT} \right) - \frac{5}{3} v_s \left(\left(\frac{d\sigma_s}{dT} \right) - \left(\frac{d\sigma_l}{dT} \right) \right) \right]} \right). \quad (1.7)$$

Здесь σ_{sl} – межфазное натяжение, v_s, v_l – удельные объемы твердой и жидкой фаз, $(d\sigma_s/dT), (d\sigma_l/dT)$ – температурные производные поверхностных энергий для твердой и жидкой фаз соответственно.

Несмотря на комплексный подход, предложенный в [47-49], к настоящему времени уже очевидно, что поведение размерных зависимостей термодинамических характеристик является более сложным и не всегда могут идеально следовать монотонным зависимостям. Хотя в работе [52] предлагается универсальное размерное соотношение для ряда термодинамических и механических свойств наночастиц. Однако его практическое использование является крайне сомнительным, поскольку авторы [52] фактически постулируют отсутствие или слабую зависимость термодинамических и механических свойств наночастиц от их внутренней структуры (в частности практически идентичную зависимость приведенной зависимости когезионной энергии для ОЦК, ГЦК, ГП или структуры алмаза). По-видимому, в большей степени проявление взаимосвязи со структурой

наночастиц касается температур и теплот фазовых переходов [53-57], отвечающих плавлению и кристаллизации, а также теплоемкости [13, 58, 59]. В заключение отметим, что в современной литературе практически не рассматриваются вопросы формирования манжет при коалесценции/коагуляции наночастиц с учетом возможных размерных эффектов их термодинамических характеристик, в частности удельной свободной поверхностной энергии, коэффициента диффузии, также гистерезиса температур плавления и кристаллизации характерного для наночастиц [62-65].

В целях сравнения данных, полученных в [44, 45, 47-49], нами была поставлена задача уточнить имеющиеся зависимости минимального размера частиц от температуры на примере нанопорошка меди (см. рис. 20). Приведем некоторые подробности данной оценки. Следуя [57], можно сделать вывод о том, что в большинстве случаев (исключая кластеры с магическим числом атомов) теплота плавления наночастиц уменьшается с уменьшением их размера по закону [60]:

$$H(r) = H^{bulk} [1 - t/r]^3, \quad (1.8)$$

здесь параметр t по своему смыслу близок к величине скин-слоя δ , но авторы работы [50] подбирали его для совпадения расчетных значений с экспериментальными данными. Хотя в [52] указывается, что аналитические выражения, полученные в работе [51], более адекватно описывают размерные зависимости теплоты плавления, учитывая в качестве параметров модели величину скин-слоя δ , размерную зависимость энтропии плавления, характерную размерность системы, а также колебательные свойства нанокластеров в области плавления и кристаллизации, но практическое использование этих соотношений вызывает ряд трудностей, осуждение которых выходит за рамки данной работы. Максимальная величина скин-слоя для наночастиц меди оценена в [61] и составляет 3,5 нм, при этом, как правило, используются значения порядка 1-2 нм [66].

Для теплоемкости наночастиц мы использовали соотношение, полученное в [60]:

$$\frac{C_p}{C_p^{(s)}} = 1 + 2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{w}{C_p^{(b)}} \alpha_p \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} \left(\frac{N_A}{N} \right)^{1/3}, \quad (1.9)$$

где $C_p^{(s)}$ – поверхностная (избыточная) теплоемкость наночастицы, $C_p^{(b)}$ – молярная теплоемкость объемной фазы, $w, \alpha_p, M, \rho, N_A$ – удельная полная поверхностная энергия, коэффициент объемного расширения, молярная масса, плотность материала, отвечающего наночастице, постоянная Авогадро соответственно.

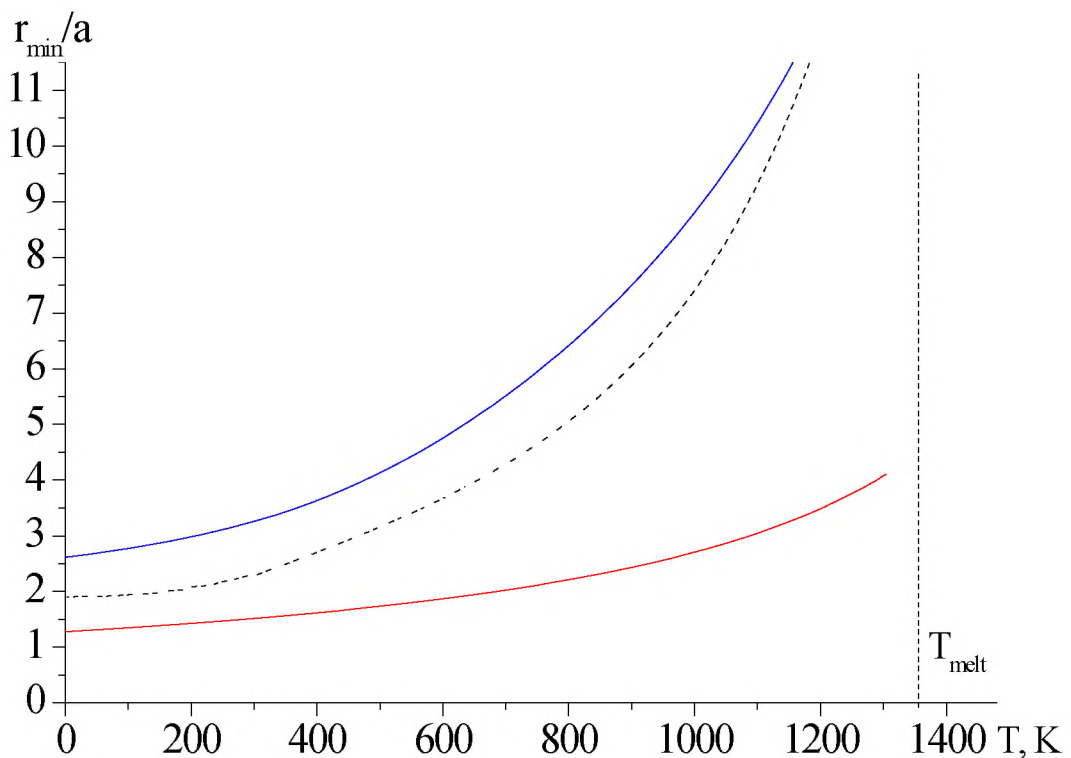


Рис. 20. Зависимость минимального размера частиц нанопорошка меди от температуры отжига в вакууме с учетом размерных зависимостей (черная кривая – данные работы [47-49], синяя кривая – данные этой работы) и без их учета (красная кривая – данные работы [47-49] на основе применения соотношения взятого из [41, 42]). Эффективный диаметр для меди $a = 0,2335$ нм, параметр $t = 1$ нм.

Последним параметром, размерная зависимость которого должна быть учтена при использовании соотношения (1.5), является плотность частиц нанопорошка. Еще Ю.И. Весниным [67] было показано, что малые частицы и

тонкие пленки обладают меньшей плотностью, чем массивные образцы (анализ проводился по оценке экспериментальных данных по переходу в сверхпроводящее состояние). В [68] теоретически установлено, что при толщине границы зерна в 1 нм с уменьшением размера зерна от 10 до 2 нм отношение плотности наноматериала к теоретической плотности массивного материала меняется в пределах 0,995 до 0,982. Нижняя граница экспериментально установленного диапазона несколько меньше и составляет 0,94, но и размер зерен меди уже составляет около 38 нм [69]. Именно это значение мы использовали в расчетах.

Таким образом, становится очевидным, что учет размерных зависимостей термодинамических характеристик, входящих в соотношение (1.5) позволяет получать более корректные и адекватные значения величины

r_{\min} .

1.4. О теоретических моделях описания формы манжеты при коалесценции наночастиц металлов и при сцеплении твердых частиц жидкими манжетами

В природе и технике широко распространены системы, в которых дисперсные твердые частицы или газовые пузыри соединены прослойками (манжетами) жидкости. Прилипая к частицам, жидкость искривляет мениск и, в зависимости от условий смачивания, стягивает или расталкивает их. Эти капиллярные силы существенно влияют на протекание многих технологических процессов и в значительной мере определяют качество готовой продукции (жидкофазное спекание порошков в металлокерамике и силикатной технологии, сцепление частиц между собой и с поверхностью изделий при нанесении защитных покрытий) [70].

Исследование зависимости удельной избыточной свободной энергии от геометрических и энергетических характеристик такой системы, с одной стороны, позволит выявить размерные поверхностные эффекты, с другой стороны, исследовать проблему устойчивости подобных материалов. Одной из проблем в этой задаче является определение поверхности мениска.

В большинстве работ ее оценивали приближенно, не уточняя истинной конфигурации мениска при различных углах смачивания и объемах манжеты. В [71, 72] определили геометрические параметры мениска при конденсации паров в высокодисперсных системах в случае совершенного смачивания твердых частиц жидкостью. Автор показал зависимость кривизны мениска от относительного давления паров жидкости. При насыщении окружающей среды парами количество конденсированной жидкости в области контакта частиц оказывается наибольшим и зависит от их формы и размеров. Мениск в этом случае соответствует поверхности нулевой кривизны ($\Delta p = 0$) – катеноиду. Катеноид – это поверхность, полученная вращением цепной линии вокруг ее оси (рис. 21). Катеноид является единственной минимальной поверхностью среди поверхностей вращения. Минимальные поверхности возникли при решении следующей задачи: среди всех поверхностей, проходящих через данную

замкнутую пространственную линию, найти ту, которая имеет минимальную площадь поверхности, ограниченной данной линией.

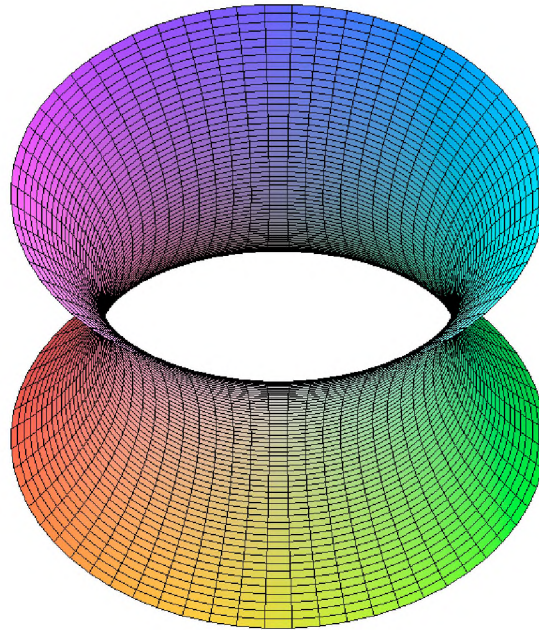


Рис. 21. Поверхность катеноида.

При меньших относительных давлениях ($\Delta p < 0$) поверхность мениска представляет собой нодоид (рис. 22). Геометрическая теория нодоидного мениска при неполном смачивании предложена в [73].

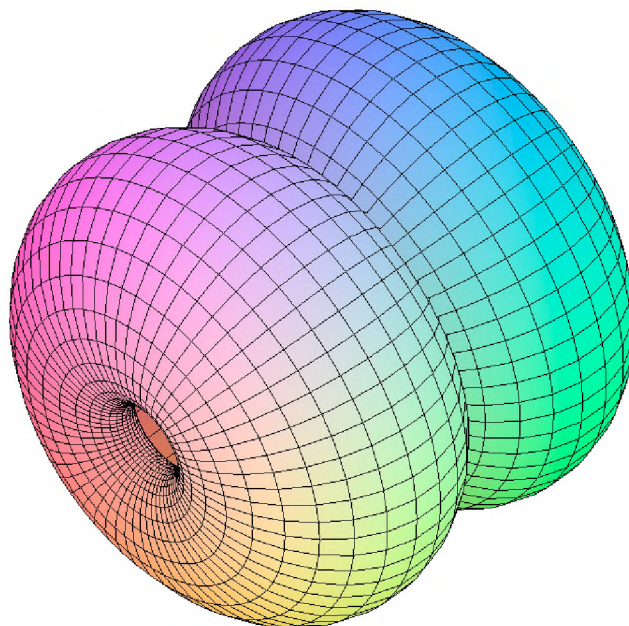


Рис. 22. Поверхность нодоида.

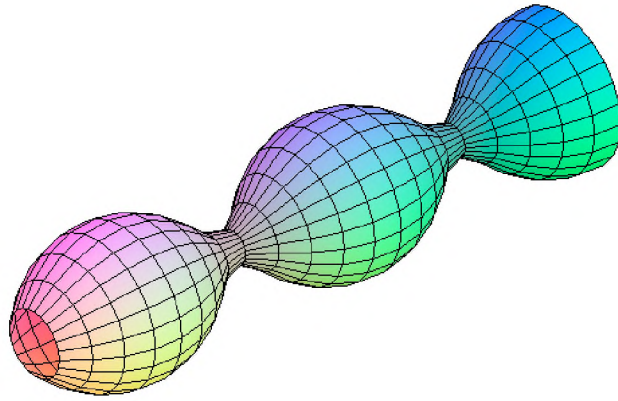


Рис. 23. Поверхность ундулоида.

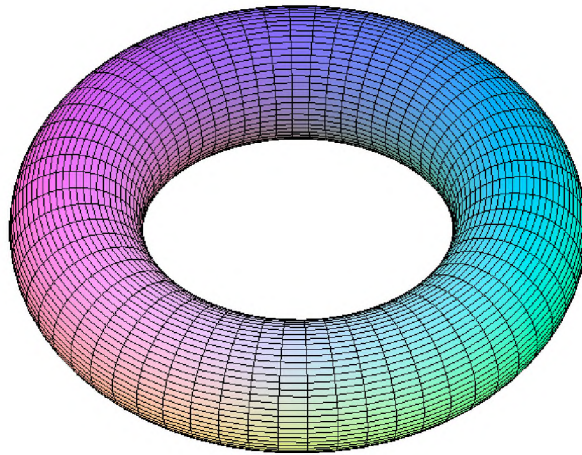


Рис. 24. Поверхность тора.

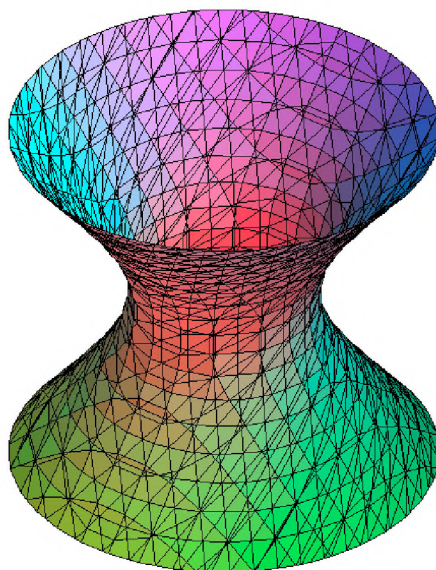


Рис. 25. Гиперболоид вращения.

Мениск жидкости при $\Delta p > 0$ представляет собой ундулоид (рис. 23), получаемый вращением волнистой линии вокруг определенной оси [73].

Кроме того, имеются работы [74–77], в которых поверхность аппроксимировалась поверхностью тора (рис. 24) и поверхностью гиперboloида [78] (см. рис. 25).

Математическая модель поверхности

С целью расчёта термодинамических характеристик мениска между двумя одинаковыми сферическими частицами радиуса R , нами была построена следующая модель: поверхность определяется вращением некоторой дуги AA' , задаваемой функцией $y(x, P, Q)$ (см. рис. 26), где коэффициенты P , Q подлежат определению.

В качестве дуги AA' были рассмотрены следующие функции вида $y(x, P, Q)$:

– дуга окружности $y(x, P, Q) = P - \sqrt{Q^2 - x^2}$;

– цепная линия $y(x, P, Q) = P \operatorname{ch}(Qx)$;

– парабола $y(x, P, Q) = P + Qx^2$;

– функция вида $y(x, P, Q) = P + Qx^{2n}$.

Параметры P и Q являются функциями радиуса частиц R , углов φ, θ и расстояния, задаваемого в единицах радиуса λ , определяемых из соотношения $L = \lambda R$, где L – абсолютное расстояние между частицами.

Уравнения для получения функций $P(R, \varphi, \theta, \lambda)$ и $Q(R, \varphi, \theta, \lambda)$ нужно искать из геометрических соображений. На рис. 26. видно, что можно получить следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} y(x_0) = R \sin(\varphi) \\ y'_x(x_0) = \operatorname{ctg}(\varphi + \theta) \end{cases} \quad (1.10)$$

Здесь первое уравнение выражает собой равенство значений ординаты дуги AA' и сферы в точке x_0 – точке прикосновения профиля и поверхности сферы.

Второе уравнение выражает, что касательная к дуге AA' в точке x_0 должна идти под углом $\pi/2 - (\theta + \varphi)$. Таким образом, решение $P(R, \varphi, \theta, \lambda)$ и $Q(R, \varphi, \theta, \lambda)$ определяется уже конкретным видом функции $y(x, P, Q)$. Для облегчения задачи будем считать, что угол смачивания $\theta = 0$ (полное смачивание).

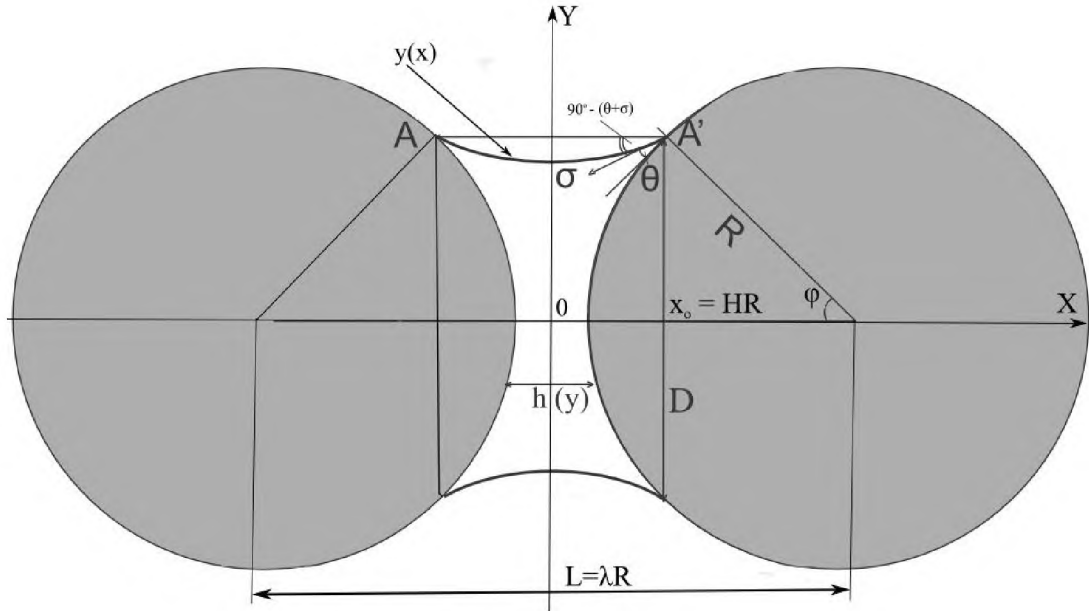


Рис. 26. К рассмотрению выбора математической модели поверхности.

Далее нам необходимо определить объем получившейся манжеты, состоящей из двух частей. Первая часть – это объем фигуры, полученной вращением дуги $y(x, P, Q)$ вокруг оси x . Из математического анализа известна следующая формула для определения объема

$$V_{rot} = \pi \int_{-x_0}^{x_0} y^2(x, P, Q) dx. \quad (1.11)$$

Вторая часть – это объем двух сегментов, вырезанного из сфер под углом φ , который нужно вычесть из выражения (1.11). Известно аналитическое выражение для объема сегмента сферы:

$$V_{seg} = \pi R^3 \left(2 \sin^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right) - \frac{1}{3} (1 - \cos^3(\varphi)) \right), \quad (1.12)$$

Таким образом, объем манжеты запишется в следующем виде:

$$V_{neck} = \pi \int_{-x_0}^{x_0} y^2(x) dx - 2\pi R^3 \left(2 \sin^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right) - \frac{1}{3} (1 - \cos^3(\varphi)) \right). \quad (1.13)$$

Далее нами предложено записать выражение для объёма манжеты в виде $V_{neck} = \pi R^3 W(\varphi, \lambda)$, где функция $W(\varphi, \lambda)$ определяется для каждой конкретной поверхности. Общее выражение для функции $W(\varphi, \lambda)$ следующее:

$$W(\varphi, \lambda) = \frac{1}{R^3} \int_{-x_0}^{x_0} y^2(x, P, Q) dx - W_{seg}(\varphi), \quad (1.14)$$

где $W_{seg}(\varphi) = 2 \left(2 \sin^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right) - \frac{1}{3} \cos^3(\varphi) \right)$ – «сегментная часть» объёма.

Аппроксимация профиля дугой окружности

Подставим функцию $y(x, y_c, \rho) = y_c - \sqrt{\rho^2 - x^2}$ в уравнение (1.10):

$$\begin{cases} y_c - \sqrt{\rho^2 - x_0^2} = R \sin(\varphi) \\ \frac{x_0}{\sqrt{\rho^2 - x_0^2}} = \operatorname{ctg}(\varphi) \end{cases}. \quad (1.15)$$

Далее, для решения систем (1.15) удобно ввести следующую функцию $H(\varphi, \lambda) = (\lambda/2 - \cos(\varphi))$, которая просто определяет положение точки $x_0 = HR$. С учётом этого, второе уравнение системы (1.15) запишется так:

$$\frac{HR}{\sqrt{\rho^2 - (HR)^2}} = \operatorname{ctg}(\varphi). \quad (1.16)$$

Решая его относительно ρ , получаем $\rho = RH \sec(\varphi)$. Подставляем его в первое уравнение системы (6) и решая его относительно y_c , получим:

$$y_c = R \left(\sin(\varphi) + H \sqrt{\sec^2(\varphi) - 1} \right) = R \left(\sin(\varphi) + H \operatorname{tg}(\varphi) \right). \quad (1.17)$$

Окончательно решение системы уравнений (1.15) можно записать в следующем виде:

$$\begin{cases} y_c(R, \varphi, \lambda) = RY(\varphi, \lambda) \\ \rho(R, \varphi, \lambda) = RH(\varphi, \lambda) \end{cases}, \quad (1.18)$$

здесь, для удобства, введена функция $Y(\varphi, \lambda) = \sin(\varphi) + H(\varphi, \lambda) \operatorname{tg}(\varphi)$.

Используя формулы (1.13) и (1.14) объём манжеты определится выражением $V_{neck} = \pi R^3 W(\varphi, \lambda)$, где функция $W(\varphi, \lambda)$ имеет вид:

$$W(\varphi, \lambda) = Y^2 H + H^3 \left(\sec^2(\varphi) - \frac{1}{3} \right) - YH^2 \sec^2(\varphi) \left(\operatorname{tg}(\varphi) + \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right) \sec^2(\varphi) \right) - W_{seg}(\varphi). \quad (1.19)$$

Аппроксимация манжеты цепной линией

Цепная линия определяется выражением $y(x, A, B) = Ach(Bx)$.

Подставим его в систему (1.10) и получим:

$$\begin{cases} Ach(Bx_0) = R \sin(\varphi) \\ ABsh(Bx_0) = ctg(\varphi) \end{cases}. \quad (1.20)$$

Разделим второе уравнение на первое, получим следующее уравнение относительно коэффициента B

$$Bth(Bx_0) = \frac{1 \operatorname{ctg}(\varphi)}{R \sin(\varphi)}. \quad (1.21)$$

Ясно, что полученное уравнение (1.21) является трансцендентным и не имеет строгого решения в аналитических функциях. Разделим уравнение (1.21) на $th(Bx_0)$, тогда выражение (1.21) перейдёт в следующий вид:

$$B = \frac{1 \operatorname{ctg}(\varphi)}{R \sin(\varphi)} \operatorname{cth}(Bx_0) = \frac{1 \operatorname{ctg}(\varphi)}{R \sin(\varphi)} \operatorname{cth}(BHR). \quad (1.22)$$

Методом подбора для уравнения (1.22) было найдено следующее приближение $B_0 \approx \frac{1 \operatorname{ctg}(\varphi)}{R \sin(\varphi)}$. Для уточнения решения нами была применена

схема Ньютона решения трансцендентных уравнений. Для этого рассмотрим функцию $f(B) = \frac{1 \operatorname{ctg}(\varphi)}{R \sin(\varphi)} - B$. Тогда n -ое приближение решения уравнения

(1.22) будет описываться формулой:

$$B_n \approx B_{n-1} - \frac{f(B_{n-1})}{f'(B_{n-1})}. \quad (1.23)$$

Оставляя здесь без внимания вопрос о сходимости и оценки решения уравнения (1.23), отметим, что уже первое приближение удовлетворительно решает

уравнение (1.22). Таким образом, функция $B(R, \varphi, \lambda)$ определяется следующим выражением:

$$B(R, \varphi, \lambda) = \frac{1}{R} \frac{\xi}{H(\varphi, \lambda)} \left(1 + \frac{cth(\xi) - 1}{\frac{\xi}{sh^2(\xi)} + 1} \right) = \frac{b(\varphi, \lambda)}{R}, \quad (1.24)$$

где для удобства записи введён параметр $\xi = H(\varphi, \lambda) \frac{ctg(\varphi)}{\sin(\varphi)}$, функция

$$b(\varphi, \lambda) \text{ определяется формулой } b(\varphi, \lambda) = \frac{\xi}{H(\varphi, \lambda)} \left(1 + \frac{cth(\xi) - 1}{\frac{\xi}{sh^2(\xi)} + 1} \right).$$

Подставим $B(R, \varphi, \lambda)$ в первое уравнение (1.20) и разрешая его относительно A , получим следующее выражение для функции $A(R, \varphi, \lambda)$

$$A(R, \varphi, \lambda) = \frac{R \sin(\varphi)}{ch(B(R, \varphi, \lambda) x_0)} = \frac{R \sin(\varphi)}{ch(b(\varphi, \lambda) H(\varphi, \lambda))} = a(\varphi, \lambda) R, \quad (1.25)$$

$$\text{где } a(\varphi, \lambda) = \frac{\sin(\varphi)}{ch(b(\varphi, \lambda) H(\varphi, \lambda))}.$$

Вычисляя выражение (1.14) для катеноида, окончательно получим функцию $W(\varphi, \lambda)$

$$W(\varphi, \lambda) = \frac{a^2}{2} \left(2H(\varphi, \lambda) + \frac{1}{b} sh(2bH(\varphi, \lambda)) \right) - W_{seg}(\varphi, \lambda), \quad (1.26)$$

где функции a, b были определены выше.

Аппроксимация манжеты параболой

Мы опустим подробные детали вычислений и сразу запишем результат для функции $y(x, A, B) = A + Bx^2$. Подставляя в (1.10), получим систему уравнений относительно A и B , разрешая которую, получим:

$$\begin{cases} A(\varphi, \lambda) = a(\varphi, \lambda) R \\ B(\varphi, \lambda) = \frac{ctg(\varphi)}{H(\varphi, \lambda)} \end{cases}, \quad (1.27)$$

где функция $a(\varphi, \lambda) = \sin(\varphi) - \frac{1}{2} \operatorname{ctg}(\varphi) H(\varphi, \lambda)$.

Таким образом, используя соотношение (1.14), вычислим функцию

$$W(\varphi, \lambda): W(\varphi, \lambda) = 2 \left(a^2 H + \frac{2}{3} ab H^3 + \frac{1}{5} b^2 H^5 \right) - W_{seg}(\varphi, \lambda).$$

Аппроксимация манжеты функцией вида $y(x, A, B) = A + Bx^{2n}$

Общим случаем функций, который может аппроксимировать манжету, являются двухпараметрические чётные относительно нуля функции вида $y(x, A, B) = A + Bx^{2n}$, где $n \in \mathbb{N}$. Частный случай $n = 1$ был рассмотрен выше и соответствует параболе. Подставив $y(x, A, B) = A + Bx^{2n}$ в (1), получим:

$$\begin{cases} A + BH^{2n}R^{2n} = R \sin(\varphi) \\ 2nBH^{2n-1}R^{2n-1} = \operatorname{ctg}(\varphi) \end{cases}. \quad (1.28)$$

Из второго уравнения выражение для функции $B(R, \varphi, \lambda)$ будет иметь вид:

$$B(R, \varphi, \lambda) = \frac{\operatorname{ctg}(\varphi)}{2nH^{2n-1}R^{2n-1}} = \frac{b_n(\varphi, \lambda)}{R^{2n-1}}, \quad (1.29)$$

где $b_n(\varphi, \lambda) = \frac{\operatorname{ctg}(\varphi)}{2nH^{2n-1}}$. Подставляя выражение (1.29) в первое уравнение системы (19), получим выражение для функции $A(R, \varphi, \lambda)$:

$$A(R, \varphi, \lambda) = Ra_n(\varphi, \lambda), \quad (1.30)$$

где $a_n(\varphi, \lambda) = \sin(\varphi) - \frac{\operatorname{ctg}(\varphi)}{2n} H(\varphi, \lambda)$. Проинтегрировав выражение (1.14),

получим:

$$W(\varphi, \lambda) = 2 \left(a_n^2 H + \frac{2a_n b_n}{(2n+1)} H^{2n+1} + \frac{b_n^2}{(4n+1)} H^{4n+1} \right) - W_{seg}(\varphi, \lambda). \quad (1.31)$$

Оценка корректности математической модели

Стоит отметить, что на функцию $y(x, P, Q)$ необходимо наложить дополнительное условие, следующее из физических соображений:

$$\min_{x \in [-x_0, x_0]} (y(x, P, Q)) \geq d, \quad (1.32)$$

где d – диаметр атома, т.е. сечение манжеты в самой узкой её части не может быть меньше диаметра атома.

Для всех рассмотренных выше профилей минимум функции находится в точке $x = 0$ и выражение (1.32) принимает, для каждой модели, следующий вид:

$$y_c - \rho \geq d \quad \text{– для дуги окружности,} \quad (1.33)$$

$$A \geq d \quad \text{– для остальных.} \quad (1.34)$$

Используя введённые выше соотношения, из (1.33) и (1.34) получим следующие неравенства

$$Y(\varphi, \lambda) - H(\varphi, \lambda) \geq d/R \quad \text{– для дуги окружности,} \quad (1.35)$$

$$a(\varphi, \lambda) \geq d/R \quad \text{– для остальных.} \quad (1.36)$$

Для случая, когда профиль – дуга окружности, решение (1.35) представлено графически на рис. 27.

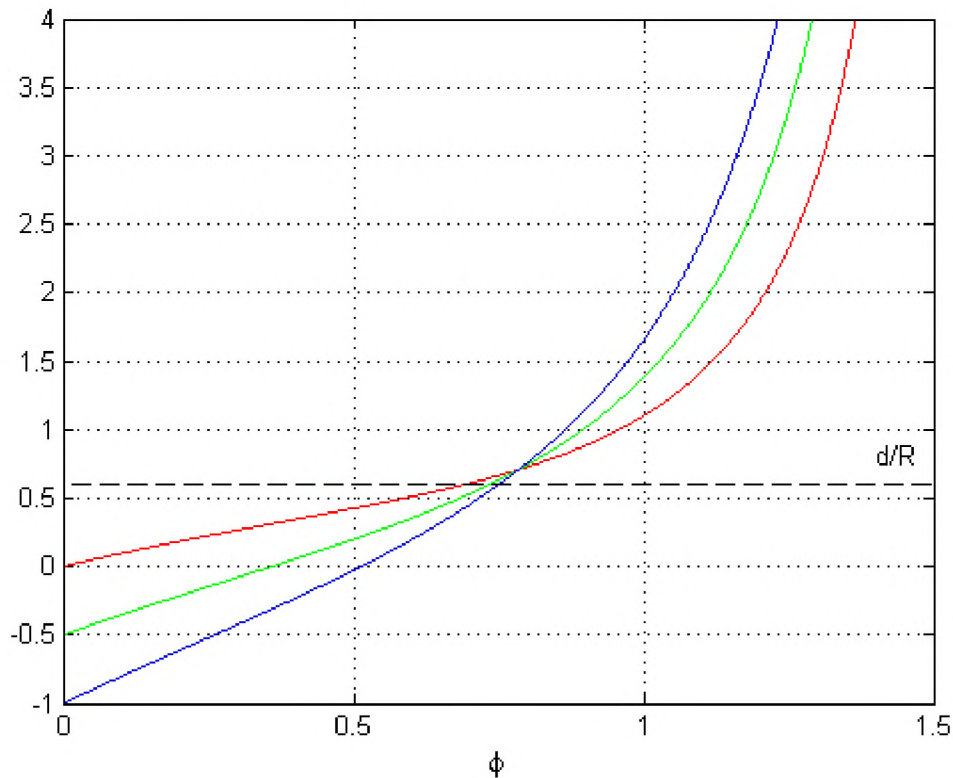


Рис. 27. Графическое решение неравенства (1.35). Красная линия – соответствует случаю $\lambda = 2$, зелёная – $\lambda = 3$, синяя – $\lambda = 4$. Штриховая линия соответствует d/R .

Анализ рис. 27 показывает, что при увеличении λ происходит уменьшение области на φ , в которой система будет корректной. При

увеличении радиуса частиц R происходит увеличение области на φ , в которой система корректна. При $\lambda = 2$ реализуется максимально возможный диапазон «корректных» φ .

Рассмотрим теперь модель, когда профиль аппроксимируется параболой. Для параболы $a(\varphi, \lambda) = \sin(\varphi) - \frac{1}{2} \operatorname{ctg}(\varphi) H(\varphi, \lambda) \geq d/R$ решение приведено на рис. 28. Здесь можно сделать выводы аналогичные для профиля «дуга окружности».

Интересным представляется случай для модели $y(x, A, B) = A + Bx^{2n}$. Для неё $a(\varphi, \lambda) = \sin(\varphi) - \frac{1}{2n} \operatorname{ctg}(\varphi) H(\varphi, \lambda) \geq d/R$ и увеличивая параметр n можно добиться максимально возможного диапазона «корректных» φ . На рис. 29 показан случай, когда при $n = 1000$ функции $a(\varphi, \lambda)$ фактически стянулись в одну.

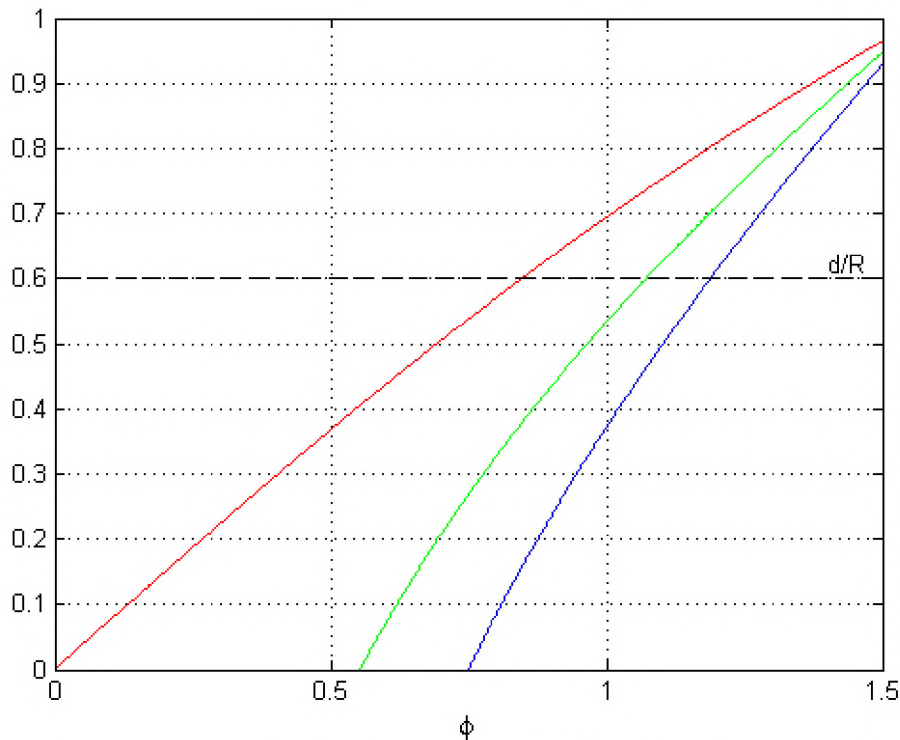


Рис. 28. Графическое решение неравенства (1.36) – профиль парабола. Красная линия – соответствует случаю $\lambda = 2$, зелёная – $\lambda = 3$, синяя – $\lambda = 4$.

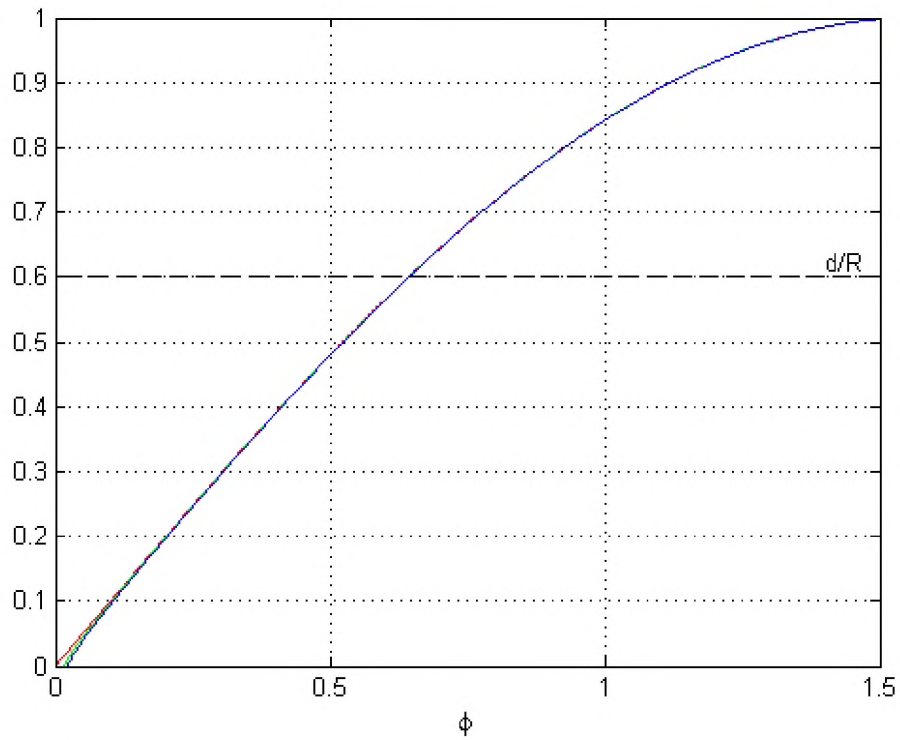


Рис. 29. Графическое решение неравенства (1.36) – профиль $y(x, A, B) = A + Bx^{2n}, n = 1000$. Красная линия – соответствует случаю $\lambda = 2$, зелёная – $\lambda = 3$, синяя – $\lambda = 4$. Все функции стянулись в одну, реализовав при этом максимально возможный диапазон «корректных» φ .

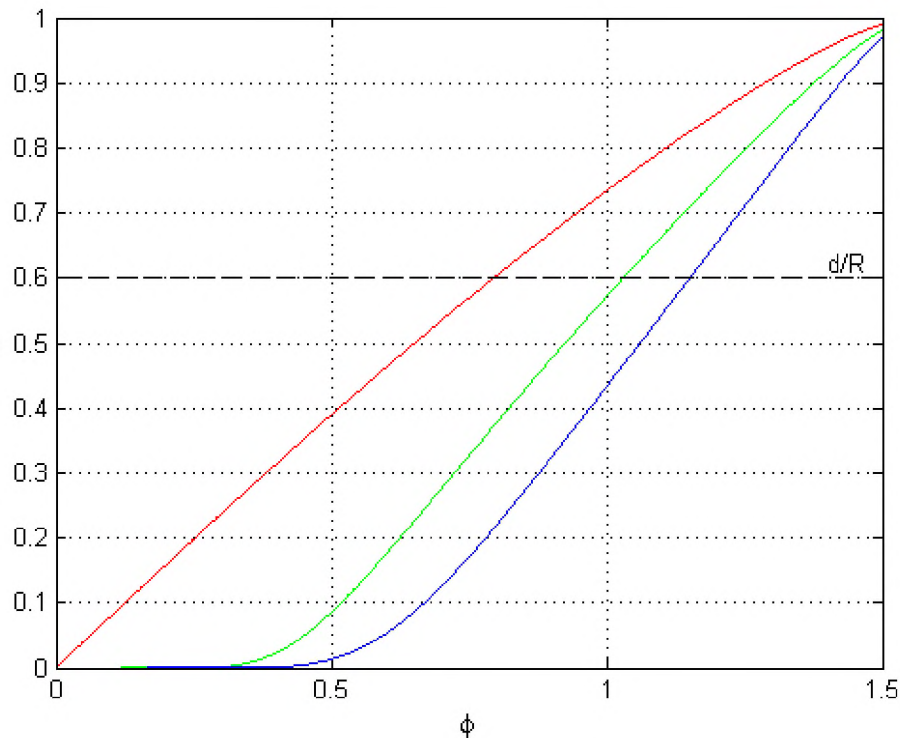


Рис. 30. Графическое решение неравенства (1.36) – профиль цепная линия. Красная линия – соответствует случаю $\lambda = 2$, зелёная – $\lambda = 3$, синяя – $\lambda = 4$.

На рис. 30 представлено решение неравенства (1.36) для цепной линии. Здесь можно сделать выводы аналогичные для сферы и параболы, т.е. диапазон «корректных» φ уменьшается при увеличении λ и возрастает, когда увеличиваем радиус частиц R .

Разработанная модель математически адекватно описывает манжету жидкости между двумя твёрдыми сферическими частицами. Получены формулы для нахождения параметров профилей манжеты, а так же соотношения для вычисления её объёма. Кроме того, была исследована геометрическая адекватность рассматриваемой системы – т.е. размеры модели не могут быть меньше размеров атомов, составляющих её. Во всех случаях показано, что при увеличении λ уменьшается область φ , на которых система является геометрически адекватной, а при увеличении R эта область растёт. Максимально возможная реализация «корректных» φ возможна при $\lambda = 2$, т.е. это соответствует случаю соприкосновения двух твёрдых частиц. Стоит отметить, что данная математическая модель была использована при написании программы, рассчитывающая термодинамические свойства манжеты жидкости между двумя твёрдыми наночастицами [79–82]. Актуальность проблемы описания формы манжеты для случая взаимодействия наночастиц обусловлена чувствительностью величины расклинивающего давления в манжете жидкости, которое позволяет установить область размеров, в которой исследуемая система должна быть устойчива [83], а также играет важную роль для размерных зависимостей термодинамических характеристик [84] и в описании закономерностей коалесценции моно- и биметаллических частиц [85].

Данные исследование были опубликованы нами в [86, 87], а также отражены в свидетельствах на регистрации программ для ЭВМ [88-90].

1.5. Стадии формирования манжеты и доминантные механизмы коалесценции и спекания между сферическими наночастицами

Процесс образования манжеты между сферическими наночастицами сопровождается выделением энергии связи при действии нанокластеров на подложку или друг на друга из-за потери площади поверхности и, следовательно, поверхностной энергии кластеров. Эта энергия преимущественно передается самим кластерам и их окружению, нагревая их, тем самым способствуя атомной реорганизации. Это может привести к новым конфигурациям системы, таким как новое расположение атомов кластера. Согласно [31] процесс формирования манжеты можно разделить на четыре стадии.

На первой стадии (см. рис. 31), при начальной температуре происходит взаимодействие двух сферических нанокластеров посредством поверхностной диффузии, при этом между атомами двух кластеров образуются новые связи. Часть свободной поверхности каждого кластера с формой сферического колпачка аннигилирует, превращаясь в границу раздела между ними.

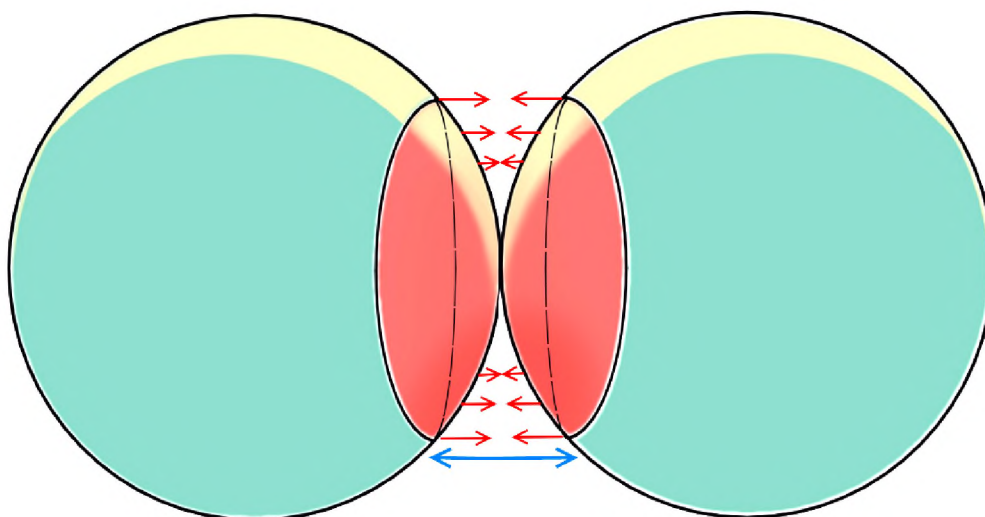


Рис. 31. Синяя двойная стрелка обозначает диапазон сил притяжения между атомами. Красные стрелки схематически показывают движение атомов, что приводит к формированию начальной границы раздела [31].

На второй стадии плавление рассеивается радиально от начальной точки контакта кластеров либо вдоль определенных кристаллографических направлений, либо равномерно, создавая фронт плавления. Однако поверхности плавятся легче, искажая этот фронт в сферическую крышку, изображенную на (рис. 32).

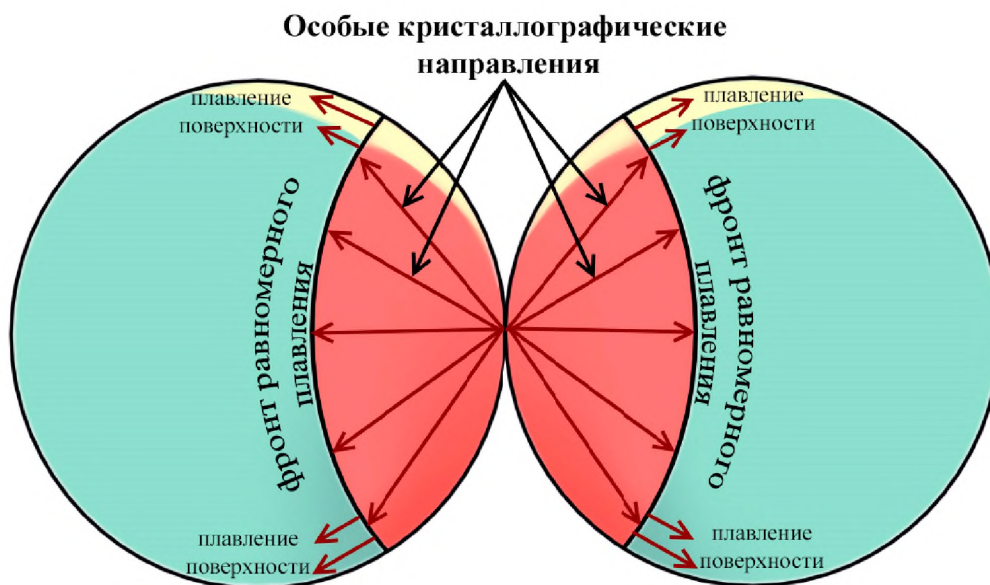


Рис. 32. Распространение плавления [31].

На третьей стадии (см. рис. 33) при одновременном плавлении нанокластеров происходит исчезновение двух сферических колпачков и образуется цилиндрическая манжета, которая соединяет две наночастицы.

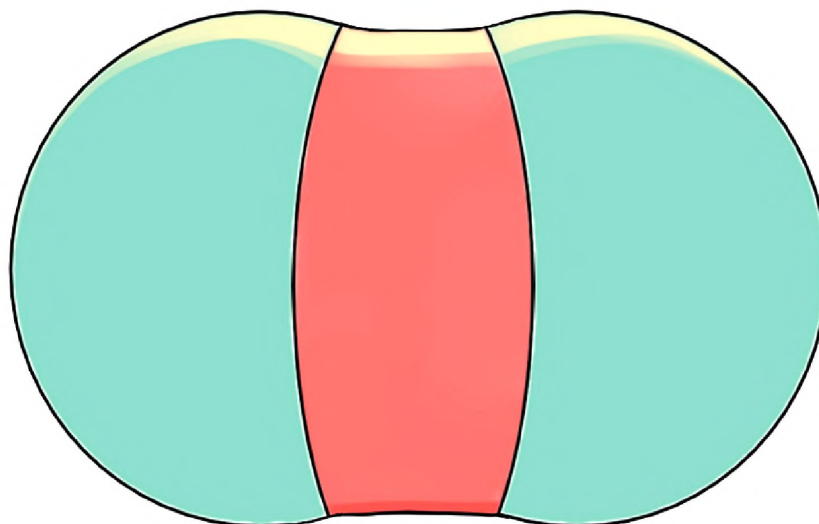


Рис. 33. Формирование манжеты между нанокластерами [31].

Четвёртая стадия (см. рис. 34, 35) характеризуется дальнейшим нагреванием системы и полным слиянием нанокластеров. Ускорение плавления наночастиц металлов становится более выраженным при повышении температуры, пока не будет достигнуто полное слияние, которое в дальнейшем может приводить к явлению сегрегации [91-94].

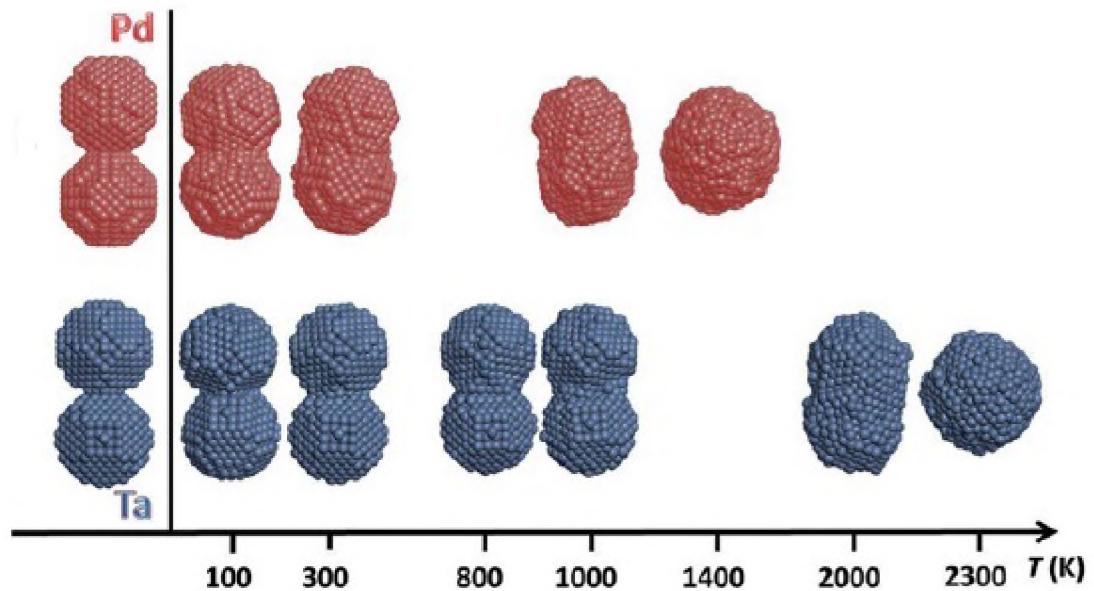


Рис. 34. Примеры результатов коалесценции нанокластеров *Ta* и *Pb* [31].

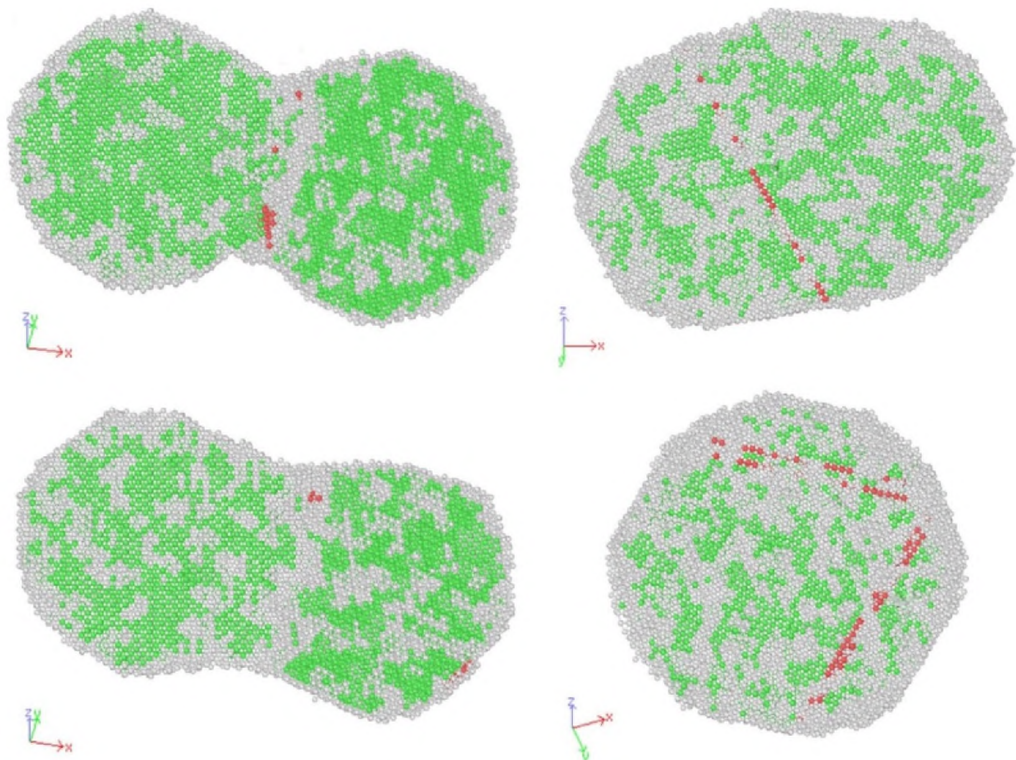


Рис. 35. Пример результата коалесценции нанокластеров меди [95].

Как правило, для металлических наночастиц при спекании выделяют следующие механизмы [96]: перемещение дислокаций (dislocation climb and glide), испарение/конденсация, диффузия границ зерен, поверхностная диффузия и объемная диффузия. В [95] установлено, что для наночастиц меди (представлены на рис. 35) при более низких температурах (до 1100 К) в основном доминируют два механизма: перемещение дислокаций и объемная диффузия. В то время как при более высоких температурах доминирует комбинация из диффузии границ зерен (grain-boundarylike diffusion) и объемной диффузии, что в основном и способствует уплотнению наночастиц. Кроме того, имеется мнение [97], что механизмы коалесценции наночапель ($T \geq T_m$) и спекания твёрдых наночастиц ($T < T_m$) являются принципиально разными. Авторы [97] считают, что в некотором приближении теория коалесценции макроскопических капель, предложенная Я.И. Френкелем [98], выполняется и для коалесценции наночапель. Спекание же твёрдых наночастиц отвечает формированию контакта (границы зёрен) между двумя исходными кристаллическими частицами и постепенному исчезновению этой границы в процессе релаксации (отжига) двухзёренной структуры. Данные выводы были сделаны на основе молекулярно-динамических экспериментов по спеканию и коалесценции наночастиц золота.

В заключение данного пункта отметим, что вышеперечисленные стадии коалесценции для наночастиц могут происходить как достаточно широком температурном интервале, так и в ограниченном. Например, в [99] для наночастиц серебра размером в 3 нм всего за 10 нс молекулярно-динамического эксперимента процесс спекания полностью завершился как при температурах существенно более низких температуры плавления исследуемых наночастиц, так и близи таковой. Аналогичные результаты были в дальнейшем описаны для наночастиц золота [100].

1.6. Заключение

На основании представленного выше анализа литературы можно сделать следующие выводы:

1. Необходимо продолжать исследования взаимосвязи между структурными превращениями, изменениями термодинамических характеристик в отдельных наночастицах и при процессах их взаимодействия, т.е. в таких явлениях, как коалесценция и спекание. При этом, как правило, требуется конкретное обоснование правомерности распространения понятий и концепций макроскопической термодинамики на наноразмерные объекты исследований [10, 13-15]. Такого рода исследования позволяют выявлять специфические особенности, которые не характерны для макроскопических систем или наоборот не могут проявляться в наноразмерном диапазоне. Этот тезис доказывает совсем недавняя работа [101], в которой методом молекулярной динамики моделируется коалесценция кластеров золота размером 2 нм в газовой фазе размером. Было установлено, что структура и относительная ориентация исходных сталкивающихся кластеров влияет на конечные коалесцированные агрегаты, даже при значении времени моделирования (релаксации) более чем 1 мкс при самой высокой анализируемой температуре порядка 500 К;

2. Данная работа является логическим продолжением исследования термодинамических и структурных характеристик наночастиц с использованием метода Монте-Карло [10, 60]. Отметим, что существующие результаты по моделированию термодинамических и структурных характеристик металлических наночастиц в российском научном сообществе в абсолютном большинстве связаны с использованием метода молекулярной динамики (исследовательская группа проф. В.М. Самсонова и сотрудников кафедры общей физики Тверского государственного университета, проф. Ю.Я. Гафнера и сотрудников Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова, Д.К. Белашенко и сотрудников НИТУ «МИСиС», М.Д. Старостенкова и сотрудников Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, ряд других исследователей).

Возможность использования альтернативных подходов позволяет проводить дополнительную верификацию результатов, выявить возможные артефакты, полученные авторами при использовании метода молекулярной динамики, или, наоборот, некие специфические свойства, которые по ряду причин, в том числе с учетом запрограммированного алгоритма моделирования, не обнаруживаются при использовании метода молекулярной динамики.

Глава 2. О методике проведения компьютерного эксперимента по моделированию процесса коалесценции наночастиц металлов

2.1. Об альтернативных вычислительных методах, используемых при моделировании процесса коалесценции металлов

Метод Монте-Карло отвечает статистическому (вероятностному) моделированию, при котором каждому атому (по очереди) задается произвольное смещение, величина которого определяется псевдослучайными числами, генерируемыми специальной программой – генератором псевдослучайных чисел. Если потенциальная энергия атома в «новом» \mathbf{N} положении ниже, чем в исходном \mathbf{O} , то «новое» положение принимается. Если же энергия в «новом» положении выше, то оно определяется вероятностью перехода:

$$P(\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N}) = \min \{1, \exp(\Delta U / k_B T)\}, \quad (2.1)$$

где ΔU – разность полных энергий, определяемых выражением (2.2), описанным ниже (см. п. 2.2.), соответствующих двум положениям \mathbf{O} и \mathbf{N} , k_B – постоянная Больцмана. Наиболее часто используется схема, предложенная в конце 40х гг. XX века греческим физиком Метрополисом [102], при которой псевдослучайное число сравнивается с фактором Больцмана. Для каждого выбранного набора параметров моделирования выполняется минимум

10^5 МК макрошагов расчетной схемы, отнесенных на каждый силовой центр. Переход в равновесное состояние системы определяется по стабилизации полной энергии, в нашем случае описываемой соотношением (2.2).

Метод молекулярной динамики к настоящему времени достаточно широко применяется и, соответственно, он описан в ряде источников [103-109]. Этот метод отвечает моделированию в режиме реального времени и основывается на решении системы уравнений второго закона Ньютона для всех атомов, входящих в исследуемую систему. Обычно применяемый изотермический вариант МД предполагает дополнение основного алгоритма

моделирования специальным алгоритмом, называемым термостатом и обеспечивающим поддержание заданной температуры без заметного вмешательства в фазовую траекторию системы.

Проблема термостатирования для метода молекулярной динамики является очень важным вопросом. Наиболее часто встречающимися моделями термостатов являются термостат Берендсена [110] и термостат Нозе-Гувера [111]. Термостат Берендсена определяет производную температуры по времени согласно уравнению Ландау-Теллера [112]. Поскольку температура зависит от кинетической энергии, а она, в свою очередь, пропорциональна квадрату скорости, то корректируется не температура, а скорости атомов на каждом шаге моделирования, тем самым обеспечивая теплообмен наночастиц с резервуаром.

Более точным методом термостатирования является алгоритм Нозе, который позже был доработан Гувером. Суть метода заключается в том, что к системе добавляется резервуар и потери на трения. Сила трения, в этом случае, пропорциональна произведению скорости наночастицы на коэффициент трения ξ , а $d\xi/dt$ определяется как разность между текущей кинетической энергией и энергией при заданной температуре.

Можно отметить, что нашей научной группой во главе с профессором В.М. Самсоновым и мой научным руководителем доцентом Н.Ю. Сдобняковым были предприняты попытки комплексного рассмотрения компьютерных моделей процесса избирательной коррозии для бинарных металлических наночастиц [113] с использованием программ [114, 115], в основе которых используются термостаты Нозе-Гувера и Берендсена.

2.2. Об использовании многочастичного потенциала Гупта для исследования коалесценции нанокластеров металлов

Коалесценция нанокластеров, в том числе изготовленных в газовой фазе, является фундаментальным механизмом роста, определяющим формы, размеры, составы и структуры кластеров и оказывающим в результате влияние практически на все их физические и химические свойства. Кроме того, коалесценция может влиять на свойства более крупных структур, состоящих из наночастиц в качестве их элементарных строительных блоков, таких как фрактальная размерность кластерных агрегатов, пористость и проводимость тонких пленок. Поэтому неудивительно, что за последние несколько десятилетий огромное количество исследований, как экспериментальных, так и теоретических, было сосредоточено на коалесценции наночастиц.

Одним из методов компьютерного моделирования процессов коалесценции и спекания металлов является метод Монте-Карло с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, относящимся к массивной фазе. Для адекватного описания взаимодействия наносистем, содержащих нейтральные атомы, а также определение термодинамических характеристик нужен соответствующий многочастичный потенциал. В настоящее время большое количество работ посвящено решению проблемы восстановления металлического потенциала [116-118]. Наиболее часто для описания взаимодействия атомов в настоящее время используется многочастичный потенциал Гупта (потенциал сильной связи) и его производные [117-121]. Нужно отметить, что потенциал Гупта получен в рамках теории функционала плотности по энергии когезии атомов металла и описывает взаимодействие в терминах локальной электронной плотности. Как было показано самим Гуптой [121], данный потенциал адекватно воспроизводит свойства не только

объемных фаз, но и поверхностных слоев металлов, а также изолированных наночастиц и сложных наносистем [10, 37, 122].

Для построения модели наночастицы диаметра D был использован следующий алгоритм:

- строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с определенной длиной ребра элементарной ячейки и углом между ребрами 90° ;
- далее выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра D .

Такой алгоритм приводит к появлению огранки наночастиц, в частности, можно привести пример, когда наблюдаемые наночастицы золота также обладают огранкой [123].

Значение полной потенциальной энергии наночастиц, содержащей N атомов металла для потенциала Гупта, определяется следующим выражением:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i, U_i = \sum_{j=1, i \neq j}^N A \exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^N \zeta^2 \exp\left(-2 \cdot q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right)}, \quad (2.2)$$

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j в кластере, параметры A , r_0 , p , q соответствуют экспериментальным значениям энергии когезии, параметров решетки и независимых упругих констант для кристаллических структур чистых металлов и объемных сплавов. Данные параметры представлены в Таблице 2 [117] и, как правило, используются нами как базовые, если иное не оговаривается отдельно.

Исходя из выражения (2.2) можно видеть, что первый член является парным потенциалом отталкивания и описывается суммой Борна – Майера для ион-ионного отталкивания [121]. Второй член этого выражения является потенциалом притяжения и именно им обуславливается неаддитивность потенциала в целом.

В последнее время для нахождения перекрестных параметров потенциала достаточно часто используется метод весовой функции [12]:

$$P(A-B) = wP(A-A) + (1-w)P(B-B), \quad (2.3)$$

где P – параметр потенциала Гупта, w – весовой коэффициент, A и B – соответствует выбранному типу металла. Если иное не оговаривается, то принимается значение $w=0,5$. Кроме того, для металлических систем, включая потенциал Гупта, используется правило Лоренца-Бертло, когда параметры A , ζ находятся как средние геометрические величины, а p , q и r_0 как средние арифметические. Таким образом, этот метод отмечает различным значениям весового коэффициента w для энергетических и пространственных параметров.

Таблица 2. Параметры для потенциала Гупта [117].

Металл	A , эВ	ζ , эВ	p	q	r_0 , Å
<i>Au</i>	0,2061	1,7900	10,229	4,0360	2,8840
<i>Cu</i>	0,0855	1,2240	10,960	2,2780	2,5560
<i>Al</i>	0,1221	1,3160	8,6120	2,5160	2,8637
<i>Co</i>	0,0950	1,4880	11,604	2,2860	2,4970
<i>Ni</i>	0,0376	1,070	16,999	1,189	2,491
<i>Pt</i>	0,2975	2,695	10,612	4,004	2,775

2.3. Об алгоритме компьютерной программы для моделирования процесса коалесценции нанокластеров металлов. Вспомогательные программы для проведения процедуры моделирования

Большая часть результатов данной диссертации получена с помощью программы компьютерного моделирования на основе метода Монте-Карло, разработанной нами. Программа Metropolis [124] представляет собой консоль для управления конфигурациями систем, а также является движком вычислительного процесса (см. рис. 36) и является модернизированной версией [125], которая в достаточной степени апробирована и использовалась в диссертациях и монографиях [61, 126, 127]. Она работает с конфигурациями наносистем формата «*.xyz» и файлами параметров моделирования «*.toml», которые создаются автоматически по команде «mtp new *.xyz».

На рис. 37 изображен пример файла параметров моделирования для наночастицы Ni .

```

Командная строка
Microsoft Windows [Version 10.0.18363.900]
(c) Корпорация Майкрософт (Microsoft Corporation), 2019. Все права защищены.

C:\Users\KsAn>mtp

Metropolis
v 0.7

(C) Tver State University 2019
Authors: Denis Sokolov, Nikolay Sdobnyakov, Andrey Kolosov, Vladimir Myasnichenko, Pavel Ershov, Sergey Bogdanov

The program is dedicated to Sokolova Valentina Ivanovna
Enter 'mtp help' for more information

C:\Users\KsAn>
  
```

Рис. 36. Внешний вид программы Metropolis для моделирования систем наночастиц методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта.

```

1 directory = "Ni0055_Cu0000_Pt0000_[S00000_T0001]-3.2978"
2
3 micro-steps = 600
4 macro-steps = 100
5 start-dumping-step = 90
6 xyz-dump-every = 10 # dump every 10 macrostep in xyz-file
7 ens-dump-every = 50 # dump every 50 microstep in ens-file
8
9 start-temperature = 293.15
10 finish-temperature = 1293.15
11 step-temperature = 10.00
12
13 potentials = [
14   "gupt Ni Ni 2.491 0.0376 16.959 1.070 1.189 0.0",
15 ]
16
17 mol-masses = [
18   "Ni 58.6934",
19 ]
20
21 load-cluster = "Ni0055_Cu0000_Pt0000_[S00000_T0001]-3.2978.XYZ"
22 xyz-dump-file = "Ni0055_Cu0000_Pt0000_[S00000_T0001]-3.2978_dump.xyz"
23 ens-dump-file = "Ni0055_Cu0000_Pt0000_[S00000_T0001]-3.2978_dump.ens"
24 caloric-file = "Ni0055_Cu0000_Pt0000_[S00000_T0001]-3.2978_caloric.dat"
25
26 translation = "maxwell"
27 time = 0.01 #ps
28 sigma = 2.00
29
30 seed = 1591856869
31

```

Рис. 37. Пример файла параметров моделирования программы Metropolis для наночастицы *Ni*.

После выполнения расчетов, программа выдает данные также в формате «*.xyz», где собрана последовательная серия мгновенных конфигураций наносистемы в определенный момент времени моделирования, а также бинарные файлы в формате «*.ens», где собраны более детальные данные, на основе которых и происходит анализ.

Программа Metropolis также способна работать по заданному сценарию, который определяется так называемыми «Successor». Это алгоритмы, при которых воспроизводится определенный процесс, например процесс избирательной коррозии наночастиц, при котором отнимаются атомы с наименьшей энергией связи. Для того чтобы использовать один из алгоритмов, достаточно указать его в разделе «Successor» и задать требуемые параметры.

Визуальный анализ проводится с помощью программы с открытым исходным кодом OVITO (Open Visualization Tool) [128]. На рис. 38 изображен внешний вид программы, на примере наночастицы Ni .

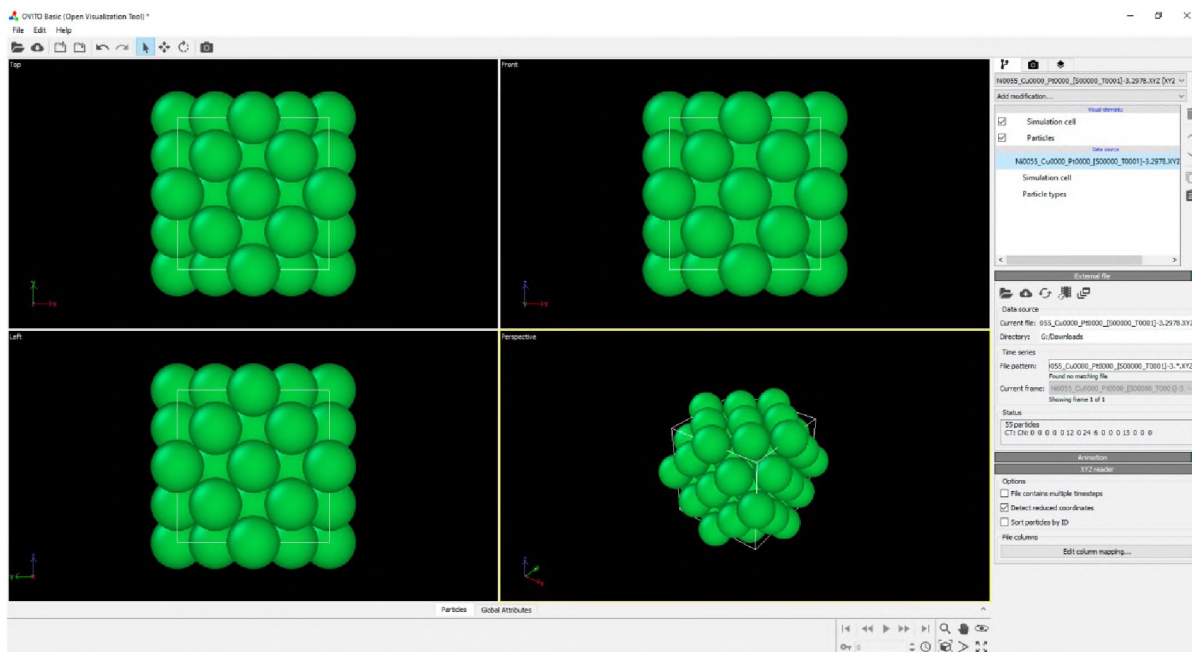


Рис. 38. Работа программы OVITO на примере наночастицы Ni .

Для апробирования, верификации, а также для повышения достоверности результатов, полученных с использованием метода Монте-Карло, нами также использовалось альтернативное программное обеспечение [115], в основе которого использовался метод молекулярной динамики для описания эволюции системы (см. рис. 39).

Данный метод достаточно широко используется в настоящее время, в том числе для описания термодинамических и структурных характеристик металлических наночастиц [129].

Для оценки геометрических характеристик системы, в частности двугранного угла манжеты (определение и подробная методика расчета, впервые описанная в [130], будут приведены в п. 2.5.) использовалась программа DihAngle созданная нами (см. рис. 40).

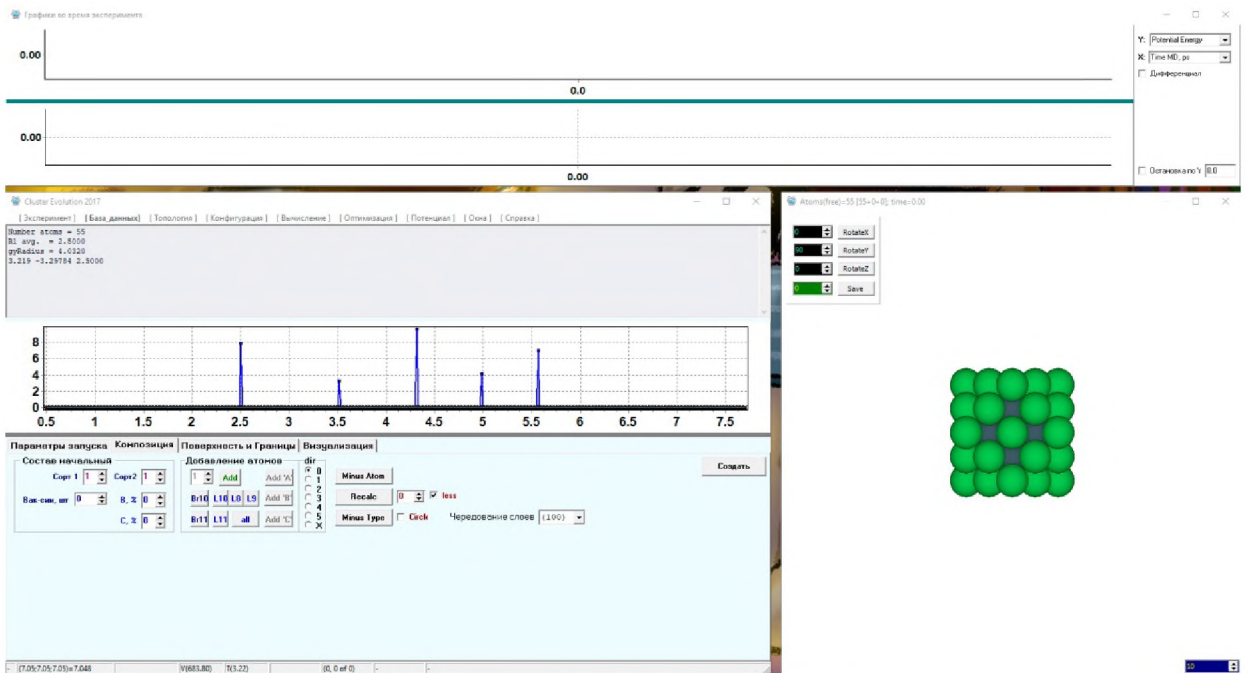


Рис. 39. Главное окно программы ClusterEvolution [115].

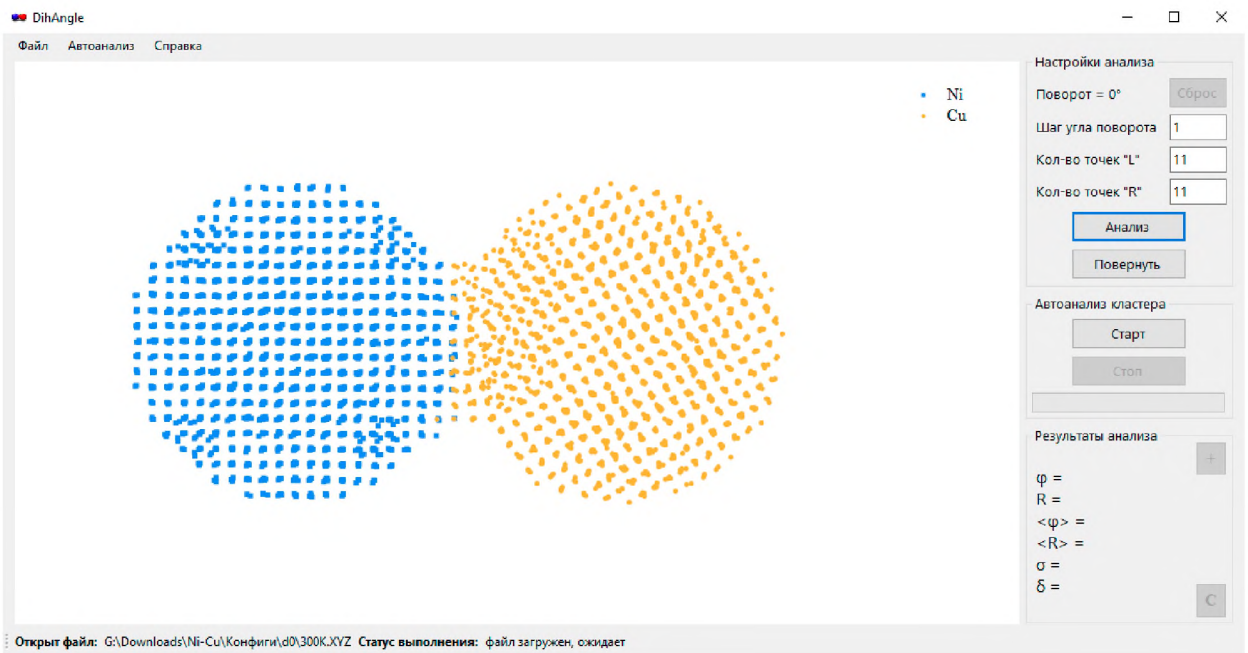


Рис. 40. Главное окно программы DihAngle.

2.4. О методике изучения термодинамических и структурных характеристик в процессе формирования манжеты при коалесценции наночастиц металлов

Для обработки результатов, полученных методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта, применяются не сложные алгоритмы, используемые нами ранее [85], например получение зависимостей $U(T)$. Фазовый переход первого рода, в этом случае, обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии системы наночастица – пар. Кроме того, своеобразным аналогом определения температуры плавления и кристаллизации можно считать подход, в рамках которого вместо скачка (излома) потенциальной части удельной внутренней энергии исследуется пик на температурной зависимости удельной теплоемкости $c_v = (\partial U / \partial T)$ [131]. Возрастание теплоемкости происходит в очень узкой температурной области вокруг точки фазового перехода, что позволяет с достаточной точностью определять температуру плавления и кристаллизации кластера.

Для исследования внутренней структуры кластера, а также для определения характера фазового перехода, могут быть рассчитаны корреляционные радиальные функции до и после точки плавления кластеров, а также после коалесценции. Для идентификации фазового перехода важно изучение такой структурной характеристики, как первое координационное число Z_1 , скачок которого непосредственно связан со скачком удельного объема v . Для нанокластеров имеет смысл находить среднее значение данной величины по всем N атомам, содержащимся в нанокластере. Для этого вычисляется количество соседей в первой координационной сфере a_i , а

далее используя соотношение $\langle Z_1 \rangle = \sum_{i=1}^N a_i / N$, вычисляется среднее

значение первого координационного числа. Температуры фазового перехода, найденные по калорическим зависимостям потенциальной части удельной внутренней энергии и по температурным зависимостям среднего первого координационного числа, должны совпадать – совпадают [10, 61].

При моделировании биметаллических систем наночастиц программный комплекс OVITO [128], с одной стороны, позволяет выявлять структурные превращения, начало появления структурных дефектов, определение координационного числа каждого атома, с другой стороны, эволюцию изменения геометрических параметров системы, прецизионно фиксировать точки начала плавления, температуру коалесценции. Для полного изучения эволюции манжеты в процессах коалесценции и спекания в помощь OVITO нами был создан и доработан алгоритм, описанный в пункте 2.5.

Как было показано в [132] на ранней стадии, рост манжеты происходит за счет уменьшения химического потенциала в точке контакта наночастиц. Возможными механизмами переноса массы для роста манжеты являются диффузия или деформация наночастиц. При этом авторы [132] сфокусировали свое внимание на механизмах диффузии, так как именно она, вероятно, играет основную роль в росте манжеты, что также подтверждается результатами данной работы. В самом деле, маловероятно, что процесс пластической деформации внесет существенный вклад в рост манжеты ГЦК наночастиц, с учетом достаточно большого напряжения, необходимого для пластической деформации в такой наночастице [133].

Данная методика применялась для исследования термодинамических и структурных характеристики наночастиц в процессах коалесценции и спекания в [37, 85, 134].

2.5. Об оценке двугранного угла при коалесценции наночастиц металлов

Свойства наноструктур обусловлены преимущественно особенностями межатомного взаимодействия в поверхностных слоях материала и квантово-размерными эффектами. Наноразмерные структуры являются объектом интереса для современной фундаментальной и прикладной науки. Высокий интерес к этой, одной из наиболее динамично развивающихся областей физики связан как с принципиально новыми фундаментальными научными вопросами и физическими явлениями, так и с перспективами создания новых квантовых устройств и систем с широкими возможностями для нанoeлектроники, метрологии и измерительной техники. Получение наночастиц и наноструктур, а также экспериментальные исследования в этой области являются, как правило, затруднительными и дорогостоящими. Теоретические подходы к изучению наносистем также в полной мере не проработаны. Это делает особо актуальной разработку численных и аналитических методов прогнозирования свойств наночастиц и наносистем, а также протекающих в них процессов.

Для того чтобы понять процесс формирования манжеты при коалесценции, авторы [132] предположили, что на ранней стадии, рост манжеты происходит за счет уменьшения химического потенциала в точке контакта наночастиц.

Измерение двугранного угла манжеты позволяет рассчитывать движущую силу при коалесценции и определяет начало укрупнения наночастиц. В состоянии равновесия, выражение для двугранного угла имеет вид:

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_s \cos(\psi/2), \quad (2.4)$$

где γ_{gb} – энергия границы зерен (grain boundary energy), γ_s – поверхностная энергия.

В данном случае, рост манжеты происходит до тех пор, пока $\psi < \psi_{eq}$, тогда как укрупнение при движении границы наночастицы будет

происходить до тех пор, пока двугранный угол не достигнет своего равновесного значения, что происходит на последних стадиях коалесценции.

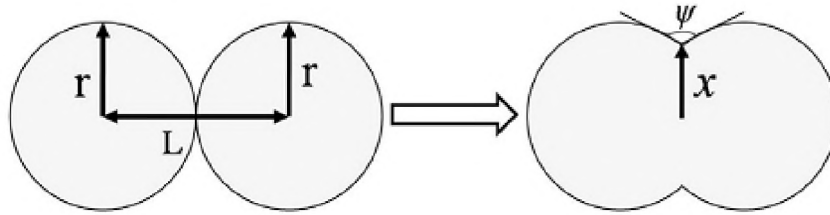


Рис. 43. Схема коалесценции двух сферических частиц, r – радиус частиц, L – расстояние между центрами, x – радиус манжеты, ψ – двугранный угол.

Для моделирования процесса коалесценции сферических наночастиц различных металлов и определения двугранного угла в процессе спекания, нами был разработан алгоритм для распознавания двугранного угла и вычисления оценки его величины. Кратко, его можно описать так:

1. система центрируется таким образом, чтобы одна наночастица оказалась в отрицательной части, а вторая в положительной части оси X ;
2. берется плоскость $z = 0$, вычлняются все атомы, которые попадают в некоторую её окрестность и после этого проецируются на неё;
3. определяются наивысшие атомы у левого и правого кластера, рассматриваются только те атомы, которые лежат в интервале по оси X между наивысшими атомами;
4. производится попытка распознать угол, для этого попарно выбираются атомы, и через них проводятся прямые, под которыми оказываются все атомы. Далее вычисляется угол между прямыми, проходящими над левым и правым кластером. Из-за неоднозначности полученные углы усредняются;
5. производится поворот кластеров вокруг оси X на некоторый угол, процедуры 1-4 повторяются снова, таким образом, накапливается статистика для окончательной оценки угла.

Данный алгоритм позволяет улучшить точность определения двугранного угла и обеспечить возможность автоматизированного расчета.

Оценка двугранного угла по мгновенной фотографии не позволяет обеспечить приемлемую точность вычислений, поскольку является лишь одной проекцией, в то время как наша методика производит усреднение по всему профилю манжеты для любой стадии коалесценции (т.е. в широком температурном интервале).

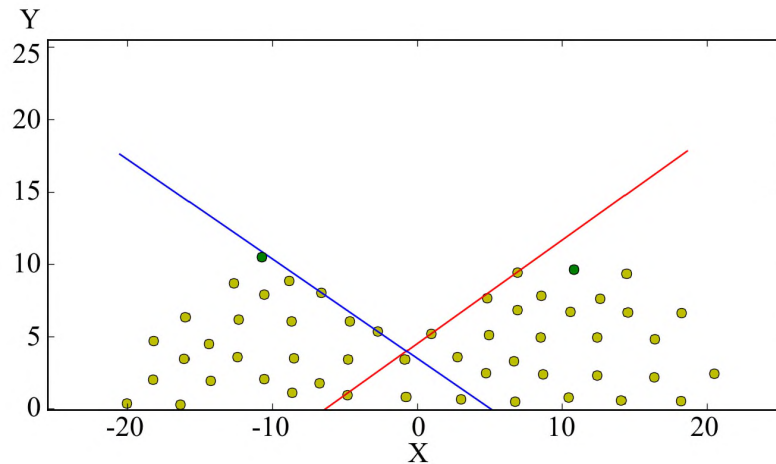


Рис. 44. Анализ двугранного угла системы наночастиц Cu_{381} при температуре 894 К. Двугранный угол $\psi = 109,9^\circ$, начальное расстояние между наночастицами 0,0 нм.

Для моделирования было построено три системы наночастиц: $Au_{381} - Au_{381}$, $Cu_{381} - Cu_{381}$, $Au_{381} - Ag_{381}$, в которых определялись двугранные углы вблизи температуры плавления. Для расстояний 0,0-0,3 нм анализ проводился при температуре 894 К, а для расстояний 0,6-0,9 нм при температуре 1026 К. Анализ двугранного угла проводился по алгоритму, описанному выше, накопленная статистика для каждой системы усреднялась.

Во всех трех случаях процесс формирования манжеты происходил схожим образом, несмотря на различные металлы в системах. Для всех систем среднее квадратичное отклонение двугранного угла составляло $\sigma \approx \pm 12\%$. С увеличением начального расстояния между наночастицами, увеличивался двугранный угол, а также увеличивался относительный размер манжеты. В Таблицах 3-5 представлены параметры систем двух наночастиц в

процессе коалесценции. Из проведенного анализа видно, что с ростом относительного размера манжеты отношение энергии границы зерен к поверхностной энергии уменьшается.

Таблица 3. Расчетные значения относительного размера манжеты, двугранного угла для системы $Cu_{381} - Cu_{381}$ в окрестности температуры плавления.

Величина	$d=0,0$ нм	$d=0,3$ нм	$d=0,6$ нм	$d=0,9$ нм
x/r	0,52	0,54	0,43	0,67
$\psi, ^\circ$	113	115	117	135
γ_{gb}/γ_s	1,1	1,07	1,05	0,77

Таблица 4. Расчетные значения относительного размера манжеты, двугранного угла для системы $Au_{381} - Au_{381}$ в окрестности температуры плавления.

Величина	$d=0,0$ нм	$d=0,3$ нм	$d=0,6$ нм	$d=0,9$ нм
x/r	0,6	0,61	0,64	0,68
$\psi, ^\circ$	118	120	142	144
γ_{gb}/γ_s	1,03	0,99	0,65	0,62

Таблица 5. Расчетные значения относительного размера манжеты, двугранного угла для системы $Au_{381} - Ag_{381}$ в окрестности температуры плавления.

Величина	$d=0,0$ нм	$d=0,3$ нм	$d=0,6$ нм	$d=0,9$ нм
x/r	0,55	0,56	0,61	0,64
$\psi, ^\circ$	113	114	117	122
γ_{gb}/γ_s	1,1	1,08	1,05	0,97

На рис. 45 представлены мгновенные конфигурации системы $Cu_{381} - Cu_{381}$ при различных начальных расстояниях между наночастицами и обозначения двугранных углов.

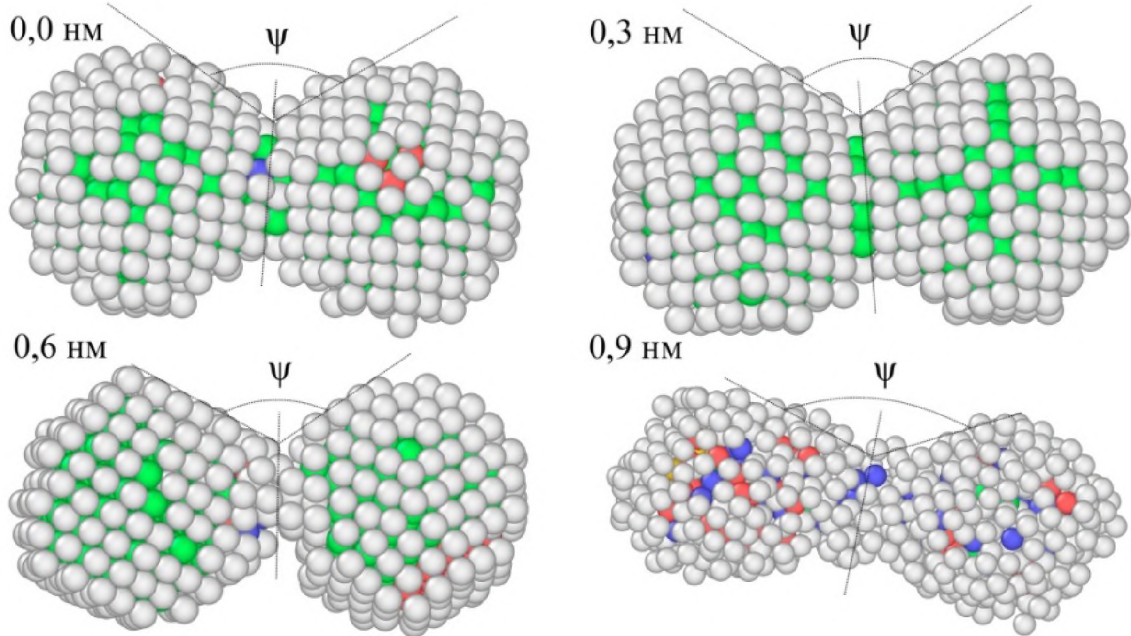


Рис. 45. Мгновенные конфигурации системы $Cu_{381} - Cu_{381}$ при различных начальных расстояниях между наночастицами, а также результат структурного анализа. Зеленые атомы – ГЦК, синие – ОЦК, красные – ГПУ.

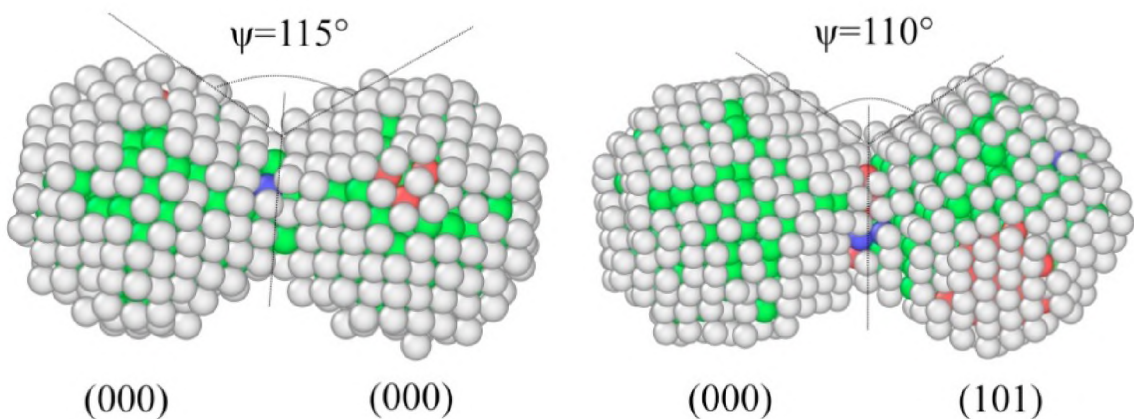


Рис. 46. Сравнение двугранных углов системы $Cu_{381} - Cu_{381}$ при различной ориентации решетки одной из наночастиц. Начальное расстояние между наночастицами 0,3 нм. Зеленые атомы – ГЦК, синие – ОЦК, красные – ГПУ.

Во всех трех используемых нами системах наночастицы имели ориентацию кристаллической решетки (001), однако, стоит отметить, что изменение ориентации решетки будет играть большую роль в процессе образования манжеты. В системе сфера-сфера, при ориентации решетки (101), температура плавления системы уменьшается в среднем на 30 К, но увеличивается энергия при коалесценции. В этом случае образование манжеты будет происходить медленнее и при более высоких температурах с уменьшением площади контакта и двугранного угла (см. рис. 46).

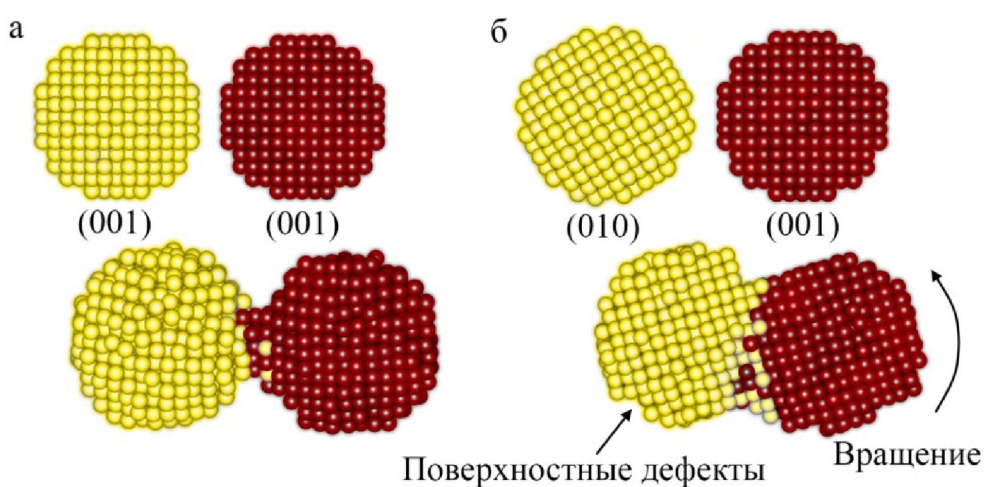


Рис. 47. Мгновенные конфигурации систем $Cu_{627} - Cu_{627}$ в процессе коалесценции при температурах 293 К (верхняя пара наночастиц) и 909 К (нижняя пара наночастиц). Расстояние между наночастицами 0,3 нм.

У некоторых систем, в частности с ориентацией решеток (001), (101) и (011) одной из наночастиц, наблюдается падение энергии, на расстояниях, когда коалесценция происходит до процесса плавления. Это связано с появлением поверхностных дефектов и, как следствие, с разрушением кристаллической решетки. Чаще всего этот процесс сопровождается вращением одной из наночастиц или системы в целом. В таких случаях образование манжеты происходит намного быстрее, при этом значительно увеличивается площадь контакта наночастиц и двугранный угол. Пример такого поведения наночастиц показан для системы наночастиц $Cu_{627} - Cu_{627}$

на рис. 47, которая исследовалась нами ранее [135]. При этом ориентация решетки не влияет на то, что с ростом относительного размера манжеты отношение энергии границы зерна к поверхностной энергии уменьшается.

Анализ результатов показал, что ориентация кристаллической решетки и начальное расстояние между наночастицами влияют на процесс последующей коалесценции систем и прочность образуемой манжеты, что является очень важным фактором для создания наноконтактов. Геометрические размеры манжеты (двугранный угол, «эффективная длина») зависят от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации и ориентации кристаллической решетки. Кроме того, от этого зависит температура, при которой формируется манжета, а также температура, при которой происходит полное спекание наночастиц.

В рамках данной работы был создан и описан алгоритм оценки двугранного угла и получены расчетные значения относительного размера манжеты и значения двугранного угла для систем сферических наночастиц золота, серебра и меди. Установлено, что с ростом относительного размера манжеты отношение энергии границы зерен к поверхностной энергии уменьшается, при этом ориентация кристаллической решетки не оказывает существенного влияния на эту зависимость.

Отметим, что на скорость протекания процесса коалесценции будет также влиять величина межфазного натяжения и соответствующий размерный эффект [136]. При этом следует помнить, что наличие межфазной границы является еще одним фактором, способствующим устойчивости такого рода наносистем в рамках подхода, описанного нами [137, 138].

В аналогичном примере [95] были исследованы доминирующие механизмы коалесценции в ходе молекулярно-динамического эксперимента с использованием метода погруженного атома для наночастиц меди. Одним из основных результатов работы [95] является то, что вращение частиц при коалесценции и спекании в основном определяется вращательным моментом границ зерен, вызванным диффузией границ зерен и редко дислокацией. Это

совпадает с результатом, полученным в нашем моделировании методом Монте-Карло. Проблема описания формы манжеты, образующейся в процессе коалесценции, обсуждалась в нашей работе [86] и в более поздней работе [31]. Модели, использованные в работах [31, 86], дают, на наш взгляд, достаточно простое аналитическое описание формы манжеты при коалесценции между наночастицами, не зависящее от составляющих их элементов или ориентации кристаллов. Таким образом, предложенная методика распознавания и оценки двугранного угла манжеты вместе с результатами, представленными в работах [31, 86], позволяют достаточно точно описать динамику изменения формы шейки при коалесценции.

Результаты, описанные в данном пункте, опубликованы нами [130, 139], также программное обеспечение зарегистрировано в установленном порядке [89].

В дальнейшем для повышения эффективности поиска двугранного угла алгоритм был модернизирован и автоматизирован следующим образом:

1. система проецируется на плоскость $z = 0$;
2. определяются наивысшие атомы по оси X во всей системе, и формируется список координат этих атомов;
3. в этом списке определяются наивысшие атомы у левого и правого кластера, а также самый низкий атом между левым наивысшим атомом и правым наивысшим атомом, разделяя кластер на левую и правую часть соответственно;
4. формируется два новых списка координат атомов левой и правой части, а затем выбирается количество атомов участвующих в построении линий, между которых вычисляется угол;
5. производится поворот кластеров вокруг оси X на некоторый угол, процедуры 1-4 повторяются снова, таким образом, накапливается статистика для окончательной оценки угла.

Данный алгоритм позволяет улучшить точность определения двугранного угла и снизить погрешность вычислений, а также появилась возможность точно определять радиус манжеты (см. рис. 48).

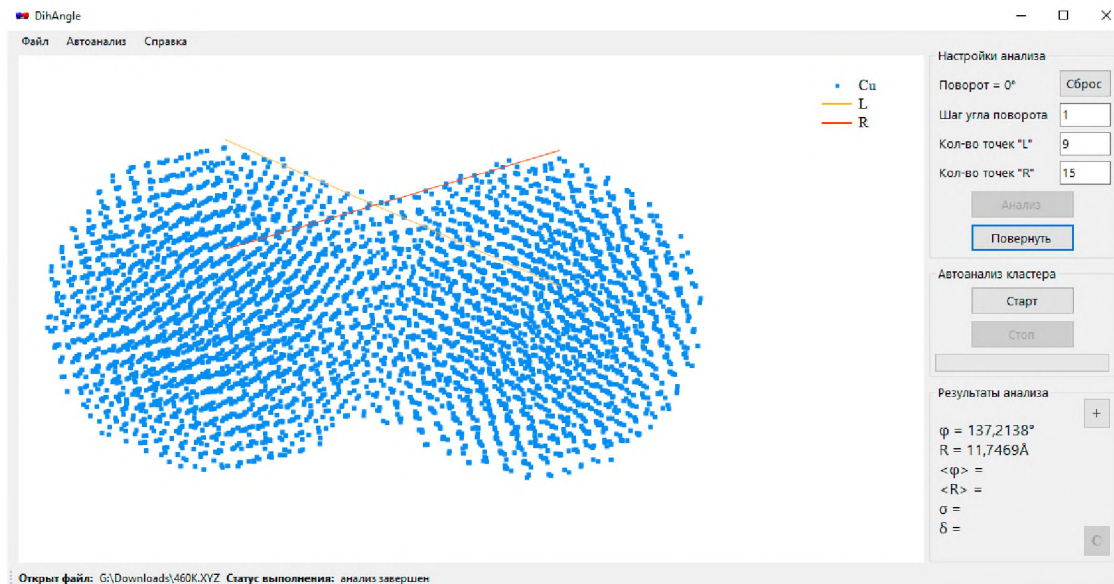


Рис. 44. Пример построения двугранного угла в программе DihAngle.

2.6. Выводы к главе 2:

1. Существующие вычислительные методы, используемые при моделировании процессов коалесценции и спекания металлов, в том числе используемые в данной работе – метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло, качественно и количественно могут адекватно воспроизводить термодинамические и структурные характеристики моно- и биметаллических наночастиц в процессах коалесценции и спекания, а также при их структурных и фазовых превращениях.

2. Описаны алгоритмы компьютерной программы для моделирования процессов коалесценции и спекания нанокластеров металлов, а также возможность применения вспомогательных программ для проведения процедуры моделирования и анализа результатов. Данные алгоритмы реализованы в нашем программном обеспечении и прошли государственную регистрацию [124, 125, 140, 141].

3. Предложена методика изучения термодинамических и структурных характеристик в процессе формирования манжеты при коалесценции наночастиц металлов с применением потенциала Гупта, апробированного ранее в диссертационных работах [61, 126].

4. Предложена [89] и усовершенствована методика оценки двугранного угла при коалесценции наночастиц металлов. Данная характеристика позволяет рассчитывать соотношение энергии границы зерен γ_{gb} (grain boundary energy) и поверхностной энергии γ_s и определяет начало укрупнения наночастиц.

Глава 3. О результатах компьютерного эксперимента методом Монте-Карло по моделированию процесса коалесценции для нанокластеров металлов

3.1. О влиянии формы манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами на размерные зависимости термодинамических характеристик

В рамках термодинамической теории возмущений на основе определения равновесной формы манжеты жидкости между двумя твердыми сферическими наночастицами исследована избыточная свободная энергия такой наносистемы с использованием следующего соотношения [81, 82]:

$$\Psi = \Psi_c + U_{34}^{(ss)}(R, l) = 2U_{13}^{(ls)}(R, l, l_1) - \frac{1}{2}U_{12}^{(ll)}(r, l, l_1) - U_{13}^{(ll)}(R, l, l_1) + U_{34}^{(ss)}(R, l) \quad (3.1)$$

где фаза 1 – жидкая манжета, фаза 2 – внешняя по отношению к системе среда, фазы 3, 4 – твердые сферические наночастицы (см. рис. 45). Здесь Ψ_c – избыточная свободная энергия манжеты, $U_{34}^{(ss)}(R, l)$ – вклад в избыточную свободную энергию за счет взаимодействия твердых сферических наночастиц.

В наших расчетах потенциал взаимодействия твердой фазы (алюминий) задавался в форме потенциала Шиффа [142], в то время как взаимодействия в пленке декана задавалась потенциалом Леннард-Джонса. Методика определения параметров потенциала Леннард-Джонса подробно изложена в [143].

Одной из проблем рассматриваемой модели является выбор поверхности манжеты между двумя наночастицами. В качестве таких поверхностей нами были рассмотрено два случая, описанные в пункте 1.4.:

1. В качестве профиля выбирается дуга окружности AA' , задаваемая уравнением $y = y_c - \sqrt{\rho^2 - x^2}$, где параметры y_c – центр окружности, ρ –

радиус окружности. Модельная поверхность получается вращением дуги AA' вокруг оси Ox .

2. Профилем является дуга AA' , являющаяся цепной линией и задающейся уравнением $y = A \operatorname{ch}(Bx)$. В результате вращения дуги AA' вокруг оси Ox получается поверхность, называемая катеноидом. Параметры данных кривых должны определяться как функции радиуса наночастиц R , углов φ и θ , а также расстояние между центрами наночастиц L , которое мы определим в единицах радиуса наночастиц $L = \lambda R$.

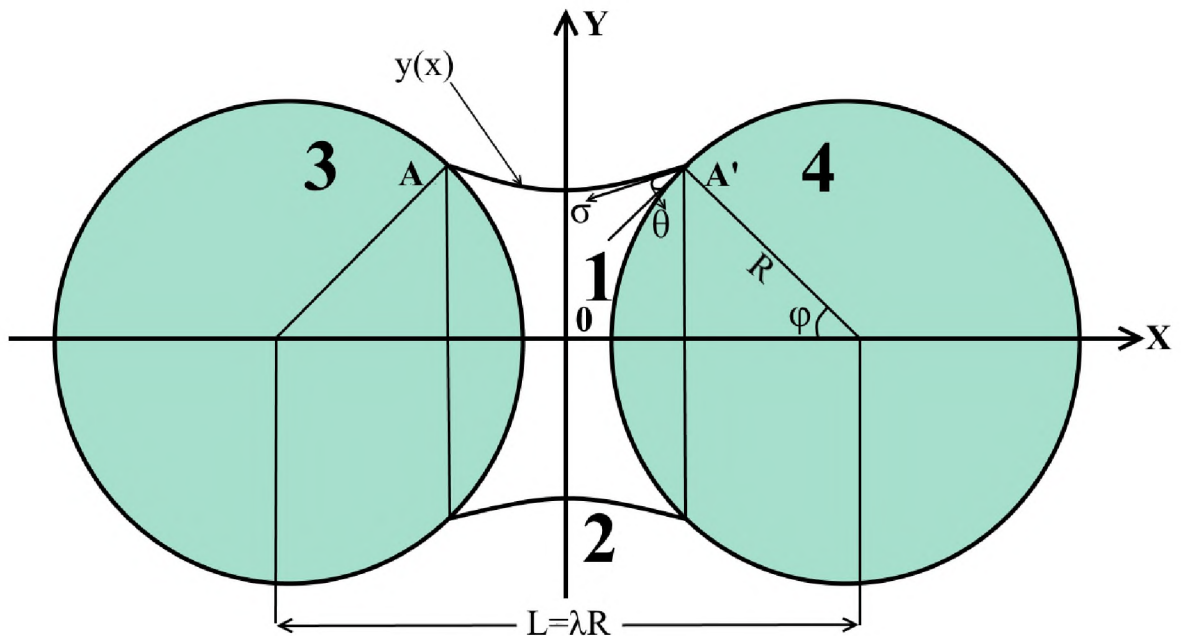


Рис. 45. К рассмотрению зависимости избыточной свободной энергии жидкостной манжеты, расположенной между двумя твёрдыми сферическими наночастицами (θ – краевой угол смачивания, σ – поверхностное натяжение на границе жидкость-газ).

Напомним математическую модель, описанную в пункте 1.4. Перепишем систему уравнений (1.10):

$$\begin{cases} y(x_0) = R \sin(\varphi) \\ \frac{dy}{dx}(x_0) = \operatorname{ctg}(\varphi + \theta) \end{cases}$$

Подставляя в (1.10) уравнение дуги окружности или дуги цепной линии, можно получить выражения параметров $y_c(R, \varphi, \theta, \lambda)$, $\rho(R, \varphi, \theta, \lambda)$ для окружности, или $A(R, \varphi, \theta, \lambda)$, $B(R, \varphi, \theta, \lambda)$ для цепной линии. Данные параметры будут иметь следующий вид:

$$\begin{cases} y_c(R, \varphi, \theta, \lambda) = Y(\varphi, \theta, \lambda)R \\ \rho(R, \varphi, \theta, \lambda) = HR \sec(\varphi) \end{cases}, \quad (3.2)$$

$$\begin{cases} A(R, \varphi, \theta, \lambda) = a(\varphi, \theta, \lambda)R \\ B(R, \varphi, \theta, \lambda) = \frac{b(R, \varphi, \theta, \lambda)}{R} \end{cases}, \quad (3.3)$$

Здесь и далее коэффициент H определяется из соотношения $x_0 = (\lambda/2 - \cos(\varphi))R = HR$.

Видно, что коэффициенты в уравнениях (3.2), (3.3) являются функциями вида $F(R, \varphi, \theta, \lambda) = f(R)w(\varphi, \theta, \lambda)$. Выпишем явный вид функций вида $w(\varphi, \theta, \lambda)$ уравнений (3.2), (3.3) (ограничимся случаем полного смачивания $\theta = 0$, $\xi = \frac{ctg(\varphi)}{\sin(\varphi)}H(\varphi, \lambda)$):

$$Y(\varphi, \lambda) = \sin(\varphi) + H(\varphi, \lambda)tg(\varphi), \quad (3.4)$$

$$a = \frac{\sin(\varphi)}{ch(H(\varphi, \lambda)b)} \quad (3.5)$$

$$b = \frac{\xi}{H(\varphi, \lambda)} \left(1 + cth(\xi) \left(\frac{\xi}{sh^2(\xi)} + 1 \right)^{-1} \right),$$

Зная параметры (3.2) и (3.3), объем манжеты можно вычислить по формуле (1.13):

$$V = \pi \int_{-x_0}^{x_0} y^2(x) dx - \pi R^3 \left(2 \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) - \frac{1}{3}(1 - \cos^3(\varphi)) \right).$$

Соответственно выражение (1.13) для дуги окружности и цепной линии принимают вид:

1. $V_{neck} = 2\pi R^3 W(\varphi, \lambda)$, где функция $W(\varphi, \lambda)$ имеет вид:

$$\begin{aligned}
W(\varphi, \lambda) = & Y^2 H + H^3 \left(\sec^2(\varphi) - \frac{1}{3} \right) - \\
& - YH^2 \sec^2(\varphi) \left(\operatorname{tg}(\varphi) + \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right) \sec^2(\varphi) \right) - \\
& - 2 \sin^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right) + \frac{1}{3} (1 - \cos^3(\varphi))
\end{aligned}$$

Следует отметить, что при $\lambda = 2$ данное выражение существенно упрощается:

$$W(\varphi) = (\sec(\varphi) - 1)^2 \left(1 - \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right) \operatorname{tg}(\varphi) \right).$$

2. $V_{neck} = \pi R^3 W(\varphi, \lambda)$, где функция $W(\varphi, \lambda)$ имеет вид:

$$W(\varphi, \lambda) = \frac{a^2}{2} \left(H(\varphi, \lambda) + \frac{1}{b} \operatorname{sh}(2bH(\varphi, \lambda)) \right) - 2 \left(2 \sin^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right) - \frac{1}{3} (1 - \cos^3(\varphi)) \right)$$

Нами исследовались размерные эффекты, связанные изменением размера твердых сферических наночастиц при условии постоянства объема манжеты жидкости, наличием линейных эффектов мы пренебрегали, предполагая наличие точечного контакта между твердыми наночастицами и жидкостной манжетой в направлении угла φ .

Анализируя рис. 46-47 приходим к выводу, что при увеличении размера твердых сферических наночастиц (уменьшении угла φ) избыточная свободная энергия постоянной по объему манжеты нелинейно увеличивается до некоторого предельного значения соответствующего максимальному радиусу твердых наночастиц (или минимальному значению угла φ).

На основе зависимостей избыточной свободной энергии манжеты для исследования стабильности такой системы, вводя в рассмотрение «условное» расклинивающее давление:

$$\Pi^*(\bar{h}) = -\partial(\Psi / S_c) / \partial \bar{h}, \quad (3.6)$$

где $S_c = \pi D^2/4 = \pi R^2 \sin^2 \varphi$ – площадь контакта манжеты с твердыми сферическими наночастицами, \bar{h} – эффективная средняя толщина манжеты, определяемая соотношением:

$$\bar{h} = \int_{-l_1}^{l_1} h(y) dy = R \cdot \left[2 - \sqrt{1 - \frac{R^2}{l_1^2}} - \frac{R^2}{l_1} \arcsin\left(\frac{l_1}{R}\right) \right], \quad (3.7)$$

здесь y – вертикальная координата.

На рис. 48-49 представлены зависимости изотерм «условного» расклинивающего давления манжеты расплава Π^* от величины приведено средней толщины манжеты $h^* = \bar{h} / a$. Критерий устойчивости для рассматриваемой манжеты

$$\partial \Pi^*(\bar{h}) / \partial \bar{h} < 0 \quad (3.8)$$

позволяет установить область размеров, в которой подобная система должна быть устойчива.

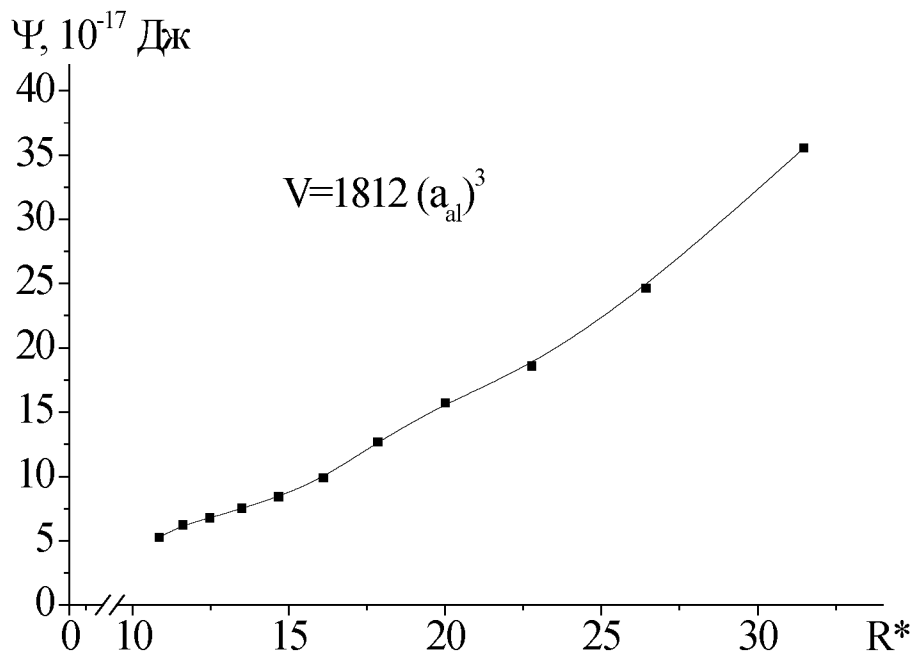


Рис. 46. Размерная зависимость избыточной свободной энергии жидкостной манжеты декана (приближение формы – сфера), расположенной между двумя твердыми сферическими наночастицами алюминия при различных значениях $R^* = R/a$ и угла φ (a – эффективный диаметр молекулы).

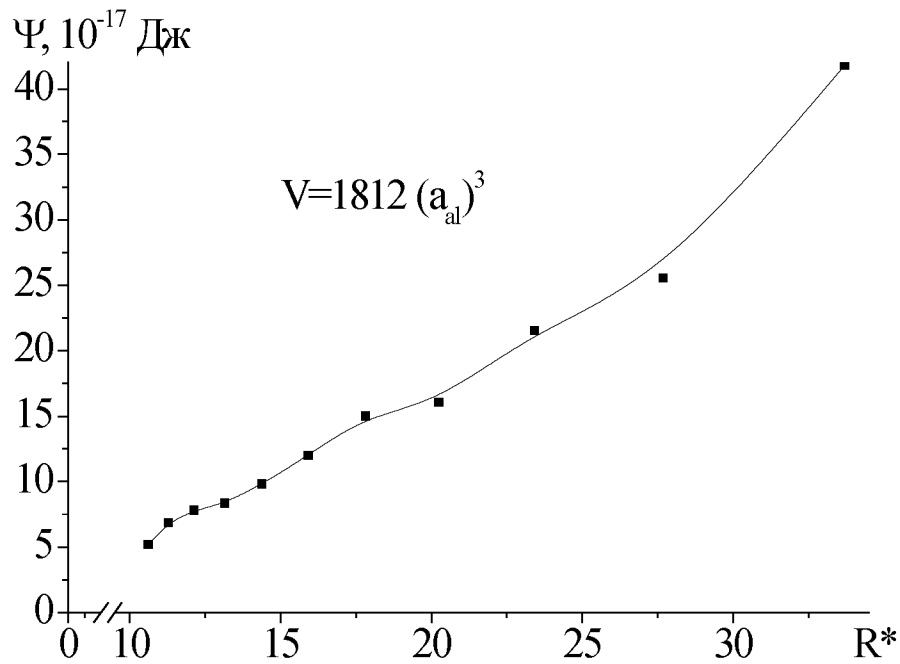


Рис. 47. Размерная зависимость избыточной свободной энергии жидкостной манжеты декана (приближение формы – катеноид), расположенной между двумя твердыми сферическими наночастицами алюминия при различных значениях $R^* = R/a$ и угла φ .

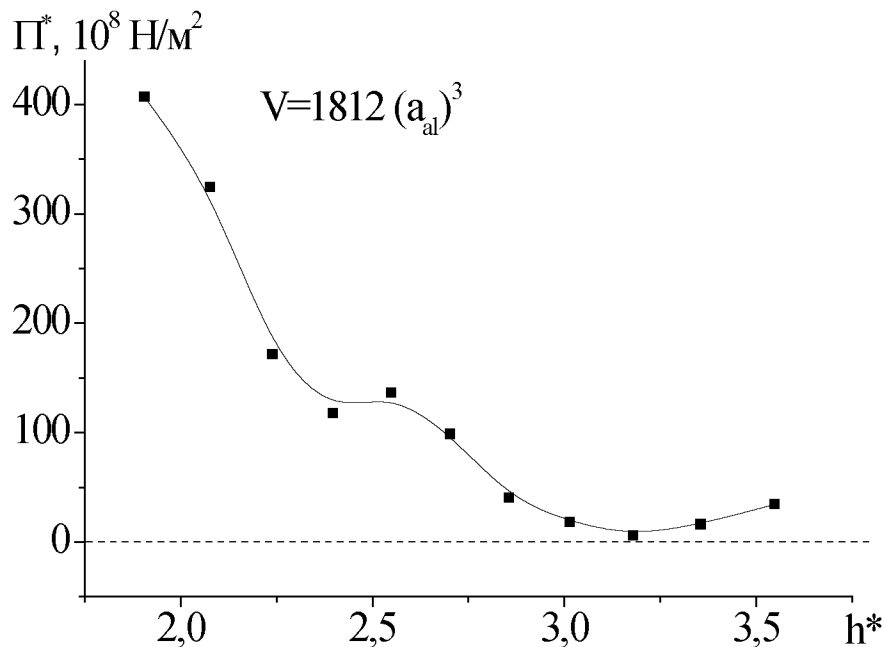


Рис. 48. Зависимость «условных» изотерм расклинивающего давления манжеты декана (приближение формы – сфера), от величины эффективной средней толщины манжеты для системы соответствующей рис. 46.

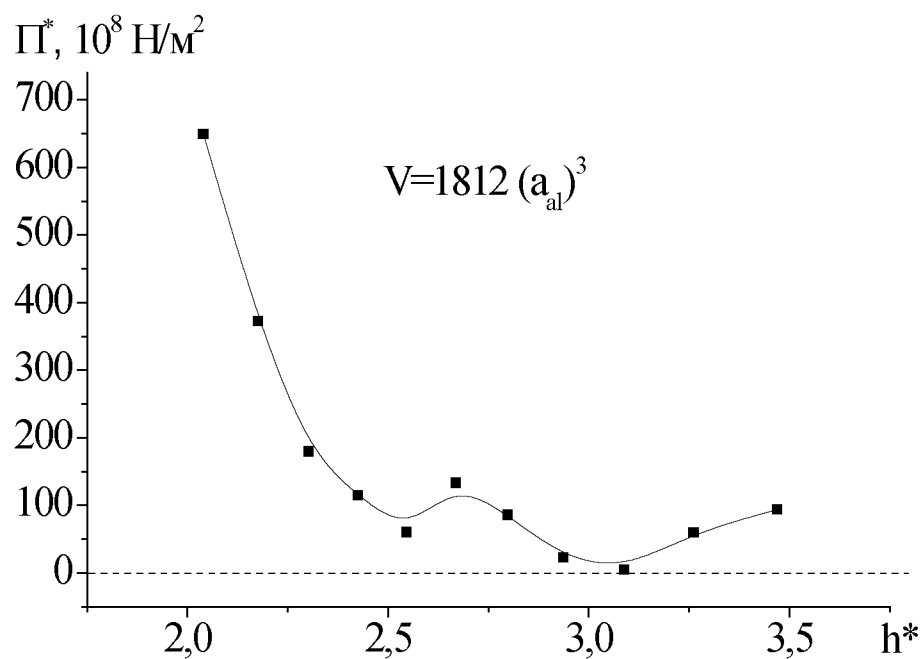


Рис. 49. Зависимость «условных» изотерм расклинивающего давления манжеты декана (приближение формы – катеноид), от величины эффективной средней толщины манжеты для системы соответствующей рис. 47.

Результаты, описанные в этом пункте, были опубликованы нами в работе [84].

3.2. Моделирование процесса коалесценции сферических наночастиц алюминия и золота методом Монте-Карло

Наночастицы могут обладать широким спектром свойств, которые могут быть использованы в различных областях науки и техники. Например, наночастицы, которые рассматриваются для использования в качестве средств доставки лекарств, как материалов непроницаемых для излучения и в качестве катализаторов в химических реакциях. Тем не менее, в процессе обработки или использования, наночастицы имеют сильную тенденцию к агломерации и сливаются, что приводит к значительным изменениям в их поведении и свойствах.

На рис. 50-53 представлены зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров алюминия и золота одинакового размера в процессе коалесценции при различных значениях расстояния между ними. Анализ показывает, что в случае, когда нанокластеры в начальной конфигурации соприкасаются плоскостями (001) (см. рис. 50, 52 нижняя кривая), то формирование манжеты при коалесценции начинается сразу, о чем свидетельствует падение (по абсолютной величине), и в дальнейшем при некоторой температуре наблюдается фазовый переход кристалл – жидкость. При этом, если первоначальное расстояние между нанокластерами составляет 1,2 нм (см. рис. 50, 51 верхняя кривая), то коалесценция не происходит, а наблюдается только фазовый переход кристалл – жидкость, положение которого определяется числом атомов в кластере с учетом размерной зависимости температуры плавления [64, 119]. Для расстояния между наночастицами 0,6 и 0,9 нм с той же ориентацией решетки (001), сначала наблюдается фазовый переход кристалл – жидкость, дальше происходит коалесценция наночастиц с формированием манжеты. Наночастицы, имеющие первоначально большую контактную область взаимодействия между атомами, «включаются» в процесс коалесценции медленнее, чем те которые имеют меньшую область контакта.

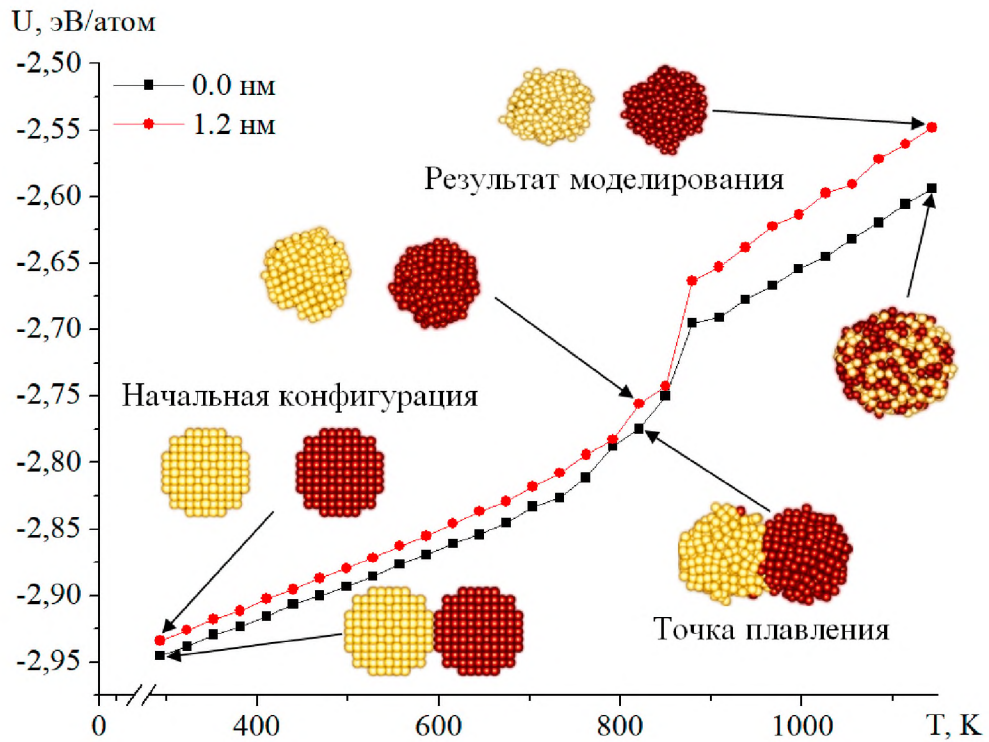


Рис. 50. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы наночастиц $Al_{381} - Al_{381}$.

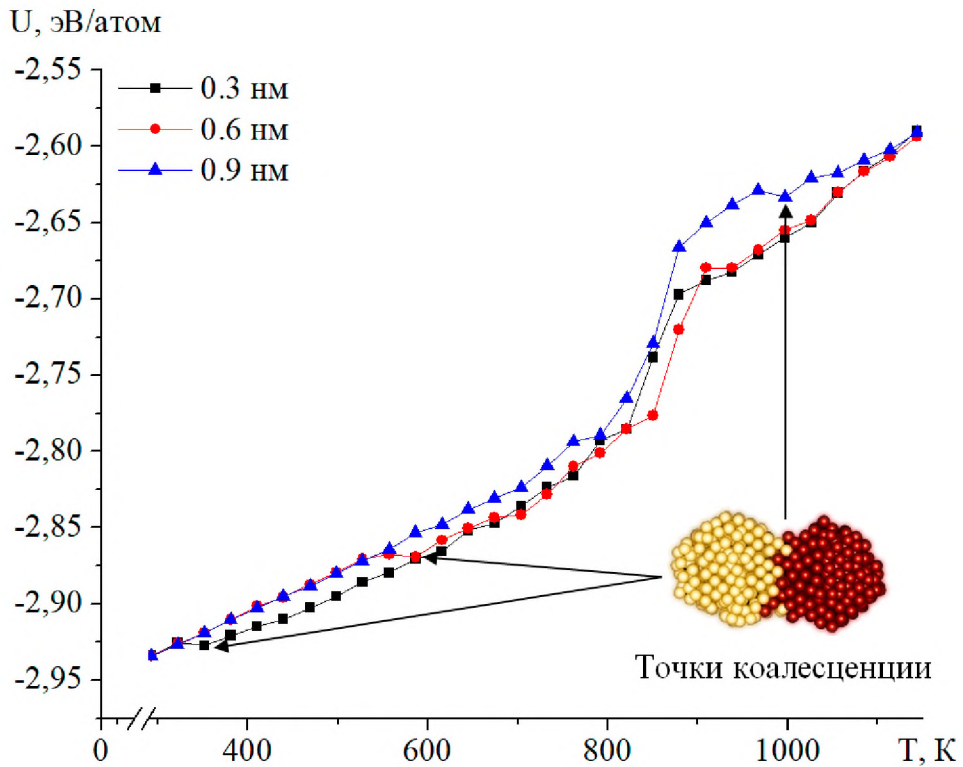


Рис. 51. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы наночастиц $Al_{381} - Al_{381}$.

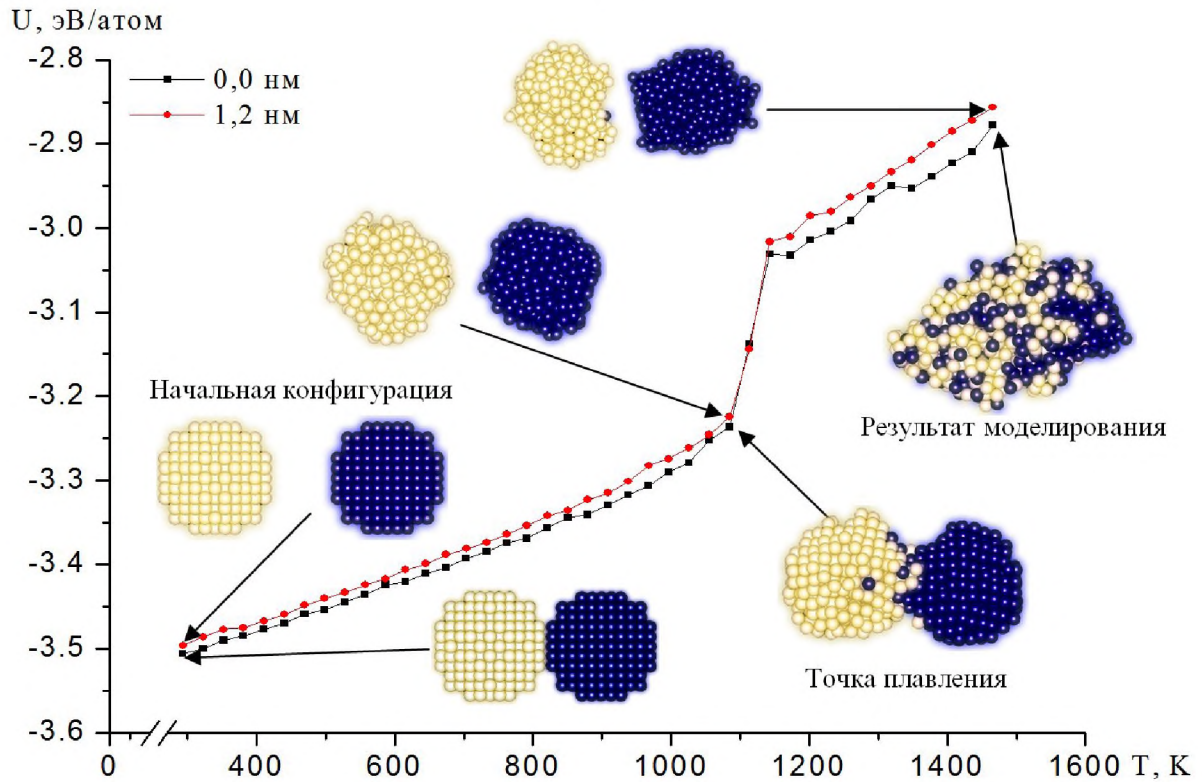


Рис. 52. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы наночастиц $Au_{381} - Au_{381}$

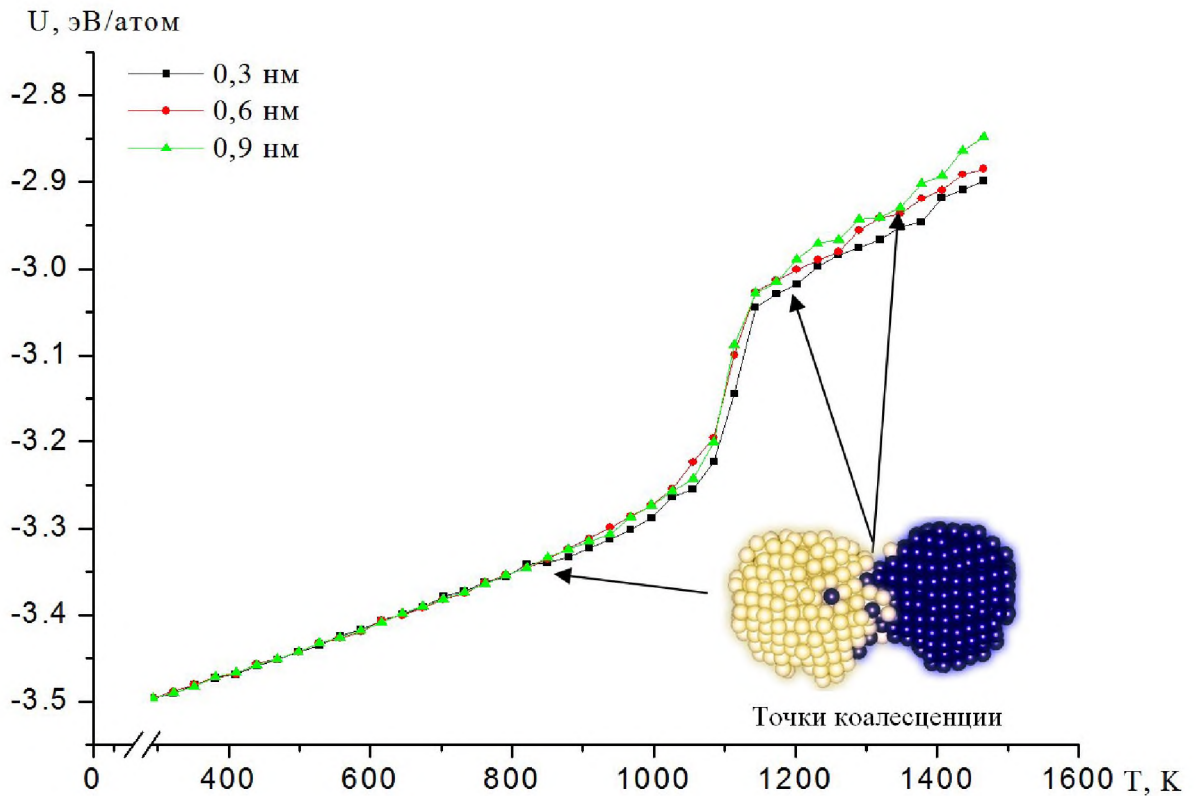


Рис. 53. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы наночастиц $Au_{381} - Au_{381}$

Во время формирования манжеты начинается перестройка решетки, что приводит к незначительному относительному вращению. Такое вращение более выражено, когда начальное расположение решетки наночастиц различно. [21]. При этом установлено, что температура коалесценции наночастиц одного сорта не зависит от начальной взаимной ориентации решеток, а определяется лишь расстоянием между наночастицами.

Для исследования внутренней структуры кластеров алюминия и золота, а также для определения характера фазового перехода нами были рассчитаны температурная зависимость среднего первого координационного числа (см. рис. 54-56) Очевидно, что среднее значение координационного числа должно, как и потенциальная часть внутренней энергии, в момент фазового перехода испытывать скачок. Соответственно, в процессе плавления нанокластера его структуры становится более «рыхлой», что мы и видим на графиках.

Также были рассчитаны корреляционные радиальные функции до и после точки плавления кластеров, а также после коалесценции. Как видно из рис. 57, 58 (черная кривая) до плавления система обладала высокой степенью упорядочения, что характеризуется серией узких, ярко выраженных пиков, положения которых отвечает характерным расстояниям гранецентрированной кристаллической решетки.

После процесса коалесценции (зеленая кривая на рис. 57, 58) кристаллическая структура разрушается, о чем свидетельствует «размытие» максимумов на графике. После плавления (красная кривая на рис. 57, 58), в корреляционной функции сохраняется положение только первого пика. Остальные пики при этом «размываются» и $g(r)$ демонстрирует поведение, характерное для жидкого состояния, когда наблюдается серия быстро затухающих максимумов, что отвечает ближнему порядку.

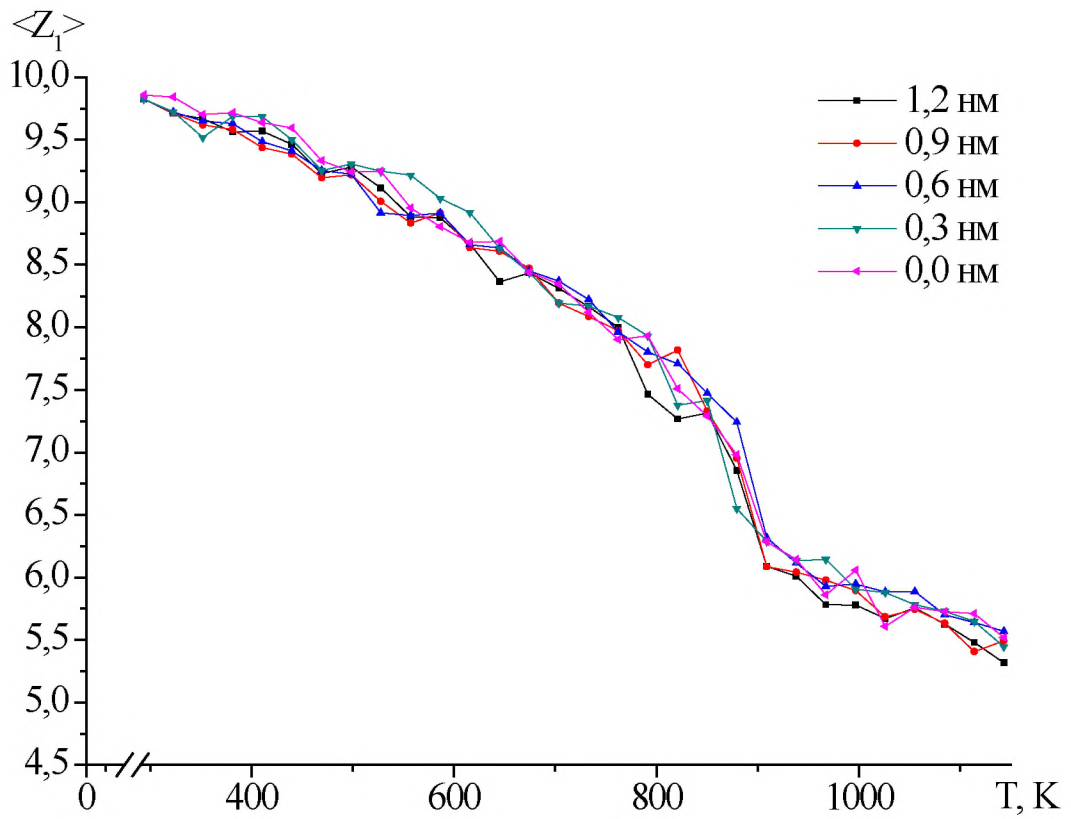


Рис. 54. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа системы наночастиц $Al_{381} - Al_{381}$.

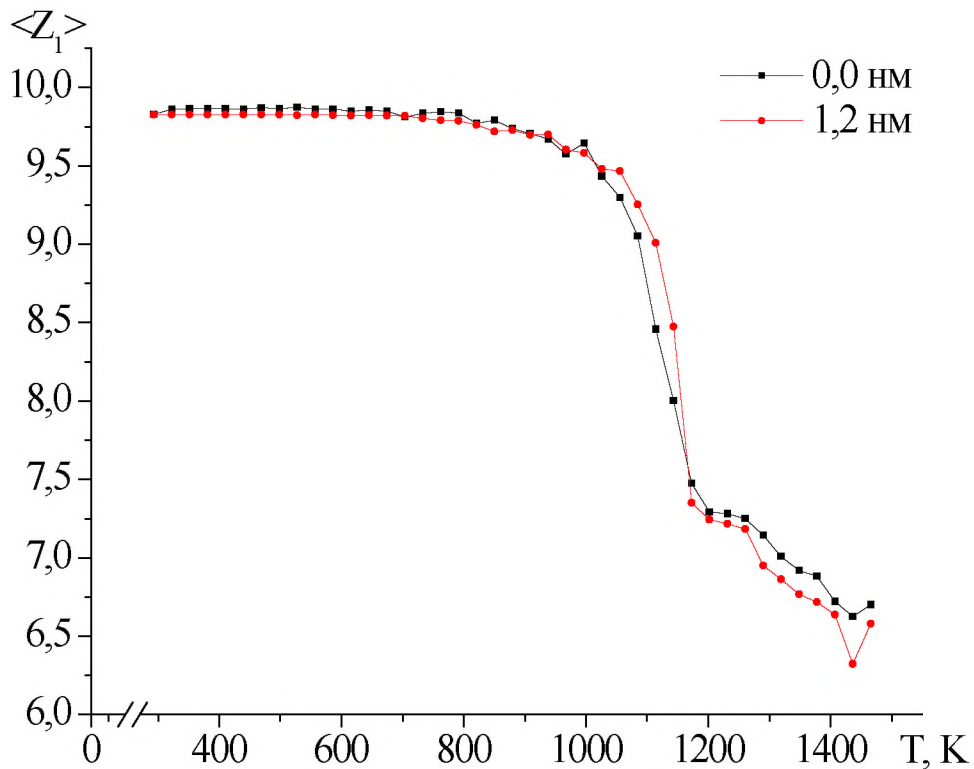


Рис. 55. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа системы наночастиц $Au_{381} - Au_{381}$.

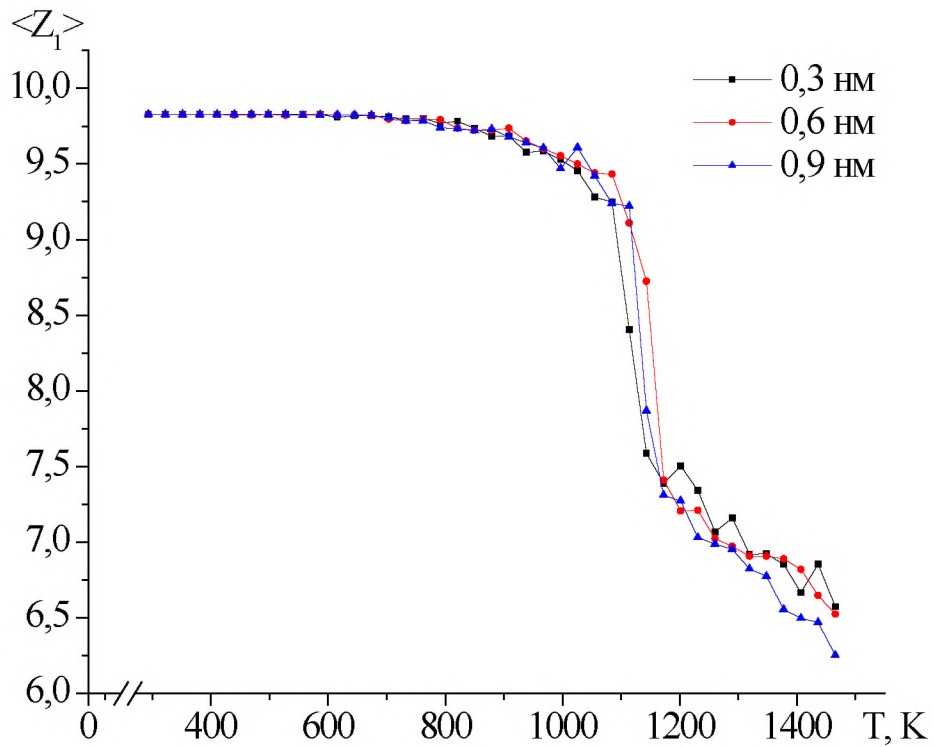


Рис. 56. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа системы наночастиц $Au_{381} - Au_{381}$.

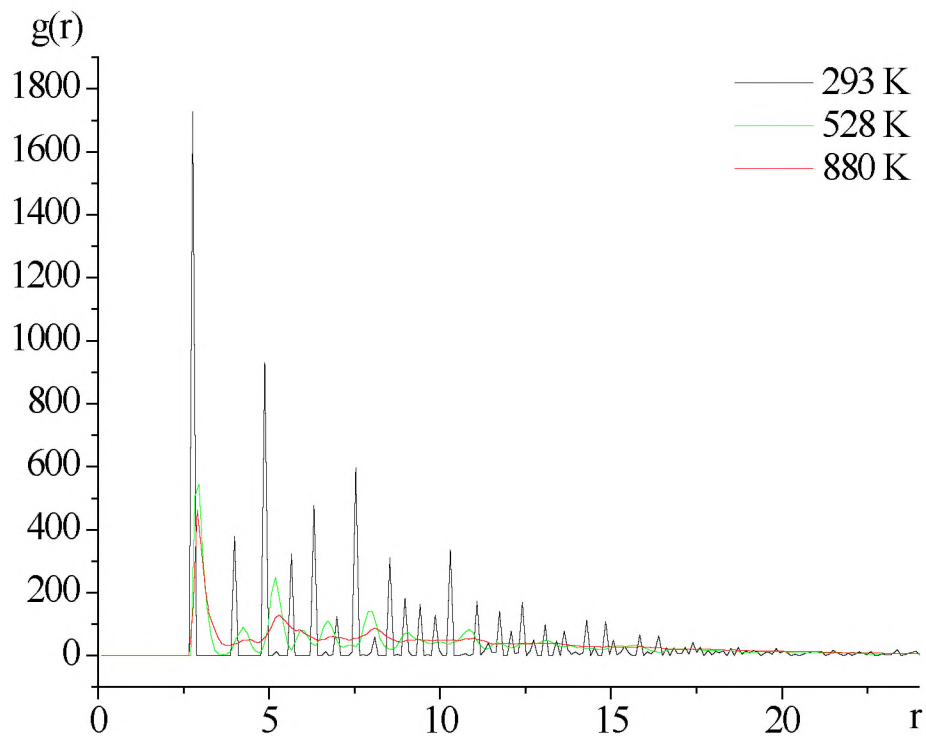


Рис. 57. Корреляционные радиальные функции системы наночастиц $Al_{381} - Al_{381}$, (до плавления – черная кривая, после коалесценции – зеленая кривая, после плавления – красная кривая). Дистанция между наночастицами 0,0 нм, ориентация решетке (001).

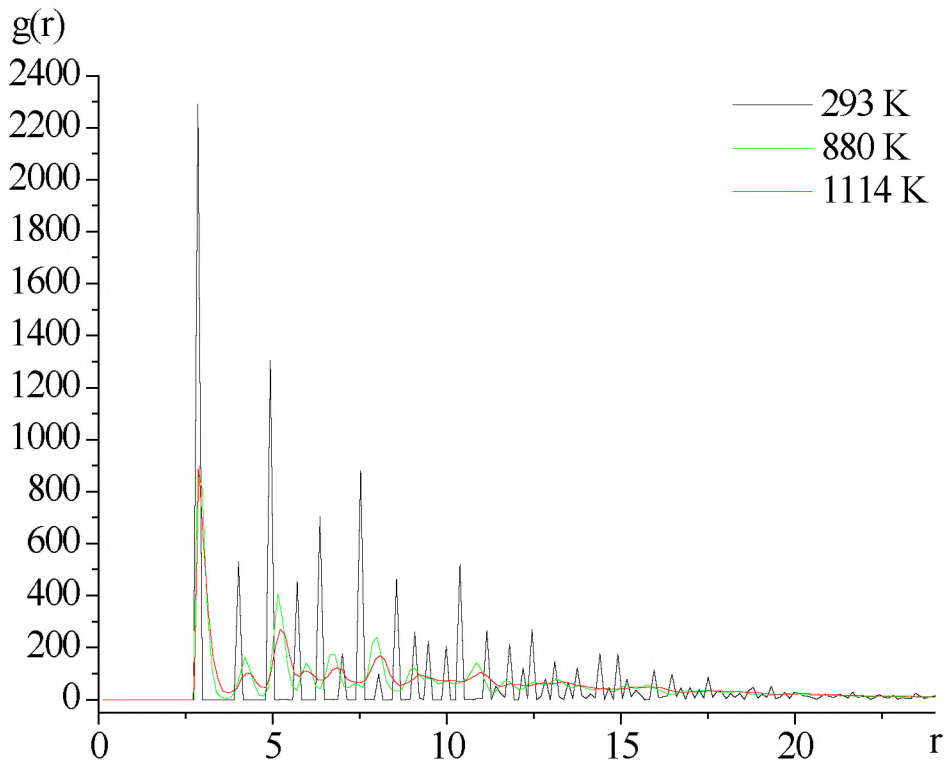


Рис. 58. Корреляционные радиальные функции системы наночастиц $Au_{381} - Au_{381}$, (до плавления – черная кривая, после коалесценции – зеленая кривая, после плавления – красная кривая). Дистанция между наночастицами 0,0 нм, ориентация решетки (001).

В Таблице 6 представлены данные для температур плавления и коалесценции систем нанокластеров алюминия и золота с различным количеством атомов и расстояниями между ними. Проведенный анализ показывает, что при начальных расстояниях между нанокластерами в диапазоне от 0,0 – 0,6 нм процесс коалесценции происходит до начала процесса плавления. В тоже время как при начальных расстояниях, лежащих в диапазоне от 0,6 до 1,2 нм, процесс коалесценции одинаковых по размеру наночастиц происходит уже после процесса плавления. Практически для всех исследованных нами систем при начальном расстоянии между наночастицами 1,2 нм коалесценции не происходит вплоть до значений, существенно превышающих температуру плавления, отвечающую данному размеру наночастиц.

Таблица 6. Расчетные данные для температуры плавления и коалесценции нанокластеров алюминия и золота с различным количеством атомов.

Металл	N	T_{melt} , К	d, нм	T_{coal} , К
Al	270	616	0,0	293
			0,3	323
			0,6	645
			0,9	909
			1,2	909
	282	762	0,0	352
			0,3	850
			0,6	850
			0,9	938
	762	850	0,0	293
			0,3	352
			0,6	586
			0,9	997
	918	850	0,0	410
			0,3	528
			0,6	909
0,9			967	
Au	158	938	0,0	293
			0,3	850
			0,6	850
			0,9	-
	531	1026	0,0	323
			0,3	967
			0,6	792
			0,9	1143
	762	1085	0,0	850
			0,3	850
			0,6	1114
			0,9	1349
	918	1114	0,0	880
			0,3	1085
			0,6	1173
			0,9	-

По-видимому, это связано с тем, что в зону контакта входят те наночастицы, расстояние между которыми не превышает радиуса насыщения металлического потенциала ($< 6\text{Å}$ [144]). Заметим, что благодаря своему короткодействующему характеру, металлическое взаимодействие проявляется в зоне непосредственного контакта наночастиц и отвечает только за их слипание. Последнее означает, что вид металлического потенциала не влияет на особенности взаимного упорядочения наночастиц. В частности, в работе [145] потенциальная энергия взаимодействия двух наночастиц в первом приближении представлена в виде простой формулы, куда входит среднее число атомов N на поверхности наночастиц в зоне контакта и расстояние между поверхностями наночастиц Δr :

$$U(\Delta r) = N(N-1)\mathcal{G}\exp\left(-P\frac{\Delta r}{D}\right) - N\sqrt{(N-1)\xi^2\exp\left(-Q\frac{\Delta r}{D}\right)}. \quad (3.9)$$

Число N может быть легко установлено из отношения площадей, приходящихся на зону соприкосновения наночастиц. Расстояние между поверхностями определяется как дистанция между ближайшими внешними атомами, принадлежащими разным частицам.

Для того чтобы понять процесс формирования манжеты, авторы [132] предположили, что на ранней стадии рост манжеты происходит за счет уменьшения химического потенциала в точке контакта наночастиц. Возможными механизмами переноса массы для роста манжеты являются межзеренная диффузия, поверхностная диффузия и диффузия решетки, а также деформация наночастиц. При этом авторы [132] сфокусировали свое внимание на механизмах диффузии, так как именно она, вероятно, играет основную роль в росте манжеты. В самом деле, маловероятно, что процесс пластической деформации внесет существенный вклад в рост манжеты ГЦК наночастиц, с учетом достаточно большого напряжения, необходимого для пластической деформации в такой наночастице [133].

В Таблице 7 представлены параметры систем наночастиц алюминия $Al_{381} - Al_{381}$ и золота $Au_{381} - Au_{381}$ в процессе коалесценции при температуре

400 К. Видно, что с ростом относительного размера манжеты отношение энергии границы кристалла к поверхностной энергии уменьшается.

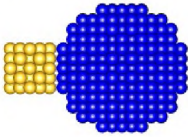
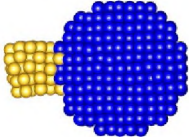
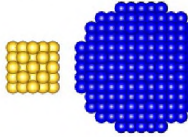
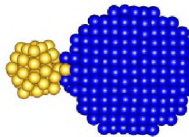
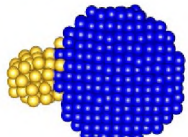
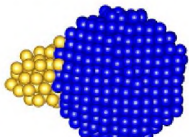
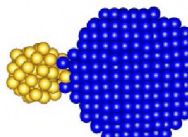
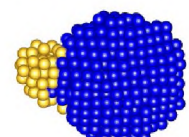
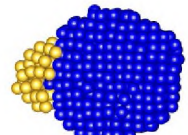
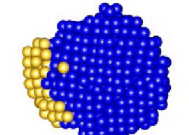
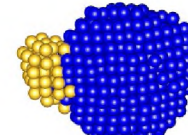
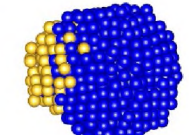
Таблица 7. Расчетные значения относительного размера манжеты, двугранного угла для систем наночастиц алюминия и золота в окрестности температуры плавления.

Система	Величина	d=0,0 нм	d=0,3 нм	d=0,6 нм	d=0,9 нм
$Al_{381} - Al_{381}$	x/r	0.46	0.48	0.71	0.83
	ψ , (град)	115	126	131	134
	γ_{gb}/γ_s	1.08	0.91	0.83	0.78
$Au_{381} - Au_{381}$	x/r	0,6	0,61	0,64	0,68
	ψ , (град)	117,69	120,33	142,1	143,77
	γ_{gb}/γ_s	1,03	0,99	0,65	0,62

Нами были также проведено моделирование процесса коалесценции двух различных по размеру наночастиц алюминия $Al_{55} - Al_{627}$ и наночастиц золота $Au_{43} - Au_{675}$. Результаты моделирования, а также значения двугранного угла представлено в Таблицах 8, 9.

Анализируя мгновенные конфигурации для системы $Al_{55} - Al_{627}$, можно сделать вывод о том, что в случае если первоначальная конфигурация атомов соответствует отсутствию зазора между наночастицами, то первоначально формируется манжета с двугранным углом $\psi = 132^\circ$. При последующем увеличении температуры происходит «перетекание» вещества наночастицы с меньшим количеством атомов, двугранный угол в этом случае постепенно растет и достигает, по-видимому, своего максимального значения ($\psi = 178^\circ$). При температуре порядка 704 К и выше теряет смысл говорить о наличии манжеты между наночастицами, поскольку фактически произошло полное спекание наночастиц.

Таблица 8. Мгновенные конфигурации процесса коалесценции системы двух различных по размеру наночастиц алюминия $Al_{55} - Al_{627}$ при различных расстояниях между наночастицами.

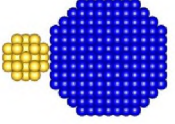
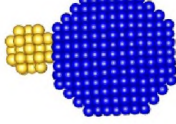
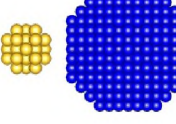
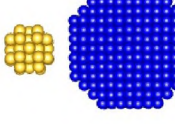
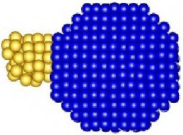
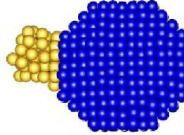
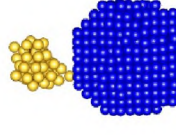
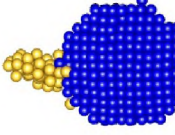
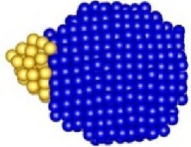
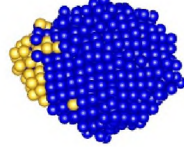
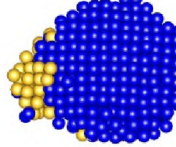
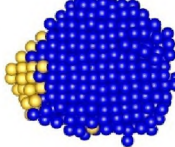
d=0,0 нм		d=0,3 нм	
T=293 К  -	T=410 К  $\psi = 120^\circ$	T=293 К 	T=352 К  $\psi = 123^\circ$
T=528 К  $\psi = 148^\circ$	T=586 К  $\psi = 173^\circ$	T=410 К  $\psi = 120^\circ$	T=528 К  $\psi = 145^\circ$
T=704 К  $\psi = 178^\circ$	T=762 К  -	T=586 К  $\psi = 173^\circ$	T=821 К  -

Для случая, когда в начальный момент времени конфигурация системы предполагает наличие зазора между наночастицами, манжета формируется при более высокой температуре, «эффективная длина» манжеты в таком случае будет несколько больше, чем в первом случае, а соответственно величина двугранного угла в момент формирования манжеты несколько меньше и составляет $\psi = 123^\circ$. При этом спекание наночастиц происходит при более высокой температуре порядка 821 К и предельное значение двугранного угла для данного случая имеет значение ниже $\psi = 173^\circ$.

Для системы наночастиц золота $Au_{43} - Au_{675}$ коалесценция происходит по тем же принципам, но в более высоком диапазоне температур, а при расстоянии между наночастицами в 0,3 нм начинается с 938 К, тогда как у алюминия уже при 821 К происходит практически полное спекание наночастиц.

Необходимо также отметить, что в процессе плавления и коалесценции существенным образом меняется структура наночастицы с меньшим числом атомов, притом, что ядро более крупной наночастицы может оставаться достаточно упорядоченным вплоть до окончания процесса предплавления. При этом очевидным является тот факт, что восстановление структуры в случае охлаждения будет иметь иные закономерности, нежели те, которые наблюдаются при плавлении и последующей кристаллизации одиночных наночастиц [146, 147].

Таблица 9. Мгновенные конфигурации процесса коалесценции системы двух различных по размеру наночастиц алюминия $Au_{43} - Au_{675}$ при различных расстояниях между наночастицами.

d=0,0 нм		d=0,3 нм	
T=293 К  -	T=410 К  $\psi = 139^\circ$	T=293 К  -	T=410 К  -
T=762 К  $\psi = 132^\circ$	T=880 К  $\psi = 123^\circ$	T=938 К  $\psi = 113^\circ$	T=997 К  $\psi = 154^\circ$
T=1026 К  $\psi = 173^\circ$	T=1143 К  -	T=1085 К  -	T=1143 К  -

На основе моделирования процесса коалесценции методом Монте-Карло с использованием потенциала Гупта для нанокластеров алюминия и

золота получены калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии процессов плавления и коалесценции, анализ которых позволил получить соответствующие размерные зависимости для температур плавления и коалесценции при различных значениях расстояния между нанокластерами. Были установлены температурные границы коалесценции нанокластеров алюминия и золота в зависимости от расстояния между наночастицами, при этом отмечено, что с увеличением расстояния между наночастицами температура коалесценции растет. Для идентификации фазового перехода также были получены температурные зависимости среднего первого координационного числа. При этом температуры фазового перехода, найденные по калорическим зависимостям потенциальной части удельной внутренней энергии и по температурным зависимостям среднего первого координационного числа, совпадают.

Полученные зависимости двугранных углов манжеты от величины расстояния между нанокластерами в начальной конфигурации позволяют оценить размерную зависимость энергии границы нанокластера к поверхностной энергии. С ростом относительного размера манжеты отношение энергии границы кристалла к поверхностной энергии уменьшается, а при определенном расстоянии между наночастицами формирование манжеты как результата коалесценции не происходит.

Характер коалесценции существенно различающихся по размеру наночастиц показывает, что геометрические размеры манжеты (двугранный угол, «эффективная длина») зависят от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации, а также от металла и его температуры плавления. Кроме того, от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации и металла зависит температура, при которой формируется манжета, а также температура, при которой происходит полное спекание наночастиц.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что поведение наночастиц алюминия и золота схоже, однако температурный диапазон

процесса коалесценции у золота намного выше, чем у алюминия при одинаковых условиях и структурах решетки.

Данные, описанные в этом пункте, были опубликованы в работах [148, 149].

3.3. О закономерностях изменения термодинамических и структурных характеристик в процессе коалесценции для нанокластеров металлов различной геометрии

Существуют три различных механизма, участвующих в процессах формирования наночастиц в среде инертного газа: коагуляция, коалесценция и агрегация атомов на малом кластере-зародыше. Знание преобладающего механизма и особенностей каждого из них, в заданных внешних условиях, позволяет управлять структурой и размером наночастиц. В данной работе моделируются процессы коагуляции и последующей коалесценции двух металлических наночастиц при постепенном повышении температуры среды.

В данном пункте изложим результаты исследований систем с различной формой наночастиц: сфера–сфера, сфера–конус, сфера–плоскость, конус–плоскость, опубликованных в работе [150]. Для всех исследованных нами систем были рассчитаны зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии, а также средние значения первого координационного числа. На рис. 59 представлены зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы сфера–сфера нанокластеров меди одинакового размера в процессе коалесценции при различных значениях расстояния между ними. Ориентация решетки (010) была выбрана в данной системе для увеличения площади контакта между наночастицами. Во всех других системах решетка имела ориентацию (001). Процесс коалесценции этой системы происходит так же, как и для систем алюминия и золота, описанных в пункте выше.

На рис. 60 представлены зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы сфера–конус нанокластеров золота в процессе коалесценции при различных значениях расстояния между ними. В отличие от всех систем сфера–сфера, в системе сфера – конус коалесценция прекращается, уже начиная с расстояния 0,6 нм.

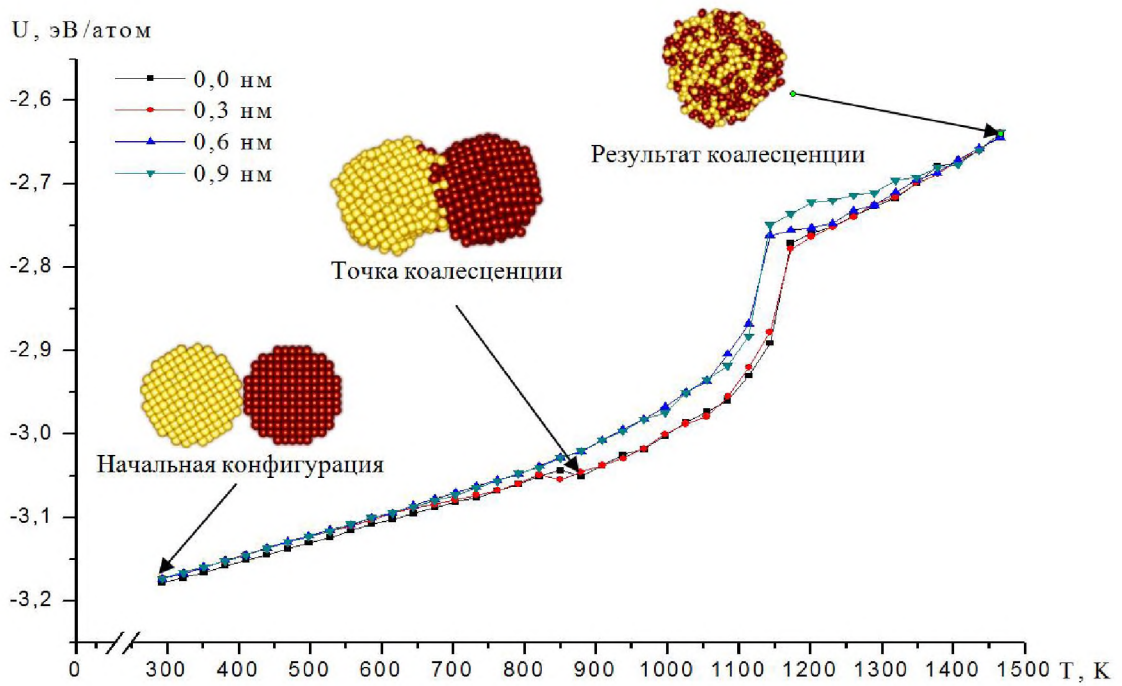


Рис. 59. Зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии системы наночастиц $Cu_{627} - Cu_{627}$. Показаны мгновенные конфигурации атомов для расстояния 0,0 нм.

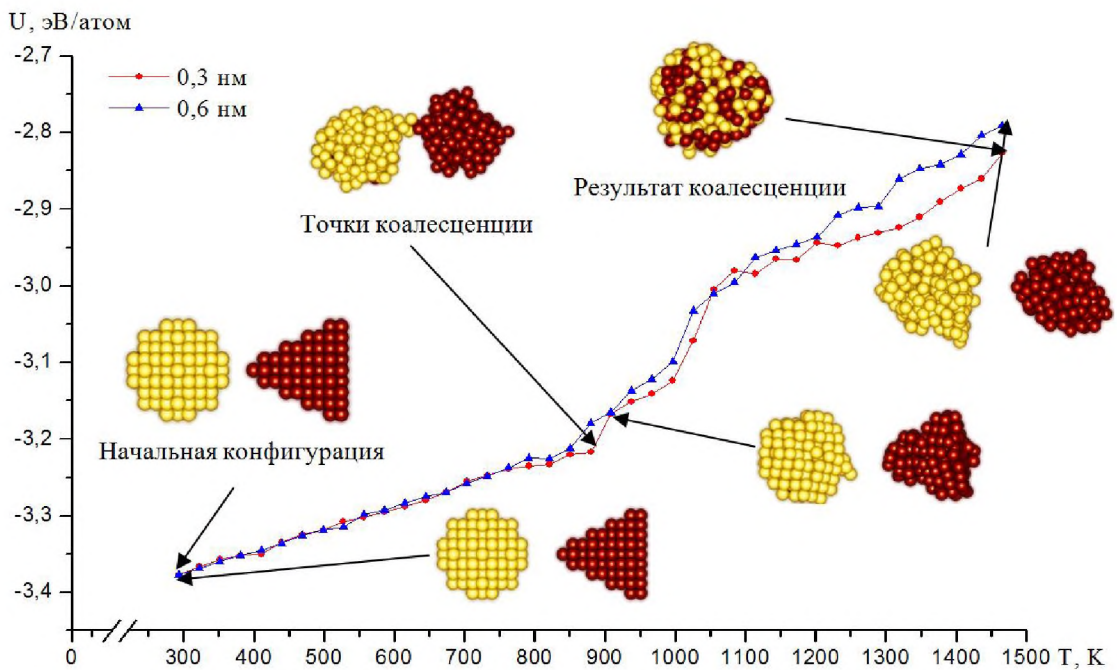


Рис. 60. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы сфера-конус $Au_{177} - Au_{141}$.

Анализируя данные, полученные в ходе моделирования, очевидно, что форма конуса является самой неустойчивой формой в процессе плавления. Это объясняется тем, что атомы, находящиеся на вершине и в основании конуса, слабее связаны с наночастицей. Разрушение вершин начинается сразу же после начала моделирования, а после разрушения конуса формируется цилиндр, затем сфера.

На рис. 61 показаны мгновенные конфигурации системы плоскость–конус, значение первоначального расстояния между наночастицами 0,3 нм. Для такой системы были выбраны элементы золото и медь. По графикам видно, что процесс коалесценции во всех случаях происходит после фазового перехода кристалл – жидкость. Особенностью этого случая является наночастица Au_{1237} , имеющая форму плоскости. После плавления, она превращается в большую сферу, и тем самым сокращает расстояние до второй наночастицы, поэтому коалесценция происходила и при расстоянии 0,9 нм.

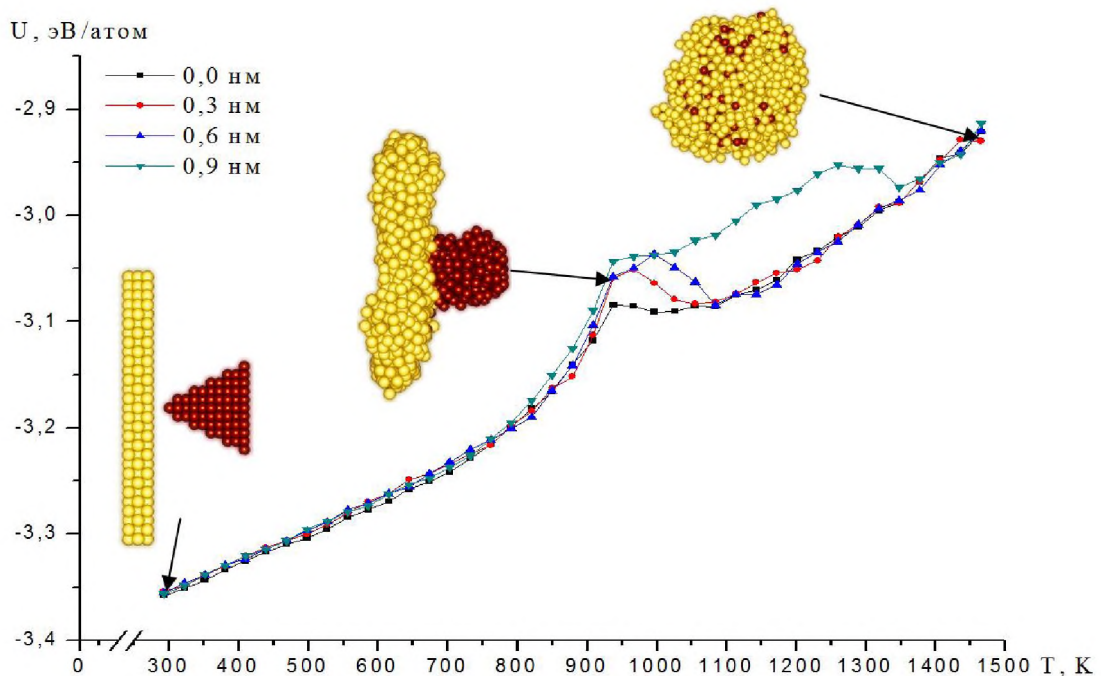


Рис. 61. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы плоскость-конус $Au_{1237} - Cu_{193}$. Показаны мгновенные конфигурации атомов для расстояния 0,3 нм.

Случай с системой сфера–плоскость (см. рис. 62) имеет схожие черты со случаем плоскость–конус, но в отличие от последнего, в этой системе коалесценция происходила и при расстоянии между двумя наночастицами в 1,2 нм. До фазового перехода частицы спекались только, когда начальное расстояние составляло 0,0 нм.

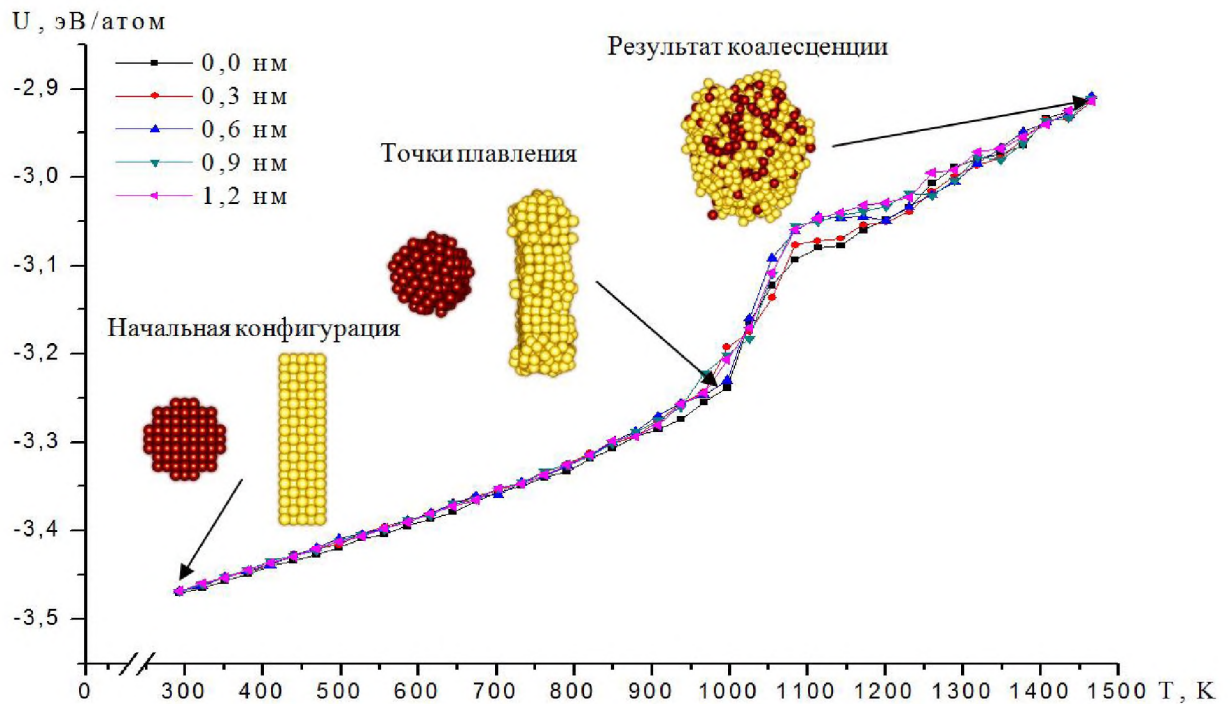


Рис. 62. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы сфера-плоскость $Au_{177} - Au_{903}$. Показаны мгновенные конфигурации атомов для расстояния 1,2 нм.

Кроме того, нами были рассчитаны значения первого координационного числа для того, чтобы определить характер фазового перехода кристалл – жидкость рассматриваемых систем. Температуры фазового перехода, найденные по калорическим зависимостям потенциальной части удельной внутренней энергии и по температурным зависимостям среднего первого координационного числа, совпадают. На рисунках 63-66 показаны графики, для используемых нами систем наночастиц.

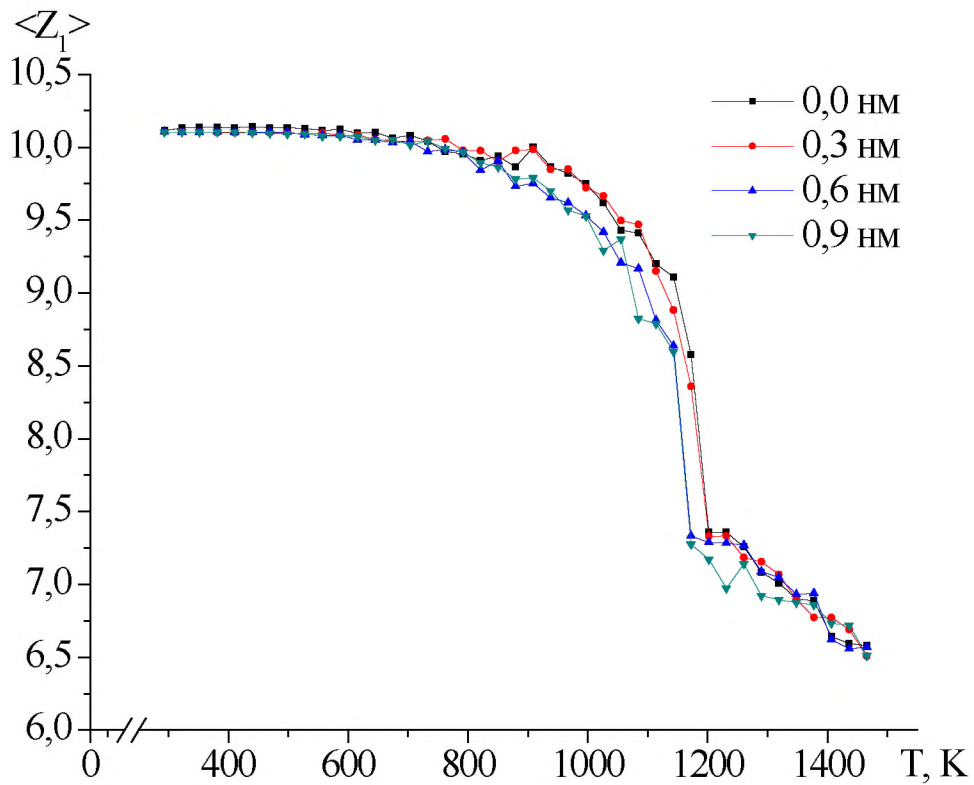


Рис. 63. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа системы наночастиц $Cu_{627} - Cu_{627}$.

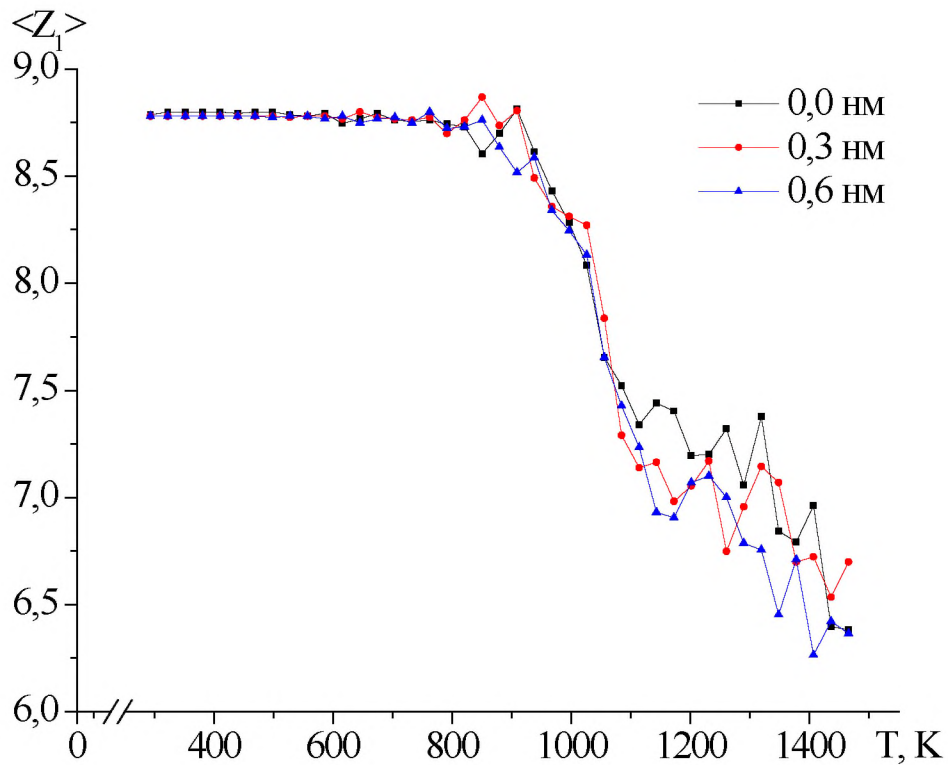


Рис. 64. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа системы наночастиц $Au_{177} - Au_{141}$.

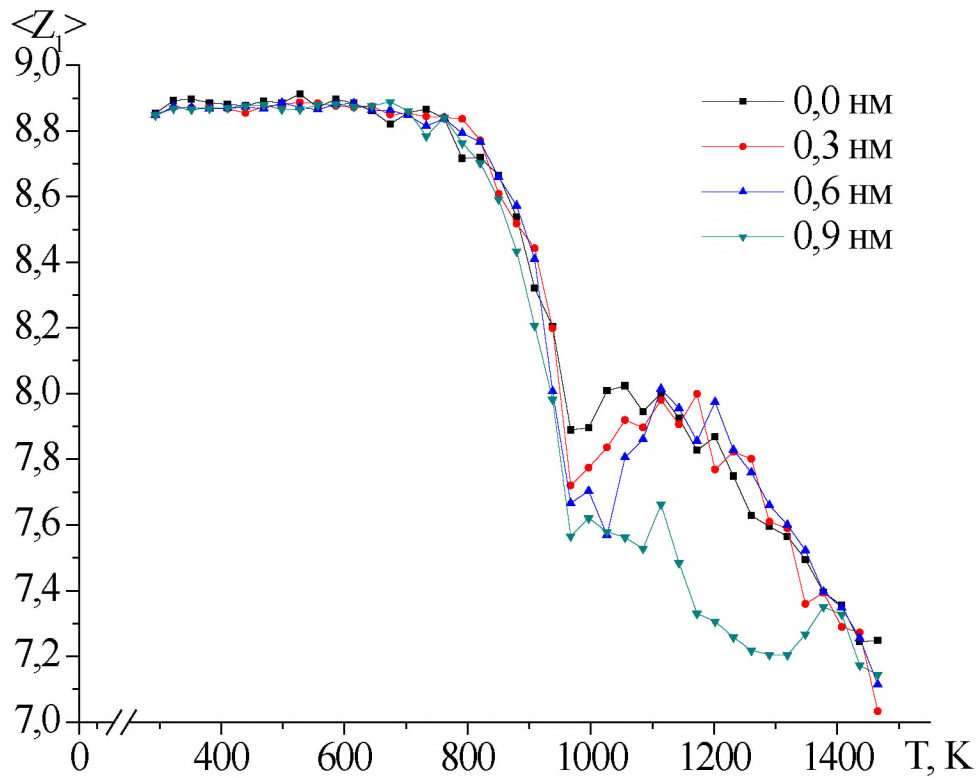


Рис. 65. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа системы наночастиц $Au_{1237} - Cu_{193}$.

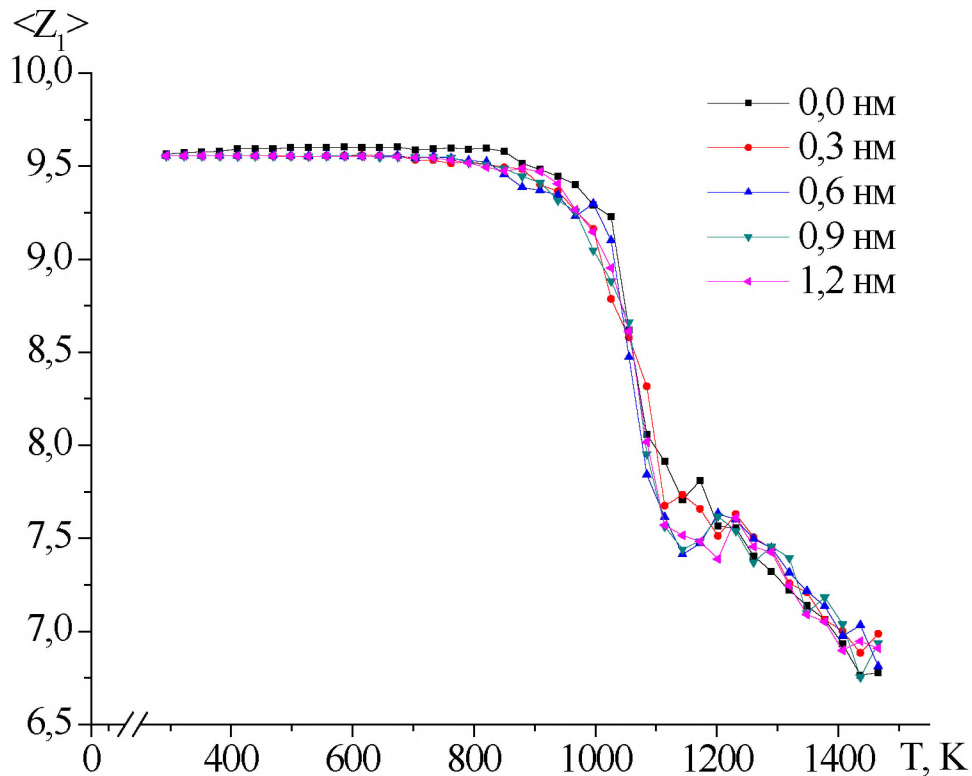


Рис. 66. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа системы наночастиц $Au_{177} - Au_{903}$.

В Таблице 10 представлены данные для температур плавления и коалесценции систем с различным количеством атомов и расстояниями между наночастицами. При начальных расстояниях между нанокластерами в диапазоне 0,0 – 0,3 нм процесс коалесценции происходит до начала процесса плавления. В тоже время как при начальных расстояниях, лежащих в диапазоне от 0,6 до 1,2 нм, процесс коалесценции наночастиц происходит уже после процесса плавления. Практически для всех исследованных нами систем, при начальном расстоянии между наночастицами 1,2 нм коалесценции не происходит. Отдельные результаты, представленные в данном пункте, опубликованы нами в [151], изменение формы при фазовом переходе плавление/кристаллизации обсуждается подробно в [152].

Таблица 10. Расчетные данные для температуры плавления и коалесценции систем наночастиц с разным количеством атомов и расстоянием между ними.

Система	N	T_{melt}, K	d, нм	T_{coal}, K
Сфера–сфера $Cu_{627} - Cu_{627}$	1254	1143	0,0	351
			0,3	458
			0,6	1114
			0,9	1173
			1,2	-
Сфера–конус $Au_{177} - Au_{141}$	318	1026	0,0	850
			0,3	1084
			0,6	-
			0,9	-
			1,2	-
Плоскость–конус $Au_{1237} - Cu_{193}$	1430	820	0,0	351
			0,3	967
			0,6	996
			0,9	1261
			1,2	-
Сфера–плоскость $Au_{177} - Au_{903}$	1080	1026	0,0	469
			0,3	938
			0,6	1114
			0,9	1143
			1,2	1143

3.4. Моделирование процесса формирования наноконтактов в металлических наносистемах

3.4.1. Определение оптимальных параметров системы для формирования наноконтактов золота между дорожками наноразмерной шины

В данном пункте проведено моделирование процесса коалесценции наночастиц для определения оптимальных параметров системы наноконтактов золота между дорожками наноразмерной шины. Рассмотрено несколько систем различной конфигурации, которые нагревались, а затем охлаждались при различных расстояниях от 0,2 до 0,5 нм. В начале моделирования для всех систем была выбрана гранецентрированная кубическая решетка, менялась только ее ориентация. После каждого эксперимента определялась структура системы и тип кристаллической решетки образовавшегося нанокластера.

Первая система (см. рис. 67) состояла из двух плоскостей $1 \times 6 \times 6$ нм золота с числом атомов $N = 2089$ каждая и цилиндрическим наноконтактом между ними, длина которого составляла 3 нм, диаметр 1,3 нм, количество атомов $N = 187$. В этой системе наноконтакт между соседними дорожками шины формируется при расстоянии до 0,2 нм.

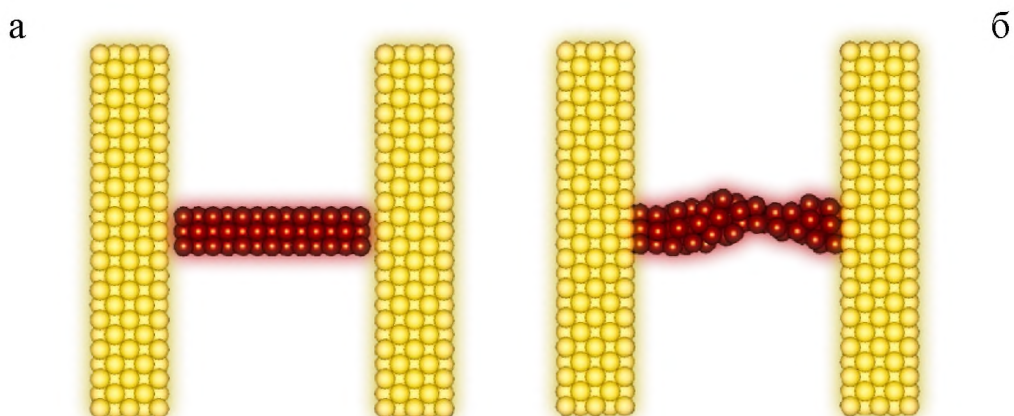


Рис. 67. Начальная (а) (при температуре 293 К) и конечная (б) (при температуре 293 К) конфигурация наносистемы $Au_{2089} - Au_{187} - Au_{2089}$.

При таких расстояниях коалесценция происходит при температуре меньшей температуры плавления, что дает возможность контакту оставаться более стабильным и непрерывным. Повышение температуры выше точки плавления приводит к разрыву контакта, при этом скорость разрыва наноконтакта существенно зависит от ориентации поверхности раздела «контакт-поверхность».

Вторая система (см. рис. 68) состояла из двух плоскостей $1 \times 6 \times 6$ нм золота с числом атомов $N = 2089$ каждая и сферического наноконтакта, диаметр которого 2.7 нм, количество атомов $N = 429$.

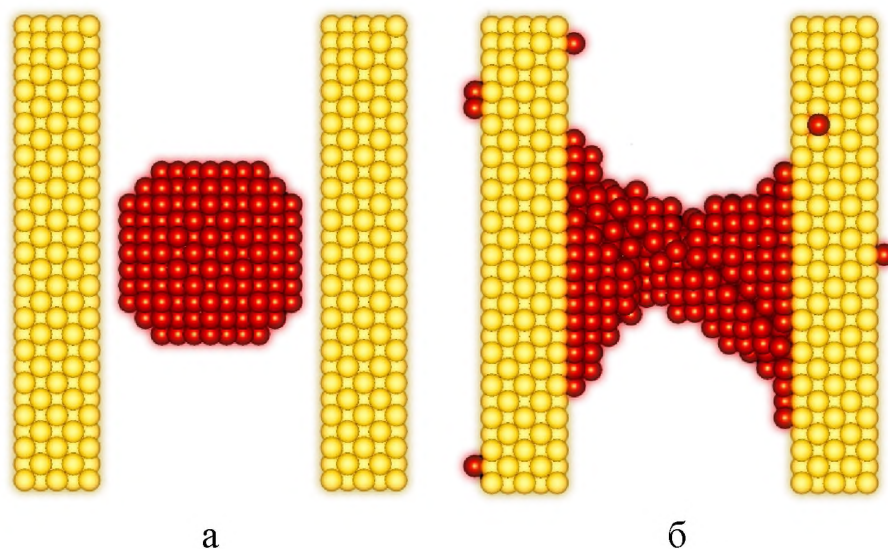


Рис. 68. Начальная (а) и конечная (б) конфигурация наносистемы $Au_{2089} - Au_{429} - Au_{2089}$, при температуре 293 К. Расстояние до дорожек наноразмерной шины 0,3 нм.

В отличие от конфигурации первой системы, вторая отличается достаточной стабильностью и наноконтакт образуется уже на расстоянии до 0.5 нм. В данном случае коалесценция происходит уже после плавления (рис. 69), что дает возможность при моделировании увеличивать расстояние между дорожками шины и наноконтактом. Однако это приводит к разрушению кристаллической решетки.

Конечные структуры при таком формировании наноконтакта получаются довольно беспорядочные с некоторыми областями ГЦК и ГПУ типа (см. рис. 70).

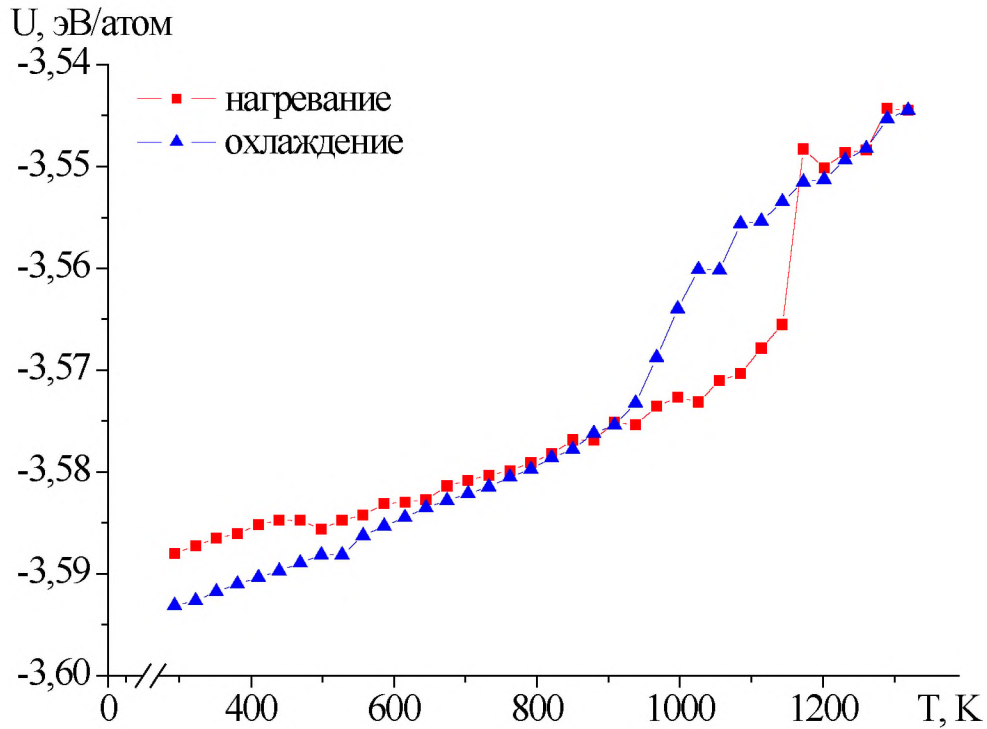


Рис. 69. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ наносистемы $Au_{2089} - Au_{429} - Au_{2089}$.

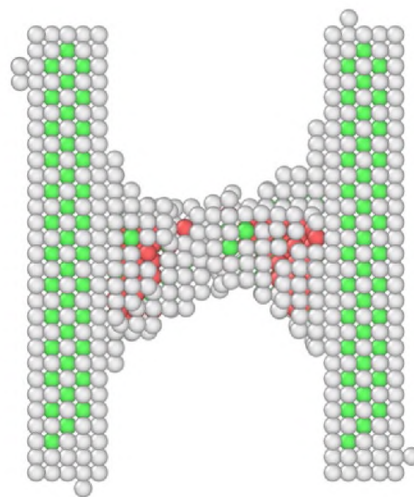


Рис. 70. Результат структурного анализа наносистемы $Au_{2089} - Au_{429} - Au_{2089}$ после образования наноконтакта в первой системе. Зеленые атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ.

В данном случае невозможно прогнозировать конечное состояние системы, что является отрицательным фактором при изучении вопроса получения упорядоченной структуры. После разрушения кристаллической решетки, ее не удастся восстановить последующим охлаждением системы, что сильно влияет на электронные свойства наноконтакта.

Третья система состояла из двух плоскостей $1 \times 6 \times 6$ нм с $N = 2089$ атомов золота и цилиндром длиной 4 нм с диаметром 1,3 нм, который содержал в себе $N = 201$ атом (см. рис. 71). Система нагревалась до температуры 586 К, а затем охлаждалась. В этой системе наноконтакт образовался до температуры плавления (рис. 72). Анализируя структуру нанокластера, было обнаружено, что в месте положения поверхностного дефекта, вызванного диффузией решетки наноконтакта, тип решетки не изменился (рис. 73). Образованию дефекта соответствует падение энергии на графике (рис. 72). Анализ калорических зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ нанокластеров золота позволяет установить технологический рабочий диапазон температур, при которых наноконтакт будет устойчивым.

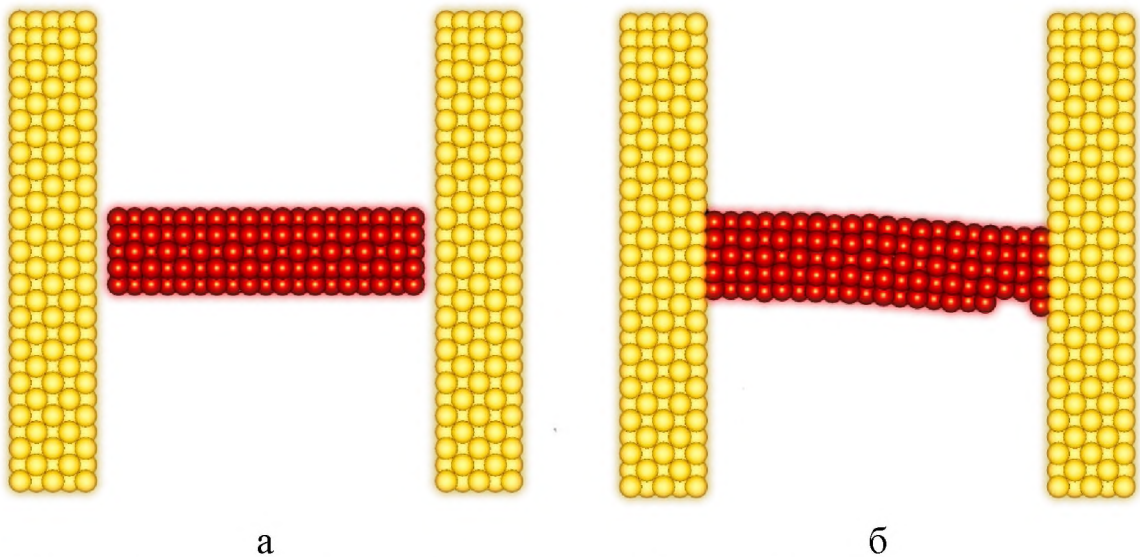


Рис. 71. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации наносистемы $Au_{2089} - Au_{201} - Au_{2089}$ при температуре 293 К. Расстояния от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет 0,2 нм.

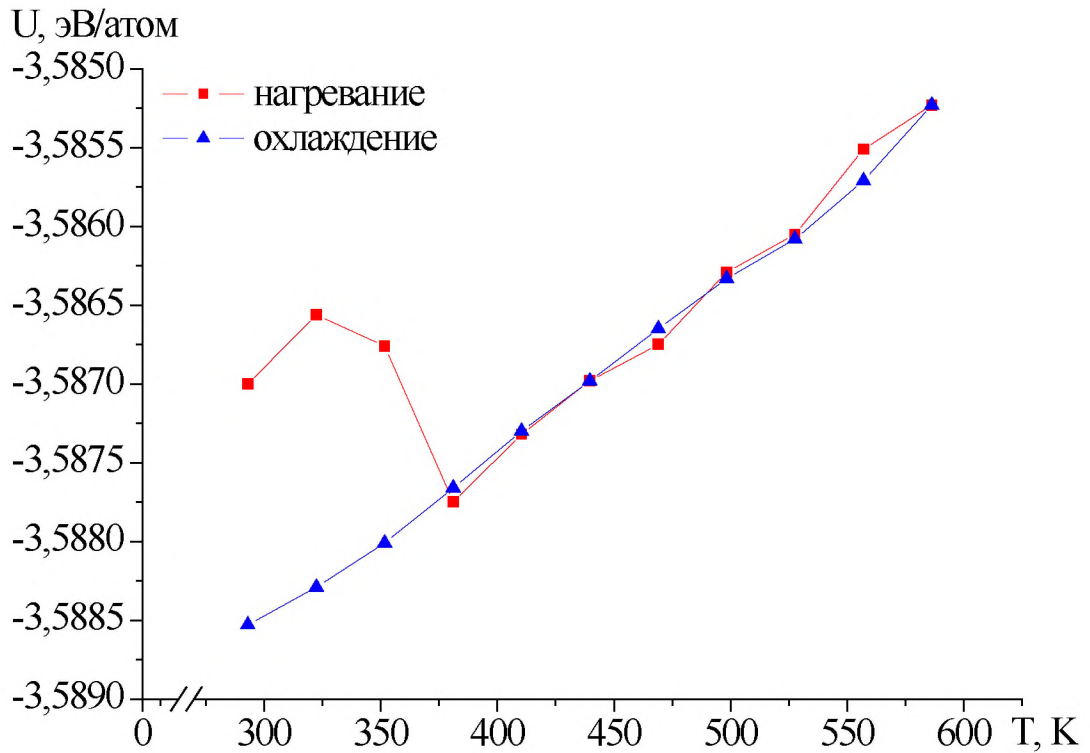


Рис. 72. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ наносистемы $Au_{2089} - Au_{201} - Au_{2089}$.

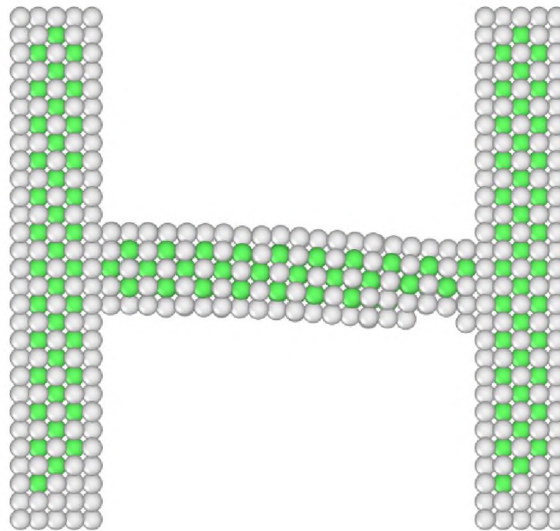


Рис. 73. Результат структурного анализа наносистемы $Au_{2089} - Au_{201} - Au_{2089}$ после образования наноконтакта. Зеленые атомы – ГЦК. Температура системы 293 К.

В тех случаях, когда нанокontakt формируется при температурах до плавления, можно говорить о возможности предсказания механических и

термодинамических свойств конечной системы. Поверхностные дефекты будут зависеть от формы наноконтакта, от деформационных свойств вещества наноконтакта, а также от расстояния между наноконтактом и дорожками наноразмерной шины. При его формировании после плавления, конечная структура является беспорядочной, что делает невозможным прогнозирование механических и термодинамических свойств такой системы. Поэтому имеет смысл получать наноконтакты до температуры фазового перехода для данного числа атомов, чтобы избежать полного разрушения кристаллической решетки. Основными движущими процессами в формировании наноконтакта являются поверхностная диффузия и диффузия решетки, что приводит к появлению поверхностных дефектов. Такие процессы могут сопровождаться вращением системы или незначительной деформацией наноконтакта. Чаще всего эти эффекты присутствуют в системах, когда ориентация решетки наноконтакта и дорожек наноразмерных шин различна. Однако нанокластеры, полученные при температурах ниже точки фазового перехода, являются упорядоченными, вследствие чего имеют стабильную и более прочную структуру.

Результаты, описанные в этом пункте, опубликованы в работе [153].

3.4.2. Коалесценция металлов как способ нанопайки: поиск стабильных конфигураций

Среди инновационных технологий нового столетия ведущее место занимает нанoeлектроника и ее подразделы. Особый интерес представляют изучение свойств наноконтактов и нанопроводов, которые могут быть получены даже при комнатных температурах. Обнаруженные физические свойства в наноструктурах, такие как низкоразмерный магнетизм, гигантская магнитная анизотропия, баллистическая квантовая проводимость, могут быть использованы в прикладных решениях. Металлические нанопровода и наноконтакты, обладающие магнитными свойствами, могут быть использованы как устройства спинтроники, представляющие собой своеобразные спиновые фильтры, пропускающие электроны одной спиновой поляризации. Появляется возможность создания устройств с магнитной записью, нанодиодов, нанопроволок, устройств одноэлектронного переноса, перестраиваемых за счет изменения размеров нанолазера. Однако физические и квантовые свойства наноконтактов и нанопроводов зависят не только от их размера, но и от способа их организации или самоорганизации. Проблема получения наноконтактов и проводников сверхмалых токов, обладающих высокой структурной устойчивостью, а также наноструктур с необычными оптическими и магнитными свойствами остается актуальной [34, 35].

Целью данного исследования является моделирование процесса коалесценции наночастиц различной формы с различной ориентацией кристаллических решеток в температурном интервале до плавления и получение устойчивых наноконтактов между дорожками наноразмерной шины. Системы представляют собой две подложки, играющие роль наноразмерных шин и наноконтакт между ними. При моделировании расстояния между наноконтактом и шинами варьировались от 0,2 нм до

0,3 нм, наночастицы нагревались с 293 К до 773 К, а затем охлаждались, после чего проводился анализ структуры.

Для исследования процесса коалесценции нанокластеров металлов, взаимодействие в которых описывается многочастичным потенциалом Гупта [121] (для атомов золота и серебра и алюминия параметры потенциала $\vartheta, P, D, \zeta, Q$ взяты из работы [117]), был применен метод Монте-Карло. Для построения атомистической модели наночастицы металла диаметра D был использован алгоритм, описанный в пункте 2.2.

Первая система (см. рис. 74) состояла из двух подложек Au_{1200} и параллелепипеда Au_{515} , имеющих ГЦК-структуру с ориентацией (100).

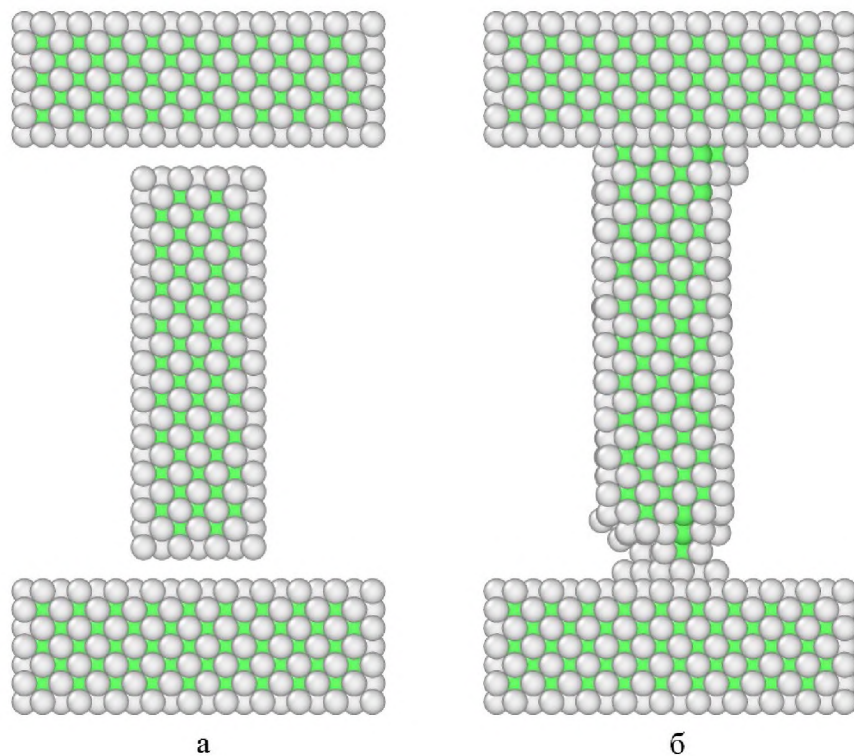


Рис. 74. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации системы наноконтакта Au_{515} между шинами Au_{1200} при температуре 293 К, а также результат структурного анализа нанокластера. Зеленые атомы – ГЦК. Расстояние от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет 0,2 нм.

В данном случае мы получили стабильный нанокontakt, однако, в области «спайки» ГЦК решетка полностью разрушена, и тип структуры определить не удастся (см. рис. 74). В этой области происходит нарушение периодичности потенциала кристаллической решетки, что в свою очередь приводит к появлению энергетических состояний, которые значительно изменяют вид энергетического спектра носителей заряда. Эти состояния изменяют электронную структуру, делая ее абсолютно непохожей на электронную структуру объемного вещества. Новая структура может характеризоваться своей плотностью заряда, а также величиной запрещенной зоны, что в свою очередь дает возможность получить полупроводниковые и даже изолирующие свойства наноконтакта. При данной конфигурации, уже начиная с расстояния 0,2 нм, не всегда удастся получить нанокontakt с сохранившейся ГЦК решеткой (см. значения энергии на рис. 75).

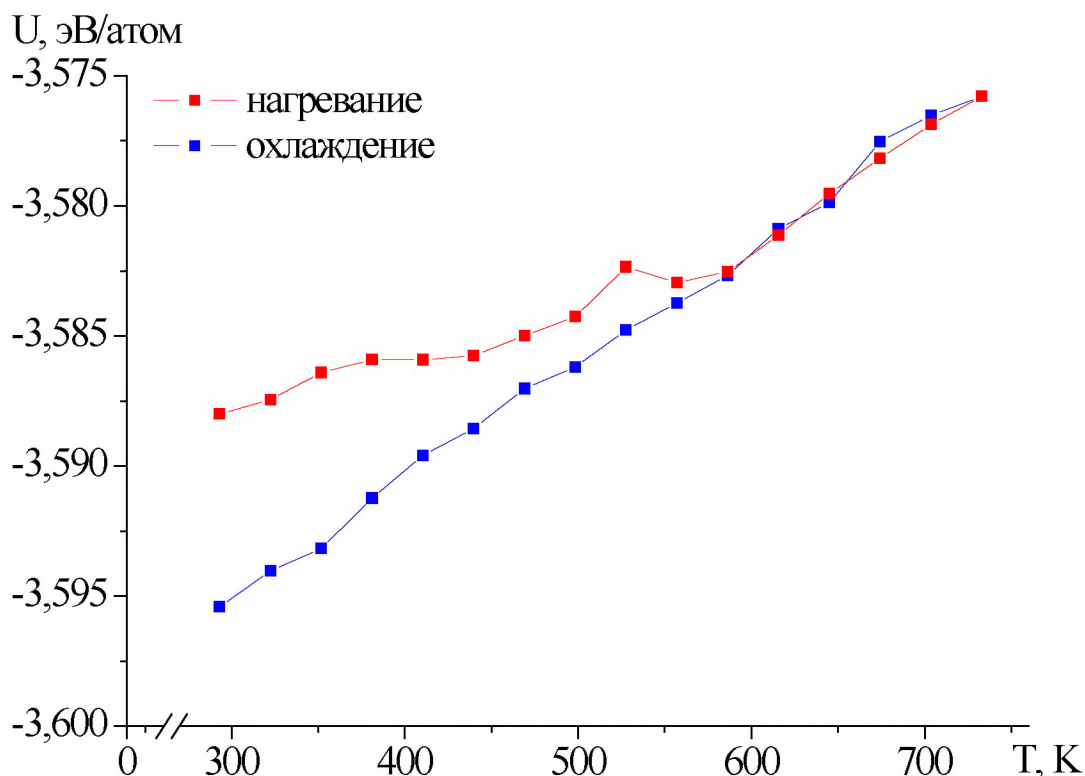


Рис. 75. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ нанокластеров в первой системе с наноконтактом

Au_{515} .

Вторая система (см. рис. 76) состояла из двух подложек Au_{1200} и параллелепипеда Ag_{495} , имеющих ГЦК-структуру с ориентацией (100).

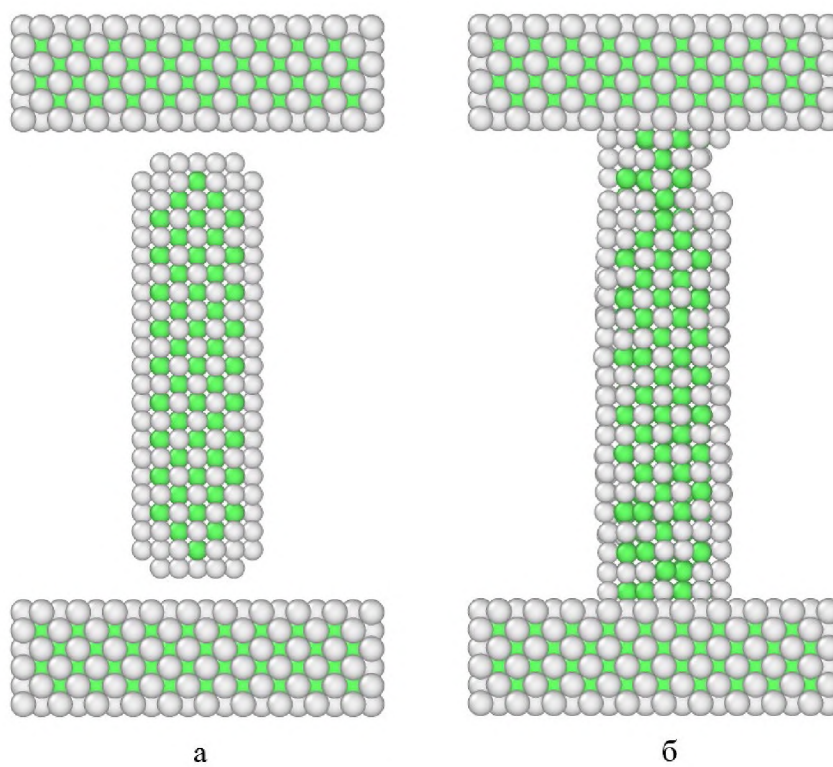


Рис. 76. Начальная (а), конечная (б) конфигурации системы наноконтакта Ag_{495} между шинами Au_{1200} при температуре 293 К, а также результат структурного анализа нанокластера. Зеленые атомы – ГЦК. Расстояние от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет 0,2 нм.

В данной системе образовался стабильный и упорядоченный нанокontakt, а в области «спайки» ГЦК структура сохранилась. В отличие от первой системы нарушение периодичности решетки практически не наблюдается, а зависимости потенциальной части внутренней энергии $U(T)$ (см. рис. 77) имеют незначительные скачки лишь в момент взаимодействия наноконтакта и шин. Это говорит о небольших изменениях в структуре наноконтакта. Таким образом, прогнозирование конечного состояния системы является возможным, что является положительным фактором при изучении возможности получения упорядоченной структуры.

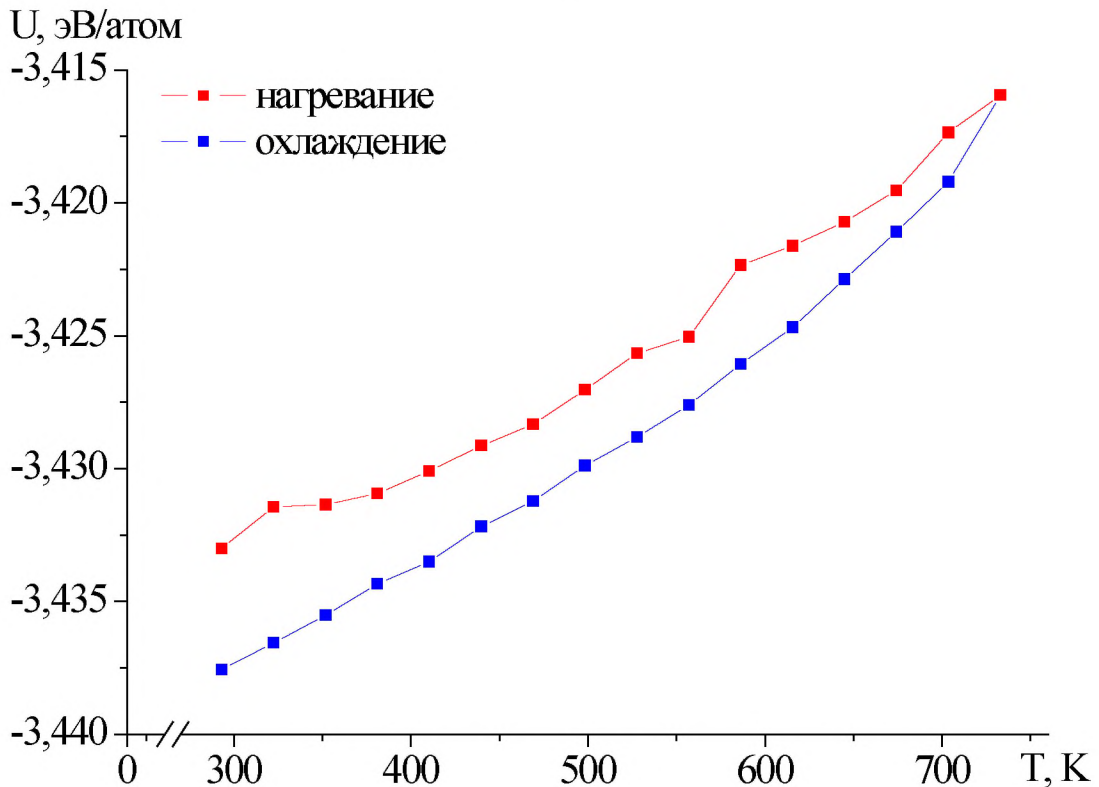


Рис. 77. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ нанокластеров во второй системе с наноконтактом Ag_{495} .

Конфигурация третьей системы (см. рис. 78) состояла из двух подложек Au_{1200} (тип решетки – ГЦК) с ориентацией решетки (100) и параллелепипеда Ag_{693} с ориентацией (110). Тип решетки – ГПУ.

После анализа конфигурации было замечено резкое изменение структуры наноконтакта при взаимодействии с шинами (см. рис. 78), об этом также свидетельствует повышение потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ на графике (см. рис. 79). В данной системе происходит выравнивание плоскостей между наноконтактом и наноразмерными шинами посредством поверхностной диффузии и диффузии решетки. Тип решетки наноконтакта не изменился, однако в области спайки также наблюдаются единичные участки наноконтакта с ГЦК и ОЦК. Скорее всего, это вызвано различной ориентацией решетки, нежели отличиями в ее типе.

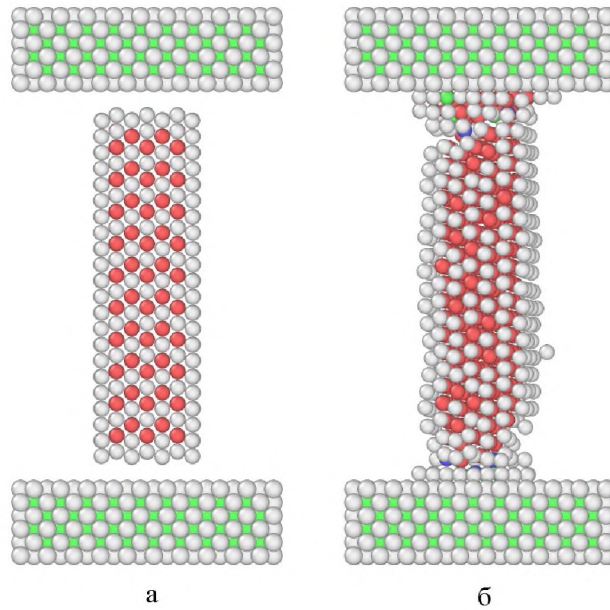


Рис. 78. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации системы наноконтакта Ag_{693} между шинами Au_{1200} при температуре 293 К, а также результат структурного анализа нанокластера. Зеленые атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие – ОЦК. Расстояние составляет 0,2 нм.

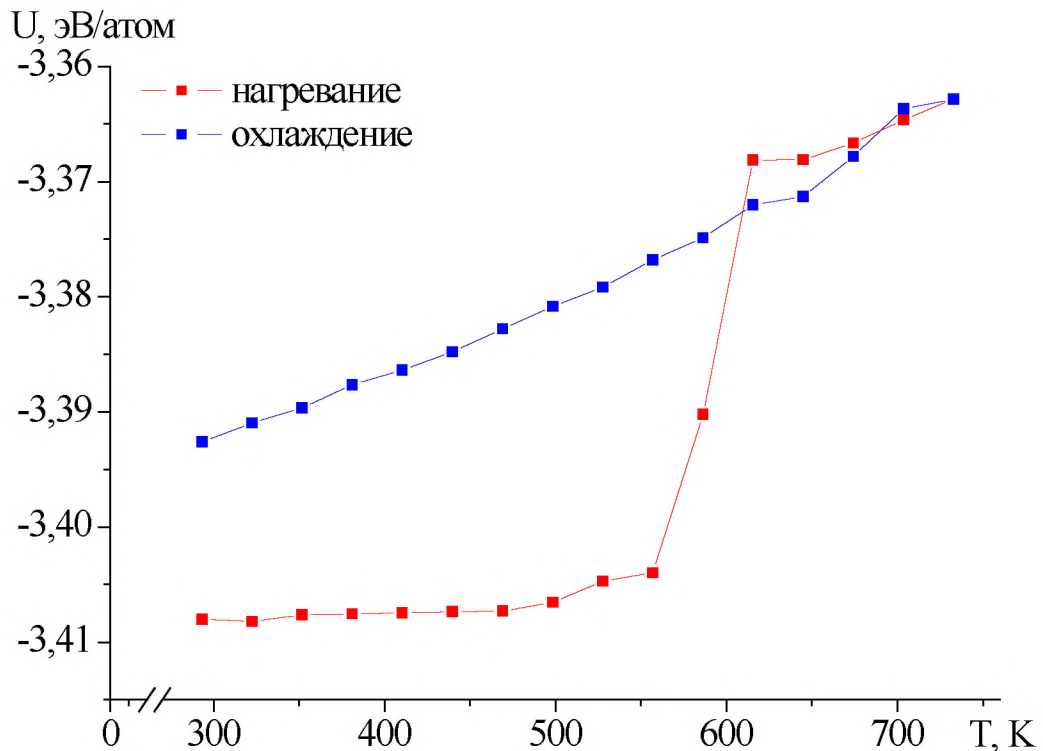


Рис. 79. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ нанокластеров в третьей системе с наноконтактом Ag_{495} .

Четвертая конфигурация (см. рис. 80) содержала в себе прежние шины Au_{1200} (тип решетки – ГЦК) с ориентацией (100) и нанокontakt в форме шестиугольной призмы Ag_{1041} . Тип решетки наноконтакта – ГЦК, ориентация (110).

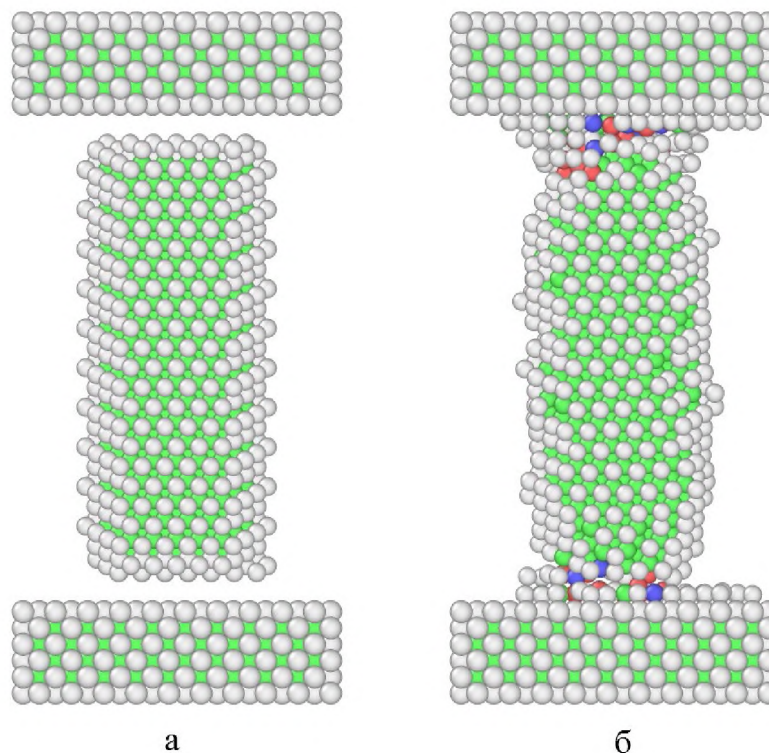


Рис. 80. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации системы наноконтакта Ag_{1041} между шинами Au_{1200} при температуре 293 К, а также результат структурного анализа нанокластера. Зеленые атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие – ОЦК. Расстояние от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет 0,2 нм.

Повышение энергии системы $U(T)$ очень заметно на графике (см. рис. 81), если в центре наноконтакт остался в форме призмы с ГЦК структурой, то на концах, в области «спайки», структура стала беспорядочной и наблюдаются единичные участки с ГПУ, ГЦК и ОЦК типами решетки.

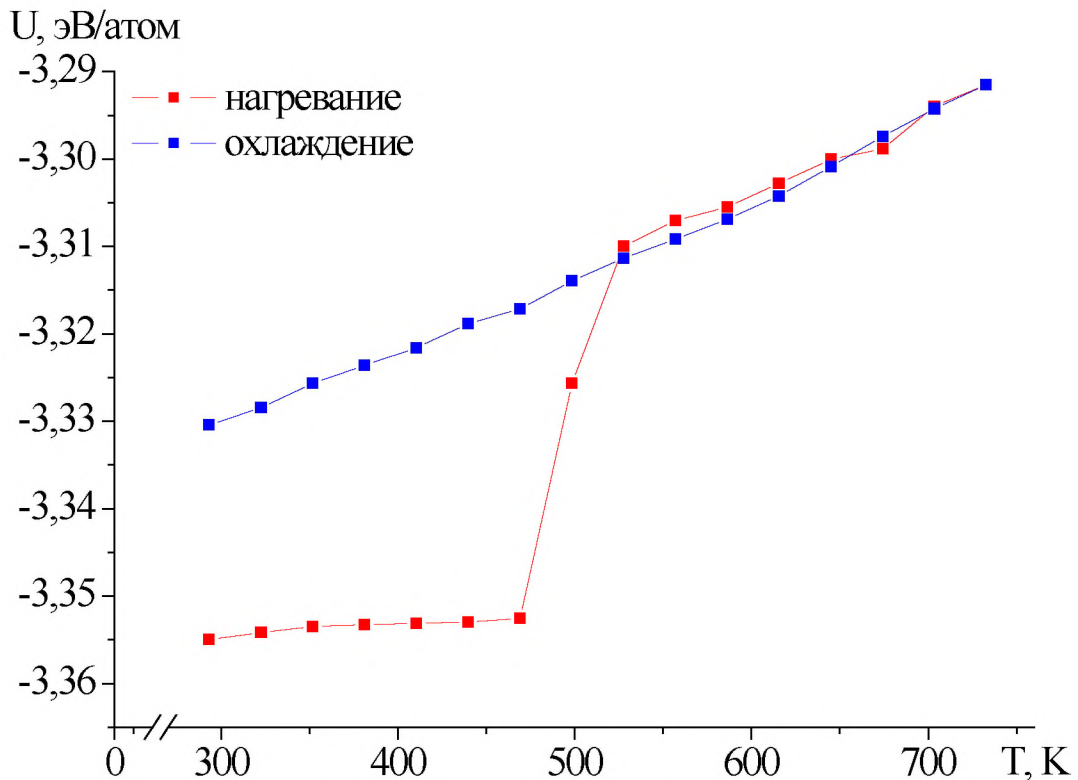


Рис. 81. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ нанокластеров в четвертой системе с наноконтактом Ag_{1041} .

Также Моделирование проводилось для биметаллических систем $Au - Al$ с наноконтактами алюминия различной формы, типа и ориентации кристаллической решетки, которые находились между дорожками шин золота Au_{1200} . Системы сначала нагревались до температуры 586 К, а затем охлаждались до 293 К. Рассматривались расстояния между наночастицами от 0,0 нм до 0,25 нм.

Анализируя полученные данные, можно сказать, что для наносистемы $Au_{1200} - Al_{455} - Au_{1200}$ наиболее выгодным расстоянием является 0,15 нм, чуть больше атомного радиуса элементов системы. Только при таком расстоянии удавалось получить устойчивый нанокontakt и сохранить структуру кристаллической решетки (рис. 82).

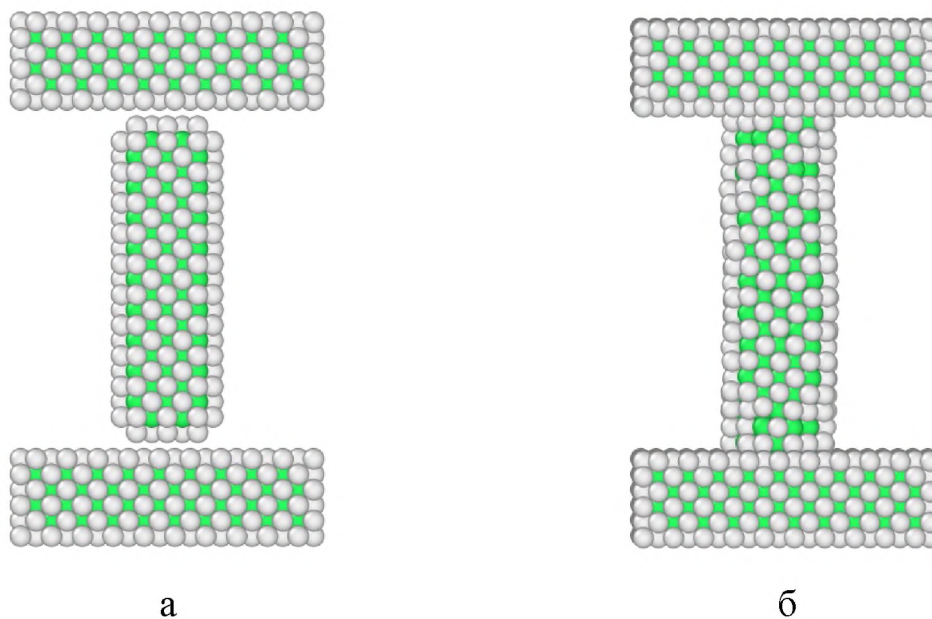


Рис. 82. Результат структурного анализа до (а) и после (б) образования наноконтакта для наносистемы $Au_{1200} - Al_{455} - Au_{1200}$. Зеленые атомы – ГЦК, ориентация решетки наноконтакта (100). Расстояние между наноконтактом и шинами 0,15 нм.

При других же расстояниях кристаллическая решетка перестраивалась, и структура становилась беспорядочной с областями решетки типов ГПЦ и ОЦК (рис. 83). Более выгодной энергетически и «гибкой» для алюминия оказалась ГЦК решетка с ориентацией (100), только с такой ориентацией образовывался стабильный нанокontakt. При ориентации решетки (110) процесс коалесценции при температуре 586 К происходил очень медленно, и наночастица не образовывала нанокontakt между шинами как при 0,15 нм, так и при 0,0 нм (рис. 84). По-видимому, такой температуры недостаточно для перестроения кристаллической решетки и процесс коалесценции пройдет уже после плавления. Стоит отметить, что различная ориентация решетки между наноконтактом и шинами, даже при ее одинаковом типе, делает систему беспорядочной. Предсказать конечную структуру невозможно вследствие таких изменений, а значит, вероятность получить желаемые свойства, в этой конфигурации, на наш взгляд, очень мала.

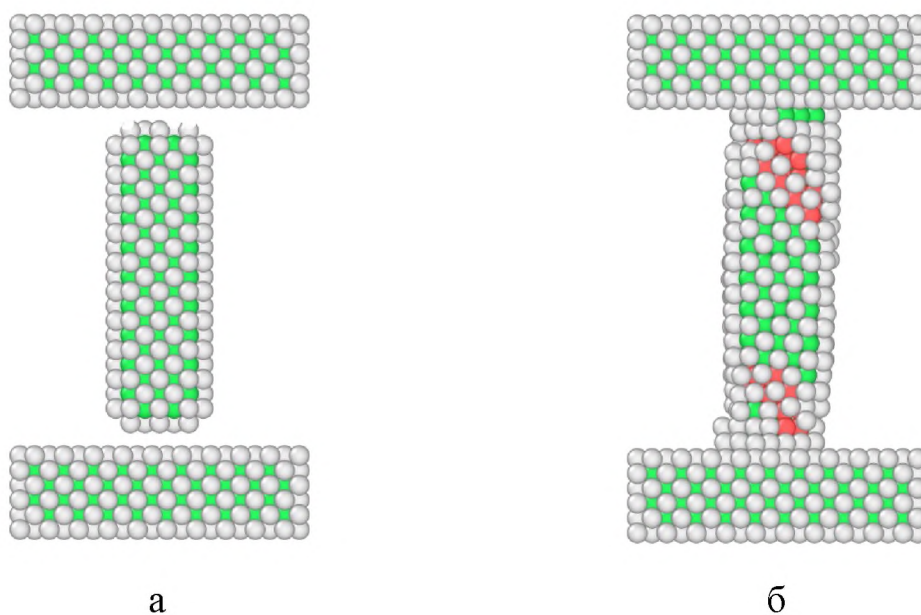


Рис. 83. Результат структурного анализа до (а) и после (б) образования наноконтакта для системы $Au_{1200} - Al_{455} - Au_{1200}$. Зеленые атомы – ГЦК, красные – ГПУ. Ориентация решетки наноконтакта (100). Расстояние между наноконтактом и шинами 0,25 нм.

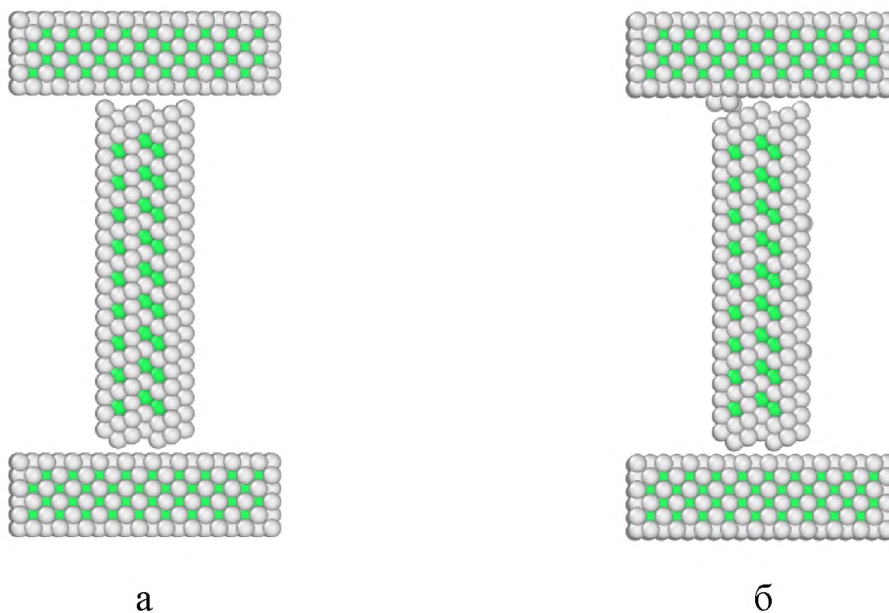


Рис. 84. Результат структурного анализа до (а) и после (б) образования наноконтакта для системы $Au_{1200} - Al_{1026} - Au_{1200}$. Зеленые атомы – ГЦК. Ориентация решетки наноконтакта (110). Расстояние между наноконтактом и шинами 0,15 нм.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что в температурном интервале до плавления можно получить упорядоченные наноконтакты только тогда, когда ориентация кристаллических решеток шин и наноконтактов будет одинакова. В противном случае в областях «спайки» будет наблюдаться перестроение решетки и образование участков с беспорядочной структурой. Также важную роль играют деформационные свойства наноконтакта и его исходная форма. При одинаковой форме и размерах наноконтакты золота и алюминия образуют упорядоченные структуры гораздо реже, чем наноконтакты серебра, заканчивая расстоянием 0,2 нм между наноконтактом и шинами, тогда как наноконтакты серебра взаимодействуют и при расстояниях 0,3 нм.

Отметим, что рассмотренные системы наноконтактов и возможные схемы их взаимодействия с наноразмерными шинами находят свое подтверждение как при использовании методов компьютерного моделирования [36], так и в эксперименте [154]. В частности, в работе [36] при рассмотрении наноконтактов золота выявлены основные диффузионные события, определяющие время образования наноконтакта и его форму. В целом результаты нашей работы согласуются с результатами, полученными в [36], в том числе, при сравнении формы, получаемой при моделировании наноконтактов.

Результаты, описанные в данном пункте, опубликованы в работе [155].

3.5. О закономерностях формирования моно- и биметаллических наночастиц в процессе коалесценции

Целью данного исследования являлось проведение компьютерного моделирования методом Монте-Карло (МК) и методом молекулярной динамики (МД) процесса коалесценции моно- и биметаллических наночастиц с заданной формой и структурой. Результаты, полученные МК методом сравнивались с методом молекулярной динамики (МД), а затем анализировались условия формирования манжеты моно- и биметаллических наночастиц. Для описания взаимодействия между атомами использовался многочастичный потенциал Гупта [121], параметры которого взяты из работы [117]. Все расчеты проводились на программном обеспечении, созданном в нашей научной группе: для МК метода использовалась программа NanoExpert [140], а для МД метода – ClusterEvolution [115], результаты обрабатывались с помощью программного комплекса OVITO [128]. Излагаемые здесь результаты частично опубликованы нами в [156].

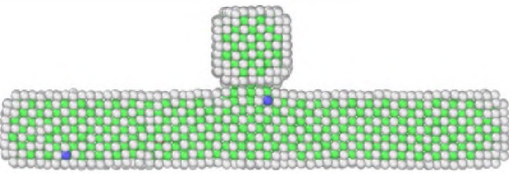
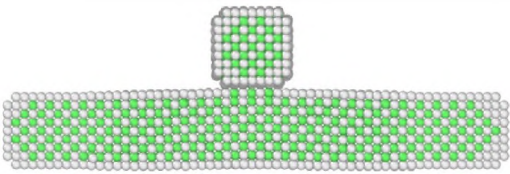
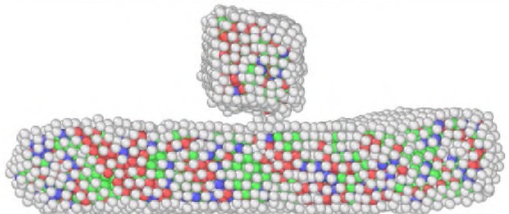
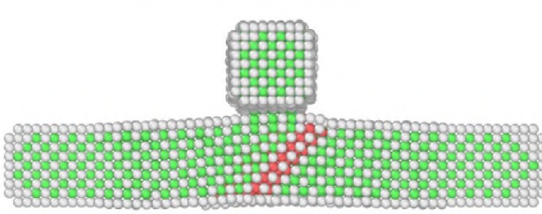
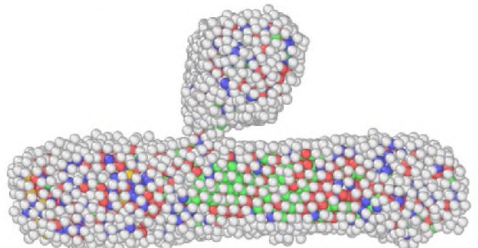
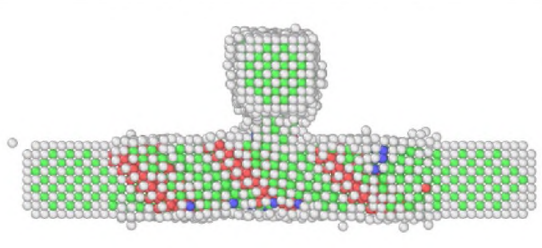
В Таблице 11 представлены результаты моделирования системы наночастиц (наноконтактов) в форме блоков $Ag_{2270} - Ag_{2270}$ различными методами при одинаковых условиях. Проведен структурный анализ мгновенных конфигураций и определена температура коалесценции двух наночастиц при различных расстояниях между ними.

МК метод показывает несколько другие результаты, нежели метод молекулярной динамики. Температура коалесценции становится ощутимо выше, однако структура наночастиц более упорядочена. Наночастица деформируется только в месте контакта, тогда как по краям кристаллическая решетка остаётся неизменной, вплоть до температуры плавления.

Также были проведены расчеты систем монометаллических наночастиц в форме сферы для $Ni_{3997} - Al_{3925}$ и $Ni_{3997} - Cu_{3925}$, которые сравнивались с биметаллическими системами $(Ni - Al)_{3961} - (Ni - Al)_{3961}$ и

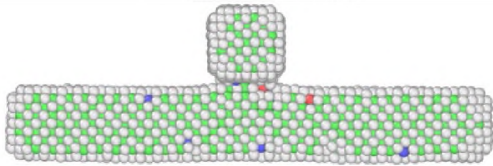
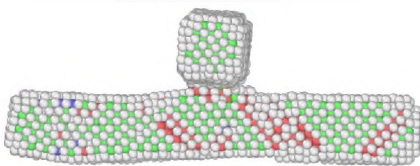
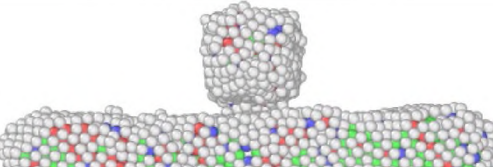
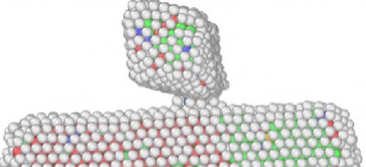
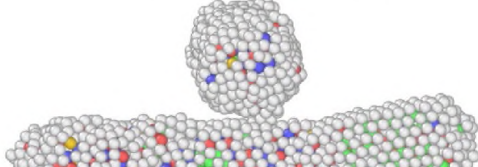
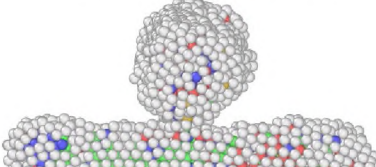
$(Ni - Cu)_{3961} - (Ni - Cu)_{3961}$ соответственно. Системы в форме двух перпендикулярных блоков содержащих по $N = 2270$ атомов в каждом: $Cu - Cu$, $Cu - Ag$, $Cu - Au$, $Ag - Ag$, $Ag - Au$, $Au - Au$, сравнивались с биметаллическими системами наночастиц в форме блоков: $(Cu - Ag) - (Cu - Ag)$, $(Cu - Au) - (Cu - Au)$, $(Au - Ag) - (Au - Ag)$. Моделирование производилось методом молекулярной динамики (см. Таблицы 12-16). В биметаллических системах каждая наночастица содержала по 50% одного и другого сортов металлов. При различных расстояниях 0,2-0,7 нм наночастицы нагревались до тех пор, пока между ними не произойдет контакт, затем анализировалась структура системы.

Таблица 11. Сравнение результатов, полученных при моделировании МК и МД методами на примере системы $Ag_{2270} - Ag_{2270}$ при различных начальных расстояниях d , в точке коалесценции. Цвет определяет тип наблюдаемой структуры: зеленый – атомы ГЦК структуры, красный – атомы ГПУ структуры, синий – атомы ОЦК структуры, белый – нераспознанные атомы

МД	МК
 <p>$d=0,2$ нм, $T=300$ К</p>	 <p>$d=0,2$ нм, $T=332$ К</p>
 <p>$d=0,45$ нм, $T=552$ К</p>	 <p>$d=0,45$ нм, $T=469$ К</p>
 <p>$d=0,7$ нм, $T=621$ К</p>	 <p>$d=0,7$ нм, $T=850$ К</p>

Моделирование МД методом показывает плохую «склонность» к коалесценции наночастиц меди при низких температурах. Самой упорядоченной и предсказуемой, в части формирования структуры, системой оказалась система $Au_{2270} - Ag_{2270}$, которая показывает самую низкую температуру коалесценции из всех рассмотренных нами систем, а также её линейную зависимость от расстояния между наночастицами. В то время как самыми «непредсказуемыми» системами являются системы, в которых присутствует медь.

Таблица 12. Структурный анализ монометаллических систем в точке коалесценции. Зеленый цвет – ГЦК, красный – ГПУ, синий – ОЦК, белый – нераспознанные атомы.

$Au_{2270} - Au_{2270}$	$Cu_{2270} - Cu_{2270}$
 <p>d=0,2 нм, T=303 К</p>	 <p>d=0,2 нм, T=354 К</p>
 <p>d=0,45 нм, T=465 К</p>	 <p>d=0,45 нм, T=534 К</p>
 <p>d=0,7 нм, T=536 К</p>	 <p>d=0,7 нм, T=779 К</p>

Визуальный анализ данных (см. Таблицы 11-14) говорит о том, что температурный диапазон, используемый при моделировании, может быть эффективным инструментом контроля, как изменения фазового состава, так и формы наночастиц, в том числе геометрических параметров наноконтакта.

Таблица 13. Сравнение структурного анализа моно- и биметаллических систем в точке коалесценции. Зеленый цвет – ГЦК, красный – ГПУ, синий – ОЦК, белый – нераспознанные атомы.

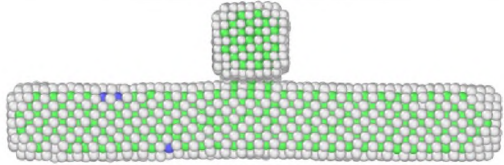
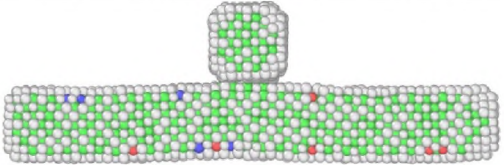
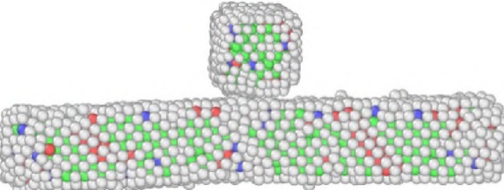
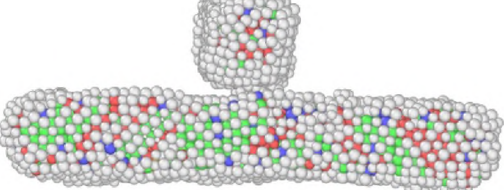
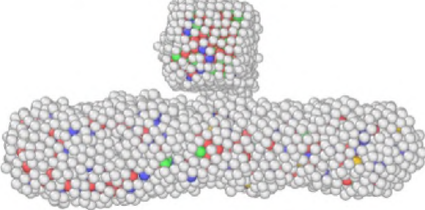
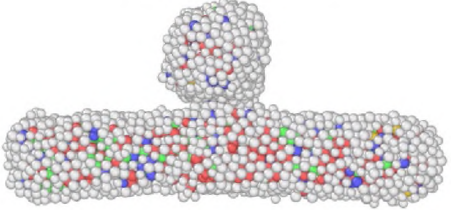
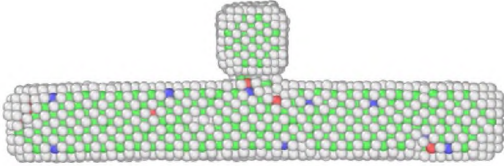
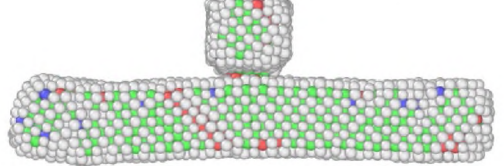
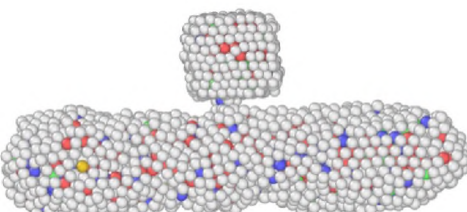
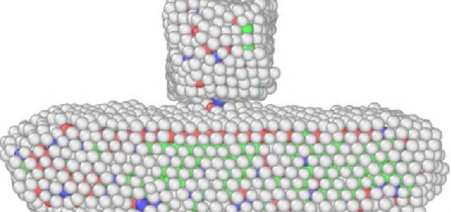
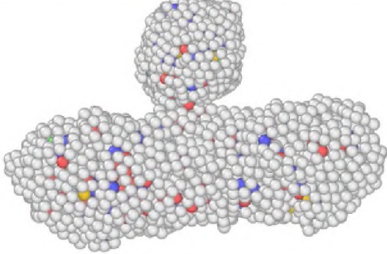
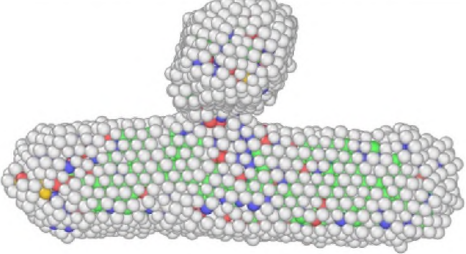
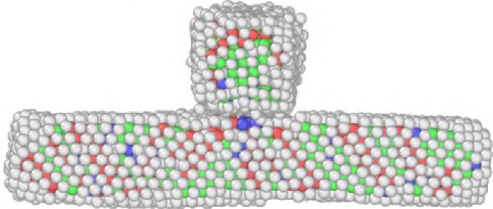
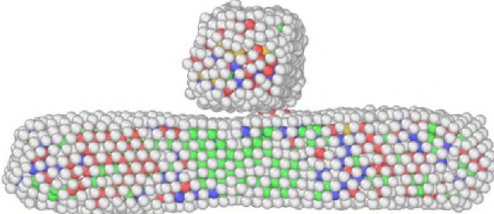
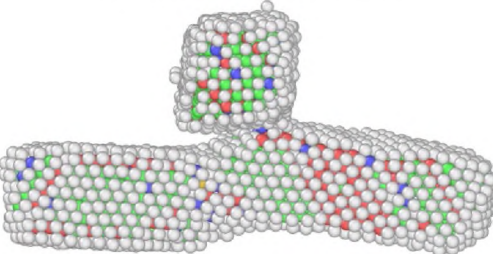
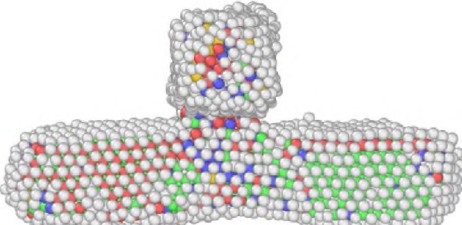
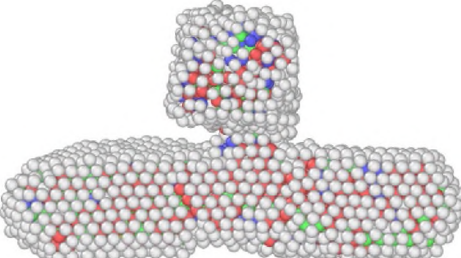
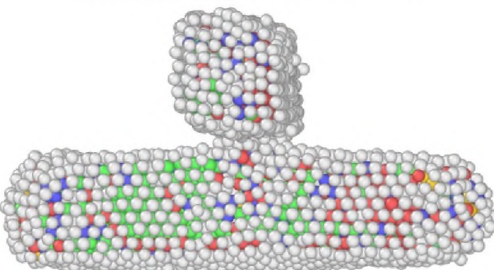
$Au_{2270} - Ag_{2270}$	$(Ag - Au)_{2270} - (Ag - Au)_{2270}$
 <p>d=0,2 нм, T=296 К</p>	 <p>d=0,2 нм, T=296 К</p>
 <p>d=0,45 нм, T=435 К</p>	 <p>d=0,45 нм, T=500 К</p>
 <p>d=0,7 нм, T=573 К</p>	 <p>d=0,7 нм, T=548 К</p>
$Cu_{2270} - Au_{2270}$	$(Cu - Au)_{2270} - (Cu - Au)_{2270}$
 <p>d=0,2 нм, T=305 К</p>	 <p>d=0,2 нм, T=338 К</p>
 <p>d=0,45 нм, T=551 К</p>	 <p>d=0,45 нм, T=512 К</p>
 <p>d=0,7 нм, T=782 К</p>	 <p>d=0,7 нм, T=599 К</p>

Таблица 14. Сравнение структурного анализа моно- и биметаллических систем в точке коалесценции. Зеленый цвет – ГЦК, красный – ГПУ, синий – ОЦК, белый – нераспознанные атомы.

$Cu_{2270} - Ag_{2270}$	$(Cu - Ag)_{2270} - (Cu - Ag)_{2270}$
 <p>$d=0,2$ нм, $T=494$ К</p>	 <p>$d=0,2$ нм, $T=386$ К</p>
 <p>$d=0,45$ нм, $T=479$ К</p>	 <p>$d=0,45$ нм, $T=389$ К</p>
 <p>$d=0,7$ нм, $T=605$ К</p>	 <p>$d=0,7$ нм, $T=470$ К</p>

На рис. 85 представлены графики зависимости температуры коалесценции от расстояния между нанокластерами для формы блоков. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что температура и механизм коалесценции для биметаллических наночастиц отличаются от таковых для монометаллических наночастиц одинаковых пар металлов, причем в некоторых случаях различия существенны. Например, в случае пары металлов $Cu_{2270} - Ag_{2270}$ (синяя кривая) температура коалесценции выше примерно на 100 К, в сравнении с системой биметаллических наночастиц. $(Cu - Ag)_{2270} - (Cu - Ag)_{2270}$ (фиолетовая кривая).

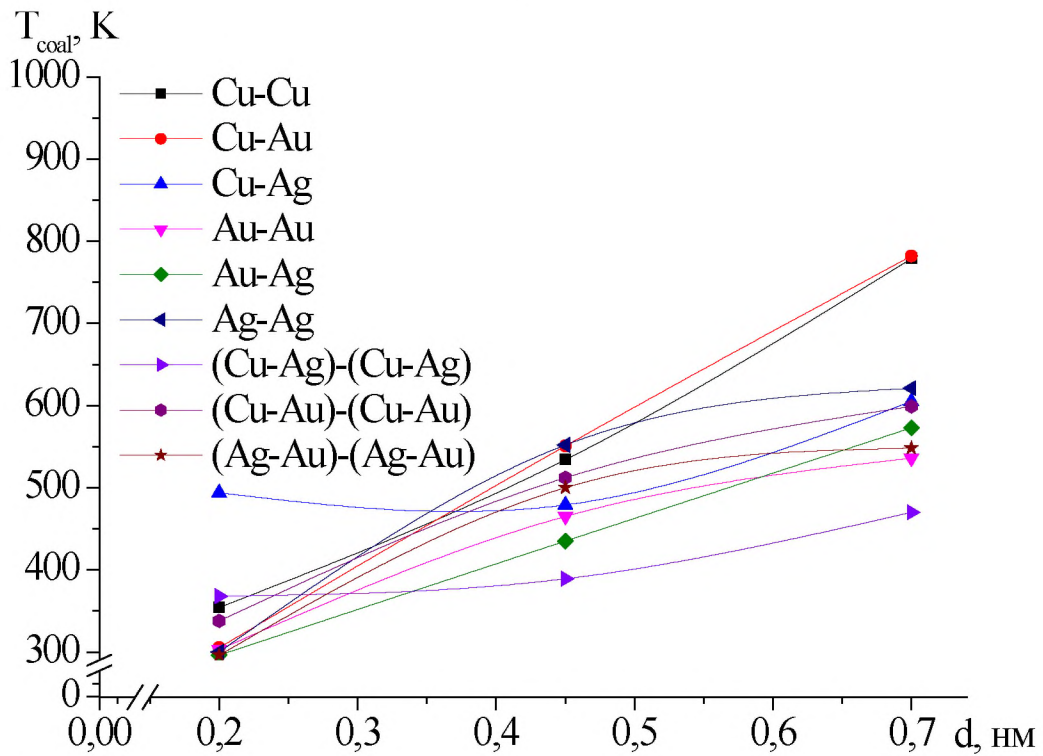


Рис. 85. Зависимость температуры коалесценции от расстояния между нанокластерами в форме блоков.

В Таблице 15 показано сравнение эволюций систем сферических монометаллических наночастиц $Ni_{3997} - Al_{3925}$ и биметаллических наночастиц $(Ni - Al)_{3961} - (Ni - Al)_{3961}$ в процессе плавления и последующего процесса коалесценции. Начальное расстояние между наночастицами составляло 0,0 нм. В Таблице 16 показано то же самое для систем $Ni_{3997} - Cu_{3925}$ и $(Ni - Cu)_{3961} - (Ni - Cu)_{3961}$. Начальное расстояние – 0,2 нм. Анализируя полученные данные можно сказать, что монометаллические наночастицы, в данном случае, взаимодействуют лучше, чем биметаллические. Однако в случае биметаллических наночастиц образуется устойчивый контакт между наночастицами с сохранением кристаллической структуры, тогда как в монометаллической системе наблюдается атомная диффузия и наночастицы меди и алюминия растекаются по наночастице никеля, оставляя её ядро упорядоченным. Очевидно, это происходит потому, что свободная поверхностная энергия наночастиц меди и алюминия меньше, чем у никеля.

Таблица 15. Сравнение эволюции систем сферических монометаллических наночастиц $Ni_{3997} - Al_{3925}$ и биметаллических наночастиц $(Ni - Al)_{3961} - (Ni - Al)_{3961}$ в процессе плавления: серым цветом показаны атомы алюминия, зеленым цветом – никеля.

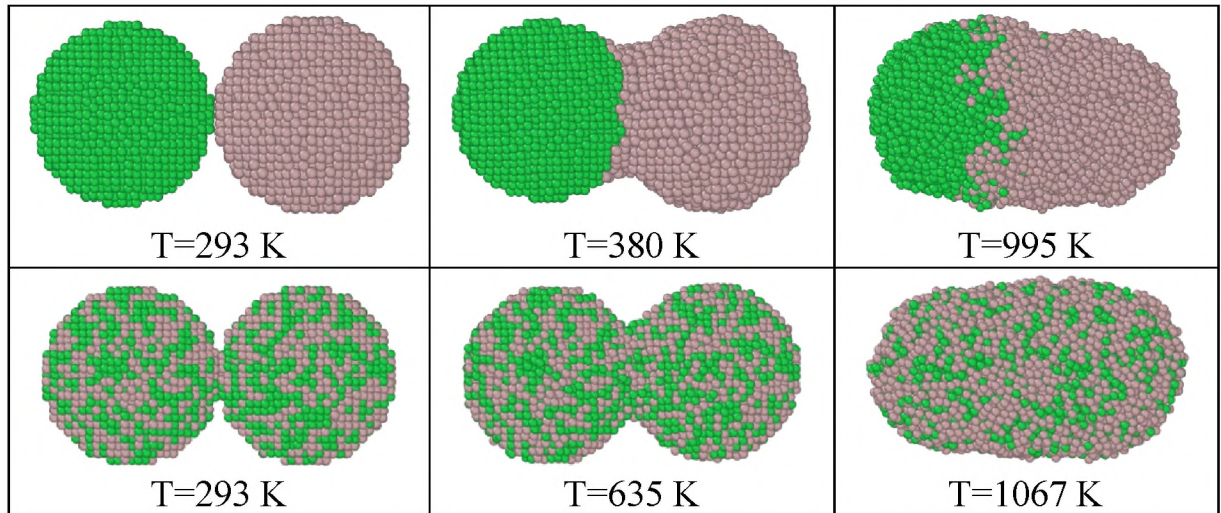
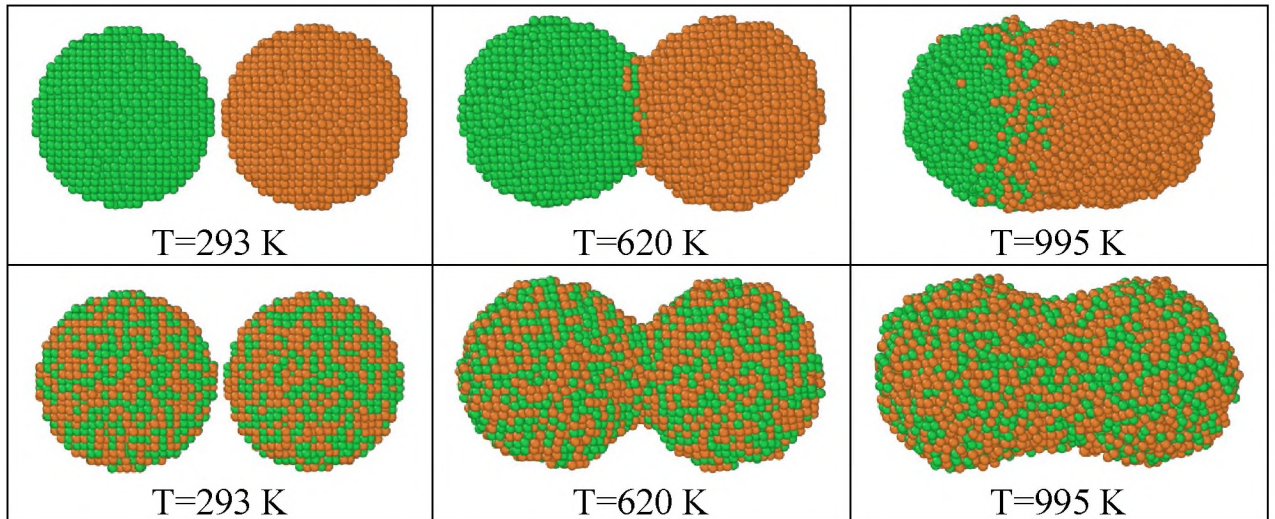


Таблица 16. Сравнение эволюции систем сферических монометаллических наночастиц $Ni_{3997} - Cu_{3925}$ и биметаллических наночастиц $(Ni - Cu)_{3961} - (Ni - Cu)_{3961}$ в процессе плавления: коричневым цветом показаны атомы меди, зеленым цветом – никеля.



Определенный практический интерес вызывает исследование температурных зависимостей двугранного угла манжеты, который позволяет определять соответствующие размерные зависимости для энергии границ и поверхностной энергии [139].

На рис. 86 и 87 показаны соответствующие зависимости для систем, представленных в Таблицах 15 и 16. Очевидно, что форма таких зависимостей для моно- и биметаллических систем, будет похожа на петлю гистерезиса, при этом важной технологической характеристикой, например, для нанопайки или формирования рельефа, будет запаздывание образования устойчивой манжеты для биметаллических наночастиц, по сравнению с монометаллическими.

Таким образом, начальная структура моно- или биметаллических наночастиц может определять размерные зависимости для энергии границ и поверхностной энергии в температурном интервале технологического использования. При этом оценка отношения γ_{gb}/γ_s в области высоких температур (~ 900 К) для моделируемых систем (см. рис. 86) показывает, что отношение для биметаллической системы оно будет превышать соответствующую величину для монометаллической системы более чем в 5 раз.

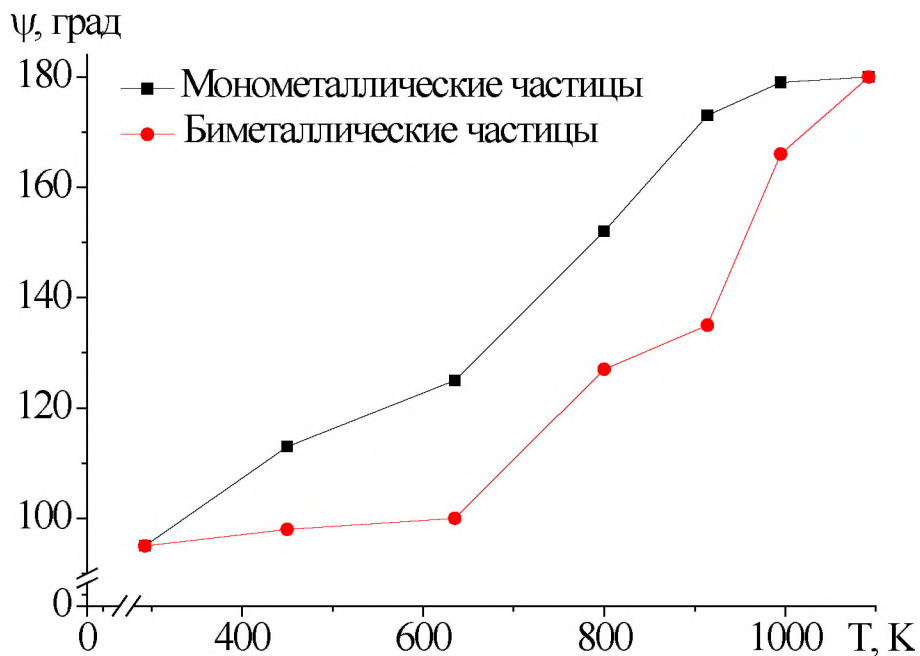


Рис. 86. Температурные зависимости двугранного угла для сферических монометаллических наночастиц $Ni_{3997} - Al_{3925}$ и биметаллических наночастиц $(Ni - Al)_{3961} - (Ni - Al)_{3961}$.

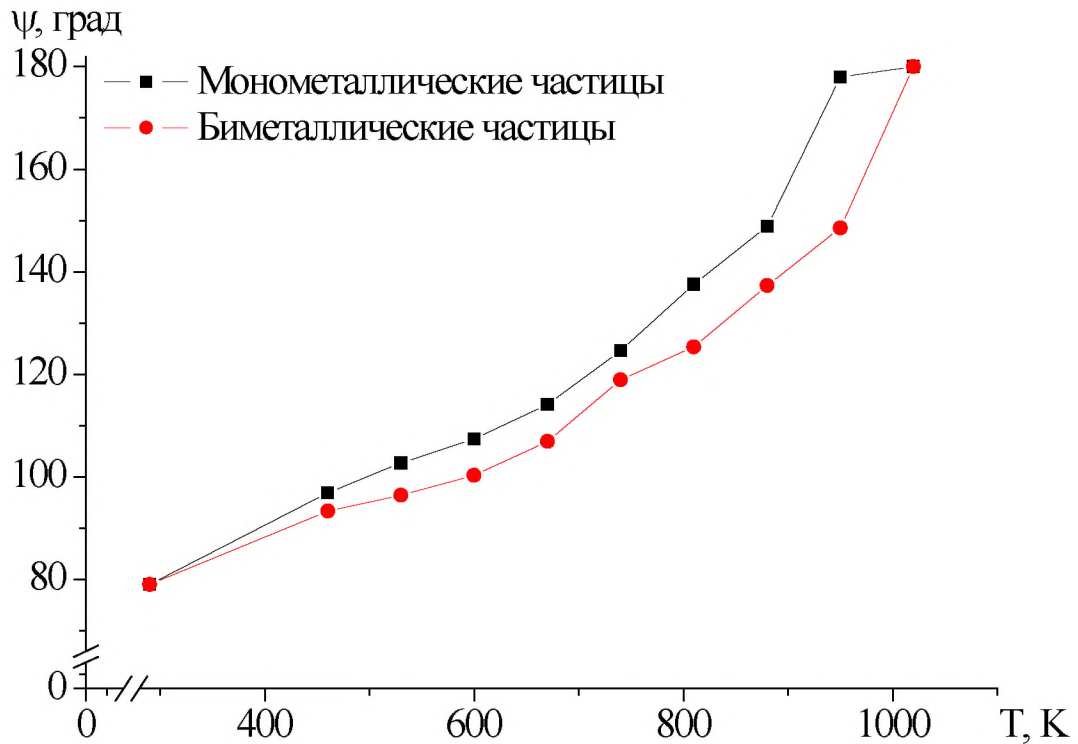


Рис. 87. Температурные зависимости двугранного угла для сферических монометаллических наночастиц $Ni_{3997} - Cu_{3925}$ и биметаллических наночастиц $(Ni - Cu)_{3961} - (Ni - Cu)_{3961}$.

В данном исследовании было проведено моделирование процесса коалесценции наночастиц двумя альтернативными методами. Можно утверждать, что процессы коалесценции моно- и биметаллических наночастиц и процессы атомной диффузии на их поверхности существенно отличаются друг от друга. Различия в температуре коалесценции и в конечной структуре полученной наночастицы могут быть существенны. При этом будут различаться и такие характеристики моделируемой системы, как площадь контакта, форма манжеты, двугранный угол между наночастицами. В этой связи становится нетривиальной задачей прогнозирование поведения биметаллической системы, на основе результатов моделирования монометаллической системы, состоящей из тех же металлов. Нами наблюдаются определенные различия при сравнительном анализе результатов, полученных с помощью МК и МД методов, в частности, для МК

результатов фиксируемая температура коалесценции ощутимо выше, но и при этом структура наночастиц более упорядочена.

Очевидно, что на процесс коалесценции в моно- и биметаллических наночастицах будет существенным образом влиять размерные зависимости термодинамических характеристик компонентов. Таким образом, требуется тщательный учет, в частности таких характеристик как размерные зависимости температур плавления и кристаллизации, удельной избыточной поверхностной энергии [157]. Одним из важнейших результатов, описанных в [157], является наличие температурных областей плавления и кристаллизации для металлических наночастиц.

Кроме того, размерные зависимости теплот плавления и кристаллизации также могут быть фактором как ускоряющим процесс коалесценции, так и замедляющим его [56, 158]. В [56] было установлено, что T_m и T_c уменьшаются с ростом обратного радиуса наночастицы. Теплоты фазовых переходов ΔH_m и ΔH_c также уменьшаются при переходе от объемной фазы к наночастицам, но, по-видимому, эти зависимости не всегда описываются простыми степенными законами.

3.6. Моделирование диффузии вблизи раздела металлов в наносплавах Co – M (M = Au, Cu, Pt)

Объемная и, в особенности, поверхностная диффузия может играть решающую роль в процессе создания формы и структуры растущих наночастиц. Атомная диффузия даже на наноуровне является долгосрочным процессом, который может вызывать морфологические изменения свободных поверхностей и границ раздела. В чистых металлах наблюдается самодиффузия, перемещение атомов в собственной кристаллической решетке. В сплавах наряду с возможной самодиффузией протекает гетеродиффузия. В настоящее время существует возможность моделирования процессов атомной гетеродиффузии и фазовых переходов в биметаллических наночастицах с высокой степенью точности [159, 160].

Эволюция наночастиц на металлических поверхностях происходит посредством атомных скачков, которые описываются начальной и конечной конфигурациями. Все такие локальные конфигурации естественным образом присутствуют в молекулярно-динамическом (МД) моделировании, которое может быть использовано для изучения эволюции поверхности более подробно. Кинетический метод Монте-Карло (КМК), с другой стороны, дает возможность достичь довольно продолжительных временных масштабов, при условии, что все атомные скачки описаны в рамках узлов неподвижной решетки. Метод позволяет получить заметные изменения морфологии поверхности уже при температурах ниже температуры плавления [160]. Ранее мы применяли КМК метод для исследования взаимосвязи структурной стабильности и поверхностной сегрегации в нанопроволоках *Au – Ag* [161].

Атомная миграция внутри объема металла – это трехмерный процесс с прыжками от дислокаций и обратно к дислокациям, а также скачками вместе с ядром дислокации. Дислокации и границы зерен оказывают существенное влияние на диффузионный массоперенос, ускоряя его при пониженных температурах. При этом эксперименты по диффузии и компьютерному

моделированию указывают на вакансионный механизм диффузии при достаточно хорошо локализованной вакансии. Эффективная ширина границы для зернограничной диффузии составляет около двух атомных плоскостей. Диффузия вдоль движущихся границ зерен оказывается на несколько порядков больше, чем вдоль стационарных границ [162]. В данном пункте исследовались наночастицы без дислокаций, вследствие малого числа атомных рядов.

Коэффициент диффузии D является одной из наиболее важных величин, определяющих скорость диффузии, и зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от структурны и дефектов строения кристаллической решетки, а также от температуры материала. Согласно эйнштейновской теории броуновского движения [163] следует, что коэффициент диффузии D определяет величину коэффициента пропорциональности между средним квадратом смещения атома $\langle (\Delta \vec{r})^2 \rangle$ и временем t :

$$\langle (\Delta \vec{r})^2 \rangle = 6Dt. \quad (3.10)$$

Проблема применимости данного соотношения для наночастиц подробно обсуждается в [164]. Автором утверждается, что применение формулы Эйнштейна для нахождения коэффициента самодиффузии может быть ограниченным, т.к. необходимо убедиться в том, что поведение среднеквадратичного смещения атомов за времена наблюдения будут в полной мере соответствовать описываемому диффузионному режиму.

Наиболее сильно на коэффициент диффузии влияет изменение температуры T . Как правило, экспериментальные данные о диффузии в объёмной фазе и на поверхности представляют в терминах предэкспоненциального фактора D_0 и энергии активации диффузии E_a , которые фигурируют в уравнении Больцмана – Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-E_a / kT), \quad (3.11)$$

где k – постоянная Больцмана. Экспериментальные данные и численные оценки величин D_0 и E_a для одного и того же металла могут существенно различаться. В частности, в [165] методом погруженного атома определены значения D_0 и E_a для ряда ГЦК металлов для случая самодиффузии и диффузии на границе раздела. Также имеются работы [166], посвященные МД моделированию поверхностной диффузии, в которых значение энергии активации определяется для различных граней ГЦК кластеров.

Ряд работ посвящен исследованию диффузионных процессов в биметаллических системах. В работе [167] утверждается, что для наночастицы «ядро-оболочка» $Au - Ag$ размером 10 нм значение коэффициента диффузии составляет $2 \cdot 10^{-10}$ м²/с, при этом данное значение находится в диапазоне значений для типичных ГЦК металлов в твердом состоянии (10^{-12} м²/с) и жидком состоянии (10^{-9} м²/с) вблизи температуры плавления.

В рамках данного пункта описаны результаты молекулярно-динамического моделирования атомной диффузии для упорядоченных биметаллических кобальтсодержащих наночастиц. Вторым металлом являлось золото, медь, либо платина. Начальная конфигурация (см. рис. 88 а) вырезалась из ГЦК решетки и содержала 2441 узла (атома). Диаметр НЧ составлял 3,6 нм. Внедрялись точечные дефекты в виде вакансий, с концентрацией 1% и 2% (см. рис. 88 б). Состав наносплава в обоих случаях соответствовал 53,7% атомов Co . Число атомных рядов (плоскостей) было нечётным и каждый ряд целиком состоял из одного сорта. Температурный диапазон моделирования находился от 300 К до 1200 К, общее время моделирования составляло 1,8 нс. Для расчёта энергии межатомного взаимодействия использовался многочастичный потенциал сильной связи (tight-binding potential), параметры которого представлены в Таблице 17 (использовано соотношение $r_0 = a/\sqrt{2}$, а также данные для монометаллических наночастиц из работ [117, 168], перекрестные параметры

найлены по правилу Лоренца – Бергло). Выбранный потенциал получил апробацию во многих предыдущих наших работах, в том числе использовался в [160].

Таблица 17. Параметры межатомного потенциала

Параметр	<i>Co – Co</i>	<i>Au – Au</i>	<i>Cu – Cu</i>	<i>Pt – Pt</i>	<i>Co – Au</i>	<i>Co – Cu</i>	<i>Co – Pt</i>
<i>A</i> эВ	0,095	0.2061	0,0855	0,2975	0,1458	0,0902	0,245
ζ эВ	1,488	1,790	1,224	2,695	1,507	1,353	2,386
<i>p</i>	11,604	10,229	10,960	10,612	10,591	11,280	9,97
<i>q</i>	2,286	4,036	2,278	4,004	3,094	2,282	3,32
<i>a</i> , Å	3,554	4,078	3,615	3,924	3,821	3,589	3,719

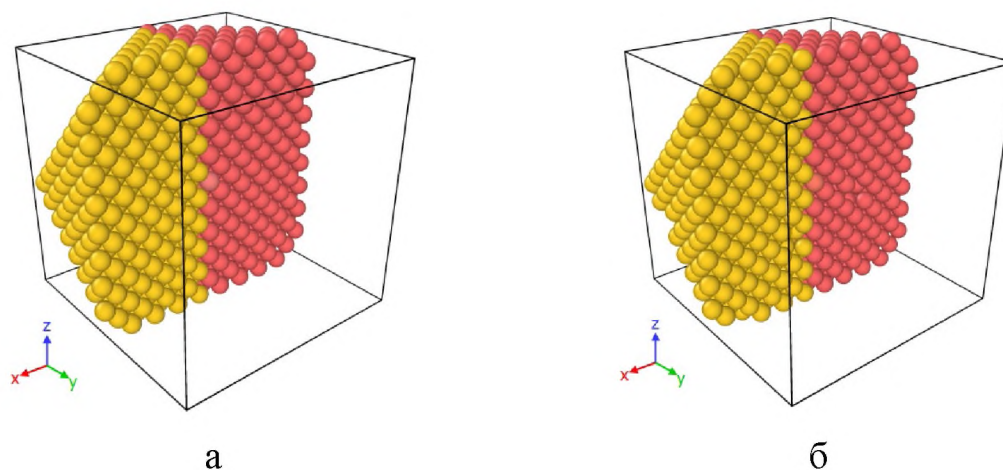


Рис. 88. Поперечное сечение начальных упорядоченных конфигураций наночастиц Януса: наночастица без дефектов (левый рисунок) и содержащая 2% вакансий (правый рисунок). Красным цветом показаны атомы кобальта.

В процессе моделирования нами получены значения коэффициента диффузии, отдельно для атомов кобальта и каждого сорта второго металла, при определенных температурах с шагом 100 К (см. рис. 89 и 90). Перед расчётом атомных смещений (для коэффициента диффузии) геометрический

центр наночастицы автоматически совмещался с началом координат, а граница раздела металлов совмещалась с плоскостью $X = 0$.

В Таблице 18 указаны коэффициенты диффузии для температуры 700 К. Видно, что состав наносплава и соотношение атомных радиусов его компонент значительно влияет на коэффициент диффузии. Так, наименьшее значение параметра $D \sim 6,58 \cdot 10^{-12}$ м²/с получено в биметаллических НЧ с медью 1% вакансий (размерное несоответствие 1,4%), а максимальное значение коэффициента диффузии составило $3,14 \cdot 10^{-11}$ м²/с и было достигнуто в наносплаве *Co–Pt* с размерным несоответствием компонент 10,7%.

Установлено, что с ростом температуры значение коэффициента диффузии увеличивается, причем полученные зависимости проявляют нелинейный характер (сплошные кривые на рис. 89 и 90). Кроме того, наблюдается рост коэффициента диффузии в зависимости от концентрации вакансий в наночастице. Однако наличие дефектов сильно влияет на линейность зависимости коэффициента диффузии от температуры. Из рис. 89 и 90 видно, что с 2% концентрацией вакансий у всех сплавов «разброс» точек становится больше по сравнению с данными для 1% концентрации вакансий. Значительное увеличение коэффициента диффузии для атомов *Au* объясняется их выходом на поверхность наночастицы.

Таблица 18. Расчётные значения коэффициента диффузии

Конфигурация	Вакантные узлы	Сорт атомов	D , м ² /с
Янус-частица <i>Co – Au</i>	1%	<i>Co</i>	$2,91 \cdot 10^{-11}$
		<i>Au</i>	$1,12 \cdot 10^{-10}$
	2%	<i>Co</i>	$2,84 \cdot 10^{-11}$
		<i>Au</i>	$1,15 \cdot 10^{-10}$
Янус-частица <i>Co – Cu</i>	1%	<i>Co</i>	$6,58 \cdot 10^{-12}$
		<i>Cu</i>	$1,75 \cdot 10^{-11}$
	2%	<i>Co</i>	$6,70 \cdot 10^{-12}$
		<i>Cu</i>	$1,82 \cdot 10^{-11}$
Янус-частица	1%	<i>Co</i>	$3,09 \cdot 10^{-11}$

<i>Co – Pt</i>		<i>Pt</i>	$1,95 \cdot 10^{-10}$
	2%	<i>Co</i>	$3,14 \cdot 10^{-11}$
		<i>Pt</i>	$1,99 \cdot 10^{-10}$

Согласно [169] коэффициент диффузии D для наночастиц золота при температуре порядка 650 К в диапазоне размеров от 675 до 5425 атомов (что соответствует диаметру от 2,5 до 5,3 нм) составляет $5,0 \cdot 10^{-11}$ м²/с. Экспериментальные данные [170] для макроскопических образцов при температуре 704,5 К для коэффициента самодиффузии Au дают значение $4,22 \cdot 10^{-11}$ м²/с. Наши расчёты дают $D \sim 5,06 \cdot 10^{-11}$ м²/с для атомов Au при температуре 650 К в наночастице с 1% вакансий.

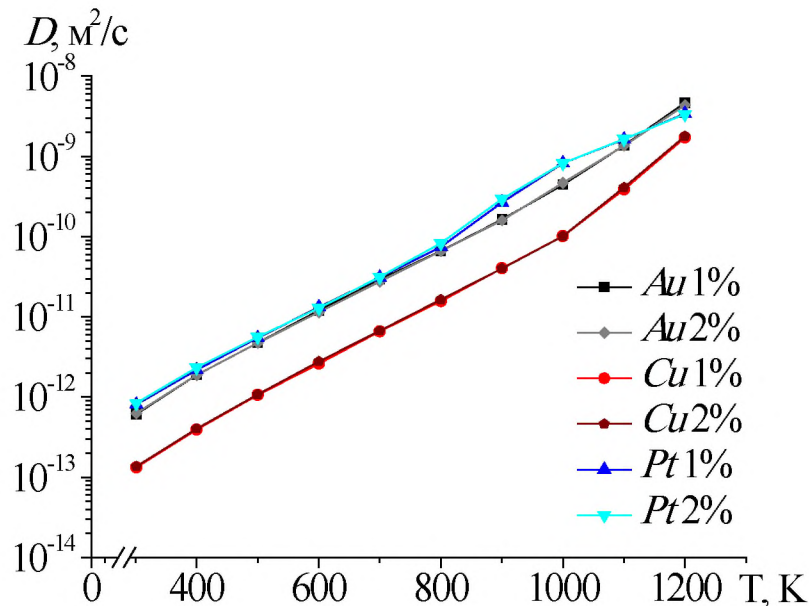


Рис. 89. Графики зависимости коэффициента диффузии D от температуры для атомов кобальта в Янус-частицах с 1% и 2% точечных дефектов.

Для определения характера атомных смещений вдоль оси X наночастицы были построены графики (см. рис. 91 б) распределения атомов в каждом наносплаве. В каждом из трёх случаев при температуре 500 К (до начала плавления) только отдельные атомы обоих сортов в процессе объёмной диффузии перешли через границу раздела металлов в плоскости $X = 0$. Заметим, что такое новое расположение энергетически выгодно для

атомов второго металла M . Особенно выражена тенденция к образованию смешанных связей в системе $Co - Pt$ (см. рис. 92 б).

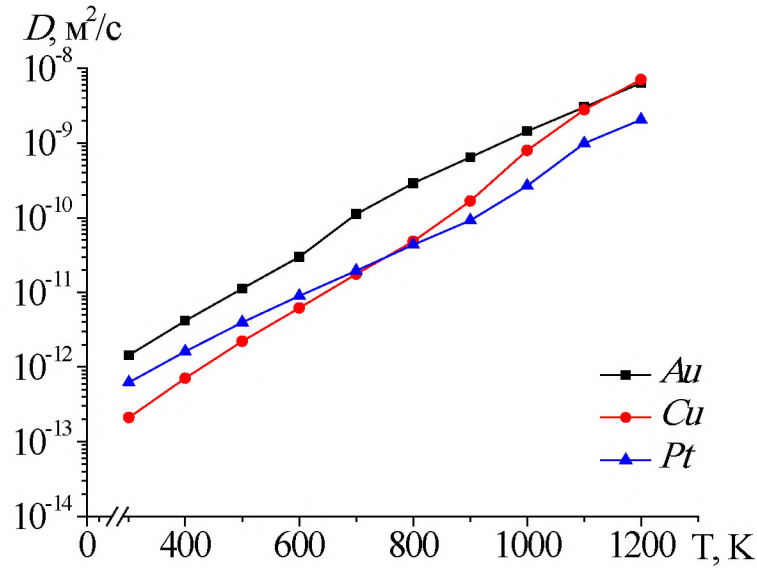


Рис. 90. Графики зависимости коэффициента диффузии D от температуры для атомов меди, золота и платины в Янус-частицах с 1% точечных дефектов.

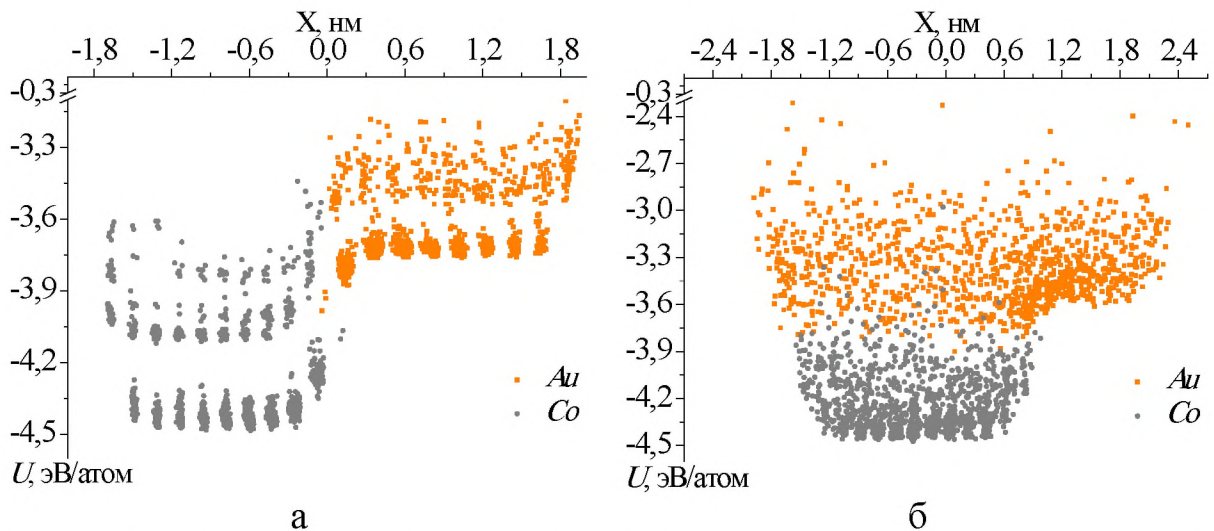


Рис. 91. Распределение атомов наносплава $Co_{1297} - Au_{1120}$ по координате X и удельной потенциальной энергии U при различных температурах: а – 500 К, б – 1000 К.

Решетка кобальта более термодинамически стабильна и атомы дольше сохраняют своё взаимное расположение при нагревании. Данный фактор также влияет на измеренную величину коэффициента диффузии – для

кобальта она меньше чем у металла M в каждом наносплаве из рассмотренных.

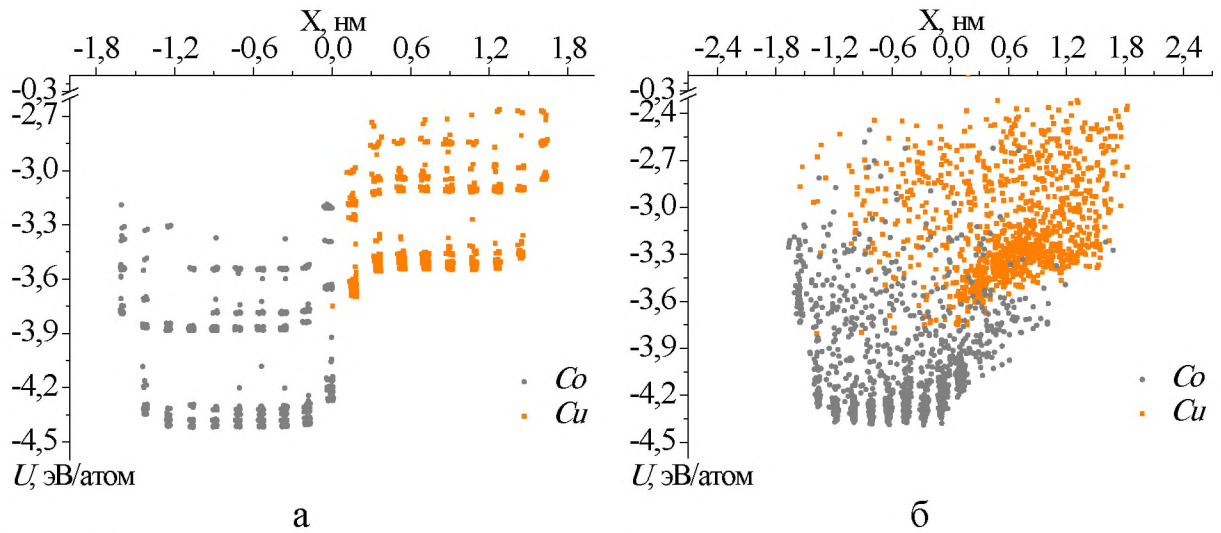


Рис. 92. То же для наносплава $Co_{1297} - Cu_{1120}$.

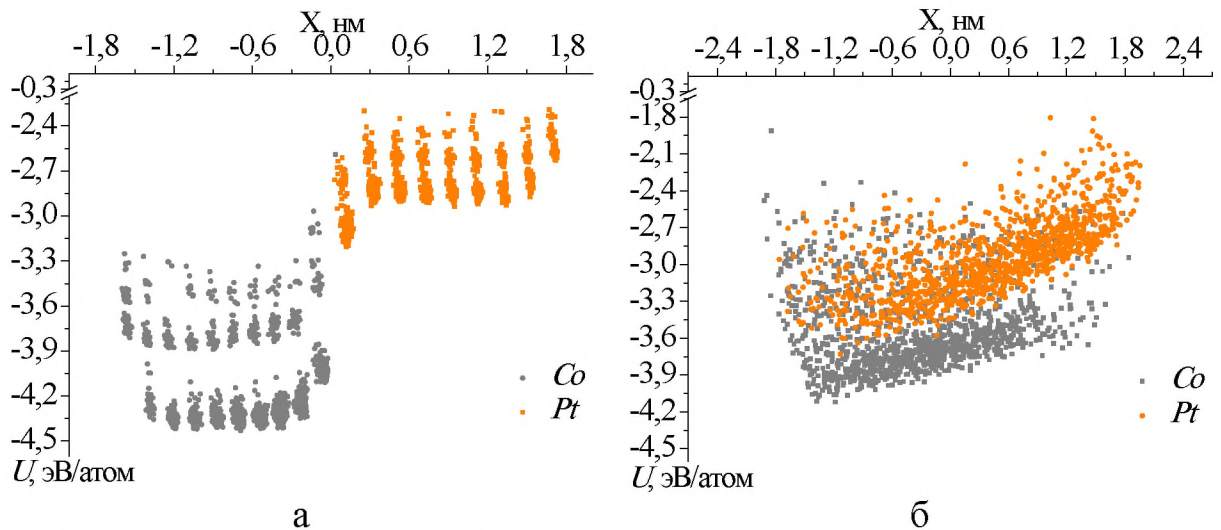


Рис. 93. То же для наносплава $Co_{1297} - Pt_{1120}$.

Была исследована гетеродиффузия в наночастицах Януса в диапазоне температур от 300 К до 1200 К. Полученные коэффициенты диффузии меди, золота и платины в наночастицах значительно различаются. Коэффициент диффузии кобальта также существенно зависит от состава наносплава, а именно от степени размерного несоответствия кобальта и второго металла. Заметного влияния процентной доли вакансий (по сравнению с влиянием состава и температуры) не выявлено. Это может объясняться быстрым

выходом вакансий на поверхность при нагревании. При этом механизм диффузии изменяется с объемного (вакансионного) механизма диффузии на поверхностный, что сопровождается скачком на температурной зависимости коэффициента диффузии, построенном в логарифмическом масштабе. Таким образом, дефектность структуры слабо влияет на изменения коэффициента диффузии в биметаллических системах, в отличие от, например, термодинамических и энергетических характеристик наночастиц [171-173].

Результаты, изложенные в данном пункте, опубликованы в работе [174].

3.7. Компьютерное моделирование методом Монте-Карло стадий формирования биметаллических наночастиц Ni-Cu

Для прогнозирования возможных структурных превращений наносистемы отдельной пары $Ni-Cu$ в выбранном интервале температур (300–600 К), было проведено моделирование для системы сферических наночастиц $Ni_{2491}-Cu_{2315}$ среза 5 нм в диаметре от ГЦК массивной фазы. Выбор размера и формы обусловлен естественными ограничениями используемого математического аппарата и разумным ограничением машинного времени, необходимого для моделирования. Например, даже небольшое увеличение размера наночастиц приводит к значительному увеличению времени вычислений. В то же время размер точки контакта, скорость диффузии атомов и скорость образования локальной кристаллической решетки не зависят от размеров наночастиц. Более того, процесс коалесценции начинается сначала с мелких наночастиц, и на этом уровне размеров, скорее всего, можно найти уникальные / фундаментальные паттерны. Использование наночастиц сферической формы с одинаковыми размерами позволяет избежать неопределенного влияния размерных факторов, связанных с различной кинетикой взаимодействия, плотностью паров и градиентом атомных концентраций.

Рассмотрены два случая, которые соответствуют контакту наночастиц в начале моделирования и начальному расстоянию 0,2 нм. Первоначально наночастицы Ni и Cu были размещены на левой и правой сторонах наносистемы соответственно. Для лучшей области касания и изменения ориентации решетки медная наночастица была повернута на 45° относительно никелевой наночастицы. В качестве начальной температуры для моделирования была принята 300 К, а верхняя граница моделирования соответствовала температуре около 600 К, которую можно сравнить с данными [175]. На каждом шаге температуры проводилась релаксация наносистемы. Согласно [130], можно рассчитать движущую силу

коалесценции и определить начало роста наночастиц посредством коалесценции, измеряя двугранный угол манжеты.

В Таблице 19 приведены параметры сформированной манжеты в наносплаве $Ni-Cu$, а на рис. 94 приведены температурные зависимости потенциальной части внутренней энергии системы одновременно с температурными зависимостями двугранного угла. Температурный интервал для моделирования составляет 300–600 К. Значение двугранного угла ψ и стандартное отклонение двугранного угла определяли по методике, описанной в [130], и среднее значение двугранного угла $\langle \psi \rangle$ всей манжеты представлен на рис. 95.

Таблица 19. Расчетные значения двугранного угла и радиуса манжеты системы $Ni-Cu$ с начальным расстоянием 0,0 нм при различных температурах.

T, К	$\langle \psi \rangle, ^\circ$	$\sigma, ^\circ$	$\langle R \rangle, \text{нм}$
300	105,02	4,84	0,80
340	116,01	6,24	0,88
380	127,96	6,34	0,96
420	132,29	5,99	1,01
460	136,44	6,99	1,05
500	137,40	4,81	1,40
540	137,51	4,40	1,41

Можно отметить, что кривая потенциальной части внутренней энергии до 460 К соответствует росту манжеты, а поверхностная релаксация относится к изменению положения поверхностных атомов. Однако диффузионные процессы в манжете в этом интервале температур не приводят к значительному перемешиванию атомов разных типов. Кроме того, последующее повышение температуры приводит к некоторому уменьшению потенциальной части внутренней энергии, что означает, что энергетическое состояние системы, включая манжету, становится неблагоприятным, и рост двугранного угла временно прекращается.

Небольшое повышение температуры всего лишь на 10–15 К приводит к продолжению роста двугранного угла, и система проходит через устойчивое состояние, соответствующее 500 К. Дальнейший рост двугранного угла и увеличение потенциальной части внутренней энергии связаны с интенсивными диффузионными процессами, значительным изменением формы наночастиц и, наконец, образованием коинтегрированной наночастицы $Ni-Cu$. На рис. 95 показана энергетическая эволюция системы с различным начальным расстоянием между наночастицами Ni и Cu в целом и, в частности, трансформацией манжеты в переходной зоне. Сравнение показывает, что в случае начального контакта деформация границы интегрированной наночастицы $Ni-Cu$ более выражена. Это приводит к немного другому энергетическому спектру, как внутренних атомов, так и атомов оболочки.

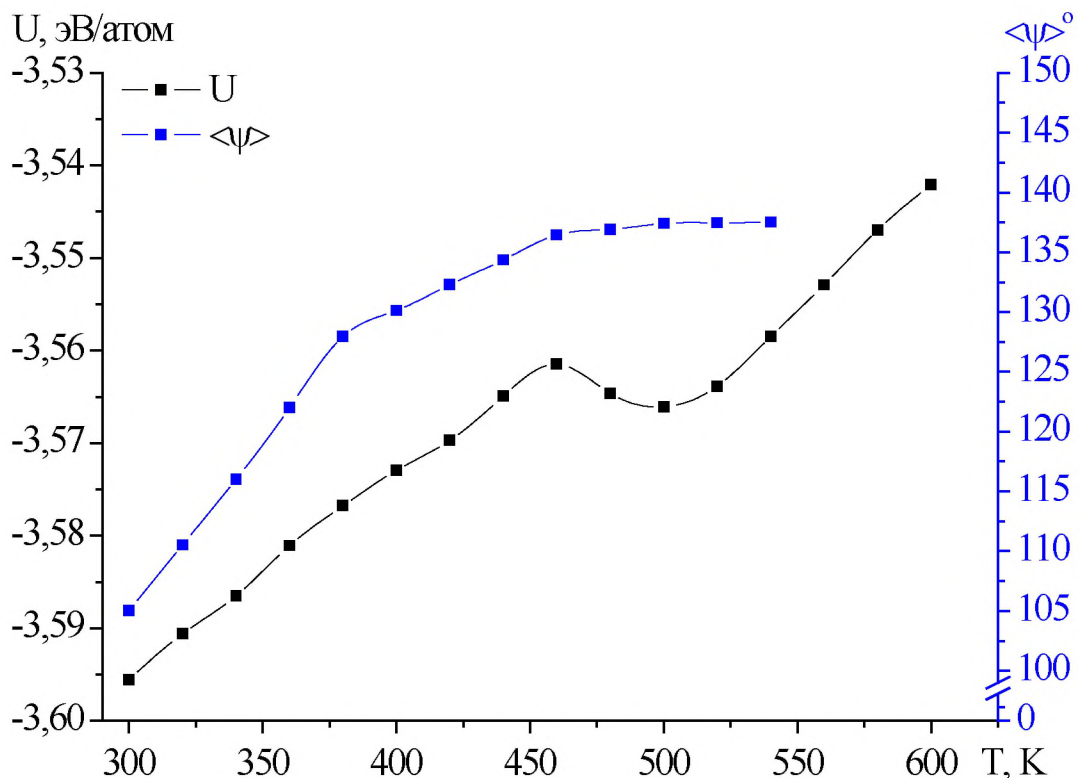


Рис. 94. Температурные зависимости потенциальной части внутренней энергии системы и двугранного угла манжеты – системы $Ni-Cu$ на начальном расстоянии 0,0 нм. Изгиб черной кривой при 460 К соответствует началу поверхностной релаксации наночастицы.

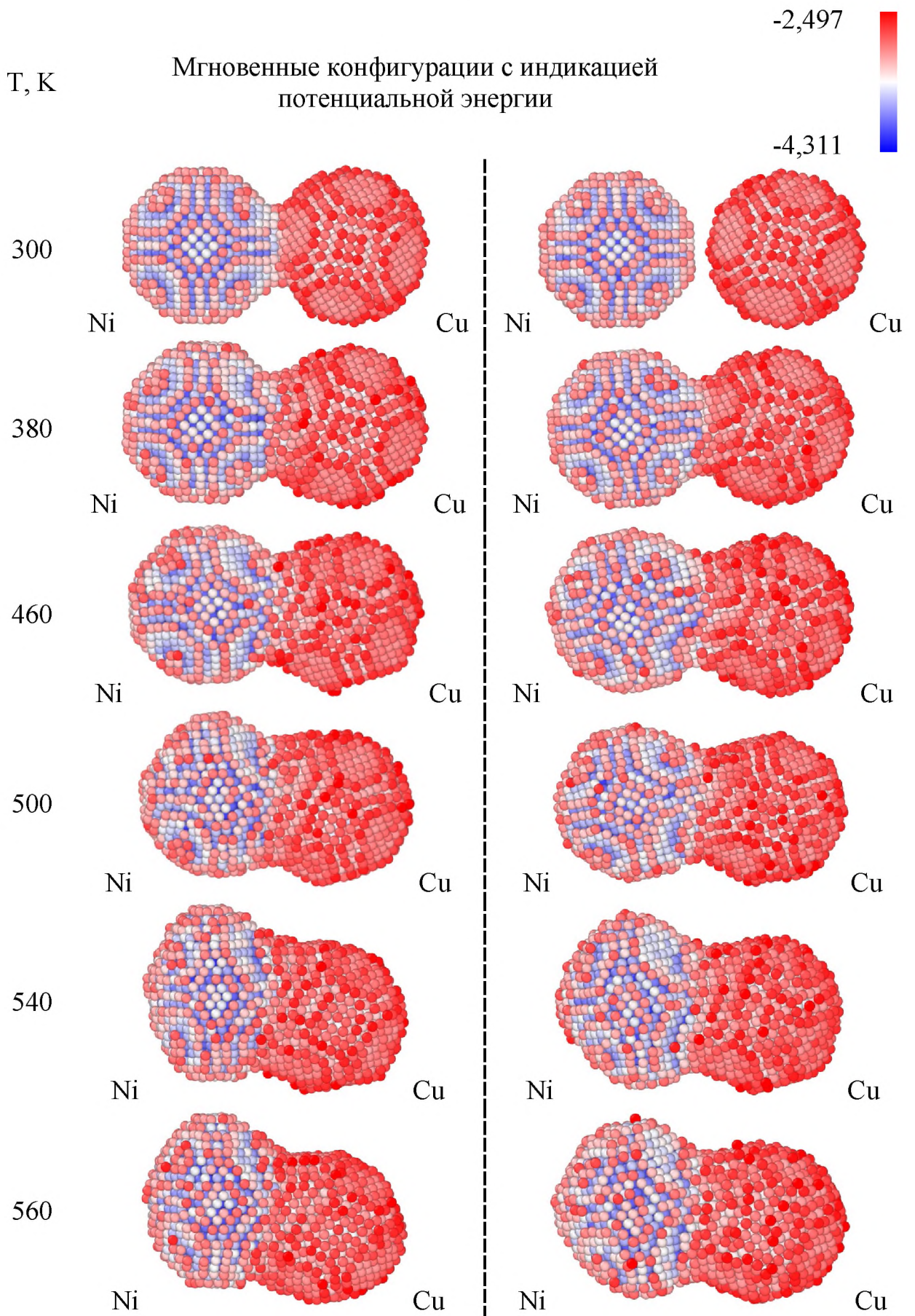


Рис. 95. Система *Ni-Cu* (слева – начальное расстояние 0,0 нм, справа – начальное расстояние 0,2 нм).

На рис. 96 и в Таблице 20 приведены результаты моделирования для случая начальной конфигурации с расстоянием между наночастицами $Ni-Cu$ 0,2 нм. Отличительной особенностью этого случая, по сравнению со случаем с расстоянием между наночастицами 0,0 нм, является «задержка» процесса коалесценции при 60–80 К. Задержка возникает из-за необходимости сближения наночастиц, чтобы начать процесс формирования устойчивой манжеты.

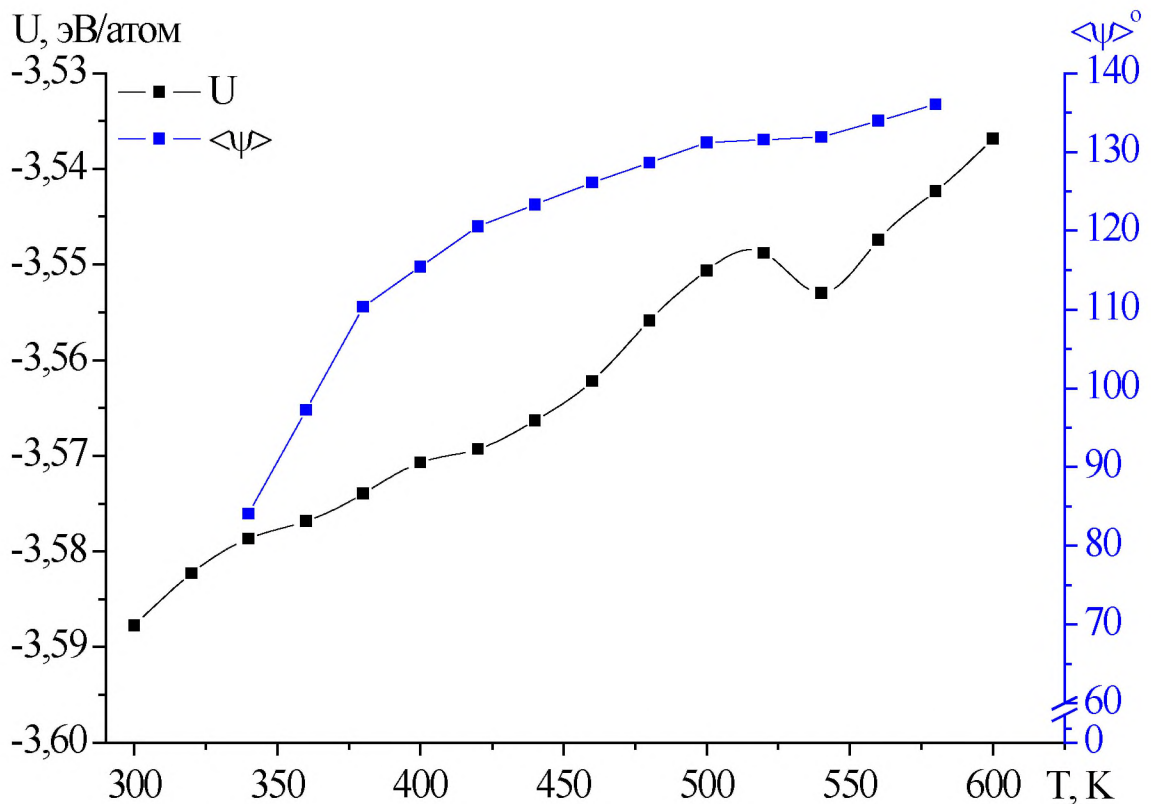


Рис. 96. Температурные зависимости (черная кривая) потенциальной части удельной внутренней энергии системы и (синяя кривая) среднего двугранного угла манжеты – системы $Ni-Cu$ на начальном расстоянии 0,2 нм. Изгиб черной кривой при 540 К соответствует началу поверхностной релаксации наночастицы.

Однако температурные кривые потенциальной части внутренней энергии этой системы и двугранного угла манжеты также указывают на существование энергетически устойчивых стадий образования манжеты и

возможность дальнейшего развития системы. Наличие расстояния между наночастицами в начальный момент времени влияет на распределение энергии атомов и долю кристаллических структур. Кроме того, в этом случае более правильная симметричная форма формируется при соответствующей конечной температуре моделирования.

Таблица 20. Расчетные значения двугранного угла и радиуса манжеты системы *Ni–Cu* с начальным расстоянием 0,2 нм при различных температурах.

T, К	$\langle \psi \rangle, ^\circ$	$\sigma, ^\circ$	$\langle R \rangle, \text{нм}$
300	–	–	–
340	84,09	5,22	0,39
380	110,35	6,85	0,66
420	120,52	8,43	0,79
460	126,09	8,55	0,87
500	131,22	7,21	0,93
540	131,89	7,64	1,31

Из рис. 94 и 96 можно сделать вывод, что заключительная стадия образования шейки для исходной конфигурации с зазором между наночастицами *Ni* и *Cu* также «запаздывает» со значением 30–40 К.

Визуализированные результаты моделирования, представленные на рис. 95 и рис. 97, показывают эволюцию в энергетическом спектре и координационном числе при формировании манжеты. В случае начальной конфигурации с зазором между наночастицами в процессе образования манжеты вовлечено больше атомов с более низкой удельной энергией. Также большему количеству атомов соответствует среднее значение координационных чисел, образованных в окрестности контакта наночастицы. В обоих случаях в области манжеты возникает буферная зона атомов с меньшим координационным числом. Эта область расширяется в сторону, где атомы никеля концентрировались на начальной стадии и на последних стадиях слияния.

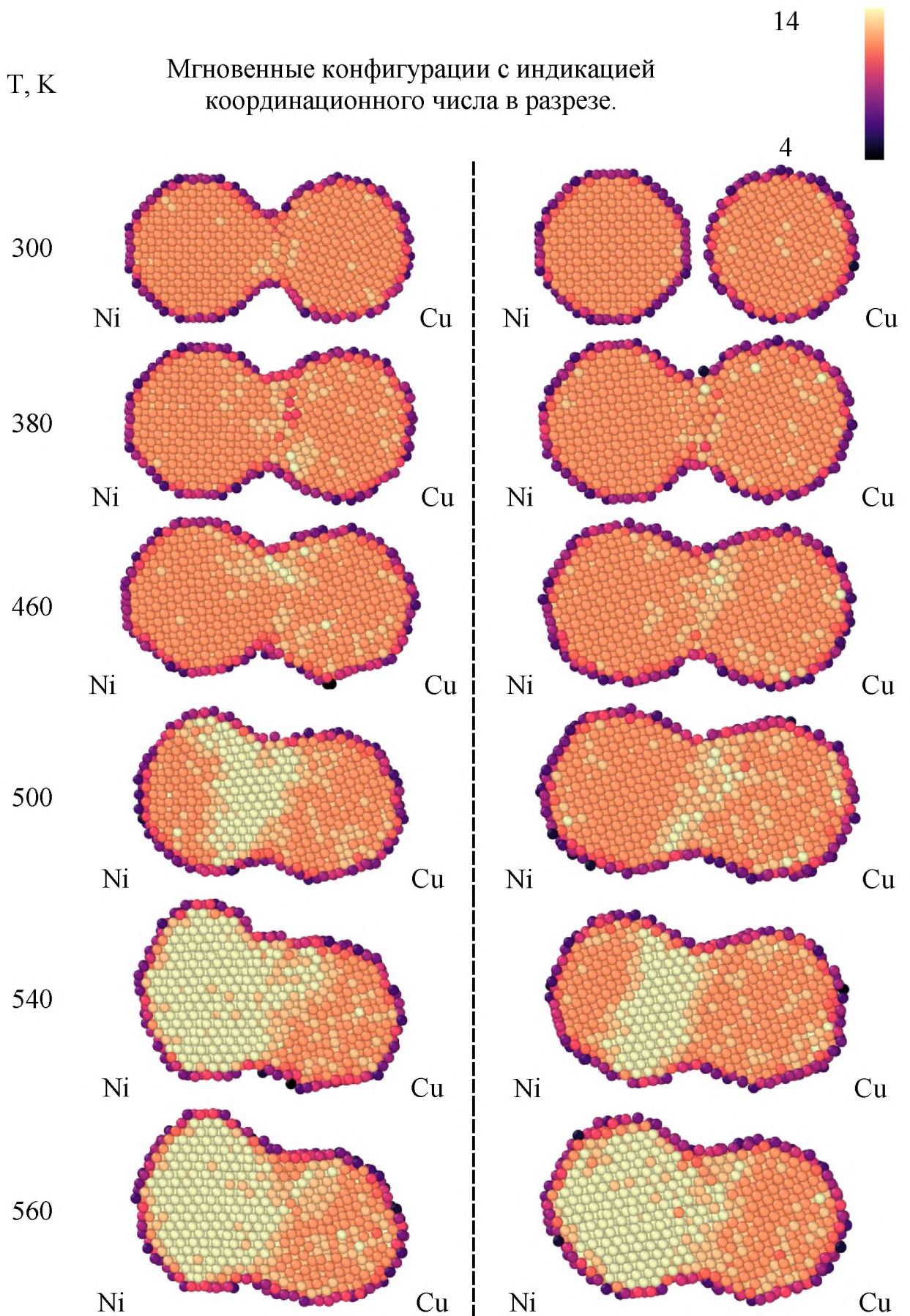


Рис. 97. Система *Ni-Cu* (слева – начальное расстояние 0,0 нм, справа – начальное расстояние 0,2 нм).

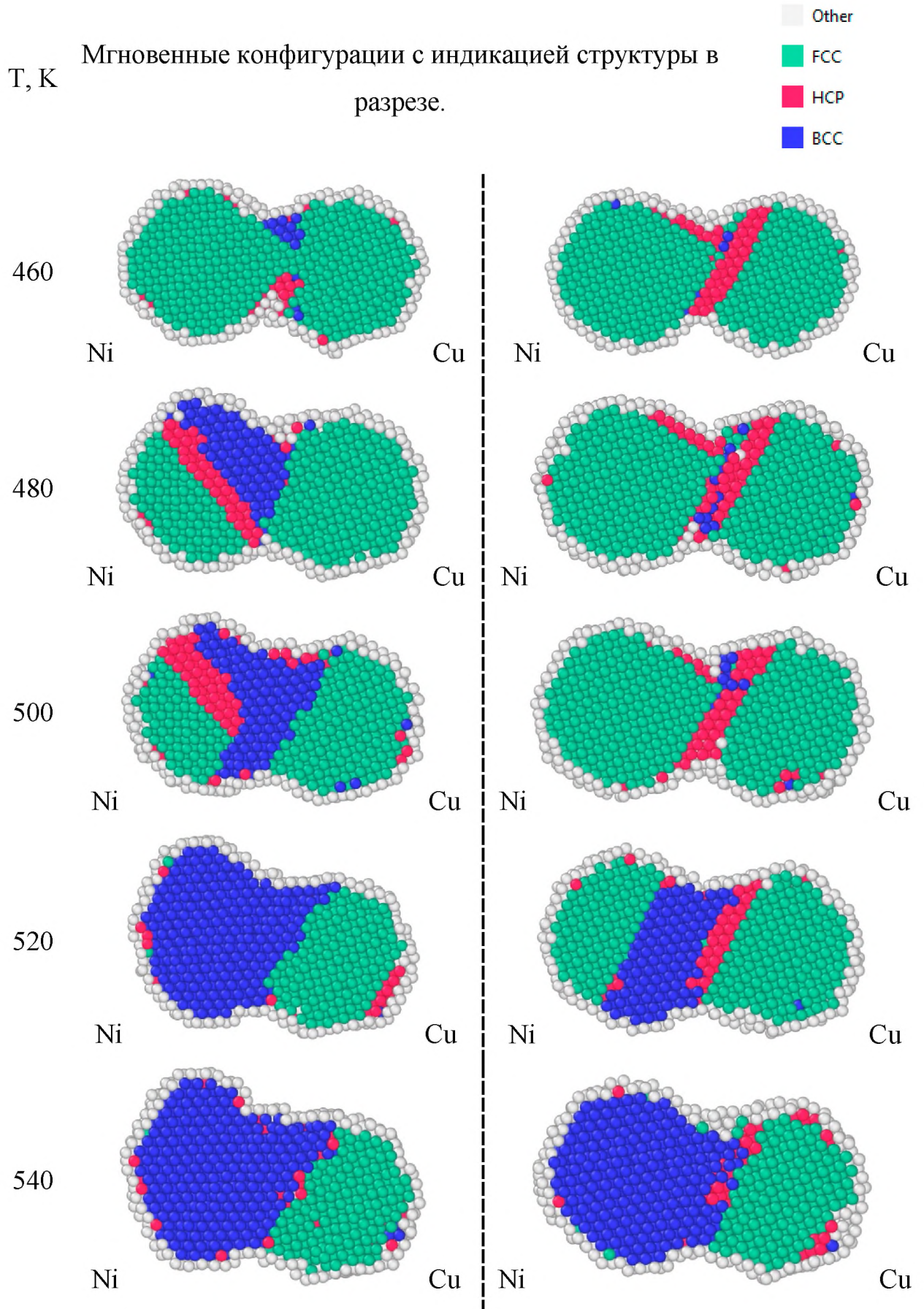


Рис. 98. Система *Ni-Cu* (слева – начальное расстояние 0,0 нм, справа – начальное расстояние 0,2 нм).

Сечения соответствующих систем при различных температурах рассчитаны для более детального изучения локальных структур, образованных в областях манжеты наночастиц $Ni - Cu$ (рис. 98). Видно, что на начальном этапе ОЦК-фаза образуется с прослойкой ГПУ-фазы. Затем ОЦК-фаза распространяется на все атомы Ni и часть внутренних атомов Cu . В то же время сечения соответствующих систем довольно близки при 540 К. Таким образом, можно сделать вывод, что расстояние между наночастицами $Ni - Cu$ незначительно влияет на конечные конфигурации. Однако это может повлиять на начальную и промежуточную стадии процесса образования манжеты. Примечательно, что образование зональных / зонных структур было обнаружено как в моделировании [176], так и в экспериментальных исследованиях [177]. Кроме того, эти зональные / зонные структуры могут возникать не только в области образования манжеты, но также в областях, содержащих в основном определенный тип исходных атомов металла. В дальнейшем изучение температурных зависимостей изменения фазового состава биметаллических нанокластеров распространено нами на другие биметаллические системы [178].

Данные моделирования подтверждают возможное отсутствие значительного перемешивания в системе при температуре ниже 500 К в случае образования биметаллической наночастицы, начиная с двух отдельных наночастиц Ni и Cu . Также можно сделать вывод о возможности прогнозирования результирующих структур, для оценки энергии границы зерна и двугранного угла. Кроме того, это может быть полезно для прогнозирования энергетического спектра наночастиц, а также возможных стабильных структурных составов внутри биметаллических наночастиц $Ni - Cu$. Подход может быть использован для разработки композиций и эффективных методов синтеза полиметаллических наноматериалов для катализаторов, сенсоров и других применений.

Результаты, описанные в данном пункте опубликованы в работе [179] и были подтверждены результатами натурального эксперимента по синтезу

биметаллических наночастиц $Ni - Cu$ методом горения в модифицированном растворе на воздухе с использованием глицина в качестве топлива и их дальнейшему комплексному исследованию с использованием методик просвечивающей электронной сканирующей спектроскопии высокого разрешения (High-resolution transmission electron microscopy), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) (рис. 99).

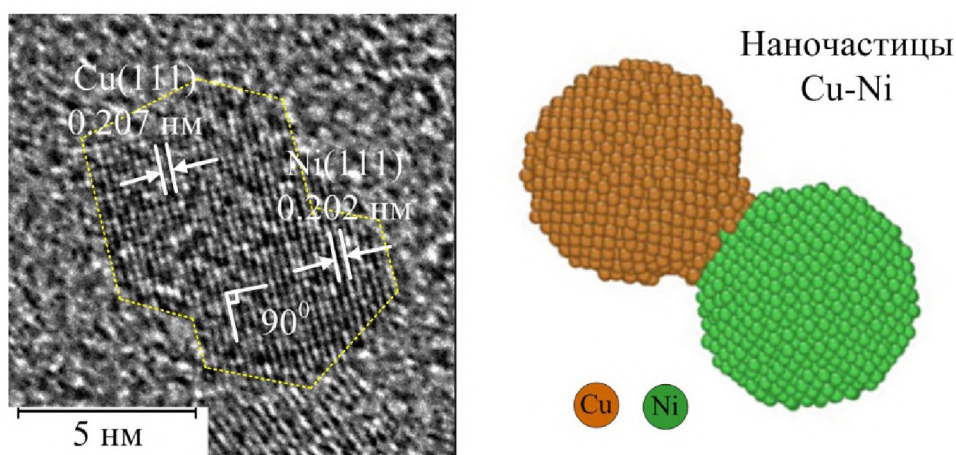


Рис. 99. Изображение синтезированного образца $Ni - Cu$ полученное методом электронной сканирующей спектроскопии высокого разрешения [179] (справа – модельное изображение исследуемой системы).

Полученные результаты подтвердили возможность интеграции кристаллических структур Cu и Ni с образованием биметаллического сплава. Кроме того, отметим, что экспериментальные исследования, в том числе биметаллических наноструктур, представляют практический интерес с точки зрения изучения степени идеальности структуры, т.к. на отдельные термодинамические и структурные характеристики может оказать влияние наличие поверхностных и объемных дефектов [180]. Также изучение эволюции поверхности наноразмерных агрегатов может найти свое применение в части изучения фрактальных свойств поверхностей на наноуровне [181] или формирования фаз Лавеса в ультратонких биметаллических плёнках [182].

3.8. О практических аспектах моделирования наноконтактов: процесс взаимодействия в системе зонд СТМ – образец со сложным рельефом

С помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) возможно проводить исследования локальной электронной структуры проводящих поверхностей с атомным разрешением. Знание структуры зонда важно для качественной интерпретации данных СТМ с атомным разрешением, улучшения параметров пространственного разрешения, поскольку электронная структура острия зонда влияет на условия туннелирования электронов в разных участках образца. Математическое моделирование изменения формы и размеров острия в процессе сканирования является актуальным и существует возможность, используя имеющиеся результаты измерений нанорельефа, определять их именно из математической модели процесса сканирования.

Для описания профиля рельефа подложки в [183] мы использовали периодические функции вида:

$$f(x) = B \cos(x), \quad g(x, y) = D \cos(x) \cos(y). \quad (3.12)$$

Причем, если в данном исследовании мы ограничиваемся условием для амплитуд профиля $B = const, D = const$, то для моделирования реальных высотных параметров профиля рельефа достаточно будет задать следующие условия $B = B(x), D = D(x, y)$. В дальнейшем профиль, описываемый функцией $f(x)$, относим к типу «волна», $g(x, y)$ – к типу «зерно».

В данном исследовании в качестве материала зонда используется медь, в качестве образца – золото. Медь выбрана в качестве металла, из которого изготовлен зонд, поскольку параметры потенциала Гупта для системы вольфрам – золото (вольфрамовая проволока традиционно используется для изготовления зондов [184]) в литературе не встречаются, что, по-нашему мнению, не изменит качественно результаты компьютерного эксперимента методом Монте-Карло [102]. Параметры для системы медь-золото взяты из

работы [117]. Атомы поверхности образца «заморожены», т.е. роль поверхности образца фактически сводится к моделированию некоторого силового поля.

Нами фиксировались три возможных ситуации в результате моделирования: 1) подвод и начало эксперимента, 2) физический контакт между образцом и зондом, с частичным массопереносом и без него, 3) разрушение структуры зонда (изменение геометрических параметров острия, огрубление формы острия, наклон острия). Вероятность протекания второго этапа резко уменьшается даже при незначительном увеличении расстояния между образцом и зондом. При этом, как будет установлено далее, последовательность второго и третьего этапов может также нарушаться.

В качестве примеров на рис. 100, 101 представлены результаты моделирования взаимодействия системы зонд (медь) – образец (золото) для типов подложки «зерно» и «волна» при физическом контакте зонда и его разрушении. Численный анализ структуры поверхности образца и острия зонда, визуализацию и рендеринг рассматриваемой нами наносистемы мы проводили с использованием программы Ovito [128].

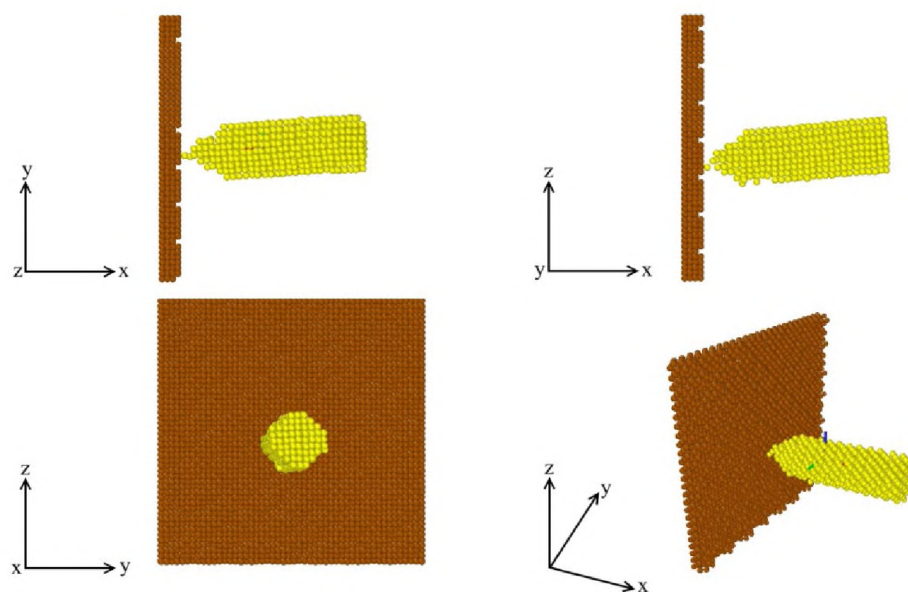


Рис. 100. Панорамные изображения разрушения зонда, тип подложки «зерно», начальное расстояние 0,05 нм.

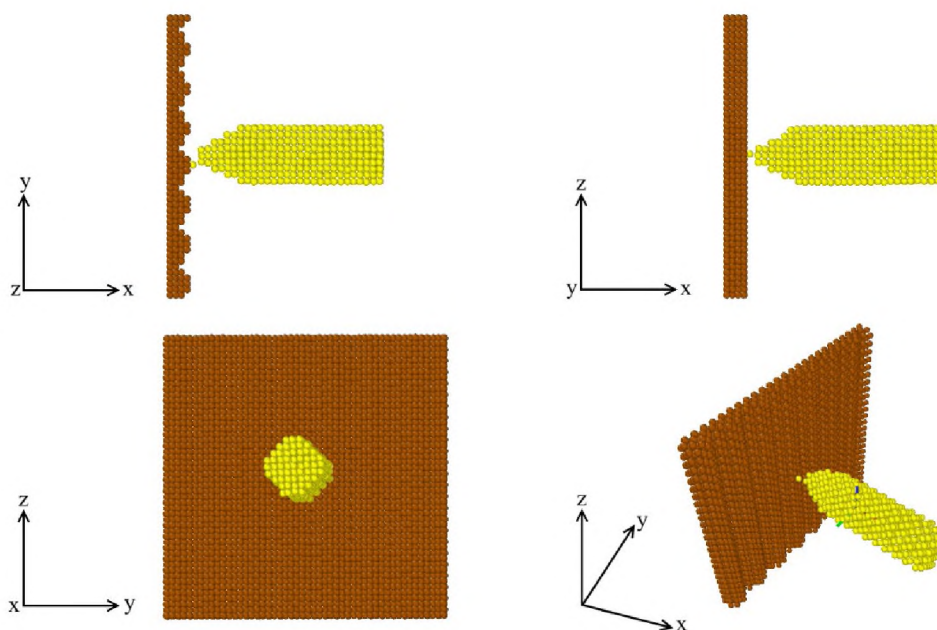


Рис. 101. Разрушение зонда, тип подложки «волна», начальное расстояние 0,05 нм.

Кроме того, в [183] получены численные значения температур, соответствующих выше отмеченным этапам физического контакта и разрушения острия для типов подложки «зерно» и «волна».

В определенном смысле в характере взаимодействия острия зонда и поверхности образца могут проявляться особенности коалесценции наноразмерных кластеров, т.е. формирования контакта – манжеты [85] между острием зонда и образцом. Физические свойства таких контактов определяются не только геометрическими размерами наносистемы, взаимным расположением, но и их термодинамическими свойствами, в частности, межфазное натяжение и соответствующий размерный эффект могут играть в данном случае решающее значение [136].

Кроме того, характер взаимодействия в системе «зонд-образец» также будет определяться поверхностной энергией зонда СТМ и агломератов на поверхности образца, оценка которой может быть проведена на основе методики, изложенной в [185].

Результаты, изложенные в данном разделе, получены и опубликованы в работе [183] и монографии [127].

3.9. Выводы к главе 3:

1. На основе методики [84] получены размерные зависимости избыточной свободной энергии манжеты, связанные с изменением размера твердых сферических наночастиц при условии постоянства объема манжеты жидкости. Показано, что на основе анализа изотерм расклинивающего давления могут быть установлены интервалы размеров системы (эффективная толщина манжеты), в которых она стабильна.

2. Моделирование процессов коалесценции и спекания позволяет определить температурный диапазон стабильности рассматриваемых наносистем и условия, влияющие на характер данного процесса (относительный размер исходных наночастиц, скорость изменения формы манжеты и ее структуры, изменения структуры наночастиц и т.д.). Компьютерный эксперимент позволяет выявить особенности коалесценции различных металлов при изменении расстояния между наночастицами, а также геометрических (двугранный угол, «эффективная длина», размер кластера, форма) и структурных (ориентация кристаллической решетки, тип решетки) характеристик в начальных конфигурациях. Полученные зависимости двугранных углов манжеты от величины расстояния между нанокластерами в начальной конфигурации позволяют оценить размерную зависимость отношения энергии границы нанокластера к поверхностной энергии.

3. Рассмотрена возможность применения процесса коалесценции как способа нанопайки. Найдены диапазоны температур, при которых наноконтакты остаются стабильными по составу и устойчивыми по отношению к разрушению. Определены геометрические и структурные характеристики стабильных наноконтактов между дорожками наноразмерной шины в системах $Au - Ag - Au$ и $Au - Al - Au$. Рассмотренные системы наноконтактов и возможные схемы их взаимодействия с наноразмерными шинами находят свое подтверждение как при использовании методов компьютерного моделирования [36], так и в натурном эксперименте [152].

4. Проанализирован процесс коалесценции моно- и биметаллических систем (для золота, меди, серебра, никеля и алюминия), выявлены закономерности и особенности формирования наночастиц металлов. Одним из важнейших результатов, описанных в [157], является наличие температурных областей плавления и кристаллизации для металлических наночастиц. Кроме того, размерные зависимости теплот плавления и кристаллизации также могут быть фактором как ускоряющим процесс коалесценции, так и замедляющим его [56, 158].

5. Определены и проанализированы основные механизмы процесса коалесценции, такие как поверхностная диффузия и межзеренная диффузия. Установлены коэффициенты диффузии для различных металлов (золото, медь, платина), а также влияние вакансий на процессы поверхностной и объемной диффузии. Улучшены и оптимизированы методы анализа и нахождения коэффициента диффузии для моно- и биметаллических систем.

6. Описан подход формирования биметаллической системы $Ni-Cu$, который может быть использован для разработки эффективных методов синтеза полиметаллических наноматериалов различных композиций по составу. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными для биметаллической системы $Ni-Cu$, полученной методом горения в воздушной среде (solution combustion synthesis in the air). Синтезированные наночастицы $Ni-Cu$ были изучены с использованием методик просвечивающей электронной сканирующей спектроскопии высокого разрешения, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Анализ данных по структурным характеристикам наночастиц показал тесную интеграцию кристаллических структур Cu и Ni , которые имеют тенденцию образовывать биметаллический сплав. В процессе дальнейшей термической обработки появляется возможность наблюдать явления поверхностной сегрегации, описанные в частности в работах [91-93], в том числе образования структур типа ядро-оболочка [186].

7. В качестве практического приложения были рассмотрены основные

закономерности процесса взаимодействия зонда СТМ с образцом. Получены численные значения температур соответствующие этапам физического контакта между зондом и образцом с различным типом рельефа. Показана возможность оценки поверхностной энергии зонда СТМ и агломератов на поверхности образца, с использованием методики [185, 187].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе:

1. Для манжеты жидкости, соединяющей две твердые сферических частицы, получены размерные зависимости избыточной свободной энергии манжеты, связанные с изменением размера твердых сферических наночастиц при условии постоянства объема манжеты. Исходя из анализа изотерм расклинивающего давления, установлены интервалы эффективной толщины манжеты, в которых она является стабильной.

2. Проанализированы процессы коалесценции и спекания моно- и биметаллических систем, состоящих из наночастиц золота, меди, серебра, никеля и алюминия. Выявлены закономерности формирования дочерних наночастиц металлов. Установлен температурный диапазон стабильности для моно- и биметаллических наносистем и выявлены параметры, определяющие характер процессов коалесценции и спекания: относительный размер исходных наночастиц, скорость изменения формы манжеты и ее структуры, изменения структуры наночастиц. Показано, что основными факторами, влияющими на скорость протекания процессов коалесценции и спекания, являются размерные зависимости термодинамических характеристик, в том числе теплот плавления и кристаллизации.

3. Предложена и реализована методика оценки двугранного угла при коалесценции наночастиц металлов. Данная характеристика позволяет рассчитывать соотношение энергии границы зерен γ_{gb} (grain boundary energy) и поверхностной энергии γ_s и определяет начало укрупнения наночастиц.

4. Определены и проанализированы основные механизмы процесса коалесценции, такие как поверхностная диффузия и межзеренная диффузия. Найдены коэффициенты диффузии для наночастиц различных металлов (золото, медь, платина), а также влияние вакансий на процессы поверхностной и объемной диффузии.

5. Предложен подход формирования биметаллической системы $Ni-Cu$, который может быть использован для разработки эффективных методов синтеза полиметаллических наноматериалов различных по составу композиций. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [23]. Анализ данных по структурным характеристикам наночастиц показал тесную интеграцию кристаллических структур Cu и Ni , которые имеют тенденцию образовывать биметаллический сплав.

6. Обоснована возможность интерпретации процесса нанопайки как явления, аналогичного процессу коалесценции. Найдены диапазоны температур, при которых наноконтакты, соединяющие дорожки наноразмерной (по ширине) шины, остаются стабильными по составу и устойчивыми по отношению к разрушению. Определены геометрические и структурные характеристики стабильных наноконтактов между дорожками наноразмерной шины в системах $Au-Ag-Au$ и $Au-Al-Au$.

Список цитируемой литературы:

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии: прогноз направления исследований / под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса; пер. с англ. А.В. Хачояна, под ред. Р.А. Андриевского. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
2. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 416 с.
3. Клавсюк, А.Л. Формирование и свойства металлических атомных контактов / А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий // Успехи физических наук. – 2015. – Т. 185. – Вып. 10. – С. 1009-1030.
4. Kolesnikov, S.V. Formation of gold nanocontacts in an ultrahigh vacuum transmission electron microscope: A kinetic Monte Carlo simulation / S.V. Kolesnikov, I.N. Kolesnikova, A.L. Klavsyuk, A.M. Saletsky // EPL (Europhysics Letters). – 2013. – V. 103. – № 4. – P. 48002-1-48002-6.
5. Фетисов, Ю.К. Спинтроника: физические основы и устройства / Ю.К. Фетисов, А.С. Сигов // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2018. – Т. 10. – № 3. – С. 343-356.
6. О механизмах коалесценции нанок капель и спекания твердых наночастиц // В.М. Самсонов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, М.И. Алымов // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 489. – № 5. – С. 465-468.
7. Самсонов, В.М. О механизмах коалесценции нанок капель и спекания твердых наночастиц / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, М.И. Алымов // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82. – № 5. – С. 618-629.
8. Grammatikopoulos, P. Computational modeling of nanoparticle coalescence / P. Grammatikopoulos, M. Sowwan, J. Kioseoglou // Advanced Theory and Simulations. – 2019. – V. 2. – I. 6. – P. 1900013-1-1900013-26.
9. Chen, G. Molecular dynamics simulation of the coalescence and melting process of Au and Cu nano-clusters / G. Chen, C.J. Wang, P. Zhang // International Journal of Modern Physics B. – 2018. – V. 32. – № 6. – P. 1850061-1-1850061-12.
10. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и

кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 176 с.

11. Губанов, П.Ю.. Кинетика коалесценции в твердых растворах : роль различных механизмов роста зерна : дисс. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 /

Губанов Павел Юрьевич. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2007. – 100 с.

12. Paz Borbón, L.O. Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz Borbón // Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. – Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2011. – 155 с.

13. Соколов, Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 27.05.2016; утв. 26.09.2016 / Соколов Денис Николаевич. – Тверь: Тверской государственный университет, 2016. – 239 с.

14. Самсонов, В.М. О проблеме применимости понятия поверхностного натяжения к малым объектам / В.М. Самсонов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. – 2013. – № 20. – С. 4-25.

15. Самсонов, В.М. Флуктуационный подход к проблеме применимости термодинамики к наночастицам / В.М. Самсонов, Д.Э. Деменков, В.И. Карачаров, А.Г. Бембель // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2011. – Т.75. – № 8. – С.1133-1137.

16. Самсонов, В.М. О границах применимости термодинамики к наночастицам / В.М. Самсонов, Д.Э. Деменков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2009. – № 1. – С.100-106.

17. Palasantzas, G. Coalescence aspects of cobalt nanoparticles during in situ high-temperature annealing / G. Palasantzas, T. Vystavel, S.A. Koch, J.Th.M. De Hosson // Journal of applied physics. – 2006. – V. 99. – I. 2. – P. 024307-1-024307-5.

18. Hendy, S. Coalescence of nanoscale metal clusters: molecular-dynamics study

- / S. Hendy, S.A. Brown, M. Hyslop // *Physical Review B*. – 2003. – V. 68. – I. 24. – P. 241403-1-241403-4.
19. Garcia, J.A. Coalescence and collisions of gold nanoparticles / J.A. Garcia, S.M. Rosales, E. P. Tijerina, J.M. Montejano-Carrizales, M.J. Yacamán // *Materials*. – 2011. – V. 4. – I. 2. – P. 368-379.
20. Физические величины. Справочник под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергия, 1991. – 1232 с.
21. Arcidiacono, N.R. On the coalescence of gold nanoparticles / N.R. Arcidiacono, S. Bieri, D. Poulikakos, C.P. Grigoropoulos // *Science Direct International Journal of Multiphase Flow*. – 2004. – V. 30. – I. 7-8. – P. 979-994.
22. Herring, C. Diffusional viscosity of a polycrystalline solid / C. Herring // *Journal of Applied Physics*. – 1950. – V. 21. – I. 5. – P. 437-445.
23. Friedlander, S.K. Linear rate law for the decay of the excess surface-area of a coalescing solid particle / S.K. Friedlander, M.K. Wu // *Physical Review B*. – 1994. – V. 49. – I. 5. – P. 3622-3624.
24. Shim, J.H. Thermal stability of unsupported gold nanoparticle: a molecular dynamics study / J.H. Shim, B.J. Lee, Y.W. Cho // *Surface Science*. – 2002. – V. 512. – I. 2. – P. 262-268.
25. José-Yacamán, M. Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles / M. Jose-Yacamán, C. Gutierrez-Wing, M. Miki, et al. // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109. – I. 19. – P. 9703-9711.
26. Wang, L. The coalescence of heterogeneous liquid metal on nano substrate / L. Wang, Y. Li, X. Zhou, T. Li, H. Li // *Chemical Physics* – 2017. – V. 490. – P. 62-66.
27. Aarts, D.G.A.L. Hydrodynamics of droplet coalescence / D.G.A.L. Aarts, H.N.W. Lekkerkerker, H. Guo, et al. // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 95. – I. 16. – P. 164503-1-164503-4.
28. Birtcher, R.C. Behavior of crystalline Xe nanoprecipitates during coalescence / R.C. Birtcher, S.E. Donnelly, M. Song, et al. // *Physical Review Letters*. – 1999. – V. 83. – I. 8. – P. 1617-1620.

29. Kalweit, M. Collision dynamics of nanoscale Lennard-Jones clusters / M. Kalweit, D. Drikakis // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74. – I. 23. – P. 235415-1-235415-16.
30. Ko, G.H. Numerical study on bouncing and separation collision between two droplets considering the collision-induced breakup / G.H. Ko, H.S. Ryou, N.K. Hur, S.W. Ko, M.O. Youn // *Journal of Mechanical Science and Technology*. – 2007. – V. 21. – I. 4. – P. 585-592.
31. Grammatikopoulos, P. Simple analytical model of nanocluster coalescence for porous thin film design / P. Grammatikopoulos, E. Toulkeridou, K. Nordlund, M. Sowwan // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2015. – V. 23. – № 1. – P. 015008-1-015008-15.
32. Giovani, M.F. Computational modeling for the Ag nanoparticle coalescence process: a case of surface plasmon resonance / M.F. Giovani, M.A. San-Miguel, J. Andres, E. Longo, E.Z. da Silva // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – I. 12. – P. 7030-7036.
33. Anglada, E. Formation of gold nanowires with impurities: a first-principles molecular dynamics simulation / E. Anglada, J.A. Torres, F. Yndurain, J.M. Soler // *Physical Review Letters*. – 2007. – V. 98. – I. 9. – P. 096102-1-096102-4.
34. Клавсюк, А.Л. Исследование механических свойств палладиевых наноконтактов методом молекулярной динамики / А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова, А.М. Салецкий // *Письма в ЖЭТФ*. – 2010. – Т. 91. – Вып. 3. – С. 169-172.
35. Клавсюк, А.Л. Моделирование процесса формирования металлических наноконтактов методом молекулярной динамики / А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова, А.М. Салецкий // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 2237-2241.
36. Колесников, С.В. Моделирование самоорганизации наноконтактов в тонких пленках золота / С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55. – Вып. 9. – С. 1834-1838.
37. Колосов, А.Ю. Моделирование процесса коалесценции наночастиц

- золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, Т.Ю. Зыков, В.А. Хашин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2012. – Вып. 4. – С. 129-142.
38. Дзидзигури, Э.Л. Свойства ультрадисперсных порошков металлов, полученных химическим диспергированием / Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, В.В. Ленина, Е.Н. Сидорова // Перспективные материалы. – 2000. – № 6. – С. 87-92.
39. Olynick, D.L. In-situ ultrahigh vacuum transmission electron microscopy studies of nanocrystalline copper / D.L. Olynick, J.M. Gibson, R.S. Averbach // Material Science and Engineering: A. – 1995. – V. 204. – I. 1-2. – P. 54-58.
40. Stowell, M.J. Defects in epitaxial deposits / In Book: Epitaxial growth Part B; Ed. by J.M. Matthews. – New York: Academic Press. – 1975. – V. 1. – Ch. 5. – P. 437-492.
41. Андриевский, Р.А. Изменение физических свойств при спекании / Р.А. Андриевский // Процессы массопереноса при спекании. – Киев: Наукова Думка. – 1987. – С. 100-106.
42. Арсентьева, И.П. Исследование процесса коалесценции наночастиц металлических ультрадисперсных порошков / И.П. Арсентьева // Научная сессия МИФИ – 2002. Сборник научных трудов. – 2002. – Т. 9. – С. 184-185.
43. Чаусов, Ф.Ф. Коалесценция и предельный размер кристаллов карбоната кальция в водном растворе в присутствии нитрилотриметилфосфоната кальция / Ф.Ф. Чаусов, Р.М. Закирова, С.П. Кузькина // Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51. – Вып. 6. – С. 56-60.
44. Алымов, М.И. Влияние температуры отжига на минимальный размер металлических наночастиц / М.И. Алымов, С.И. Аверин, С.А. Тихомиров, В.А. Зеленский // Металлы. – 2005. – № 5. – С. 59-62.
45. Алымов, М.И. Влияние размерных факторов на минимальных размер восстановленных металлических наночастиц / М.И. Алымов, С.И. Аверин, А.А. Коробанов // Перспективные материалы. – 2006. – № 3. – С. 53-55.

46. Тихомиров, С.А. Закономерности консолидация нанопорошков железа и никеля: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06 / Тихомиров Сергей Анатольевич. – М.: Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН. 2007. – 26 с.
47. Сдобняков, Н.Ю. Зависимость минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Межвузовский сборник научных трудов «Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел и деталей технологического и энергетического оборудования». – Тверь: ТГТУ, 2008. – Вып. 1. – С. 32-34.
48. Сдобняков, Н.Ю. Об оценке температурной зависимости минимального размера наночастиц металлов при спонтанной коалесценции / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2009. – № 3. – Вып. 5. – С. 78-90.
49. Сдобняков, Н.Ю. Зависимость минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, Д.А. Кульпин, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.Н. Соколов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 10. – С. 86-89.
50. Lai, S.L. Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements / S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – I. 1. – P. 99-102.
51. Zhang, M. Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements / M. Zhang, M. Yu. Efremov, F. Schiettekatte et al. // Physical Review B. – 2000. – V. 62. – I. 15. – P. 10548-10557.
52. Yu, X. The effects of the size of nanocrystalline materials on their thermodynamic and mechanical properties / X. Yu, Z. Zhan // Nanoscale Research Letters. – 2014. – V. 9 (1). – Art. № 516. – 6 p.
53. Самсонов, В.М. Термодинамическая модель кристаллизации и плавления малой частицы / В.М. Самсонов, О.А. Мальков // Расплавы.

– 2005. – № 2. – С. 71-79.

54. Самсонов, В.М. Зависимость температуры плавления нанокристаллов от их размера / В.М. Самсонов, В.В. Дронников, О.А. Мальков // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78. – №7. – С. 1203-1207.

55. Васильев, С.А. Изучение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации нанокластеров платины и палладия методом молекулярной динамики / С.А. Васильев, А.А. Романов, Н.В. Востров, В.Л. Скопич, К.Г. Савина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 436-442.

56. Самсонов, В.М. Комплексный подход к атомистическому моделированию размерных зависимостей температуры и теплоты плавления наночастиц кобальта: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, И.В. Талызин, Д.Н. Соколов, В.С. Мясниченко, С.А. Васильев, А.Ю. Колосов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 12. – С. 31-35.

57. Сдобняков, Н.Ю. Расчет размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.С. Мясниченко, А.Н. Базулев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. – Вып. 6. – С. 342-348.

58. Соколов, Д.Н. О размерной зависимости теплоемкости наночастиц кобальта / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.С. Мясниченко // Труды четвертого международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем» (ФНС 4). 15-19 сентября 2014. – Ростов н/Д – пос. Южный: Изд-во МАРТ, 2014. – С. 110-113.

59. Gafner, Yu.Ya., Evaluation of the heat capacity of compactified and nanostructured metals exemplified on palladium nanoclusters / Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner, L.V. Redel, I.S. Zamulin, V.M. Samsonov // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. – 2015. – V. 12. – I. 6. – P. 901-908.

60. Гафнер, Ю.Я. Возможные механизмы роста теплоемкости в

наноструктурированных металлах / Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, И.С. Замулин, Л.В. Редель, В.М. Самсонов // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 10. – С. 2026-2034.

61. Соколов, Д.Н. О размерной зависимости теплоёмкости наночастиц металлов / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.М. Самсонов // Первый Междисциплинарный, международный симпозиум «Физика межфазных границ и фазовые переходы (МГФП-1)-(IPBPT-1)», г. Нальчик – п. Лоо, 19-23 сентября 2011 г. Труды Симпозиума. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. – С. 133-136.

62. Самсонов, В.М. О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, Ю.А. Рыжков // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 103. – № 1-2. – С. 100-105.

63. Самсонов, В.М. Гистерезис плавления и кристаллизации нанокластеров: термодинамика и компьютерный эксперимент / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 578-589.

64. Сдобняков, Н.Ю. Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // Металлы. – 2012. – № 2. – С. 48-54.

65. Сдобняков, Н.Ю., Соколов Д.Н., Базулев А.Н., Самсонов В.М., Зыков Т.Ю., Антонов А.С. О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц // Расплавы. – 2012. – №5. – С. 88-94.

66. Сдобняков, Н.Ю. О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 5. – С. 109-112.

67. Веснин, Ю.И. О критической температуре сверхпроводимости

мелкодисперсных образцов / Ю. И. Веснин // Ультрадисперсные частицы и их ансамбли : сборник научных трудов. – Киев: Наукова Думка, 1982. – С. 128-135.

68. Алымов, М.И. Влияние размера зерна на плотность объемных нанокристаллических материалов / М.И. Алымов, А.Б. Анкудинов, К.Н. Агафонов, В.А. Зеленский, С.И. Аверин // Металлы. – 2005. – № 3. – С. 95-97.

69. Wu, X.J. Synthesis and tensile properties of nanocrystalline metal copper / X.J. Wu, L.G. Du, H.F. Zhang // Nanostructured Materials. – 1999. – V. 12. – I. 1-4. – P. 221-244.

70. Степанов, Ю.Н. Влияние моделирования формы перешейка спекаемых сферических частиц на точность расчета роста перешейка / Ю.Н. Степанов, М.И. Алымов // Металлы. – 2005. – № 1. – С. 34-37.

71. Радужкевин, Л.В. Исследование капиллярной конденсации паров в высокодисперсных системах / Л.В. Радужкевин // Известия АН. СССР. Отделение химических наук. – 1952. – № 6. – С. 1008-1020.

72. Радужкевич, Л.В. Капиллярная, конденсация паров в системах из сферических частиц / Л.В. Радужкевин // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. – М.: АН СССР, 1958. – С. 60-70.

73. Melrose, J.C. Model calculations for capillary condensation / J.C. Melrose // American Institute of Chemical Engineers Journal. – 1966. – V. 12. – I. 5. – P. 986-994.

74. Покровский, Г.И. Исследования по физике грунтов / Г.И. Покровский. – М.-Л.: ОНТИ, 1937. – 136 с.

75. Princen, H.M. Comments on «The effect of capillary liquid on the force of adhesion between spherical solid particles» / H.M. Princen // Journal of Colloid and Interface Science. – 1968. – V. 26. – I. 2. – P. 249-253.

76. Мацкевич, М.К. О влиянии гидрофобизации порошков и твердых поверхностей па величину сил взаимодействия капиллярной природы / М.К. Мацкевич, С.В. Нерпин, В.В. Резников // В кн.: Исследования в области

поверхностных сил. – М.: Наука, 1967. – С. 431-435.

77. Найдич, Ю.В. Исследование капиллярных сил сцепления между твердыми частицами с прослойкой жидкости на контакте / Ю.В. Найдич, И.А. Лавриненко, В.Я. Петрищев // Порошковая металлургия. – 1965. – № 2. – С. 50-56.

78. Kruyer, S. The penetration of mercury and capillary condensation packed spheres / S. Kruyer // Transactions of the Faraday Society. – 1958. – V. 54. – P. 1758-1767.

79. Сдобняков, Н.Ю. О термодинамической устойчивости манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами металлов / Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин и др. // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – № 3(4). С. 98-102.

80. Сдобняков, Н.Ю. Исследование проблемы термодинамической устойчивости трехфазных наносистем на основе расчета удельной избыточной свободной энергии. 2. Манжета жидкости между двумя сферическими наночастицами / Н.Ю. Сдобняков, Д.А. Кульпин, В.М. Самсонов и др. // Межвузовский сборник научных трудов «Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел, деталей технологического и энергетического оборудования». – Тверь: ТГТУ, 2010. – Вып. 3. – С. 40-45.

81. Сдобняков, Н.Ю. О проблеме термодинамической устойчивости манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами металлов / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин и др. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 25. – № 7. – С. 29-34.

82. Сдобняков, Н.Ю. Исследование проблемы термодинамической устойчивости манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13. – № 2. – С. 196-202.

83. Сдобняков, Н.Ю. Зависимость избыточной свободной энергии и расклинивающего давления от формы манжеты жидкости между двумя

сферическими наночастицами / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов и др.; под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2012. – Вып. 4. – С. 264-269.

84. Сдобняков, Н.Ю. О влиянии формы манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами на размерные зависимости термодинамических характеристик / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов, А.С. Антонов, А.Н. Базулев, Н.В. Новожилов // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 75-77.

85. Колосов, А.Ю. Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Н.В. Новожилов, В.А. Хашин, Д.Н. Соколов // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 65-71.

86. Сдобняков, Н.Ю. Математическая модель манжеты жидкости между двумя твёрдыми сферическими частицами одинакового радиуса / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Е.М. Козлова, Т.М. Неверова, А.Ю. Колосов // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Прикладная математика». – 2014. – № 1. – С. 5-19.

87. Колосов, А.Ю. Зависимость избыточной свободной энергии от формы манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами / А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, Е.А. Цветкова, А.С. Антонов, А.Н. Базулев // Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» PSP & PT, Нальчик, п. Лоо, 23-27 сентября 2012 г. Труды симпозиума. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012. – С. 129-132.

88. Свидетельство № 2017610659 Российская Федерация. Программа расчета удельной избыточной свободной энергии: манжета жидкости между двумя сферическими наночастицами: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Н.Ю. Сдобняков, Д.А. Кульпин, А.Н. Базулев; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет».

– № 2016662619; заявл. 17.11.2016; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 16.01.2017. – 1 с.

89. Свидетельство № 2017614913 Российская Федерация. Программа распознавания и вычисления угла манжеты между двумя наночастицами: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, А.А. Богатов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2017612136; заявл. 16.03.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 2.05.2017. – 1 с.

90. Свидетельство № 2017615233 Российская Федерация. Программа моделирования термодинамических характеристик манжеты жидкости: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов, А.А. Богатов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2017612122; заявл. 16.03.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 5.05.2017. – 1 с.

91. Samsonov, V.M. Molecular dynamics and thermodynamic simulations of segregation phenomena in binary metal nanoparticles / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev, I.V. Talyzin // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – V. 133. – I. 2. – P.1207-1217.

92. Samsonov, V.M. Surface segregation in binary Cu–Ni and Au–Co nanoalloys and the core–shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev // *Applied Nanoscience*. – 2019. – V.9. – I. 1. – P.119-133.

93. Самсонов, В.М. Прогнозирование сегрегации в бинарных металлических наночастицах: термодинамическое и атомистическое моделирование / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, А.Ю. Картошкин, М.В. Самсонов // *Физика металлов и металловедение*. – 2019. – Т. 120. – № 6. – С. 630-636.

94. Богданов, С.С. Особенности процесса кристаллизации в биметаллических наноструктурах под внешним давлением / С.С. Богданов,

- В.С. Мясниченко, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Ю.Н. Акимова, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 422-430.
95. Seong, Y. Dominant mechanisms of the sintering of copper nano-powders depending on the crystal misalignment / Y. Seong, Y. Kim, R. German, S. Kim, S.-G. Kim, S.J. Kim, H.J. Kim, S.J. Park // Computational Materials Science. – 2016. – V. 123. – P. 164-175.
96. German, R.M. Sintering: from empirical observations to scientific principles / R.M. German. – 1st ed. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014. – 544 p.
97. Самсонов, В.М. О механизмах коалесценции металлических нанок капель и спекания металлических наночастиц / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, М.И. Алымов // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 489. – № 5. – С. 465-468.
98. Френкель, Я. Вязкое течение в кристаллических телах / Я. Френкель // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1946. – Т. 16. – Вып. 1. – С. 29-38.
99. Buesser B. Morphology and crystallinity of coalescing nanosilver by molecular dynamics / B. Buesser, S.E. Pratsinis // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015, – V. 119. – I. 18. – P. 10116-10122.
100. Goudeli, E. Crystallinity dynamics of gold nanoparticles during sintering or coalescence / E. Goudeli, S.E. Pratsinis // AIChE Journal. – 2016. – V. 62. – № 2. – P. 589-598.
101. Nelli, D. Structure and orientation effects in the coalescence of Au clusters / D. Nelli, G. Rossi, Z.W. Wang // Nanoscale. 2020. V. 12. I. 14. P. 7688-7699.
102. Metropolis, N. Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, E. Teller, A.N. Teller // Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – I. 6. – P. 1087-1092.
103. Briant, C.L. Molecular dynamics study of the structure and thermodynamic properties of argon microclusters / C.L. Briant, J.J. Burton // Journal of Chemical Physics. – 1975. – V. 63. – P. 2045-2058.

104. Rapaport, D.C. The art of molecular dynamics simulation: 2-nd ed. / D.C. Rapaport. – Cambridge University Press, 2004. – 565 p.
105. Belonoshko, A.B. Quasi-Ab Initio molecular dynamic study of *Fe* melting / A.B. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson // Physical Review Letters. – 2000. – V. 84. – I. 16. – P. 3638-3641.
106. Shibuta, Y. Effect of wettability on phase transition in substrate-supported bcc-metal nanoparticles: A molecular dynamics study / Y. Shibuta, T. Suzuki // Chemical Physics Letters. – 2010. – V. 486. – I. 4-6. – P. 137-143.
107. Honeycutt, J.D. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters / J.D. Honeycutt, H.C. Andersen // Journal of Physical Chemistry. – 1987. – V. 91. – I. 19. – P. 4950-4963.
108. Wang, L. Melting of Cu nanoclusters by molecular dynamics simulation / L. Wang, Y. Zhang, X. Bian, Y. Chen // Physics Letters A. – 2003. – V. 310. – I. 2-3. – P. 197-202.
109. Самсонов, В.М. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 530-536.
110. Berendsen, H.J.C. Molecular dynamics with coupling to an external bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak // The Journal of Chemical Physics. – 1984. – V. 81. – I. 8. – P. 3684-3690.
111. Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nosé // The Journal of Chemical Physics. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519.
112. Landau, L.D. On the theory of sound dispersion / L.D. Landau, E. Teller // Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion. – 1936. – V. 10. – P. 34-43.
113. Мясниченко, В.С. Компьютерные модели процесса избирательной коррозии бинарных металлических наночастиц / В.С. Мясниченко, В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. –2019. – Вып. 11.

– С. 487-499.

114. Свидетельство № 2013610101 Российская Федерация. Компьютерная программа для молекулярно-динамического моделирования нанокластеров: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, М.Ю. Пушкарь; заявитель и правообладатель заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тверской государственный университет». – № 2013610101; заявл. 08.11.2012; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 09.01.2013. – 1 с.

115. Свидетельство № 2011615692 Российская Федерация. Молекулярнодинамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн): свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В.С. Мясниченко; заявитель и правообладатель заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». – № 2011613732; заявл. 23.05.2011; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20.06.2011. – 1 с.

116. Guevara, J. Model potential based on tight-binding total-energy calculations for transition-metal systems / J. Guevara, A.M. Llois, M. Weissmann // *Physical Review B*. – 1995. – V. 52. – I. 15. – P. 11509-11516.

117. Cleri, F. Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.

118. Chamati, H. Second-moment interatomic potential for gold and its application to molecular-dynamics simulations / H. Chamati, N.I. Papanicolou // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2004. – V. 16. – I. 46. – P. 8399-8407.

119. Сдобняков, Н.Ю. Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов // *Физика*

металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15-22.

120. Wilson, N.T. A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy clusters / N.T. Wilson, R.L. Johnson // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – V. 12. – I. 10. – P. 2913-2922.

121. Gupta, R.P. Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.

122. Соколов, Д.Н. О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, Н.В. Новожилов, О.В. Михайлова, А.С. Антонов // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 78-80.

123. Wang, Y. Melting and equilibrium shape of icosahedral gold nanoparticles / Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago // Chemical Physics Letters. – 2004. – V. 394. – № 4-6. – P. 257-261.

124. Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – 1 с.

125. Свидетельство № 2017615319 Российская Федерация. Оболочка управления вычислительными процессами: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов, А.С. Антонов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2017612141; заявл. 16.03.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 12.05.2017. – 1 с.

126. Антонов, А.С. Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 23.03.2018; утв. 13.08.2018 /

Антонов Александр Сергеевич. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 198 с.

127. Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В. Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – 168 с.

128. Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool / A. Stukowski // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2010. – V.18. – P 015012.

129. Бембель, А.Г. Молекулярно-динамическое моделирование структурных и фазовых превращений в свободных нанокластерах и наночастицах на поверхности твердого тела: дисс. ... кан. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 2.03.2012 / Бембель Алексей Глебович. – Тверь: ТвГУ, 2012. – 173 с.

130. Kolosov, A.Yu. Estimation of the dihedral angle between metal nanoparticles during their coalescence / A.Yu. Kolosov, D.N. Sokolov, N.Yu. Sdobnyakov, P.V. Komarov, S.S. Bogdanov, A.A. Bogatov, V.S. Myasnichenko // *Journal of Nano- and Electronic Physics.* – 2017. – V. 9. – № 5. – P. 05042-1-05042-4.

131. Yu, X. Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters / X. Yu, P.M. Duxbury // *Physical Review B.* – 1995. – V. 52. – № 3. – P. 2102-2106.

132. Asoro, M.A. Coalescence and sintering of Pt nanoparticles: in situ observation by aberration-corrected HAADF STEM / M.A. Asoro, D. Kovar, Y. Shao-Horn, L.F. Allard, P.J. Ferreira // *Nanotechnology.* – 2010. – V. 21. – P. 025701-1-025701-6.

133. Shan, Z.W. Mechanical annealing and source-limited deformation in submicrometre-diameter Ni crystals / Z.W. Shan, R.K. Mishra, S.A.S. Asif, O.L. Warren, A.M. Minor // *Nature Materials.* – 2007. – V. 7. – P. 115-119.

134. Колосов, А.Ю. Моделирование процесса коалесценции наночастиц металлов различной формы / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Н.В. Новожилов, А.Н. Базулев, Д.Н. Соколов // *Физико-химические аспекты*

изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2013. – Вып. 5. – С. 134-145.

135. Колосов, А.Ю. Изучение термодинамических и структурных характеристик в процессе коалесценции наночастиц металлов различной формы / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.М. Самсонов Д.Н. Соколов // Четвертый международный междисциплинарный симпозиум «Физика низкоразмерных систем» (ФНС 4): труды симпозиума, Ростов н/Д, пос. Южный (15-19 сентября 2014). – Ростов н/Д – пос. Южный: Изд-во МАРТ. – 2014. – С. 104-109.

136. Bazulev, A.N. Thermodynamic perturbation theory calculations of interphase tension in small objects / A.N. Bazulev, V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – V. 76. – № 11. – P. 1872-1876.

137. Samsonov, V.M Thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // Central European Journal of Physics. – 2003. – V. 1. – № 2. – P.344-354.

138. Самсонов, В.М. Об условиях термодинамической стабильности наночастиц / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 2. – С. 73-78.

139. Колосов, А.Ю. Об оценке двугранного угла между наночастицами металлов в процессе коалесценции / А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков Н.Ю., В.С. Мясниченко, П.В. Комаров, С.С. Богданов, А.А. Богатов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – Вып. 8. – С. 172-179.

140. Свидетельство № 2017615289 Российская Федерация. Программа моделирования термодинамических характеристик сложных наносистем: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет».

– № 2017612145; заявл. 16.03.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.05.2017. – 1 с.

141. Свидетельство № 2017615290 Российская Федерация. Программа моделирования термодинамических характеристик однородных нанокластеров: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет».
– № 2017612146; заявл. 16.03.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.05.2017. – 1 с.

142. Schiff, D. Computer experiments on liquid metals / D. Schiff // *Physical Review*. – 1969. – V. 186. – № 1. – P. 151-154.

143. Сдобняков, Н.Ю. Применение термодинамической теории возмущений к расчету удельной избыточной свободной энергии и расклинивающего давления в смачивающем слое неполярной жидкости с выпуклой границей раздела / Н.Ю. Сдобняков, Д.А. Кульпин, В.М. Самсонов, В.В. Зубков, А.Н. Базулев // *Известия РАН, Серия физическая*. – 2009. – Т.73. – № 8. – С. 1198-1202.

144. Komarov, P.V. Computer simulation of the assembly of gold nanoparticles on DNA fragments via electrostatic interaction / P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.G. Khalatur // *Journal of Chemical Physics*. – 2008. – V. 128. – № 15. – P. 124909-1-124909-11.

145. Жеренкова, Л.В. Моделирование процесса металлизации фрагмента молекулы дезорибонуклеиновой кислоты наночастицами золота / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // *Коллоидный журнал*. – 2007. – Т.69. – №6. – С. 753.

146. Соколов, Д.Н. О плавлении и кристаллизации нанокластеров золота / Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2009. – Вып. 1. – С. 106-116.

147. Соколов, Д.Н. Изучение нанокластеров меди в процессе плавления и кристаллизации / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2010. – Вып. 2. – С. 129-138.
148. Сдобняков, Н.Ю. Моделирование процесса коалесценции наночастиц алюминия методом Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.А. Хашин // Мониторинг. Наука и технологии. – 2012. – № 3(12). – С.97-106.
149. Колосов, А.Ю. Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Н.В. Новожилов, В.А. Хашин, Д.Н. Соколов // Нанотехника. – 2013. – № 2(34). – С. 65-71.
150. Kolosov, A.Yu. Investigation into the structure and features of the coalescence of differently shaped metal nanoclusters / A.Yu. Kolosov, N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, D.N. Sokolov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016 – V. 10 – № 6 – P. 1292–1299.
151. Колосов, А.Ю. Изучение механизма и условий коалесценции наночастиц металлов различной геометрии / А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, А.А. Богатов, С.С. Богданов // Известия КБГУ. – 2017. – Т. VII. – № 3. С. 62-70.
152. Соколов, Д.Н., Исследование изменения формы наночастиц золота при фазовом переходе кристалл-жидкость / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов // Ученые записки Орловского государственного университета. – 2013. – №3 (53). – С. 85-90.
153. Колосов, А.Ю. Определение оптимальных параметров системы для формирования наноконтактов золота между дорожками наноразмерной шины / А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, М.А. Харитонова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. Вып. 6. – С. 193-201.

154. Rodrigues, V. Signature of atomic structure in the quantum conductance of gold nanowires / V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 85. – I. 19. – P. 4124-4127.
155. Колосов, А.Ю. Коалесценция металлов как механизм нанопайки: поиск стабильных конфигураций / А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, С.С. Богданов, А.А. Богатов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2015. – Вып. 7. – С. 292-301.
156. Колосов, А.Ю. О закономерностях формирования моно- и биметаллических наночастиц в процессе коалесценции / А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко, С.С. Богданов, В.И. Романовский, Н.И. Непша, К.Р. Щербатых, Н.Ю. Сдобняков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2018. – Вып. 10. – С. 359-367.
157. Ершов, П.М. Исследование размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации и удельной избыточной поверхностной энергии наночастиц никеля вблизи фазового перехода плавление/кристаллизация / П.М. Ершов, А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко, Д.Н. Соколов, А.А. Хорт, С.С. Богданов, А.Н. Шиманская, Н.Ю. Сдобняков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2018. – Вып. 10. – С. 242-251.
158. Сдобняков, Н.Ю. Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов, Н.В. Новожилов, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С. 337-344.
159. Julin, J. Comparative study on methodology in molecular dynamics simulation of nucleation / J. Julin, I. Napari, H. Vehkamäki // *The Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 126. – I. 22. – P. 224517-1-224517-8.
160. Baibuz, E. Migration barriers for surface diffusion on a rigid lattice: Challenges and solutions / E. Baibuz, S. Vigonski, J. Lahtinen, et al. // *Computational Materials Science*. – 2018. – V. 146. – P. 287-302.

161. Myasnichenko, V. Structural instability of gold and bimetallic nanowires using Monte Carlo simulation / V. Myasnichenko, N. Sdobnyakov, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova // In: Fidanova S. (eds) Recent Advances in Computational Optimization. Studies in Computational Intelligence. Springer, Cham, 2020. – V. 838. – P. 133-145.
162. Peterson, N.L. Grain-boundary diffusion in metals / N.L. Peterson // International Metals Reviews. – 1983. – V. 28. – I. 1. – P. 65-91.
163. Леонтович, М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика / М.А. Леонтович. – М.: Наука, 1983. – 416 с.
164. Талызин, И.В. Молекулярно-динамическое исследование термодинамических и кинетических аспектов плавления и кристаллизации металлических наночастиц: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.04: защищена 03.04.19: утв. 31.07.19 / Талызин Игорь Владимирович. – Тверь: ТвГУ, 2019. – 148 с.
165. Adams, J.B. Self-diffusion and impurity diffusion of fcc metals using the five-frequency model and the embedded atom method / J.B. Adams, S.M. Foiles, W.G. Wolfer // Journal of Materials Research. – 1989. – V. 4. – № 1. – P. 102-112.
166. Baletto, F. Molecular dynamics simulations of surface diffusion and growth on silver and gold clusters / F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando // Surface Science. – 2000. – V. 446. – I. 1-2. – P. 31-45.
167. Hodak, J.H. Laser-induced inter-diffusion in AuAg core-shell nanoparticles / J.H. Hodak, A. Henglein, M. Giersig, G.V. Hartland // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V. 104. – I. 49. – P. 11708-11718.
168. Wu, X. Influence of noble metal dopants (M = Ag, Au, Pd or Pt) on the stable structures of bimetallic Co – M clusters / X. Wu, Y. Sun, Z. Wei, T. Chen // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 701. – P. 447-455.
169. Qiao, Zh. Molecular dynamics simulations on the melting of gold nanoparticles / Zh. Qiao, H. Feng, J. Zhou // Phase Transitions. – 2014. – V. 87. – I. 1. – P. 59-70.
170. Makin, S.M. Self-diffusion in gold / S.M. Makin, A.H. Rowe, A.D. LeClaire

// Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1957. – V. 70. – № 6. – P. 545-552.

171. Колосов, А.Ю. Исследование влияния точечных дефектов на термодинамические и структурные свойства нанокompактированных кобальта и меди / А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, П.М. Ершов, А.А. Хорт // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 252-257.

172. Сдобняков, Н.Ю. Моделирование термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов, содержащих поверхностные и объемные дефекты при фазовом переходе кристалл-расплав / Н.Ю. Сдобняков, Т.А. Ванюшева, А.Ю. Колосов и др. // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Физика». – 2013. – Вып. 20. – С. 27-45.

173. Сдобняков, Н.Ю. О влиянии поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц алюминия при плавлении / Н.Ю. Сдобняков, Т.А. Ванюшева, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 2. – С. 60-68.

174. Мясниченко, В.С. Моделирование диффузии вблизи раздела металлов в наносплавах Co – M (M = Au, Cu, Pt) / В.С. Мясниченко, А.Ю. Колосов, К.Р. Щербатых, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 500-510.

175. Hennes, M. Equilibrium segregation patterns and alloying in Cu/Ni nanoparticles: experiments versus modeling / M. Hennes, J. Buchwald, U. Ross, A. Lotnyk, S.G. Mayr // Physical Review. – 2015. – V. 91. – P. 245401-1-245401-11.

176. Соколов, Д.Н. Исследование структурных характеристик нанокластеров металлов в процессе плавления/кристаллизации с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов,

А.П. Андрийчук, М.А. Харитонов, И.В.Карташов, П.В.Комаров, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2013. – Вып. 5. – С. 301-316.

177. Perevezentsev, V.N. The theory of evolution of the microstructure of superplastic alloys and ceramics; N. Ridley (ed.), in Superplasticity. 60 years after Pearson. London: Bourne Press, 1995. – P. 51-59.

178. Myasnichenko, V.S. Simulation of crystalline phase formation in titanium-based bimetallic clusters / V.S. Myasnichenko, N.Yu. Sdobnyakov, P.M. Ershov, D.N. Sokolov, A.Yu. Kolosov, E.M. Davydenkova // Journal of Nano Research. – 2020. – V. 61. – P. 32-41.

179. Sdobnyakov, N. Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles / N. Sdobnyakov, A. Khort, V. Myasnichenko, K. Podbolotov, E. Romanovskaia, A. Kolosov, D. Sokolov, V. Romanovski // Computational Materials Science. – 2020. – V. 184. – Art. № 109936. – 12 p.

180. Sdobnyakov, N.Yu. On the influence of surface and bulk defects on the thermodynamic and structural characteristics of Al nanoparticles during melting / N.Yu. Sdobnyakov, A.Yu. Kolosov, D.N. Sokolov, N.V. Novozhilov, A.S. Mikhailov, A.P. Andriychuk, I.V. Kartashov // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – V. 9. – I. 1. – P. 164-171.

181. Антонов, А.С. Исследование фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра и меди: атомно-силовая и туннельная микроскопия / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов, Д.Н. Соколов, В.С. Мясниченко, А.Ю. Колосов, В.И. Романовский, А.А. Хорт // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 473-486.

182. Мясниченко, В.С. Изучение условий для формирования фаз Лавеса в ультратонких биметаллических плёнках / В.С. Мясниченко, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков // Известия КБГУ. – 2017. – Т. VII. – № 3. – С. 58-61.

183. Антонов, А.С. Моделирование процесса взаимодействия в системе зонд СТМ – образец со сложным рельефом: рекомендации по штатному технологическому режиму работы / А.С. Антонов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко, В.И. Романовский // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 6-18
184. Чайка, А.Н. Использование монокристаллического вольфрама для создания высокоразрешающих зондов СТМ с контролируемой структурой / А.Н. Чайка, С.С. Назин, В.Н. Семенов и др. // Металлы. – 2011. – № 4. – С. 3-10.
185. Мясниченко, В.С. Расчёт поверхностной энергии медных нитевидных нанокристаллов различной толщины и ориентации / В.С. Мясниченко, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, П.М. Ершов, Е.М. Давыденкова, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 477-484.
186. Сдобняков, Н.Ю. К проблеме стабильности/нестабильности биметаллических структур Co (ядро)/ Au (оболочка) и Au (ядро)/ Co (оболочка): атомистическое моделирование / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Ю. Колосов, С.А. Васильев, В.С. Мясниченко, Д.Н. Соколов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 520-534.
187. Мясниченко, В.С. Анизотропия поверхностной энергии и направленный рост модельных ГЦК-нанокристаллов / В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 7/2. – Р. 175-179.