

На правах рукописи

Колосов Андрей Юрьевич

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

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Тверь – 2020

Работа выполнена на кафедре общей физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет».

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

Официальные оппоненты: **Полухин Валерий Анатольевич,** доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гидрометаллургии ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»;

Ларин Сергей Владимирович кандидат физико-математических наук, заместитель директора по научной работе ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук».

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет»

Защита состоится «25» декабря 2020 года в __:__ час. на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, д. 16/31 и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Наноразмерные структуры являются объектом повышенного интереса для современной фундаментальной и прикладной науки [1]. 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. 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], 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 [4], 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 [5, 6]. Достаточно часто термин «коалесценция» 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 технический 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 [7], что связано, с одной стороны, с размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации наночастиц, а также наличием температурного интервала, в котором происходит так называемое «предплавление» [8] 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 «коалесценция» также широко используется [9]. Таким образом, исследование факторов и условий образования моно- и биметаллических наночастиц очень важно 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.

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 [8]. 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 [10]. 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. 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. 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.

При использовании метода Монте-Карло последовательность микросостояний системы, отвечающая 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 нанокпозиционных 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, связанный с 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 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, 2011 г.), 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.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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 (схема Метрополиса [11]), описана возможность применения потенциала Гупта [12] для описания межатомного взаимодействия в металлических системах. Метод Монте-Карло отвечает статистическому 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» N положении ниже, чем в исходном O , то «новое» положение

принимается. Если же энергия в «новом» положении выше, то оно определяется вероятностью перехода:

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

где ΔU – разность полных энергий, определяемых выражением:

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

соответствующих двум положениям \mathbf{O} и \mathbf{N} , k_B – постоянная Больцмана. Наиболее часто используется схема, предложенная греческим физиком Метрополисом, 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. Кроме того, описаны альтернативные методы моделирования процесса коалесценции металлических наносистем. Рассмотрен алгоритм программы Metropolis [А6], его возможности, а также дополнительное программное обеспечение для проведения моделирования и анализа результатов. Проведена оценка двугранных углов манжеты в процессе коалесценции наночастиц, так как измерение двугранного угла манжеты позволяет рассчитывать движущую силу при коалесценции, и определяет начало укрупнения наночастиц. В состоянии равновесия, выражение для двугранного угла имеет вид:

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

где γ_{gb} – энергия границы зерен (grain boundary energy), γ_s – поверхностная энергия. Также описаны возможности программ и алгоритм оценки, который кратко можно описать 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 которыми 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.

Третья глава посвящена непосредственному описанию результатов компьютерного эксперимента методом Монте-Карло по моделированию процесса коалесценции для нанокластеров металлов. Проведена оценка влияния формы манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами на размерные зависимости термодинамических характеристик.

Нами исследовались размерные эффекты, связанные с 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 . На основе зависимостей избыточной свободной энергии манжеты для исследования стабильности такой системы, вводилось в рассмотрение «условное» расклинивающее давление:

$$\Pi^*(\bar{h}) = -\partial(\Psi / S_c) / \partial \bar{h}, \quad (3)$$

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:

$$\bar{h} = \int_{-l_1}^{l_1} h(y) dy = R \cdot \left[2 - \sqrt{1 - \frac{R^2}{l_1^2}} - \frac{R^2}{l_1} \arcsin\left(\frac{l_1}{R}\right) \right], \quad (4)$$

здесь y – вертикальная координата. Критерий устойчивости для рассматриваемой манжеты может быть записан в виде:

$$\partial \Pi^*(\bar{h}) / \partial \bar{h} < 0. \quad (5)$$

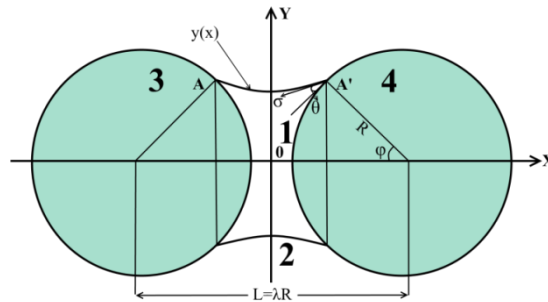


Рис. 1. К рассмотрению зависимости избыточной свободной энергии жидкостной манжеты, расположенной между двумя твёрдыми сферическими наночастицами (θ – краевой угол смачивания, σ – поверхностное натяжение на границе жидкость-газ).

Также нами были рассмотрены закономерности изменения термодинамических и структурных характеристик в процессе коалесценции для нанокластеров металлов различной геометрии. Установлено, что форма наночастиц существенно влияет как на температуру плавления, так и на процесс коалесценции в целом. Кроме того, при определенных расстояниях между наночастицами в начальной конфигурации коалесценция вообще не происходит (см. рис. 2). Для нанокластеров имеет смысл находить среднее значение первого координационного числа 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. Очевидно, что $\langle Z_1 \rangle$ должно, как и потенциальная часть удельной внутренней энергии, в момент фазового перехода испытывать скачек (см. рис. 3).

В Таблице 1 представлены параметры систем наночастиц алюминия $Al_{381} - Al_{381}$ в процессе коалесценции при температуре 400 К.

Таблица 1. Расчетные значения относительного размера манжеты, двугранного угла для систем наночастиц алюминия 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

Видно, что с ростом относительного размера манжеты отношение энергии границы кристалла к поверхностной энергии уменьшается. Характер коалесценции существенно отличающихся по размеру наночастиц (Таблица 2) показывает, что геометрические размеры манжеты (двугранный угол, «эффективная длина») зависят от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации.

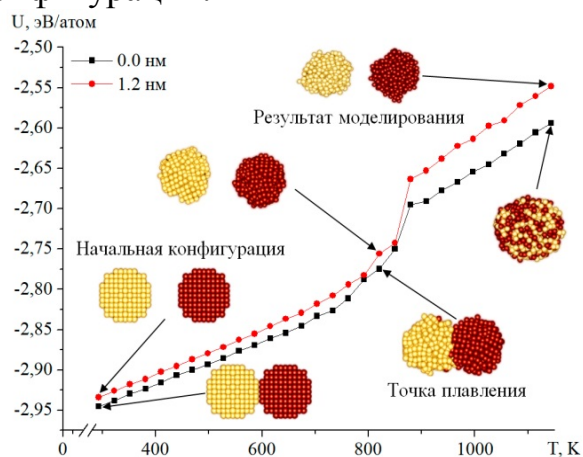


Рис. 2. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы наночастиц $Al_{381} - Al_{381}$.

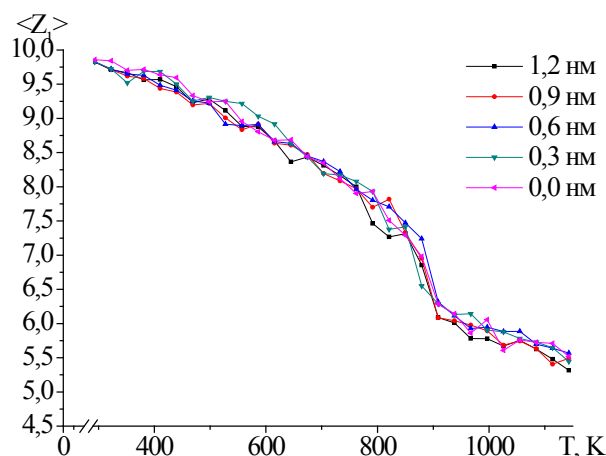


Рис. 3. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа системы наночастиц $Al_{381} - Al_{381}$.

Таблица 2. Мгновенные конфигурации процесса коалесценции системы двух различных по размеру наночастиц алюминия $Al_{55} - Al_{627}$ при различных расстояниях между наночастицами.

d=0.0 нм	T=293 К	T=528 К	T=586 К	T=762 К
	-	$\psi=148^\circ$	$\psi=173^\circ$	-
d=0.2 нм	T=293 К	T=410 К	T=586 К	T=821 К
	-	$\psi=120^\circ$	$\psi=145^\circ$	-

Кроме того, от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации зависит температура, при которой формируется манжета, а также температура, при которой происходит полное спекание наночастиц. Очевидно, что на скорость протекания процесса коалесценции будет также влиять величина

межфазного натяжения и соответствующий размерный эффект.

Проанализирован процесс коалесценции моно- и биметаллических систем (для меди, никеля и алюминия), выявлены закономерности и особенности формирования наночастиц металлов (см. Таблицы 3 и 4). 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. 4, 5) показывает, что отношение для биметаллической системы оно будет превышать соответствующую величину для монометаллической системы более чем в 5 раз.

Таблица 3. 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.

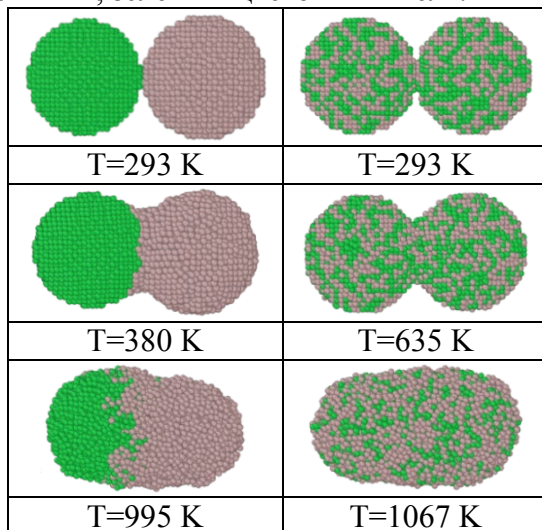
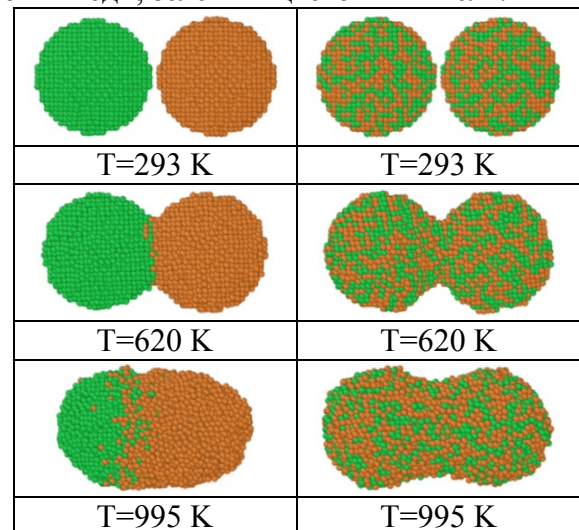


Таблица 4. Сравнение эволюции систем сферических монометаллических наночастиц $Ni_{3997} - Cu_{3925}$ и биметаллических наночастиц $(Ni - Cu)_{3961} - (Ni - Cu)_{3961}$ в процессе плавления: коричневым цветом показаны атомы меди, зеленым цветом – никеля.



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.

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. Одним из важнейших результатов, является наличие температурных областей плавления и кристаллизации для металлических наночастиц.

Также была исследована гетеродиффузия в наночастицах Януса в диапазоне температур от 300 К до 1200 К (см. рис. 6). Полученные коэффициенты диффузии меди, золота и платины в наночастицах значительно различаются (Таблица 5).

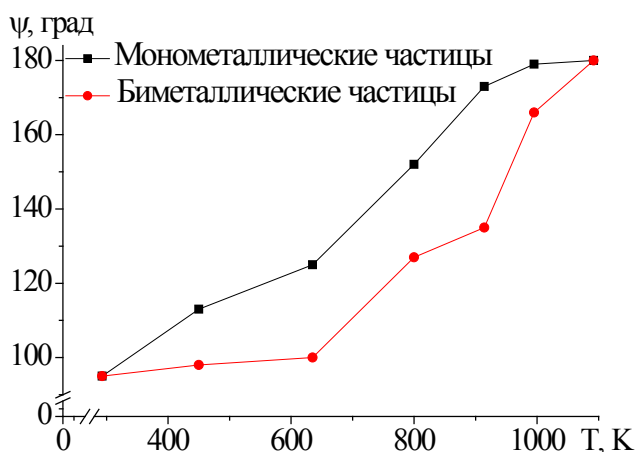


Рис. 4. Температурные зависимости двугранного угла для сферических монометаллических наночастиц $Ni_{3997} - Al_{3925}$ и биметаллических наночастиц $(Ni - Al)_{3961} - (Ni - Al)_{3961}$.

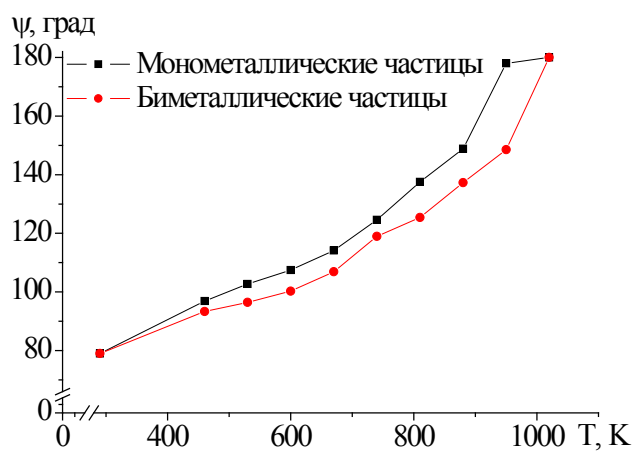


Рис. 5. Температурные зависимости двугранного угла для сферических монометаллических наночастиц $Ni_{3997} - Cu_{3925}$ и биметаллических наночастиц $(Ni - Cu)_{3961} - (Ni - Cu)_{3961}$.

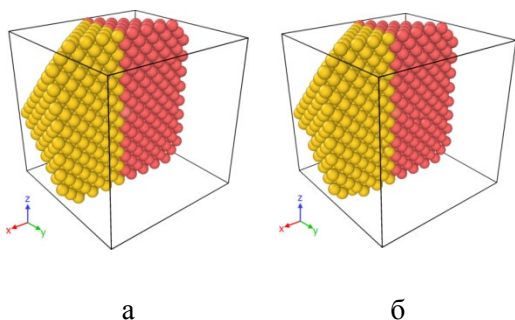


Рис. 6. Поперечное сечение начальных упорядоченных конфигураций наночастиц Януса: наночастица без дефектов (а) и содержащая 2% вакансий (б). Красным цветом показаны атомы кобальта.

Таблица 5. Расчётные значения коэффициента диффузии.

Конфигурация	Вакантные узлы	Сорт атомов	$D, \text{м}^2/\text{с}$
Янус-наночастица $Co - Au$	1%	Co	$2,91 \cdot 10^{-11}$
		Au	$1,12 \cdot 10^{-10}$
	2%	Co	$2,84 \cdot 10^{-11}$
		Au	$1,15 \cdot 10^{-10}$
Янус-наночастица $Co - Cu$	1%	Co	$6,58 \cdot 10^{-12}$
		Cu	$1,75 \cdot 10^{-11}$
	2%	Co	$6,70 \cdot 10^{-12}$
		Cu	$1,82 \cdot 10^{-11}$
Янус-наночастица $Co - Pt$	1%	Co	$3,09 \cdot 10^{-11}$
		Pt	$1,95 \cdot 10^{-10}$
	2%	Co	$3,14 \cdot 10^{-11}$
		Pt	$1,99 \cdot 10^{-10}$

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.

Также было проведено моделирование стадий формирования биметаллических наночастиц $Ni-Cu$. 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. В качестве начальной температуры для моделирования была принята 300 К, а верхняя граница моделирования соответствовала температуре около 600 К.

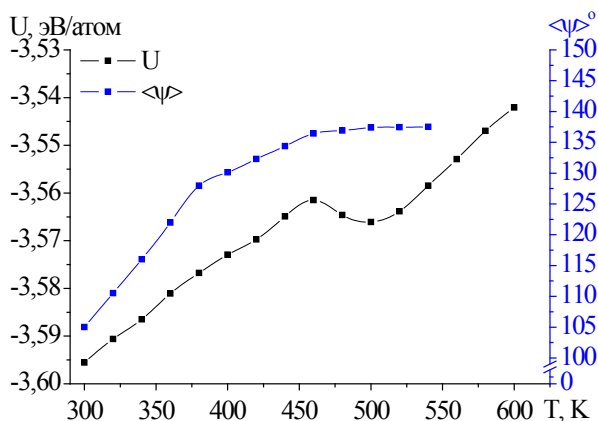


Рис. 7. Температурные зависимости потенциальной части внутренней энергии и двугранного угла манжеты – системы $Ni-Cu$ на начальном расстоянии 0,0 нм.

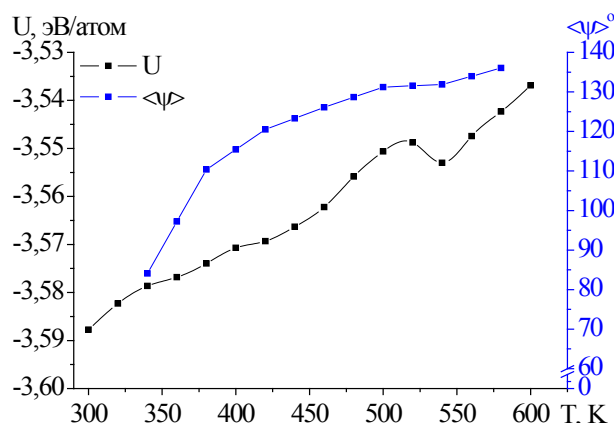


Рис. 8. Температурные зависимости потенциальной части внутренней энергии и двугранного угла манжеты – системы $Ni-Cu$ на начальном расстоянии 0,2 нм.

На рис. 7 и 8 приведены температурные зависимости потенциальной части внутренней энергии системы одновременно с температурными зависимостями двугранного угла. 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 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. В таблице 6 показано, что на начальном этапе ОЦК-фаза образуется с прослойкой ГПУ-фазы. Затем она 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.

Таблица 6. Мгновенные конфигурации системы *Ni – Cu* с индикацией структуры в разрезе. Зеленые атомы – ГЦК, синие – ОЦК, красные – ГПУ, белые – нераспознанные.

T=460 К	T=480 К	T=500 К	T=520 К	T=540 К
d=0,0 нм				
d=0,2 нм				

Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными для биметаллической системы *Ni – Cu*, полученной методом горения в воздушной среде [13] (см. рис. 10).

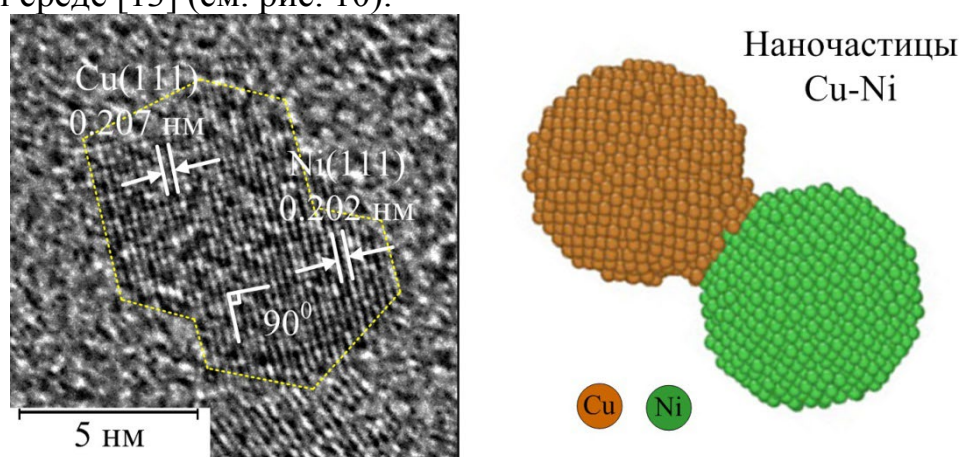


Рис. 9. Изображение синтезированного образца *Ni – Cu* полученное методом электронной сканирующей спектроскопии высокого разрешения [13] (справа – модельное изображение исследуемой системы).

Также проведено моделирование процесса формирования наноконтактов между дорожками наноразмерной шины и выявлены оптимальные параметры системы для образования стабильных конфигураций (см. рис. 10-15). 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.



Рис. 10. 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.

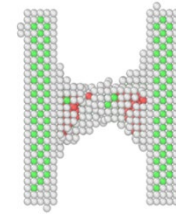


Рис. 11. Результат структурного анализа наносистемы $Au_{2089} - Au_{429} - Au_{2089}$ после образования наноконтакта. Зеленые атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ.

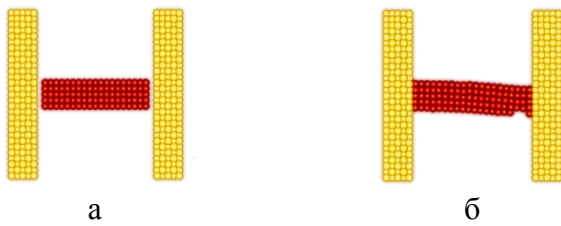


Рис. 12. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации наносистемы $Au_{2089} - Au_{201} - Au_{2089}$ при температуре 293 К. Расстояния от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет 0,2 нм

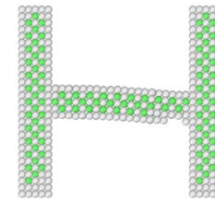


Рис. 13. Результат структурного анализа наносистемы $Au_{2089} - Au_{201} - Au_{2089}$. Зеленые атомы – ГЦК. Температура системы 293 К.

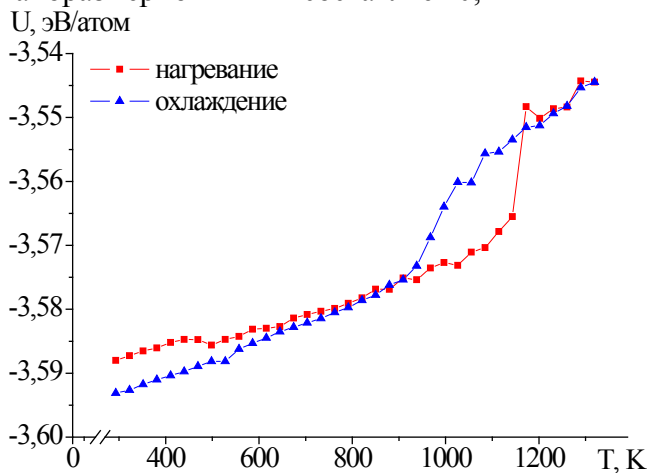


Рис. 14. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ наносистемы $Au_{2089} - Au_{429} - Au_{2089}$.

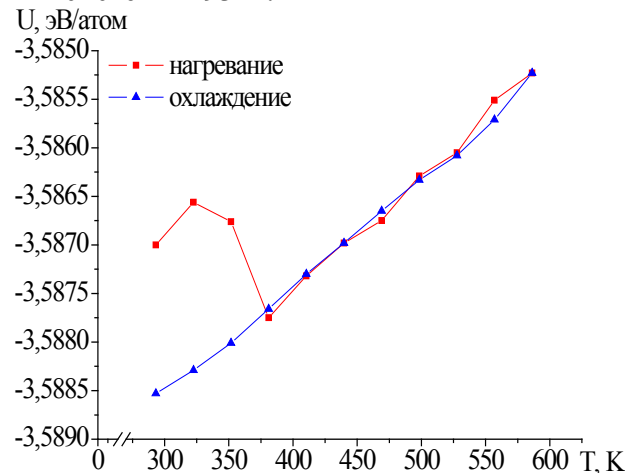


Рис. 15. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ наносистемы $Au_{2089} - Au_{201} - Au_{2089}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Для манжеты жидкости, соединяющей две твердые сферических наночастицы, 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 $Au - Al - Au$.

Основные положения диссертации опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Сдобняков, Н.Ю. Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, **А.Ю. Колосов** и др. // 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** и др. // 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, и др. // 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 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.
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** и др. // 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**, et al. // 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, et al. // 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 и др. // 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, и др. // 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 и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 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 и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 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 и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 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 и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 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. – 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. – 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** и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 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**, et al. // Computational Materials Science. – 2020. – V. 184. – Art. № 109936. – 12 p.

Свидетельства о регистрации программ на ЭВМ:

A1. Свидетельство № 2017614913 РФ. 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.

A2. Свидетельство № 2017615233 РФ. 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.

A3. Свидетельство № 2017615289 РФ. 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.

A4. Свидетельство № 2017615290 РФ. 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.

A5. Свидетельство № 2017615319 РФ. 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.

A6. Свидетельство № 2019661915 РФ. 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.

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. 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.
 5. 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.
 6. 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.
 7. 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.
 8. Сдобняков, Н.Ю. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 176 с.
 9. 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.
 10. 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.
 11. 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.
 12. Gupta, R.P. Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.
 13. 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, et al. // Computational Materials Science. – 2020. – V. 184. – Art. № 109936. – 12 p.