

На правах рукописи

Лобода Ольга Сергеевна

Влияние масштабного фактора на упругие характеристики кристаллических структур

Специальность 01.02.04 — “Механика деформируемого твердого тела”

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург—2007

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Санкт-Петербургский государственный политехнический университет”

Научный руководитель — доктор физико-математических наук,
профессор Кривцов Антон Мирославович

Официальные оппоненты — доктор физико-математических наук,
профессор Беляев Александр Константинович
— кандидат физико-математических наук,
доцент Семенов Борис Николаевич

Ведущая организация — Институт проблем машиноведения
Российской академии наук (Санкт-Петербург)

Защита состоится 11 апреля 2007 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета Д 212.229.08 при ГОУ ВПО “Санкт-Петербургский государственный политехнический университет” по адресу: 195251, Санкт Петербург, Политехническая улица, 29, II учебный корпус, аудитория 265.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО “Санкт-Петербургский государственный политехнический университет”.

Автореферат разослан “____” марта 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Т. В. Воробьева

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации. Интенсивное развитие нанотехнологий привело к необходимости построения адекватных аналитических моделей, позволяющих описать физико-механические свойства объектов наноразмерного масштабного уровня. Во многих существующих моделях подобного рода принимается, что основные механические характеристики нанообъектов совпадают со своими значениями, полученными из макроскопических экспериментов. Однако, когда речь идет о структурах, содержащих всего несколько слоев атомов, не может не сказываться противоречие между очевидной дискретностью рассматриваемого объекта и континуальностью его описания. Несоответствие между значениями модулей упругости, полученных из микро- и макроэкспериментов отмечалось многими исследователями. Дискретностьnanoструктур приводит к отклонению в значении модулей упругости от их макроскопических значений. К тому же, в определении размера нанообъекта существует принципиальный произвол, приводящий к неоднозначности макроскопических характеристик, таких как напряжение, модуль Юнга. Немаловажным свойством nanoструктур является также то, что форма и размеры нанокристалла вносят дополнительную анизотропию в его упругие свойства. Все перечисленное делает необходимым построение моделей, которые с единых позиций описывают объекты на микро- и макро- уровнях.

Методы исследования. В данной работе для построения и исследования механических моделей кристаллов и нанокристаллических структур используются методы трехмерной теории упругости и теории стержней. Также используется метод частиц, который состоит в представлении вещества совокупностью взаимодействующих материальных точек или твердых тел, описываемых классическими уравнениями движения.

Достоверность. Достоверность результатов достигается использованием строгих математических методов, сравнением результатов, полученных различными путями, стремлением зависимостей к известным предельным случаям.

Цель работы. Цель данной диссертационной работы состоит в исследовании зависимости упругих характеристик нанокристаллических структур от их размеров и формы; установлении связи между макроскопическими тензорами жесткости и параметрами микроструктуры.

Научную новизну работы составляют следующие результаты работы, выносимые на защиту.

1. Исследована задача об упругом деформировании конечных кристаллов, обладающих как плотноупакованными (гранецентрированная кубическая), так и неплотноупакованными (решетка алмаза) кристаллическими решетками. Построены зависимости упругих характеристик от размеров и формы кристаллов. Полученные результаты позволяют описывать аномалии механических характеристик наноразмерных объектов, а также позволяют оценить погрешность дискретизации при использовании метода частиц.
2. Решена задача о нелинейном деформировании двумерного кристалла. Показано, что масштабные эффекты проявляются при нелинейном деформировании данной модели аналогично модели с линейным законом взаимодействия.
3. Решена задача о собственных колебаниях двумерной кристаллической полосы, имеющей кубическую и гексагональную решетку, на основе которой определены зависимости упругих характеристик от количества слоев атомов. Проведено сравнение с характеристиками тех же моделей наноструктур, полученными с помощью статического подхода, а также с макроскопическими значениями.
4. Для кристаллов, имеющих структуру алмаза (углерод, кремний, германий), получены выражения для макроскопических тензоров жесткости, зависящие от тензоров жесткости межатомных связей и векторов, определяющих геометрию решетки. Определены характеристики межатомных связей (продольная и поперечная жесткость). Показано, что поперечная жесткость сравнима с продольной и учет ее необходим для расчета ковалентных кристаллов.

Практическая ценность. С развитием нанотехнологий на практике широко используются тонкие нанокристаллические покрытия и нанокристаллические стержни и трубы из различных материалов. Полученные в данной работе результаты позволяют предсказывать и описывать аномалии механических характеристик наноразмерных объектов, а также позволяют оценить погрешность дискретизации при использовании метода частиц. Результаты данной работы планируется использовать также в учебном процессе для факультативной работы студентов, изучающих теоретическую механику, механику сплошной среды и физику твердого тела, а также аспирантов, научных работников и инженеров.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на семинарах Института проблем машиноведения РАН, а также на российских и международных конференциях II Всероссийская конференция “Актуальные проблемы прикладной математики и механики”, посвященная памяти академика А. Ф. Сидорова (2004, Абрау-Дюрсо), Summer School “Advanced Problem in Mechanics” (2004, 2005, 2006, St. Petersburg, Russia), XXI Международная конференция “Математическое моделирование в механике сплошных сред. Методы граничных и конечных элементов” (Санкт-Петербург), 16th European Conference of Fracture (ECF16) (Alexandroupolis, Greece, 2006), IX Всероссийский съезд по теоретической и прикладной механике (2006, Нижний Новгород).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 6 научных работ. Список публикаций приведен в конце авторефера.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы. Общий объем 107 страниц, список литературы включает 80 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследований, дана общая характеристика работы, проведен обзор публикаций, связанных с темой диссертации, изложена методика исследования.

В первой главе исследуется влияние масштабного фактора на механические свойства трехмерного монокристалла, обладающего простой кристаллической решеткой. Простой называется кристаллическая решетка, все узлы которой равнозначны, т. е. для простой решетки перемещение на вектор, соединяющий любые два узла, является тождественным преобразованием. Решетка, не обладающая таким свойством, называется сложной (например, решетка графита или алмаза).

Рассматривается трехмерный нанокристалл, имеющий гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК). Так как упругие свойства данной кристаллической решетки анизотропны, то рассматривались два направления: вдоль главной диагонали и вдоль ребра кубической подрешетки. Кристалл содержит конечное число слоев по одному из направлений (x , y , z) и бесконечное по двум другим направлениям (нанопластина), а также бесконечное число слоев по одному из направлений и конечное по двум другим направлениям (нанобрус). Для данных моделей определяются значения модулей упругости — коэффициентов Пуассона и модулей Юнга в трех направлениях и исследуется зависимость этих значений от размеров нанокристалла. Показано, что тензор упругости рассматриваемого кристалла не является симметричным. Размер кристалла по направлению, содержащему конечное число слоев, определяется неоднозначно, что приводит к неоднозначности в определении его механических характеристик. Определяется зависимость модулей упругости от размеров кристалла в различных направлениях, причем показано, что для модулей Юнга существенным оказывается способ определения размеров нанокристалла.

Ниже приведены результаты для модели кристалла, имеющего бесконечную длину в направлении x , содержащего N_y слоев в направлении y и N_z слоев в направлении z , т. е. вытянутый вдоль оси x брус. В качестве кристаллической решетки выбрана гранецентрированная кубическая решетка и рассматривается ориентация решетки 111. На рисунке 1 изображено сечение кристалла плоскостью xy . Атомы, находящиеся в одной плоскости, обозначены белыми кружками. Серыми и черными кружками обозначены атомы, находящиеся в верхнем и нижнем слоях по отношению к изображеному на рисунке. К атомам на торцах кристалла приложены постоянные растягивающие силы Q . Каждый

атом взаимодействует только с ближайшими соседями.

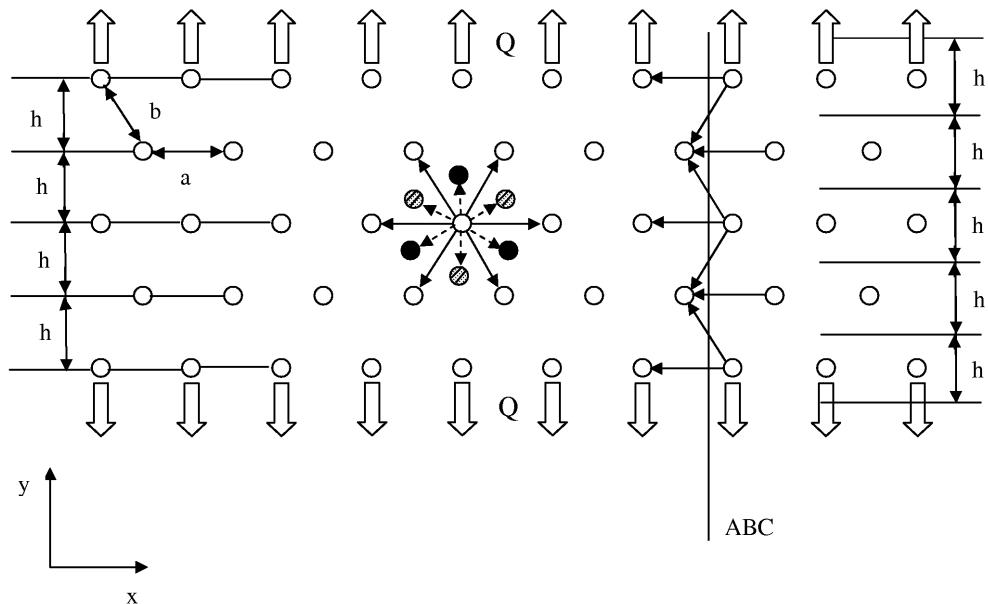


Рис. 1. ГЦК решетка. Сечение плоскостью xy , направление 111

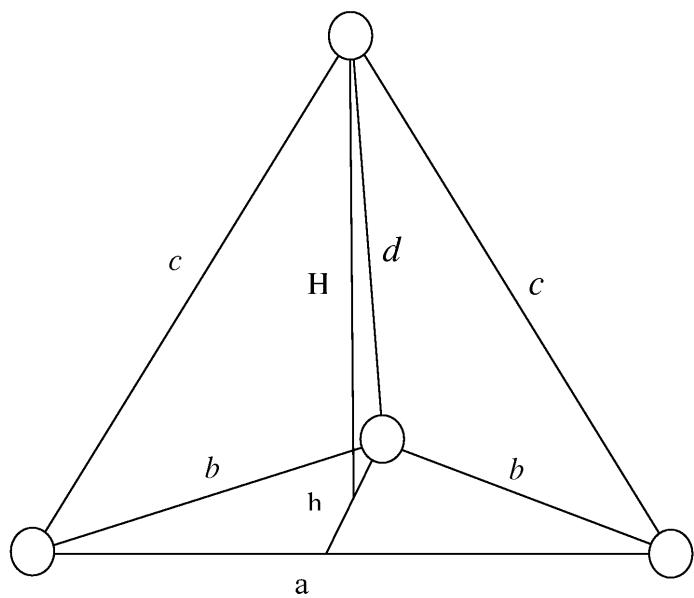


Рис. 2. Фрагмент ГЦК решетки.

Расстояние между ближайшими атомами в недеформированном кристалле обозначим a_0 . При произвольном растяжении кристалла в трех взаимно перпендикулярных направлениях x , y и z расстояния между ближайшими соседями, очевидно, изменятся; обозначим их, соответственно, a , b , c и d (рисунок 2). Важным эффектом, связанным с ограниченностью рассматриваемого кристалла, является невозможность однозначного определения его размеров по тем направлениям, где кристалл имеет конечное число слоев. Обозначим h — расстояние между горизонтальными слоями в плоскости xy (рисунок 1, 2); H

— расстояние между соседними атомными плоскостями xy (рисунок 2), L_y — толщина кристалла (протяженность кристалла в направлении y). Положим, что толщина кристалла равна расстоянию между слоями атомов, лежащими на противоположных торцах, то тогда $L_y = (N_y - 1)h$ (рисунок 1). Но, с другой стороны, можно определить толщину кристалла как произведение числа слоев на толщину одного слоя, что приводит к формуле $L_y = N_y h$. Поэтому обозначим

$$L_y \stackrel{\text{def}}{=} N_y^* h, \quad N_y - 1 \leq N_y^* \leq N_y, \quad (1)$$

где N_y^* — величина, отражающая произвол в определении L_y . Аналогично можно получить для высоты кристалла L_z (его протяженности в направлении z)

$$L_z \stackrel{\text{def}}{=} N_z^* H, \quad N_z - 1 \leq N_z^* \leq N_z, \quad (2)$$

где N_z^* — величина, отражающая произвол в определении L_z .

Рассмотрение равновесия кристалла под действием приложенных нагрузок дает следующие зависимости для модулей Юнга и коэффициентов Пуассона от количества слоев атомов по направлениям y и z (рисунки 3 и 4). Здесь ν_1 и E_1 — коэффициент Пуассона и модуль Юнга при растяжении вдоль оси x , величины ν_2 и E_2 соответствуют растяжению вдоль оси y , а величины ν_3 и E_3 — вдоль оси z . Необходимость введения различных обозначений для коэффициента Пуассона и модуля Юнга при растяжении в разных направлениях связаны с анизотропией кристалла. На графике 3 цифрами обозначены: 1) ν_1/ν_1^∞ , 2) ν_2/ν_2^∞ , 3) ν_3/ν_3^∞ . Обозначения ν_k^∞ и E_k^∞ соответствуют макроскопическим значениям коэффициента Пуассона и модуля Юнга бесконечного кристалла, $k = 1, 2, 3$.

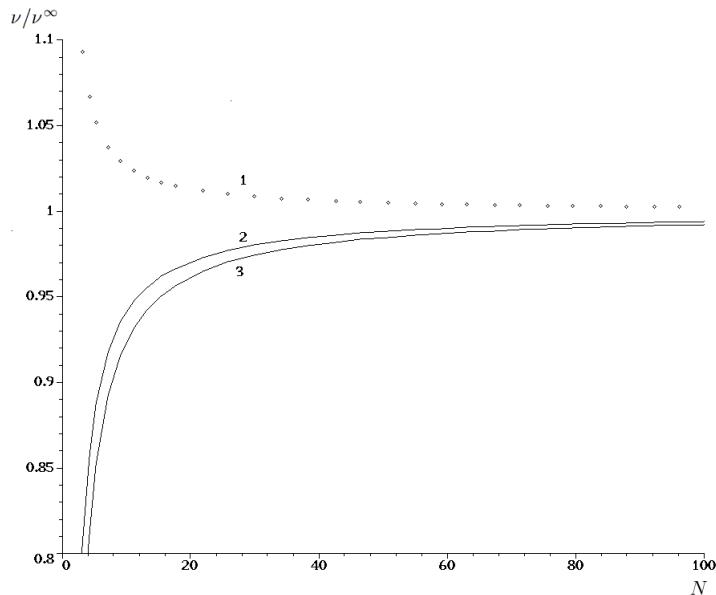


Рис. 3. Зависимость коэффициентов Пуассона от числа атомарных слоев.

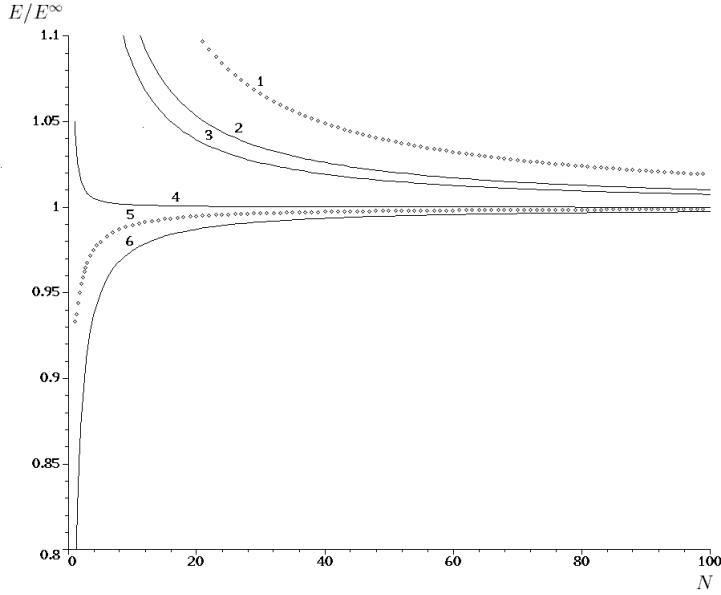


Рис. 4. Зависимость Модулей Юнга от числа атомарных слоев.

Обозначение “min” соответствует минимальному (при данном N) значению модуля Юнга, реализующемуся при $N^* = N$, обозначение “max” — максимальному значению, реализующемуся при $N^* = N - 1$. На графике цифрами обозначено: 1) E_1^{\max}/E_1^{∞} , 2) E_2^{\max}/E_2^{∞} , 3) E_3^{\max}/E_3^{∞} , 4) E_2^{\min}/E_2^{∞} , 5) E_1^{\min}/E_1^{∞} , 6) E_3^{\min}/E_3^{∞} , где E_k^{∞} — макроскопическое значение модуля Юнга бесконечного кристалла:

$$E_1^{\infty} = E_2^{\infty} = \frac{15}{7} G, \quad E_3^{\infty} = \frac{12}{5} G. \quad (3)$$

Показано, что форма и размеры нанокристалла вносят дополнительную анизотропию в его упругие свойства. На анизотропию, связанную с видом кристаллической решетки накладывается анизотропия, вызванная его размером и формой. Все упругие характеристики трехмерного нанокристалла существенно зависят от числа атомарных слоев N . При увеличении числа слоев все они стремятся к своим макроскопическим значениям, соответствующим бесконечному кристаллу.

Показано, что неоднозначность в определении размера нанообъекта приводит к неоднозначности таких макроскопических характеристик, как модуль Юнга. Особенno сильно это проявилось для нанобруса в направлении кристаллической решетки 111. Из полученных результатов следует, что нельзя однозначно рекомендовать выбор величины N^* . Для направления 111 предпочтительнее выбор $N^* = N$, тогда как для 100 более выгодно выбрать $N^* = N - 1$.

Масштабные эффекты вносят существенный вклад в значения упругих характеристи-

стик нанокристалла, особенно когда количество атомарных слоев исчисляется единицами. Ошибка в определении модуля Юнга при $N = 10$ может составлять более 20 процентов, однако уже при $N = 100$ ошибка составляет не больше 2 процентов.

Также в первой главе решена задача о нелинейном деформировании двумерного кристалла. Частицы взаимодействуют посредством парного потенциала Леннарда Джонса

$$\Pi(r) = D \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right]. \quad (4)$$

где r - расстояние между взаимодействующими частицами, a - равновесное расстояние между частицами, $D = \Pi(a)$ - энергия связи. Рассмотрен случай нелинейного деформирования бесконечной кристаллической решетки. Определены максимально возможные напряжения, возникающие при растяжении кристаллической решетки.

При рассмотрении конечного кристалла показано, что масштабные эффекты проявляются в упругих свойствах данной модели аналогично модели с линейным законом взаимодействия.

Во второй главе рассматривается изгибные колебания двумерной кристаллической полосы, имеющей а) кубическую, б) гексагональную решетку. Определяется спектр собственных частот колебаний таких кристаллов, строятся дисперсионные кривые. С другой стороны, собственные частоты колебаний определяются с использованием континуальной теории стержней (рассматриваются продольные и изгибные колебания), что позволяет выразить собственные частоты через упругие модули. Из сравнения собственных частот, найденных в рамках дискретного и континуального подходов, получаем условия, из которых определяются упругие модули. Результаты сравниваются с упругими характеристикамиnanoструктур, полученными ранее с помощью статического подхода.

На рисунках 5 и 6 приведено сравнение упругих характеристик nanoструктур (модуля Юнга и изгибной жесткости), полученных с помощью статического и динамического подходов для двуслойной полосы.

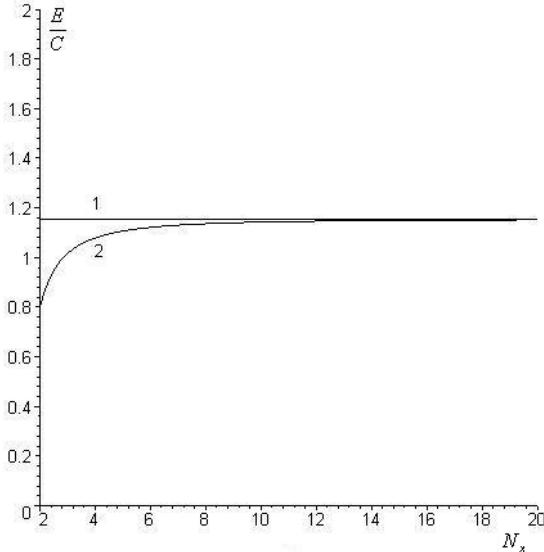


Рис. 5. Зависимость модуля Юнга от числа атомарных слоев вдоль оси x .

Прямая 1 на рисунке 5 показывает макроскопическое значение модуля Юнга (константа относительно количества слоев). При статическом рассмотрении двуслойной полосы бесконечной длины при $N_y^* = N_y$ получено значение модуля Юнга, полностью совпадающее с макроскопическим (тоже прямая 1). Кривая 2 соответствует динамическому подходу. В этом случае рассматривалась двуслойная полоса конечной длины, что объясняет расхождение с прямой 1 для короткой полосы (менее 12 слоев атомов). При увеличении длины полосы значение модуля Юнга и при динамическом подходе стремится к макроскопическому.

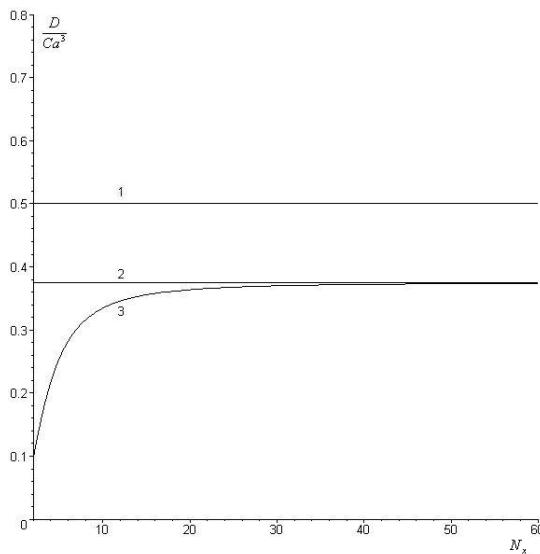


Рис. 6. Зависимость изгибной жесткости от числа атомарных слоев.

Прямая 1 на рисунке 6 показывает макроскопическое значение изгибной жесткости

для ширины полосы в два слоя. Прямая 2 обозначает значение изгибной жесткости, полученное из статического рассмотрения двуслойной полосы бесконечной длины. Как видно из рисунка, макроскопическое значение на 25 процентов больше. Результат исследования двуслойной полосы конечной длины с помощью динамического подхода представлен кривой 3. С увеличением длины полосы значение изгибной жесткости стремится к прямой 2 (статический подход).

В третьей главе рассматриваются кристаллы, имеющие сложные кристаллические решетки. Используется дискретная механическая модель сложной кристаллической решетки, содержащей частицы, обладающие как поступательными, так и вращательными степенями свободы. Частицы взаимодействуют между собой посредством сил и моментов. Макроскопические характеристики материала зависят не только от продольной жесткости межатомной связи, но и поперечной жесткости межатомной связи, отличной от нуля только при наличии моментного взаимодействия на межатомном уровне. Определяются характеристики межатомных связей для кристаллов, имеющих структуру алмаза (рисунок 7). Рассматриваются углерод, кремний, германий и др. Используются выражения для макроскопических тензоров жесткости, зависящие от тензоров жесткости межатомных связей и векторов, определяющих геометрию решетки.

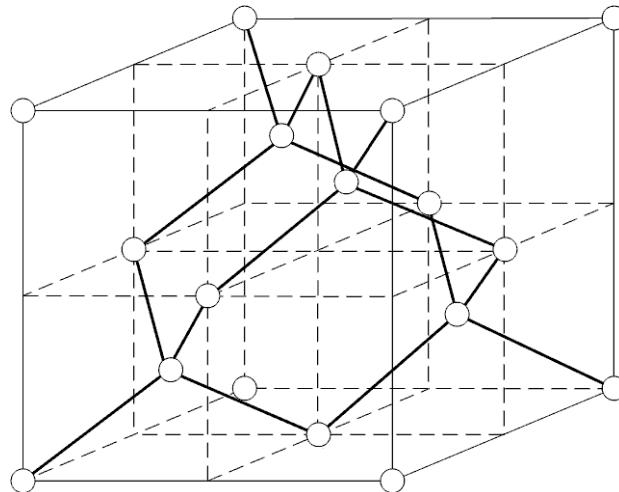


Рис. 7. Решетка алмаза.

Для сложной кристаллической решетки тензоры жесткости вычисляются по формулам

$${}^4\underline{\underline{A}}^* = \frac{1}{2V_*} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \underline{a}_{\alpha\beta}^\gamma \underline{\underline{A}}_{\alpha\beta}^\gamma \underline{a}_{\alpha\beta}^\gamma, \quad \underline{A}_\beta^\gamma = \frac{1}{2V_*} \sum_\alpha \underline{\underline{A}}_{\alpha\beta}^\gamma, \quad (5)$$

где α — номер ячейки (пробегает все ячейки, с которыми взаимодействует данная); $\underline{a}_{\alpha\beta}^\gamma$ — вектор, проведенный из частицы γ данной ячейки к частице β ячейки α ; V_* — объем

элементарной ячейки. Тензоры жесткости межатомных связей представляются в виде

$$\underline{\underline{A}}_{\alpha\beta}^{\gamma} = A_{\alpha\beta}^{\gamma} \underline{a}_{\alpha\beta}^{\gamma} \underline{a}_{\alpha\beta}^{\gamma} + D_{\alpha\beta}^{\gamma} \underline{d}_{\alpha\beta}^{\gamma} \underline{d}_{\alpha\beta}^{\gamma}. \quad (6)$$

$$\underline{a}_{\alpha} \underline{a}_{\alpha} + \underline{d}_{\alpha} \underline{d}_{\alpha} = (\underline{a}_{\alpha})^2 \underline{\underline{E}}. \quad (7)$$

Коэффициенты $A_{\alpha\beta}^{\gamma}$ в формуле (6) характеризуют продольную жесткость межатомной связи, а коэффициенты $D_{\alpha\beta}^{\gamma}$ — поперечную жесткость. Собственно жесткостями являются произведения $A_{\alpha\beta}^{\gamma} \underline{a}_{\alpha\beta}^{\gamma} {}^2$ и $D_{\alpha\beta}^{\gamma} \underline{d}_{\alpha\beta}^{\gamma} {}^2$. Отметим, что наличие поперечных жесткостей свидетельствует о нецентральности межатомного взаимодействия.

Определены характеристики межатомных связей для кристаллов, имеющих структуру алмаза (углерод, кремний, германий). Показано, что отношение поперечной жесткости ковалентной связи атомов углерода к продольной в кристаллах алмаза лежит в промежутке от 0.72 до 0.50, т. е. поперечная жесткость сравнима с продольной и учет ее необходим для расчета ковалентных кристаллов. Для кристаллов кремния и германия подобное отношение составляет 0.34. В последовательности C-Si-Ge расчетная жесткость ковалентной связи убывает соответственно с увеличением межатомного расстояния.

Для кристалла, имеющего структуру алмаза, определяются зависимости упругих характеристик от размеров кристалла (рисунки 8, 9).

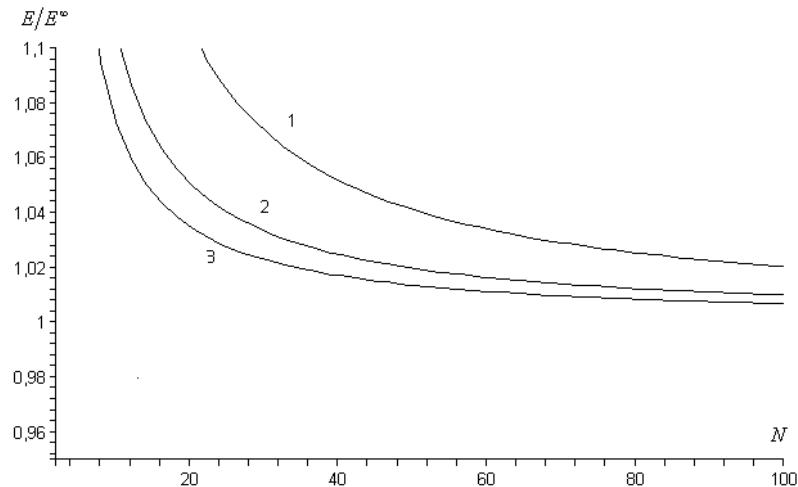


Рис.8. Зависимость модулей Юнга от числа атомарных слоев, $N^* = N - 1$.

На графике цифрами обозначено: 1) E_1^{\max}/E_1^{∞} , 2) E_2^{\max}/E_2^{∞} , 3) E_3^{\max}/E_3^{∞} , где E_k^{∞} — макроскопическое значение модуля Юнга бесконечного кристалла.

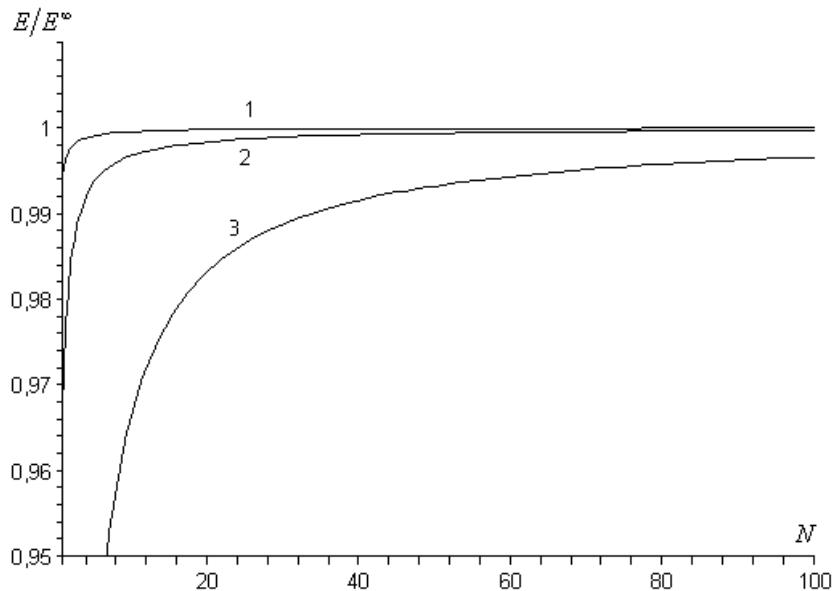


Рис.9. Зависимость модулей Юнга от числа атомарных слоев, $N^* = N$.

На графике цифрами обозначено: 1) E_2^{\min}/E_2^{∞} , 2) E_1^{\min}/E_1^{∞} , 3) E_3^{\min}/E_3^{∞} .

Подобно результатам, полученным для простых решеток, ошибка в определении модуля Юнга при $N = 10$ может составлять 24 процента, однако уже при $N = 100$ ошибка составляет не больше 2 процентов.

В заключении

сформулированы основные результаты работы

1. Получены зависимости упругих характеристик нанокристаллов от их размеров и формы. Рассматривались нанокристаллы, обладающие как плотноупакованными (гравитационная кубическая), так и неплотноупакованными (решетка алмаза) кристаллическими решетками. Так как упругие свойства данных решеток анизотропны, то упругие характеристики определялись в системах осей, связанных с направлениями решетки 100 и 111. Рассматривались нанопластина (кристалл содержит конечное число слоев по одному из направлений (x, y, z) и бесконечное по двум другим направлениям) и нанобруск (бесконечное число слоев по одному из направлений и конечное по двум другим направлениям). Полученные результаты свидетельствуют о том, что форма и размеры нанокристалла вносят дополнительную анизотропию в его упругие свойства. На анизотропию, связанную с видом кристаллической решетки накладывается анизотропия, вызванная его размером и формой.

Все упругие характеристики нанокристаллов существенно зависят от числа атомарных слоев N , в особенности когда количество атомарных слоев исчисляется едини-

цами. При увеличении числа слоев все они стремятся к своим макроскопическим значениям, соответствующим бесконечному кристаллу.

2. Решена задача о нелинейном деформировании двумерного кристалла. Определены максимально возможные напряжения, возникающие при растяжении. Показано, что масштабные эффекты проявляются при нелинейном деформировании данной модели аналогично модели с линейным законом взаимодействия.
3. Решена задача о собственных колебаниях двумерной кристаллической полосы, имеющей кубическую и гексагональную решетку, на основе которой определены зависимости упругих характеристик от количества слоев атомов. Проведено сравнение с характеристиками тех же моделей наноструктур, полученными с помощью статического подхода, а также с макроскопическими значениями. Значения модуля Юнга, полученные с помощью различных подходов, стремятся к макроскопическому значению с увеличением длины полосы (ростом числа атомарных слоев). При $N > 12$ ошибка составляет 1%. Макроскопическое значение изгибной жесткости для двуслойной полосы на 25 процентов выше значения, полученного с помощью дискретного подхода. Значения изгибной жесткости, полученные с помощью статического и динамического подходов совпадают с увеличением длины полосы ($N > 40$).
4. Для кристаллов, имеющих структуру алмаза (углерод, кремний, германий), получены выражения для макроскопических тензоров жесткости, зависящие от тензоров жесткости межатомных связей и векторов, определяющих геометрию решетки. Определены характеристики межатомных связей. Показано, что отношение поперечной жесткости ковалентной связи атомов углерода к продольной в кристаллах алмаза лежит в промежутке от 0.72 до 0.50, т. е. поперечная жесткость сравнима с продольной и учет ее необходим для расчета ковалентных кристаллов. В последовательности C-Si-Ge расчитанная жесткость ковалентной связи убывает соответственно с увеличением межатомного расстояния.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Лобода О.С., Кривцов А.М. Влияние масштабного фактора на модули упругости трехмерного нанокристалла // Известия РАН. Механика твердого тела. 2005. № 4. С. 27–41.

2. Loboda O. S., Krivtsov A. M. Determination of elastic constants for 3D-nanocristal // Proc. of XXXII Summer School "Advanced Problems in Mechanics 2004", St. Petersburg, Russia. C. 268–274.
3. Лобода О. С. Сравнение статического и динамического подходов к определению упругих характеристик наноструктур // Труды XXI Международной конференции "Математическое моделирование в механике сплошных сред. Методы граничных и конечных элементов", 4 - 7 октября, 2005, Санкт-Петербург. Т. 2. С. 323–328.
4. Loboda O. S. Comparison of discrete and continuum modeling for 2D nanocrystal stripe vibrations // Proc. of XXXIII Summer School "Advanced Problems in Mechanics 2005", St. Petersburg, Russia. C. 243–250.
5. Loboda O. S., Krivtsov A. M., Morozov N. F. Scale effect in elastic end strength properties of nanostructures // Proc. of 16th European Conference of Fracture (ECF16), Alexandroupolis, Greece, July 3 - 7, 2006.
6. Loboda O. S. Scale effect in elastic properties of nanostructures with complex crystal lattices. Proc. of XXXIV Summer School "Advanced Problems in Mechanics 2006", St. Petersburg, Russia.