



УДК 539.2

© 2008

Д. А. Закарян, В. В. Картузов

Моделирование влияния масштабного фактора на теоретическую прочность наночастицы с алмазоподобной структурой

(Представлено академиком НАН Украины В. В. Скороходом)

The theoretical strength of diamond-like nanoparticles under uniaxial stretching and compression is calculated by the method of pseudopotential. The surface energy of a nanoparticle is defined through the energy of interaction of atomic planes. The functional dependence of the strength on the size, depression, and form of a nanoparticle (nanoplate, nanobar) is obtained. The minimum distance from the external surface of a nanobar, where the theoretical strength coincides with its value for massive samples, as well as the minimum area of the nanobar base when the theoretical strength does not depend on the base form, is evaluated.

Широкий спектр практических приложений наночастиц как базовых структурных единиц нанокомпозитов делает актуальной тему исследования малых частиц. Начиная с 80-х годов, интерес к малым частицам определил большое число публикаций [1–6].

Непосредственное экспериментальное исследование физико-механических свойств наночастиц затруднено, так как получение достоверных результатов является непростой методической задачей из-за возможного влияния масштабного фактора на прочностные характеристики испытываемых образцов [2]. Моделирование физико-химических процессов для таких систем осложняется рядом причин. С одной стороны, обычные методы квантовой химии оказываются сомнительными в применении к описанию систем, содержащих сотни и тысячи атомов, а с другой — к малым частицам неприменима и макроскопическая термодинамика, в связи с невозможностью разделения объемных и поверхностных свойств [3]. Считается, что поверхностная энергия наночастицы играет основную роль в изменении ее прочностных характеристик. У массивных образцов доля поверхностной энергии мала по сравнению с объемной, поэтому ею можно пренебречь, а для достаточно малых частиц значение этих энергий соизмеримы.

Среди работ последних лет особое место занимают публикации, посвященные определению поверхностной энергии в зависимости от формы и размера частиц с применением

элементов теорий макро- и микроуровней [3–5]. Для учета поверхностной энергии наночастиц (в зависимости от их размера и форм) авторы статьи [4] используют термодинамическую модель. Поверхностная энергия выражается через поверхностное натяжение при равновесном состоянии системы. Следствием данных предположений является то, что все малые частицы сжаты давлением Лапласа. Между тем эксперимент показывает, что не всегда параметр решетки у кристаллических частиц уменьшается с уменьшением их размеров. Достаточно часты ситуации, когда параметр решетки не изменяется или даже растет с уменьшением размера частиц. Это означает, что при уменьшении линейных размеров частиц поверхностные силы не всегда сводятся исключительно к давлению Лапласа. В работе [5] авторы определяют поверхностную энергию наночастицы через энергию разрыва связи между атомами. Однако рассчитанная поверхностная энергия слабо зависит от типа структуры наночастиц.

Иное предположение авторов работ [6–8], которые утверждают, что принципиальный “произвол” в определении размера наночастицы приводит к неоднозначности в определении многих ее механических характеристик. При этом авторы рассматривают произвольный выбор размера наночастиц только в одном направлении выбранной кристаллографической оси. Если этот же подход применять для обратного направления этой же оси, и усреднить результаты, то устраняется “произвол” выбора характерного размера наночастицы. В результате получается, что и наночастица и массивный образец имеют одинаковые механические свойства.

Задача данного исследования — построение на основе метода априорного псевдопотенциала [9] аналитической модели, которая бы адекватно описывала механические свойства наночастиц с учетом роли развитой поверхности частицы. Для описания процесса деформации наночастиц (при одноосном нагружении) предлагается использовать величину энергии взаимодействия между атомными плоскостями, перпендикулярными к оси нагружения.

Так как наночастицы, согласно определению работы [10], обладают свойствами кристалла, структуру наноалмазоподобных частиц будем описывать в гексагональных осях, выбрав за ось z пространственную диагональ куба [111]. Тогда плоскости $\{111\}$, которые являются плоскостями октаэдра, будут иметь индексы 001 (т. е. являются базисными плоскостями).

Структура алмазоподобных частиц в этом случае будет описываться трехслойным чередованием атомных плоскостей (001) вида $AA'BB'CC'$. Расстояние между двумя плотноупакованными атомными плоскостями типа A и A' ($B-B'$, $C-C'$) равно $c/4$, а A' и B ($B'-C$) — $c/12$, где c — длина пространственной диагонали куба [111] ($c = a^* \sqrt{3}$, a^* — параметр кубической решетки). Элементарная ячейка содержит шесть атомов, которые находятся на этих плоскостях. Первые два атома на плоскостях A и A' находятся в идентичных позициях. Так же на идентичных позициях находятся третий и четвертый атомы на плоскостях B и B' , а пятый и шестой — на плоскостях C и C' . Третий смещен (по отношению к первым двум атомам) на вектор $\rho_{\text{I}} = (2/3)\mathbf{a} + (1/3)\mathbf{b}$ в своей плоскости, а пятый (по отношению к четвертому атому) — на вектор $\rho_{\text{II}} = (1/3)\mathbf{a} + (2/3)\mathbf{b}$, где \mathbf{a} и \mathbf{b} — векторы гексагональной решетки на базисной плоскости (рис. 1).

Энергия взаимодействия между атомными плоскостями вычисляется с помощью межатомных потенциалов, которые строятся по схеме, приведенной в работе [11], где показано, что материал, вероятнее всего, разрушается по межслоевому пространству, где расстояние между атомными плоскостями составляет $c/4$.

В качестве моделей наночастицы используем: а) нанопластину с конечным числом базисных плоскостей (Q) по пространственной оси z ; б) бесконечный нанобрус с основани-

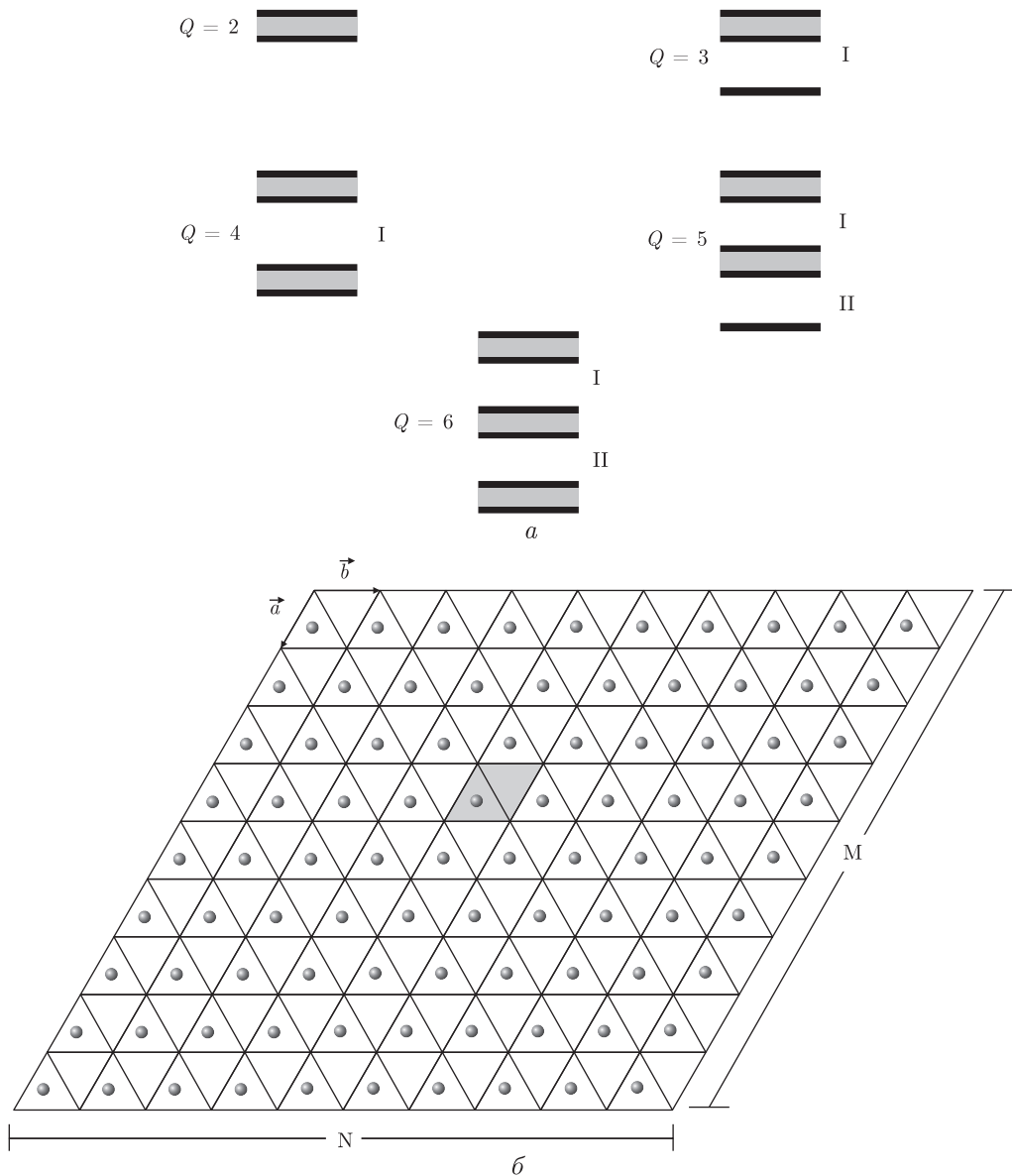


Рис. 1. Расположения базисных плоскостей в зависимости от их количества Q (а) и базисная площадь алмазоподобных материалов в гексагональных осях (б). M, N — число ячеек

ем ограниченного размера по пространственным осям x, y ; в) нанобрус с ограниченными наноразмерами по трем пространственным осям. На рис. 1 схематически показан вид нанопластины, состоящий из определенного числа атомных плоскостей (в проекции на координатной плоскости ZOY). Заштрихованные полосы соответствуют сильно связанным атомным плоскостям [1, 12], которые находятся на расстоянии $c/12$ (их будем учитывать как некую структурную единицу). Нанопластину представляем в виде набора параллельных структурных единиц, расположенных друг от друга на расстоянии $c/4$. При нагружении нанопластины расстояние между соседними структурными единицами изменяется. В идеальном случае (бесконечного образца материала по трем координатным осям) энергия взаимодействия между этими структурными единицами равна Φ_0 [11]. Для материала, раз-

мер которого ограничен хотя бы по одной координате, при вычислении энергии взаимодействия между структурными единицами надо учитывать и энергию внешних поверхностей. В случае нанопластины имеем две замыкающие (атомные) поверхности.

Будем рассматривать наночастицы (нанобрус, нанопластина), у которых базисная площадь совпадает с плотноупакованной атомной плоскостью, перпендикулярно оси деформации. Предполагая, что внешняя поверхность нанопластины обладает энергией, равной половине энергии межплоскостного взаимодействия (с ближайшей отсутствующей атомной плоскостью), можно вычислить энергию взаимодействия атомных плоскостей для выбранных структурных моделей. Если поверхностная энергия играет заметную роль при определении механических характеристик материалов, то возникает вопрос о наличии разных значений для теоретической прочности материала в зависимости от расстояния до поверхности. Из экспериментов известно, что ближе к поверхности материал более прочен, чем в объеме. Объяснение этому может дать вычисление энергии взаимодействия между структурными единицами в зависимости от их расстояния до свободной поверхности.

Рассмотрим полубесконечный образец, у которого свободная поверхность совпадает с плотноупакованной плоскостью. Если для бесконечного образца энергия взаимодействия между соседними структурными единицами равна Φ_0 , то из-за наличия энергии свободной поверхности частицы, ее значение изменится. Введем термин “мезослой”, для системы, состоящий из двух параллельных структурных единиц, расстояние между которыми составляет $c/4$. Для определения энергии взаимодействия между структурными единицами (при наличии свободной поверхности) предлагается следующее усреднение по двум соседним мезослоям. Пусть для I и II мезослоев (см. рис. 1) энергия взаимодействия в нулевом порядке равна Φ_0 , а свободная поверхность имеет энергию $1/2\Phi_1$. Определим энергию взаимодействия I мезослоя как среднее арифметическое:

$$\Phi_I = \frac{1}{2} \left(\Phi_0 + \Phi_0 + \frac{\Phi_1}{2} \right) = \Phi_0 + \frac{\Phi_1}{2^2}. \quad (1)$$

Для II мезослоя энергию взаимодействия определяем, исходя из уточненного значения энергии I мезослоя:

$$\Phi_{II} = \frac{1}{2} (\Phi_I + \Phi_0) = \Phi_0 + \frac{\Phi_1}{2^3}, \quad (2)$$

а для i -го слоя

$$\Phi_i = \Phi_0 + \frac{\Phi_1}{2^{i+1}}. \quad (3)$$

Таким образом, получено распределение поверхностной энергии по мезослоям в зависимости от расстояния внешней поверхности (неявно выраженного в номере слоя).

На рис. 2 представлена зависимость теоретической прочности от расстояния до внешней поверхности для полубесконечного алмазного образца. На глубине $h = 9a^*$ теоретическая прочность σ_1 при сжатии и σ_2 при растяжении стремится к своему значению, характерному для массивных образцов. Для алмазного полубесконечного образца $h = 3,2113$ нм, для BN $h = 3,2803$ нм, а для SiC $h = 39,135$ нм. (Значение теоретической прочности при сжатии и растяжении на рисунках и таблицах приведены в ГПа.)

Если объект имеет ограниченный размер по пространственной оси z (число атомных плоскостей равно Q), то надо учитывать и влияние энергии 2-й свободной поверхности.

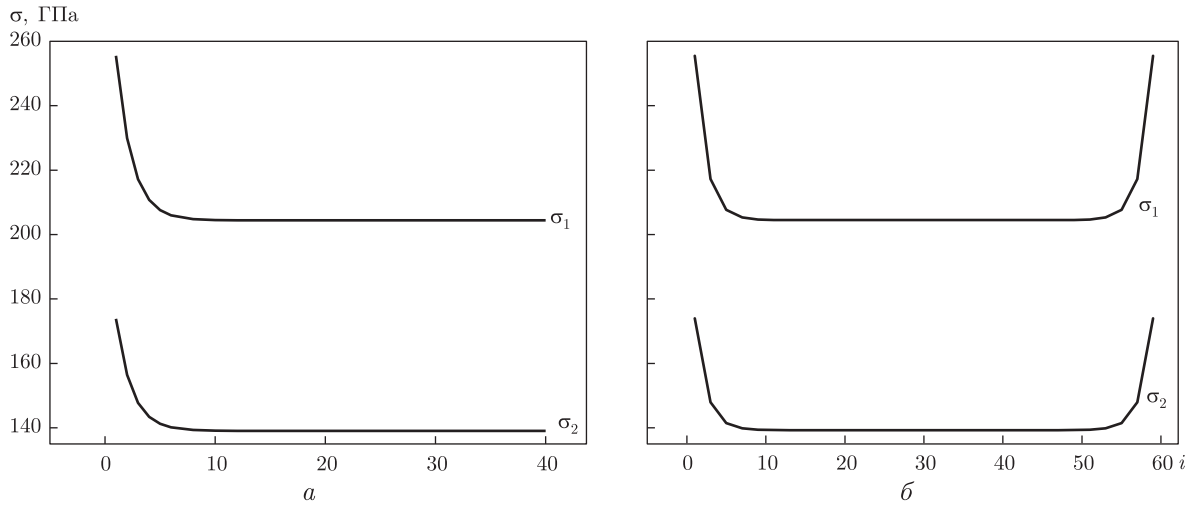


Рис. 2. Зависимость теоретической прочности (при сжатии σ_1 и растяжении σ_2) от расстояния до внешней поверхности: a — полубесконечного алмазного образца; b — алмазной нанопластины, когда число плотноупакованных атомных плоскостей $Q = 2i = 120$

Пусть эта поверхность имеет энергию $\Phi_2/2$. Метод вычисления распределения энергии взаимодействия, учитывающий 2-ю внешнюю поверхность такой, как и для первой. В итоге получаем для i -го слоя

$$\Phi_i = \Phi_0 + \Phi_1 \frac{1}{2^{i+1}} + \Phi_2 \frac{1}{2^{j+2-i}} + \frac{1}{j \cdot 2^{j+1}} (\Phi_1 + \Phi_2), \quad (4)$$

где j — число слоев в наночастице. Число слоев j и число атомных плоскостей Q связаны между собой:

$$Q = 2j, \quad \text{тогда} \quad \Phi_1 = \Phi_2,$$

$$Q = 2j + 1, \quad \text{соответственно} \quad \Phi_1 \neq \Phi_2; \quad \Phi_2 = \Phi_0.$$

Последнее слагаемое в (4) обеспечивает закон сохранения полной энергии системы при ограниченном числе атомных плоскостей Q . Соотношение (4) можно использовать для вычисления энергии межслойного взаимодействия как для массивных образцов, так и для нанопластинок.

В случае нанопластины зависимость теоретической прочности от расстояния до внешней поверхности представлена на рис. 2, b . В данном случае число плотноупакованных атомных плоскостей $Q = 120$ четное, $\Phi_1 = \Phi_2$, что приводит к одинаковому виду зависимости прочность — глубина от двух внешних поверхностей.

В случае бесконечного нанобруса (базисная плоскость наночастицы имеет размеры Na и Mb (см. рис. 1), а количество их бесконечное, N, M — целые числа), учитываем энергию боковых поверхностей. По условию задачи, вычисляем механические характеристики при одноосных нагружениях, используя энергию взаимодействия между структурными единицами. Последние перпендикулярны оси нагружения. Поэтому вместо боковых поверхностей мы рассматриваем боковые атомные ряды на плоскостях. Энергия взаимодействия между боковыми атомами, находящимися на соседних плоскостях, представляет искомую долю

поверхностной энергии. Тогда, энергию взаимодействия между атомными слоями можно представить в виде

$$\Phi = \frac{N_1\Phi_0 + N_2\Phi_B}{N_1 + N_2}, \quad (5)$$

где N_1 — число атомов на плоскостях, находящихся внутри нанобруса; N_2 — крайние атомы этих плоскостей; Φ_B — энергия взаимодействия между крайними атомами в соседних слоях. В данном случае

$$N_1 = (N - 2)(M - 2), \quad N_2 = 2(M + N - 2). \quad (6)$$

Учитывая число связей крайних, а также угловых атомов наночастицы на базисных плоскостях (для энергии мезослойного взаимодействия), получаем

$$\Phi = \Phi_0 \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{N} \right) - \frac{8}{9MN} \right], \quad (7)$$

если базисная плоскость представляет параллелограмм со сторонами Ma и Nb , и

$$\Phi = \Phi_0 \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{N} \right) + \frac{5}{3MN} \right] \quad (8)$$

для прямоугольника со сторонами $Ma\sqrt{3}/2$ и Nb с одинаковой площадью базисного основания.

Когда $M, N \rightarrow \infty$, то $\Phi \rightarrow \Phi_0$.

В случае ограниченного бруса или наноластины для i -го слоя имеем

$$\Phi_i = \Phi_0^* + \Phi_1^* \frac{1}{2^{i+1}} + \Phi_2^* \frac{1}{2^{j+2-i}} + \frac{1}{j2^{j+1}} (\Phi_1^* + \Phi_2^*). \quad (9)$$

Здесь

$$\Phi_k^* = \Phi_k \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{N} \right) - \frac{8}{9MN} \right] \quad (10)$$

или

$$\Phi_k^\bullet = \Phi_k \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{N} \right) + \frac{5}{3MN} \right], \quad k = 0, 1, 2. \quad (11)$$

В случае бесконечного нанобруса значение теоретической прочности зависит от размера сечения бруса (т.е. от чисел M и N). Рассмотрено два типа сечения — параллелограмм и прямоугольник. Результаты расчетов зависимости теоретической прочности от размера и типа сечения бесконечного алмазного нанобруса представлены в табл. 1. При малых значениях M и N , прочнее нанобрус с прямоугольной основой (сечением). При сечениях одинакового типа и размера, более прочен тот нанобрус, у которого периметр сечения больше. Для бесконечного алмазного нанобруса, имеющего прямоугольную форму сечения размером $M \cdot N = 30$ (где $M = 5, N = 6$), прочность при сжатии — $\sigma_1 = 240,75$, а при растяжении — $\sigma_2 = 163,799$, а в случае $M = 15$ и $N = 2$ — $\sigma_1 = 254,38$, $\sigma_2 = 173,07$.

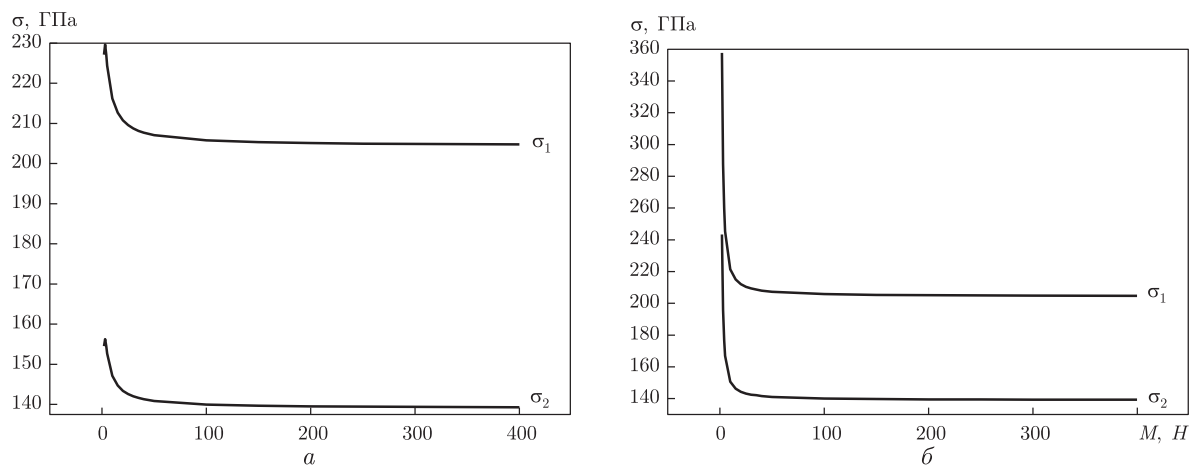


Рис. 3. Зависимость теоретической прочности от размера базисной площади (сечения) алмазного бесконечного нанобруса, когда сечения имеют форму: a — параллелограмм, b — прямоугольник. M, N — число ячеек

В случае нанобруса, состоящего из 120 плотноупакованных атомных плоскостей, на расстоянии от поверхности $h_1 = a^* \sqrt{3} \cdot 50/6$ значение теоретической прочности при сжатии и растяжении минимальное (рис. 3). При четных значениях Q , теоретическая прочность изменяется в зависимости от расстояния до внешней поверхности как симметричная функция, чего нельзя сказать о наночастице, содержащей нечетное число плотноупакованных атомных слоев (см. рис. 1). При нечетном числе атомных слоев внешние поверхности наночастицы имеют разные энергии, что приводит к несимметричному распределению энергии по длине нанобруса. При увеличении числа атомных плоскостей общая картина распределения энергии не изменяется. В случае $Q = 1200$, на расстоянии от первой поверхности $h_1 \geq a^* \sqrt{3} \cdot 50/6$ и от второй поверхности $h_2 \geq a^* \sqrt{3}(Q/6) - h_1$, значение теоретической прочности не изменяется и совпадает со значением теоретической прочности для массивных образцов (табл. 2).

В табл. 2 приведены расчетные значения теоретической прочности при сжатии σ_1 и растяжении σ_2 для алмазоподобных наночастиц в виде нанобруса, в зависимости от ее размера и формы основания (прямоугольник или параллелограмм).

Отметим, что при значениях $M = N = 2500$, теоретическая прочность при сжатии и растяжении для нанобруса, с основанием прямоугольника или параллелограмма, не отличаю-

Таблица 1

$M = N$	Бесконечный нанобрус			
	с основой параллелограмма		с прямоугольной основой	
	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2
2	227,124	154,527	357,722	243,384
3	229,645	156,245	287,694	195,735
4	227,124	154,527	259,772	176,741
5	224,399	152,671	245,293	166,890
10	216,222	147,112	221,446	150,664
15	212,689	144,706	215,012	146,286
20	210,770	143,401	212,077	144,292
25	209,572	142,585	210,408	143,154

Таблица 2

Алмазоподобная керамика	Нанобрус с прямоугольной основой		Нанобрус с основой параллелограмма			
	$Q = 100; M = N = 25; i = 2$		$Q = 100; M = N = 25; i = 2$		$Q = 120; M = N = 2500; 30 \leq i \leq 570$	
	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2
C	236,71	161,05	235,77	160,40	204,40	139,07
BN	203,14	138,09	202,30	137,50	175,40	119,24
SiC	170,88	119,42	170,20	118,94	147,56	103,12
AlN	102,21	63,39	101,80	68,11	88,26	59,05

Примечание. Q — число атомных слоев; M, N — целые числа, ответственные за размеры основания нанобруса, а i — номер мезослоя, характеризующий расстояние до внешних поверхностей.

Таблица 3

Форма		$M = N = 25$	$M = N = 50$	$M = N = 100$	$M = N = 150$	$M = N = 200$	$M = N = 300$	$M = N = 500$
I*	σ_1	180,02	179,84	178,71	178,32	178,13	177,93	177,78
I	σ_2	127,21	125,68	124,89	124,62	124,49	124,35	124,24
II**	σ_1	182,75	180,03	178,75	178,34	178,14	177,94	177,78
II	σ_2	127,71	125,80	124,92	124,63	124,49	124,35	124,24

* Параллелограмм; ** прямоугольник.

тся друг от друга. Исследование (вычислительный эксперимент) показало, что при значениях $M = N \geq 500$ значение теоретической прочности (при растяжении и сжатии) не зависит от формы базисной площадки. Сравнительные расчетные зависимости теоретической прочности SiC нанобруса от формы базисной площади при $Q = 10; i = 2$ приведены в табл. 3.

Прочность наночастиц при одноосных деформациях достаточно сильно зависит от размера частиц вдоль оси нагружения, а также от размеров и типа сечения нанобруса и является функцией расстояния от внешней поверхности частицы.

Теоретическая прочность нанобруса (наноластины) при четном значении числа атомных плоскостей по оси деформации на одинаковых расстояниях от внешних поверхностей имеет одинаковые значения в отличие от наночастиц с нечетным числом атомных плоскостей. Для наноластины, имеющей толщину $h > 28,868a^*$, значение теоретической прочности на расстояниях $\geq 14,434 \cdot a^*$ от внешней поверхности, всегда стремится к своему значению для массивных образцов. Теоретическая прочность не зависит от формы основания нанобруса при значениях площади основания $S \geq 44200a^{*2}$.

1. Гусев А. М. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физ. наук. — 1998. — **168**, № 2. — С. 55–82.
2. Столяров В. В., Саламгариев Х. Ш. Методические особенности определения механических свойств ультрамелкозернистых материалов // Физика металлов и металловедения. — 2005. — **100**, № 3. — С. 109–114.
3. Нагаев Э. Л. Малые металлические частицы // Успехи физ. наук. — 1992. — **162**, № 9. — С. 49–121.
4. Vamard A. S., Zapol P. A model for the phase stability of arbitrary nanoparticles as a function of size and shape // J. Chem. Phys. — 2004. — **121**, No 9. — P. 4276–4283.
5. Смирнов Б. М. Кластеры с плотной упаковкой // Успехи физ. наук. — 1992. — **162**, № 1. — С. 119–162.
6. Андриевский Р. А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. — 1994. — **63**, № 5. — С. 431–448.
7. Кривцов А. М., Морозов Н. Ф. О механических характеристиках наноразмерных объектов // Физика тверд. тела. — 2002. — **44**, № 12. — С. 2158–2163.

8. Лобода О. С., Кривцов А. М. Влияние масштабного фактора на модули упругости трехмерного нанокристалла // Механика тверд. тела. – 2005. – № 4. – С. 27–41.
9. Петров Ю. И. Физика малых частиц. – Москва: Наука, 1982. – 358 с.
10. Пилянкевич А. Н., Закарян Д. А. Нелокальный модельный псевдопотенциал. 2. Алмаз и BN // Укр. физ. журн. – 1986. – **31**, № 1. – С. 93–96.
11. Закарян Д. А., Картузов В. В. Исследование прочностных характеристик титана на основе вычисления энергии взаимодействия между плотноупакованными атомными плоскостями // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении // Тр. Ин-та пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. – 2003. – **6**. – С. 59–66.
12. Закарян Д. А., Картузов В. В. Расчет теоретической прочности алмазоподобных материалов исходя из энергии взаимодействия атомных плоскостей // Доп. НАН України. – 2006. – № 7. – С. 94–99.

*Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 13.06.2007