

УДК 539.12-164 + 539.3

Вплив кількості моношарів на пружні властивості ультратонких плівок зі структурою цинкової обманки

Пелещак Р. М., Мацько М. Б., Станько М. Г.

BoyMikhe1@mail.ru

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, кафедра загальної фізики,
вул. Стрийська 3, м. Дрогобич, 82100

У рамках моделі пружного континууму досліджено залежність модуля Юнга і коефіцієнта Пуассона в ультратонкій плівці зі структурою цинкової обманки від кількості атомних моношарів (N) для кристалографічної площини (110) та зроблено порівняльний аналіз з відповідними значеннями для кристалографічних площин (111), (100). Показано, що пружні характеристики двовимірного нанокристалу зі структурою цинкової обманки для трьох вказаних кристалографічних площин суттєво залежать від кількості атомних шарів N . Встановлено, що у наноплівках для кристалографічної площини (110) пружні сталі при $N \rightarrow \infty$ є не симетричними відносно перестановки індексів $C_{kn} \neq C_{nk}$.

1. Вступ

Розвиток нанотехнологій в останні роки привів до необхідності побудови аналітичних моделей, що дозволяють описати фізико-механічні властивості наноб'єктів (2D, 1D, 0D- наносистем). Як показують результати мікро-і макро експериментів значення модулів пружності в об'ємних матеріалах не співпадають з відповідними значеннями для наноб'єктів [1]. Одним з методів визначення пружних характеристик наноб'єктів є дослідження мікрорельєфу, що утворюється при розтягуванні зразка, що має ультратонкі шари [2]. Неспівпадання модулів пружності в об'ємних монокристалах і наносистемах пов'язане, з одного боку зі специфікою внутрішньої структури матеріалу, а з іншого - зумовлене проявом дискретності на нанометровому масштабному рівні.

В даній роботі проведено дослідження залежності коефіцієнта Пуассона і модуля Юнга нанорозмірної плівки зі структурою цинкової обманки в кристалографічній площині (110), у залежності від кількості моношарів і проведено порівняльний аналіз впливу кількості моношарів на модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона нанорозмірної плівки з структурою цинкової обманки з кристалографічними площинами (111), (100) з гексагональною щільно упакованою ґраткою. Отримані результати для площин (111), (100) узгоджуються з вже отриманими в роботах [3,4] оскільки в цих площинах атоми забудовані однаково для двох згаданих кристалічних структур. Для монокристалічної плівки зі структурою цинкової обманки для площини (110) вперше отримані та проаналізовані залежності модуля Юнга та коефіцієнта Пуассона від кількості моношарів.

2. Структура цинкової обманки

Розглянемо як забудовані атоми у структурі цинкової обманки в кристалографічних площинах ((100), (110), (111)) (рис. 1). Під А та В розуміємо атоми різного сорту, а під nA і nB ми розуміємо

атом типу А чи атом типу В у n-му атомарному шарі.

Для структури цинкової обманки є три площини з найменшими індексами, тому доцільно розглянути пружні характеристики в цих напрямках. Двовимірні монокристали, зображені на рис.1, мають нескінченну довжину в напрямку x і має $N > 2$ атомарних шарів у напрямку y [5].

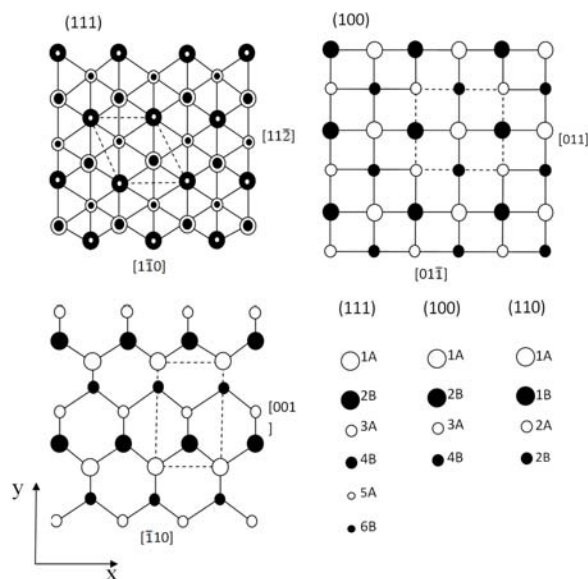


Рис. 1. Проекція кристалічної структури цинкової обманки на поверхні з низькими індексами[5]

3. Модулі пружності в двовимірній наноплівці зі структурою цинкової обманки

Для дослідження впливу масштабного фактора на механічні характеристики матеріалу розглядається нанодвовимірний монокристалічний матеріал з структурою цинкової обманки. Взаємодія між атомами вважається парною і розглядається тільки з найближчими сусідами як і у випадку[3,4].

3.1. Площина (110)

Кожен атом взаємодіє тільки з найближчими сусідами по кристалічній решітці. До атомів на

торцях кристала прикладені постійні розтягуючі сили Q . Атом який знаходиться в середині кристалу взаємодіє як мінімум з трьома парами найближчих сусідів. Напрями в яких взаємодіють атоми не еквівалентні між собою, оскільки взаємодія відбувається з атомами на дещо різних відстанях причому в даній площині має місце взаємодія між атомами одного та різного сорту. Мінімальна кількість шарів яку може містити кристал $N=3$. Дво-мірний кристал для цієї кристалографічної площини може складатись тільки з парної кількості шарів $N=2n$ тому найменше число шарів яке буде розглядатись для цієї площини $N=4$.

У площині (110) (див. рис.2) найближчих сусідів буде три різних пари по два атоми. Тому в рівнянні рівноваги потрібно врахувати взаємодію з трьома типами найближчих сусідів. Розглянутий деформований стан плівки повністю буде визначатися відстанню a_1 між сусідніми атомами в кожному шарі та відстанями h_1 і h_2 між шарами, причому $h = (h_1 + h_2)/2$. Позначимо символами b_1 та b_2 відстані між найближчими атомами в сусідніх шарах. Очевидно, що $b_1^2 = a_1^2/4 + h_1^2$ та $b_2^2 = a_1^2/4 + h_2^2$. Здійснимо уявний переріз монокристалічної плівки вздовж прямої АВ (рис.2).

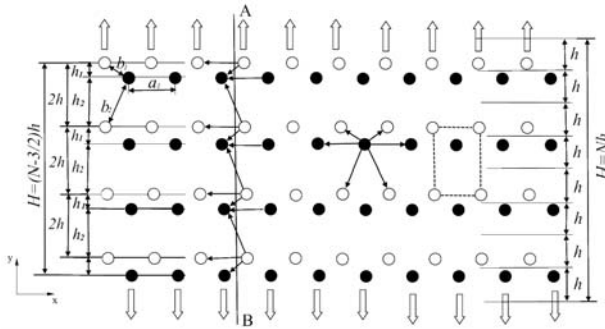


Рис. 2. Двовимірна модель: монокристалічної плівки з структурою цинкової обманки- площина (110)

Сумарна нормальна сила яка діє зі сторони одної частини кристалу на іншу рівна:

$$H\sigma_1 = NF(a_1) + \left(\frac{N}{2} + 1\right) \frac{a_1}{2b_1} F_1(b_1) + \frac{N}{2} \frac{a_1}{2b_2} F_2(b_2) \quad (1)$$

Тут σ_1 - нормальне напруження в напрямку x ; H -товщина плівки (його протяжність у напрямку y). Проектуючи на напрям y рівняння рівноваги атома, що знаходиться на поверхні кристала, отримаємо $Q = 2\frac{h_1}{b_1}F_1(b_1) + 2\frac{h_2}{b_2}F_2(b_2)$, звідси:

$$\sigma_2 \stackrel{def}{=} \frac{Q}{a_1} = 2\frac{h_1}{a_1b_1}F_1(b_1) + 2\frac{h_2}{a_1b_2}F_2(b_2) \quad (2)$$

Тут σ_2 - нормальне напруження в напрямку y . Товщину кристалу H не можна визначити однозначно. Наприклад, якщо покласти, що товщина кристалу дорівнює відстані між шарами атомів, що лежать на протилежних торцях (рис. 2), то тоді $H = (N - 3/2)h$. З іншого боку, цілком природно визначити товщину кристала як добуток чи-

сла шарів на товщину одного шару, що призводить до формули $H = Nh$. Тому позначимо

$$H \stackrel{def}{=} N_*h, \quad N - 3/2 \leq N_* \leq N \quad (3)$$

де N_* - величина, що відображає допустимі значення у визначенні H . Деформаційні сили, що діють в кристалі є досить малими і вони можуть бути наближено записані у вигляді :

$$F(a_1) = C\Delta a_1, \quad F_1(b_1) = C\Delta b_1, \\ F_2(b_2) = C\Delta b_2, \quad C \stackrel{def}{=} F'(a_0) > 0 \quad (4)$$

Деформації кристала в напрямках x та y позначимо:

$$\varepsilon_1 \stackrel{def}{=} \frac{\Delta a_1}{a_{01}}, \quad \varepsilon_2 \stackrel{def}{=} \frac{\Delta h}{h_0}, \quad h_0 \stackrel{def}{=} \frac{a_0}{2}. \quad (5)$$

Підстановка (1) - (2) в (4) і (5) дасть аналогічні співвідношення пружності:

$$\sigma_1 = C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2, \quad \sigma_2 = C_{21}\varepsilon_1 + C_{22}\varepsilon_2. \quad (6)$$

Де коефіцієнти пружності C_{kn} будуть:

$$C_{11} = \frac{80\sqrt{2}}{66} \frac{N+11}{N_*} C, \quad C_{12} = \frac{38\sqrt{2}}{132} \frac{N+11}{N_*} C,$$

$$C_{21} = \frac{20\sqrt{2}}{33} C, \quad C_{22} = \frac{125\sqrt{2}}{66} C. \quad (7)$$

Здійснимо позначення

$$\nu_1 \stackrel{def}{=} -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \Big|_{\sigma_2=0}, \quad E_1 \stackrel{def}{=} -\frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} \Big|_{\sigma_2=0} \quad (8) \\ \nu_2 \stackrel{def}{=} -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \Big|_{\sigma_1=0}, \quad E_2 \stackrel{def}{=} -\frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} \Big|_{\sigma_1=0}$$

Проаналізувавши (7) бачимо, що відповідно до отриманих формул для коефіцієнтів пружності при $N \rightarrow \infty$ тензор пружності розглядуваного кристалу несиметричний: $C_{kn} \neq C_{nk}$. Відмітимо, що в макроскопічній механіці суцільного середовища тензор пружності повинен бути симетричним, так що отримана несиметричність тензора пружності являється фізичним проявом дискретності.

Використовуючи відношення (7), та позначення (8) отримаємо :

$$\nu_1 = \frac{C_{21}}{C_{22}} = \frac{8}{25} = \nu_{1\infty}, \\ E_1 = C_{11} - \nu_1 C_{12} = \frac{N + \frac{1}{4}}{N_*} E_{1\infty}, \quad (9) \\ \nu_2 = \frac{C_{12}}{C_{11}} = \frac{N + \frac{11}{19}}{N + \frac{11}{40}} \nu_{2\infty}, \\ E_2 = C_{22} - \nu_2 C_{21} = \frac{N - \frac{63}{106}}{N + \frac{11}{40}} E_{2\infty}.$$

Тут $E_{1\infty} = \frac{3696\sqrt{2}}{3300} C$, $\nu_{1\infty} = \frac{8}{25}$ значення модуля Юнга і коефіцієнта Пуассона, які відповідають нескінченному кристалу в напрямку x перпендикулярному до напрямку росту кристалу та

$E_{2\infty} = \frac{106\sqrt{2}}{33}C$, $\nu_{2\infty} = \frac{19}{40}$ значення модуля Юнга і коефіцієнта Пуассона, які відповідають нескінченному кристалу в напрямку росту кристалу y .

3.2. Площина (111)

У площині (111) лежать атоми одного сорту і знаходяться на однаковій відстані один від одного (рис.3)

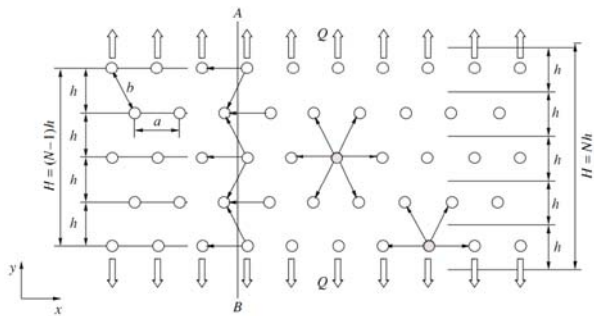


Рис. 3. Двовимірна модель: монокристалічної плівки з структурою цинкової обманки — площина (111)

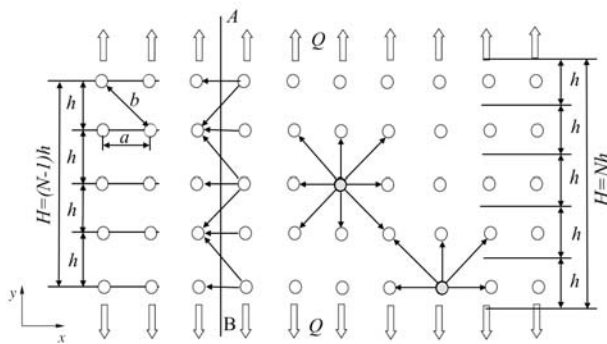


Рис. 4. Двовимірна модель: монокристалічної плівки з структурою цинкової обманки — площина (100)

Наведемо отримані залежності модуля Юнга та коефіцієнта Пуассона від кількості моношарів для площин (111), (100) оскільки забудова атомів у цих площинах аналогічна з гексагональною щільно упакованою структурою. Для площини (111) залежності модуля Юнга та коефіцієнта Пуассона від кількості моношарів співпадають з такими ж залежностями як у випадку гексагональної щільно упакованої ґратки [3] і мають наступний вигляд:

$$\nu_1 = \frac{C_{21}}{C_{22}} = \nu_\infty = \frac{1}{3},$$

$$E_1 = C_{11} - \nu_1 C_{12} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{N}{N_*} C = E_\infty \frac{N}{N_*}, \quad (10)$$

$$\nu_2 = \frac{C_{12}}{C_{11}} = \frac{(N-1)}{(N-\frac{1}{9})} \nu_\infty,$$

$$E_2 = C_{22} - \nu_2 C_{21} = \frac{N}{N-\frac{1}{9}} E_\infty.$$

Тут $E_\infty = \frac{2}{\sqrt{3}}C$, $\nu_\infty = \frac{1}{3}$ значення модуля Юнга і коефіцієнта Пуассона, які відповідають нескінченному кристалу.

3.3. Площина (100)

В площині (100) знаходяться атоми одного сорту. Елементарна комірка має форму квадрата, найближчих сусідніх атомів у цій площині буде дві пари по чотири атоми (рис.4.).

Для площини (100) вплив кількості моношарів на модуль Юнга та коефіцієнт Пуассона описуються такими ж співвідношеннями як і для випадку гексагональної щільно упакованої ґратки [4]:

$$\nu_1 = \frac{C_{21}}{C_{22}} = \frac{1}{3} = \nu_\infty, E_1 = C_{11} - \nu_1 C_{12} = \frac{N}{N_*} E_\infty$$

$$\nu_2 = \frac{C_{12}}{C_{11}} = \frac{N-1}{N-\frac{1}{3}} \nu_\infty, E_2 = C_{22} - \nu_2 C_{21} = \frac{N-\frac{4}{3}}{N-\frac{1}{3}} E_\infty \quad (11)$$

Тут $E_\infty = \frac{4}{3}C$, $\nu_\infty = \frac{1}{3}$ значення модуля Юнга і коефіцієнта Пуассона, які відповідають нескінченному кристалу.

4. Числові розрахунки та обговорення результатів

Розрахунки проводились для двовимірного нанокристалу зі структурою цинкової обманки, для кристалографічних площин (111), (100) та (110). В таблиці 1 представлено залежності модуля Юнга та коефіцієнта Пуассона від кількості атомних шарів N.

Таблиця 1. Залежність модулів пружності від числа атомних шарів N.

Площина (111)				
N	$E_1^{\max}/E_\infty$	E_2/E_∞	ν_2/ν_∞	ν_2
2	2.00	1.06	0.53	0.18
3	1.50	1.04	0.69	0.23
4	1.33	1.03	0.77	0.26
5	1.25	1.02	0.82	0.27
10	1.11	1.01	0.91	0.30
20	1.05	1.01	0.96	0.32
50	1.02	1.00	0.98	0.33
100	1.01	1.00	0.99	0.33
Площина (100)				
N	$E_1^{\max}/E_\infty$	E_2/E_∞	ν_2/ν_∞	ν_2
2	2	1.05	0.6	0.2
3	1,5	1.03	0.75	0.25
4	1,33	1.02	0.82	0.27
5	1,25	1.02	0.86	0.29
10	1,11	1.01	0.93	0.31
20	1,05	1.00	0.97	0.32
50	1,02	1.00	0.99	0.33
100	1,01	1.00	0.99	0.33
Площина (110)				
N	$E_1^{\max}/E_\infty$	E_2/E_∞	ν_2/ν_∞	ν_2
4	1.50	0.80	1.07	0.50
10	1.15	0.92	1.03	0,49
20	1.07	0.96	1.02	0,48
50	1.03	0.98	1.01	0,47
100	1.01	0.99	1.00	0,47

Як видно з таб.1, для ультратонких плівок (N=2) модуль Юнга може вдвічі відрізнятись від

свого макроскопічного значення. При $N=100$ відхилення параметрів становить не більше $\sim 1\%$ для приведених кристалографічних площин.

На рис.5 наведено результати розрахунків модуля Юнга та коефіцієнта Пуассона для двовимірної монокристалічної полоси зі структурою цинкової обманки для трьох згаданих кристалографічних площин.

Аналіз формули (3) та рис.2, 3, 4 показує, що не можна конкретно визначити величину N_* , за допомогою якої визначається товщина кристалу. Для площини (111) та (100) $N_* = N$, тоді як для площини (110) необхідно вибрати $N_* = N - 3/2$. Причому для площини (110) мінімальна кількість шарів має бути $N = 2n$ ($n \leq 2$). Кількість шарів, що рівна $N = 2n + 1$ технологічно не реалізується.

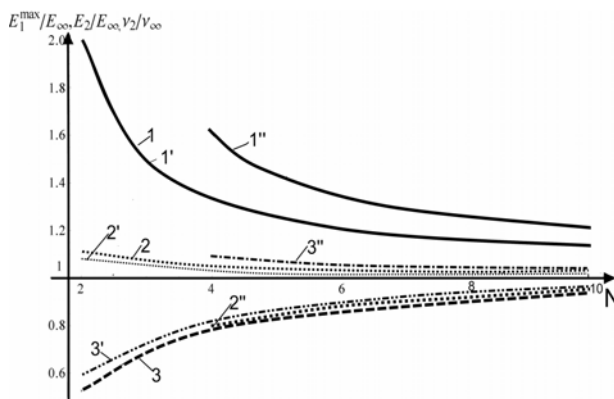


Рис. 5. Залежності модуля Юнга та коефіцієнта Пуассона від кількості атомних моношарів:

- в повздовжньому ($E_1^{\max}/E_\infty$), 2-модуль Юнга поперечному (E_2/E_∞) напрямку, 3-відносний коефіцієнт Пуассона (ν_2/ν_∞) в поперечному напрямку для площини (111);
- 1', 2' та 3' - відповідні залежності для площини (100);
- 1'', 2'' та 3'' - відповідні залежності для площини (110)

Як видно з рис.5 та таб. 1, для наноплівки яка містить $N = 10$ атомних моношарів, модуль Юнга для площин (111), (100) в напрямку y росту кристалу, збільшується на 11% від свого макроскопічного значення. Для площини (110) модуль Юнга в напрямку росту кристалу (збільшується N) зростає на 15%, а в перпендикулярному напрямку зменшується на 8%. Коефіцієнт Пуассона для площин (111), (100) збільшується на $\sim 11\%$, $\sim 7\%$, відповідно, а для площини (110) - на $\sim 3\%$. При $N \rightarrow \infty$ пружні модулі приймають значення масивного кристалу.

5. Висновки

1. Показано, що пружні характеристики двовимірного нанокристалу зі структурою цинкової обманки для трьох вказаних кристалографічних площин суттєво залежать від кількості атомних шарів N .
2. Досліджено, що форма і розміри нанокристалу вносять додаткову анізотропію в його пружні властивості. Зокрема, для наноплівки, яка містить кількість атомних моношарів ($2 \leq N \leq 20$), модуль Юнга та коефіцієнт Пуассона суттєво відрізняються від значень для масивного монокристалу (табл.1), а вже при $N=100$ шарів відхилення становить не більше 1%. При $N \rightarrow \infty$ пружні модулі приймають значення масивного кристалу.
3. Встановлено, що у наноплівках для кристалографічних площин (111), (100) при $N \rightarrow \infty$ пружні сталі є симетричні відносно перестановки індексів $C_{kn} = C_{nk}$, а для площини (110) ця умова не виконується $C_{kn} \neq C_{nk}$. Це пов'язано з тим, що анізотропія зумовлена не тільки розміром і формою нанокристалу але і з несиметрією забудови атомів у даній кристалографічній площині.

Бібліографія

- [1] Kim J.J., Marzouk H.A., Eloi J.D., Robertson J.D. Effect of water vapor on the nucleation and growth of chemical vapor deposited copper films on spincoated polyimide // Appl. Phys. — 1995. — **78**, № 1. — С. 245.
- [2] Баженов С.Л., Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Бакеев Н.Ф. // ДАН. — 1999. — **367**, № 1, — С. 75–77.
- [3] Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. Аномалии механических характеристик наноразмерных объектов // Доклады Академии наук. — 2001. — **381**, № 2. — С. 345–347.
- [4] Лобода О.С., Кривцов А.М. Влияние масштабного фактора на модули упругости трехмерного нанокристалла // МТТ. — 2005. — № 4. — С. 27–41.
- [5] Бехштед Ф., Эндерлайн Р. *Поверхности и границы раздела полупроводников*. — М.: Мир, 1990. — 431 с.