

УДК 539.3

Описание упругих свойств двухатомных кристаллов со структурой алмаза и сфалерита с использованием моментного взаимодействия

А.М. Кривцов, О.С. Лобода

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, 195251, Россия
Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, 199178, Россия

Предложена механическая модель двухатомной кристаллической решетки при учете силового и моментного взаимодействия. Получены соотношения, связывающие макроскопические модули упругости с микропараметрами продольной и поперечной жесткости межатомных связей. В рамках предложенной модели рассмотрены кристаллы с решетками алмаза и сфалерита. Показано, что модель обладает значительной универсальностью, позволяя достаточно точно описывать упругие свойства большого класса ковалентных кристаллов.

Ключевые слова: упругие свойства, структура алмаза и сфалерита, моментное взаимодействие, механическая модель

Description of elastic properties of diamond- and sphalerite-structured diatomic crystals with the use of moment interaction

A.M. Krivtsov and O.S. Loboda

St. Petersburg State Polytechnic University, St. Petersburg, 195251, Russia
Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS, St. Petersburg, 199178, Russia

A mechanical diatomic lattice model which takes into account force and moment interactions is proposed. Relations are derived between macroscopic elastic moduli and microscopic longitudinal and transverse stiffness of interatomic bonds. In the framework of the proposed model, crystals with diamond and sphalerite lattices are considered. It is shown that the model offers much universality allowing rather accurate description of elastic properties of a wide range of covalent crystals.

Keywords: elastic properties, diamond and sphalerite structures, moment interaction, mechanical model

1. Введение

Углерод является чрезвычайно важным химическим элементом. Соединения углерода составляют основу жизни, а их свойства во многом определяют спектр условий, в которых подобные формы жизни могут существовать. Углерод существует во множестве аллотропных модификаций с очень различающимися физическими свойствами. Основными и хорошо изученными модификациями являются графит и алмаз. С развитием технологий были открыты такие формы углерода, как фуллерены, углеродные нанотрубки и графен, уникальные механические свойства которых открывают широкие перспективы их практического использования в различных областях науки и техники. Особую актуальность в этой связи приобретает разработка моделей,

позволяющих адекватно и с единых позиций описывать механические свойства углерода, его модификаций и соединений.

Разнообразие форм углерода обусловлено его способностью образовывать химические связи разного типа. Электронные орбитали атома углерода могут иметь различную геометрию в зависимости от гибридизации электронных орбиталей. Во всех случаях связь является направленной (ковалентной), поэтому простейшая модель, где атомы представляются материальными точками, связанными парным силовым взаимодействием, оказывается недостаточной. Подход, рассматриваемый в работе, состоит в дополнительном учете парного моментного взаимодействия — потенциалы зависят от относительных положений и поворотов двух взаимо-

действующих частиц. Это приводит к тому, что силы взаимодействия между атомами перестают быть центральными: наряду с усилием вдоль связи появляется поперечное усилие, что позволяет учесть направленность связей в ковалентных структурах.

Использованию моментного взаимодействия для описания кристаллических структур посвящены работы [1–8]. Отметим также работы [9, 10] в которых обсуждаются вопросы описания механических свойств углеродных структур.

Настоящая работа использует и развивает подходы, изложенные в [3], где получены макроскопические соотношения упругости для произвольных многоатомных кристаллических решеток с учетом моментных соотношений на микроуровне. В данной работе разрабатываемые подходы применяются для описания упругих свойств кристаллов, имеющих структуру алмаза (кристаллы алмаза, кремния, германия, олова). Рассматривается линейное упругое деформирование системы. Каждая частица считается взаимодействующей лишь с ограниченным числом соседей — это позволяет при переходе к макроскопическому масштабному уровню получить локальную теорию. Для получения характеристик упругости используется энергетический подход — связь микро- и макропараметров получается из сравнения выражений для энергии деформирования. Данный подход позволяет более просто, чем в [3], получить требуемые соотношения, особенно в случае моментного и многочастичного взаимодействий. В работе получены соотношения, связывающие макроскопические упругие модули с параметрами продольной и поперечной жесткости межатомных связей. Показано, что данные соотношения могут быть с успехом применены к описанию соединений, имеющих кристаллическую решетку сфалерита, т.е. аналогичную алмазу, но имеющую в узлах атомы двух типов.

2. Вывод уравнений

Получим выражения, определяющие тензор жесткости двухатомной кристаллической решетки при учете силового и моментного взаимодействия. Рассмотрим сложную кристаллическую решетку, элементарная ячейка которой содержит два атома. Будем условно называть их атомами первого и второго типа соответственно. Атомы каждого типа образуют простую кристаллическую решетку, причем эти решетки конгруэнтны. Выберем один из атомов первого типа и назовем его отсчетным. Пронумеруем атомы, с которыми взаимодействует отсчетный, индексами α . Потенциальная энергия, приходящаяся на отсчетный атом, может быть представлена в виде:

$$W = \frac{1}{2V_0} \sum_{\alpha} \Pi(A_{\alpha}), \quad (1)$$

где Π_{α} — потенциал взаимодействия отсчетного атома

с атомом α . Множитель $1/2$ в формуле (1) возник в связи с тем, что потенциал Π_{α} описывает взаимодействие двух атомов. Энергия, приходящаяся на элементарную ячейку решетки, определяется формулой

$$W \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2}{V_0} \Pi = \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} \Pi_{\alpha}, \quad (2)$$

где V_0 — объем элементарной ячейки недеформированной решетки; множитель 2 требуется, т.к. элементарная ячейка содержит два атома (энергии, приходящиеся на каждый из атомов элементарной ячейки, равны в силу симметрии решетки).

Векторы, направленные из отсчетного атома в атом α , для недеформированного состояния кристалла обозначим \mathbf{a}_{α} . Атомы решетки будем моделировать твердыми телами, векторы перемещения и поворота которых по отношению к их положению в недеформированном кристалле обозначим \mathbf{u}_{α} и $\boldsymbol{\varphi}_{\alpha}$; векторы перемещения и поворота отсчетного атома обозначим \mathbf{u} и $\boldsymbol{\varphi}$. Тогда потенциал взаимодействия атомов может быть представлен в виде [3]:

$$\Pi_{\alpha} = 1/2 \boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha} \cdot \mathbf{A}_{\alpha} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha} + \boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha} \cdot \mathbf{B}_{\alpha} \cdot \boldsymbol{\kappa}_{\alpha} + 1/2 \boldsymbol{\kappa}_{\alpha} \cdot \mathbf{G}_{\alpha} \cdot \boldsymbol{\kappa}_{\alpha}, \quad (3)$$

где $\boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha}$ и $\boldsymbol{\kappa}_{\alpha}$ — векторы деформации межатомных связей:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{u} + 1/2 \mathbf{a}_{\alpha} \times (\boldsymbol{\varphi}_{\alpha} + \boldsymbol{\varphi}), \quad \boldsymbol{\kappa}_{\alpha} \stackrel{\text{def}}{=} \boldsymbol{\varphi}_{\alpha} - \boldsymbol{\varphi}, \quad (4)$$

\mathbf{A}_{α} , \mathbf{B}_{α} и \mathbf{G}_{α} — тензоры жесткости межатомных связей (2-го ранга). В представлении (3) отсутствуют линейные по деформациям слагаемые, что означает отсутствие начальных усилий в связях (в равновесном состоянии кристалла связи являются ненапряженными). Использование данного приближения оправдано, т.к. в реальности, в силу быстрого убывания взаимодействия, начальные усилия в связях малы. Учет же их приводит к сильному усложнению формул и, вообще говоря, необходимости привлечения нелинейной теории.

Макроскопическое представление удельной (приходящейся на единицу объема) энергии деформирования моментной среды при малых деформациях имеет вид [3]:

$$W = 1/2 \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\kappa} + 1/2 \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\kappa}. \quad (5)$$

Здесь $\boldsymbol{\varepsilon}$ и $\boldsymbol{\kappa}$ — макроскопические тензоры деформации:

$$\boldsymbol{\varepsilon} \stackrel{\text{def}}{=} \nabla \mathbf{u} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\varphi}, \quad \boldsymbol{\kappa} \stackrel{\text{def}}{=} \nabla \boldsymbol{\varphi}, \quad (6)$$

где \mathbf{u} и $\boldsymbol{\varphi}$ — векторы перемещения и поворота элемента среды; ∇ — векторный дифференциальный оператор; \mathbf{A} , \mathbf{B} и \mathbf{G} — тензоры жесткости среды (4-го ранга).

При однородном¹ деформировании решетки справедливы представления

$$\mathbf{u}_{\alpha} = \mathbf{u} + \mathbf{a}_{\alpha} \cdot \nabla \mathbf{u} + v_{\alpha} \boldsymbol{\zeta}, \quad \boldsymbol{\varphi}_{\alpha} = \boldsymbol{\varphi} + \mathbf{a}_{\alpha} \cdot \nabla \boldsymbol{\varphi} + v_{\alpha} \boldsymbol{\psi}, \quad (7)$$

¹ Под однородным будем понимать деформирование, при котором перемещения и повороты являются линейными функциями координат.

где ζ и ψ — векторы трансляционной и угловой невязки, описывающих соответственно смещения и повороты частиц одной подрешетки по отношению к частицам другой подрешетки; v_α — коэффициент, принимающий значение 0 для атомов первого типа и значение 1 для атомов второго типа. Подстановка представлений (7) в выражения (4) позволяет получить следующую связь векторов деформации связей и тензоров деформации среды:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\varepsilon}_\alpha &= \mathbf{a}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + v_\alpha \boldsymbol{\zeta} - 1/2 \mathbf{a}_\alpha \cdot \boldsymbol{\kappa} \times \mathbf{a}_\alpha + 1/2 v_\alpha \mathbf{a}_\alpha \times \boldsymbol{\psi}, \\ \boldsymbol{\kappa}_\alpha &= \mathbf{a}_\alpha \cdot \boldsymbol{\kappa} + v_\alpha \boldsymbol{\psi}.\end{aligned}\quad (8)$$

На макроуровне, как правило, достаточно безмоментного описания деформирования среды, поэтому рассмотрим переход к безмоментной теории. Для этого ограничимся рассмотрением деформирования, при котором первый тензор деформации остается симметричным. Тогда, используя (6), получаем

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^S \Leftrightarrow (\nabla \mathbf{u})^A + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\varphi} = 0 \Leftrightarrow \boldsymbol{\varphi} = 1/2 \nabla \times \mathbf{u}.\quad (9)$$

Геометрически данное соотношение означает, что все частицы поворачиваются вместе со средой. Для второго тензора деформации получаем

$$\boldsymbol{\kappa} = \nabla \boldsymbol{\varphi} = 1/2 \nabla \nabla \times \mathbf{u},\quad (10)$$

а следовательно, при однородном деформировании данный тензор тождественно обращается в ноль. Будем также считать, что в ноль обращается угловая невязка $\boldsymbol{\psi}$. Тогда формулы (2), (3), (8) дают

$$W = 1/(2V_0) \sum_\alpha \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha \cdot \mathbf{A}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha, \quad \boldsymbol{\varepsilon}_\alpha = \mathbf{a}_\alpha \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + v_\alpha \boldsymbol{\zeta},\quad (11)$$

откуда получаем

$$W = 1/2 \boldsymbol{\varepsilon} \cdot {}^4\mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\varepsilon} \cdot {}^3\mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\zeta} + 1/2 \boldsymbol{\zeta} \cdot {}^2\mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\zeta},\quad (12)$$

где

$$\begin{aligned}{}^4\mathbf{C} &= 1/V_0 \sum_\alpha (\mathbf{a}_\alpha \mathbf{A}_\alpha \mathbf{a}_\alpha)^S, \\ {}^3\mathbf{C} &= 1/V_0 \sum_\alpha v_\alpha (\mathbf{a}_\alpha \mathbf{A}_\alpha)^S, \\ {}^2\mathbf{C} &= 1/V_0 \sum_\alpha v_\alpha \mathbf{A}_\alpha.\end{aligned}\quad (13)$$

Здесь симметризация ведется по тем векторам, на которые в формуле (12) умножается симметричный тензор $\boldsymbol{\varepsilon}$. Невязка находится из условия равновесия материала при заданном тензоре $\boldsymbol{\varepsilon}$:

$$\begin{aligned}\partial W / \partial \boldsymbol{\zeta} &= 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \boldsymbol{\zeta} &= -\boldsymbol{\varepsilon} \cdot {}^3\mathbf{C} \cdot \mathbf{C}^{-1} = -{}^2(\mathbf{C}^{-1}) \cdot {}^3\mathbf{C}^T \cdot \boldsymbol{\varepsilon},\end{aligned}\quad (14)$$

где

$${}^3\mathbf{C}^T \stackrel{\text{def}}{=} 1/V_0 \sum_\alpha v_\alpha (\mathbf{A}_\alpha \mathbf{a}_\alpha)^S,\quad (15)$$

причем симметризация ведется по правым двум индексам. Подстановка полученного выражения для $\boldsymbol{\zeta}$ в формулу (12) дает

$$W = 1/2 \boldsymbol{\varepsilon} \cdot {}^4\mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}, \quad {}^4\mathbf{C} \stackrel{\text{def}}{=} {}^4\mathbf{C}^* - {}^3\mathbf{C} \cdot {}^2\mathbf{C}^{-1} \cdot {}^3\mathbf{C}^T.\quad (16)$$

Таким образом, получено выражение для тензора жест-

кости макроскопической безмоментной теории упругости.

Будем считать тензоры жесткости силового взаимодействия между атомами трансверсально изотропными, при этом для простоты ограничимся взаимодействием с атомами первой координационной сферы. Тогда тензоры жесткости связей могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned}\mathbf{A}_\alpha &= c_A \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + c_D (\mathbf{E} - \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha), \\ \mathbf{n}_\alpha &= 1/a \mathbf{a}_\alpha, \quad a = |\mathbf{a}_\alpha|,\end{aligned}\quad (17)$$

где c_A и c_D — продольная и поперечная жесткости связей. Подстановка этого выражения в (13) дает

$$\begin{aligned}{}^4\mathbf{C}^* &= \frac{a^2}{V_0} \sum_\alpha ((c_A - c_D) \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + c_D \mathbf{n}_\alpha \mathbf{E} \mathbf{n}_\alpha)^S, \\ {}^3\mathbf{C} &= \frac{a}{V_0} (c_A - c_D) \sum_\alpha v_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha, \\ {}^2\mathbf{C} &= \frac{1}{V_0} \sum_\alpha v_\alpha ((c_A - c_D) \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + c_D \mathbf{E}).\end{aligned}\quad (18)$$

Здесь использовано, что $\sum_\alpha v_\alpha \mathbf{n}_\alpha = 0$.

Далее для упрощения ограничимся рассмотрением кристаллических решеток, для которых $v_\alpha = 1$, т.е. на первой координационной сфере находятся атомы только второго типа. Кроме того, будем считать, что тензор $\sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha$ изотропен. Оба этих предположения выполняются для кристаллической решетки алмаза, которая будет рассматриваться ниже. Указанные предположения позволяют воспользоваться тождествами

$$\sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha = \frac{M}{d} \mathbf{E} \Rightarrow \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{E} \mathbf{n}_\alpha = \frac{M}{d} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k,\quad (19)$$

где M — координационное число; d — размерность пространства; \mathbf{e}_k — ортонормированный базис, здесь и далее ведется суммирование по повторяющемуся латинскому индексу от 1 до d . Тогда формулы (18) приобретают вид:

$${}^4\mathbf{C}^* = \frac{a^2}{V_0} \left((c_A - c_D) \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha + \frac{M}{2d} c_D \mathbf{J}_{23} \right),\quad (20)$$

$${}^3\mathbf{C} = \frac{a}{V_0} (c_A - c_D) \sum_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha \mathbf{n}_\alpha,\quad (21)$$

$${}^2\mathbf{C} = \frac{M}{V_0 d} (c_A + d_1 c_D) \mathbf{E},$$

где

$$\mathbf{J}_{23} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k + \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n \mathbf{e}_k \mathbf{e}_n, \quad d_1 \stackrel{\text{def}}{=} d - 1.\quad (22)$$

Отметим, что, например, для гексагональной плотноупакованной решетки (ГПУ) указанные выше предположения не выполняются, и для нее вместо формул (20), (21) должны использоваться полные формулы (18).

Запишем выражение (16) для результирующего тензора жесткости ${}^4\mathbf{C}$ в форме

$${}^4\mathbf{C} \stackrel{\text{def}}{=} {}^4\mathbf{C}^* - {}^4\mathbf{C}', \quad {}^4\mathbf{C}' \stackrel{\text{def}}{=} {}^3\mathbf{C} \cdot {}^2\mathbf{C}^{-1} \cdot {}^3\mathbf{C}^T,\quad (23)$$

где тензор ${}^4\mathbf{C}^*$ определяется формулой (20), а для по-

правочного тензора жесткости ${}^4\mathbf{C}'$ с использованием формул (21) получаем

$${}^4\mathbf{C}' = \frac{a^2 d (c_A - c_D)^2}{V_0 M c_A + d_1 c_D} \sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \cdot \sum_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta}. \quad (24)$$

3. Решетка алмаза

Кристаллическая решетка алмаза является сложной двухатомной, т.е. содержит атомы двух типов, различающиеся по геометрическому расположению окружающих их атомов. Плотность упаковки решетки алмаза очень низкая — она составляет лишь 46 % от плотности ГЦК-решетки, но по твердости кристаллы алмаза превосходят все известные минералы. Кроме алмаза, аналогичной решеткой обладают другие элементы четвертой группы: кремний, германий и α -олово. Однако при увеличении атомарного номера ковалентное взаимодействие ослабевает, в результате чего олово уже может существовать и в металлической модификации, для которой характерна плотная упаковка атомов, а следующий элемент четвертой группы — свинец — встречается только в виде плотноупакованного металла.

Алмаз стабилен при высоких давлениях и метастабилен при нормальных условиях, хотя и может при них существовать неопределенно долго. При нагревании он переходит в графит (температура перехода составляет для синтетических микропорошков 450–500 °С, для кристаллов с размерами от 0.6 до 1 мм эта температура повышается до 600–700 °С и зависит от совершенства структуры, количества и характера примесей).

Элемент кристаллической решетки алмаза показан на рис. 1. Как видно, кристалл обладает кубической симметрией. Изображенные на рисунке атомы расположены по вершинам куба, в центре его граней (атомы 1, 3, 5, 7) и в центрах четырех несмежных октантов куба (атомы 2, 4, 6, 8). Решетка может быть получена из ОЦК (объемноцентрированной кубической) удалением с первой координационной сферы каждого второго атома, так чтобы оставшиеся атомы лежали на вершинах тетраэдр-

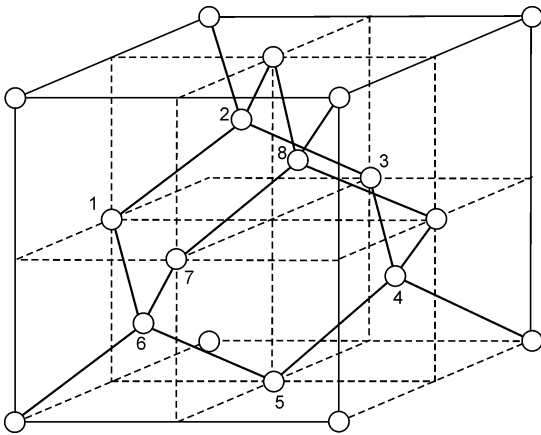


Рис. 1. Элемент кристаллической решетки алмаза

ра. Каждый атом находится в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома, угол между ковалентными связями составляет 109° 28'.

Решетка алмаза трехмерная, значение координационного числа для нее определяется как

$$M = d + 1, \quad d = 3, \quad (25)$$

что позволяет записать формулы (20), (24) в виде:

$${}^4\mathbf{C} \stackrel{\text{def}}{=} {}^4\mathbf{C}^* - {}^4\mathbf{C}',$$

$${}^4\mathbf{C}^* = \frac{a^2}{V_0} \left((c_A - c_D) \sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} + \frac{d+1}{2d} c_D \mathbf{J}_{23} \right), \quad (26)$$

$${}^4\mathbf{C}' = \frac{d}{d+1} \frac{a^2 (c_A - c_D)^2}{V_0 c_A + d_1 c_D} \sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \cdot \sum_{\beta=1}^{d+1} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta}.$$

Вычислим произведение

$$\sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \cdot \sum_{\beta=1}^{d+1} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} =$$

$$= \sum_{\alpha, \beta=1}^{d+1} (\mathbf{n}_{\alpha} \cdot \mathbf{n}_{\beta}) \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta}. \quad (27)$$

Используя условие $\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} = 0$, несложно получить, что

$$\mathbf{n}_{\alpha} \cdot \mathbf{n}_{\beta} = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta, \\ -1/d, & \alpha \neq \beta \end{cases} \Leftrightarrow \quad (28)$$

$$\mathbf{n}_{\alpha} \cdot \mathbf{n}_{\beta} = 1/d((d+1)\delta_{\alpha\beta} - 1),$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера. Подстановка формулы (28) в (27) дает

$$\sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \cdot \sum_{\beta=1}^{d+1} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta} =$$

$$= \frac{d+1}{d^2} \sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} - \frac{1}{d} \sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \sum_{\beta=1}^{d+1} \mathbf{n}_{\beta} \mathbf{n}_{\beta}. \quad (29)$$

Данная формула с учетом соотношения

$$\sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} = \frac{d+1}{d} \mathbf{E} \quad (30)$$

позволяет упростить формулу для поправочного тензора жесткости:

$${}^4\mathbf{C}' = \frac{a^2 (c_A - c_D)^2}{V_0 c_A + d_1 c_D} \left(\sum_{\alpha=1}^{d+1} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} - \frac{d+1}{d^2} \mathbf{E} \mathbf{E} \right). \quad (31)$$

Для решеток, упругие свойства которых изотропны (например графен) или обладают кубической симметрией (например алмаз), справедлива формула из [4]:

$$\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} = M_{\kappa} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k + M_{\mu} (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_{23}), \quad (32)$$

$$\mathbf{J}_1 \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{E} \mathbf{E},$$

где \mathbf{e}_k — орты ортонормированного базиса, направленные или вдоль осей кубической симметрии, или в случае изотропии произвольным образом; M_{κ} и M_{μ} — безразмерные коэффициенты, определяемые формулами

$$M_{\kappa} = \frac{2M}{d} \frac{1 - \eta_c}{d\eta_c + 2}, \quad M_{\mu} = \frac{M}{d} \frac{\eta_c}{d\eta_c + 2}, \quad (33)$$

где η_c — параметр анизотропии тензора $\sum_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha} \mathbf{n}_{\alpha}$,

Таблица 1
Значения безразмерных параметров для решетки алмаза

Параметры	d	M	η_c	M_k	M_μ	$V_0 a^{-d}$
Значения	3	4	∞	$-8/9$	$4/9$	$16\sqrt{3}/9$

совпадающий с параметром анизотропии тензора жесткости рассматриваемого материала при чисто силовом взаимодействии.

В табл. 1 приведены значения безразмерных параметров для решетки алмаза.

Параметр анизотропии вычислялся в базисе e_k (т.е. для направления 100). Для вычисления объема элементарной ячейки может использоваться следующая общая формула (полученная эмпирически):

$$V_0 = \sqrt{\frac{(d+1)^{d+1}}{d^d}} a^d, \quad d = 1, 2, 3. \quad (34)$$

Модули тензора жесткости C_{11} , C_{12} и C_{44} , а также коэффициент объемного сжатия K могут быть вычислены по формулам:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{\sqrt{3}}{12a} (c_A + 2c_D), \quad C_{12} = \frac{\sqrt{3}}{12a} (c_A - c_D), \\ C_{44} &= \frac{3\sqrt{3}}{8a} \frac{c_A c_D}{c_A + 2c_D}, \quad K = \frac{\sqrt{3}}{12a} c_A. \end{aligned} \quad (35)$$

Как и следовало ожидать, модуль объемного сжатия зависит только от коэффициентов c_A (характеризующих продольную жесткость связи) и не зависит от коэффициентов c_D (характеризующих поперечную жесткость).

4. Определение параметров межатомных связей

Кристаллы с кубической симметрией имеют три независимых модуля упругости, в качестве которых могут быть выбраны C_{11} , C_{12} и C_{44} . Пусть нам известны экспериментальные значения указанных модулей. Тогда любые два значения и известное межатомное расстояние a позволят по формулам (35) определить микроскопические характеристики межатомных связей — коэффициенты c_A и c_D . Таким образом, безмоментные макроскопические характеристики материала позволяют найти не только чисто силовую характеристику межатомной связи c_A , но и коэффициент c_D , характеризующий поперечную жесткость межатомной связи и присутствующий только при наличии моментного взаимодействия на микроуровне. Значение третьего модуля упругости можно использовать для оценки погрешности модели.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные для модулей упругости алмаза, кремния, германия и олова. Как видно из таблицы, эти значения отличаются друг от друга, иногда существенно, так что можно говорить лишь о наиболее вероятном интервале значений упругих постоянных.

Используя данные из табл. 2 для C_{11} , C_{12} и величину межатомного расстояния a , из формул (35) получаем значения коэффициентов продольной и поперечной жесткости межатомных связей в кристаллах, которые приведены в табл. 3. Например, данные из работы [11] и значение $a = 0.154$ нм дают следующие значения жесткости межатомных связей в кристаллах алмаза:

$$c_A = 472 \text{ Н/м}, \quad c_D = 338 \text{ Н/м}. \quad (36)$$

Согласно полученным значениям (36), отношение продольной и поперечной жесткости связи атомов углерода в кристаллах алмаза равно

$$c_D/c_A = 0.72. \quad (37)$$

Единственное значение $c_D/c_A = 0.49$, полученное при использовании экспериментальных данных из [12], видимо, можно объяснить несовершенством эксперимента, в котором получено подозрительно большое значение модуля $C_{12} = 275$ ГПа. У кристаллов кремния и германия межатомное расстояние больше, чем у алмаза (0.235 нм и 0.245 нм соответственно), ковалентная связь слабее. Отношение c_D/c_A лежит в промежутке от 0.34 до 0.39, что значительно меньше, чем у алмаза. Тем не менее, поперечная жесткость связи имеет значение, и ее нельзя не учитывать. Различие в этих значениях для кремния и германия лежит в пределах погрешности эксперимента. Для олова, имеющего решетку алмаза, тенденция сохраняется: с увеличением межатомного расстояния (0.281 нм) ослабевает влияние поперечной составляющей связи ($c_D/c_A = 0.28$).

Используем найденные коэффициенты продольной и поперечной жесткости и формулы (35) для определения значений постоянной C_{44} (табл. 3). Согласно табл. 3 для каждого из элементов: алмаза, кремния, германия имеются экспериментальные данные, дающие

Таблица 2
Экспериментальные значения модулей упругости кристаллов с решеткой алмаза (в ГПа)

Элемент	C_{11}	C_{12}	C_{44}	Источник
C	1076	125	576	[11]
	1076	275	519	[12]
	1079	124	578	[13]
	1076	125	577	[14]
	1080	125	577	[15]
Si	168	65	80	[16]
	159	61	85	[17]
	160	57.8	80	[18]
	172	63	99	[19]
	164	64	80	[20]
Ge	130	45	68	[17]
	126	44	67.7	[18]
	134	49	69	[20]
Sn	74.5	34.8	34	[18]

Таблица 3

Расчетные значения упругих постоянных кристаллов с решеткой алмаза						
Элементы	c_A , Н/м	c_D , Н/м	c_d/c_a	$C_{44 \text{ эксп}}$, ГПа	$C_{44 \text{ расч}}$, ГПа	Отклонение, %
C, $a = 0.154$ нм	472	338	0.72	576	586	1.7
	578	285	0.49	519	605	17
	472	340	0.72	578	587	1.6
	472	340	0.72	577	586	1.6
	473	340	0.72	577	588	1.9
Si, $a = 0.235$ нм	162	55.9	0.35	80	91.4	14
	153	53.2	0.35	85	86.6	1.9
	150	55.5	0.37	80	88.0	10
	162	59.2	0.37	99	94.6	4.6
	159	54.3	0.34	80	89.0	11
Ge, $a = 0.245$ нм	125	48.1	0.39	68	71.9	5.8
	121	46.4	0.38	67	69.6	2.9
	131	48.1	0.37	69	73.6	6.6
Sb, $a = 0.281$ нм	93.4	25.7	0.28	34	38.4	13

погрешность в определении C_{44} не более 3 %, что свидетельствует в пользу предлагаемой модели. Однако разброс в экспериментальных данных достаточно велик, что приводит к несколько большим отклонениям в значениях C_{44} . Возможно, это связано с чисто экспериментальными погрешностями.

Рассмотрим кристаллы со структурой сфалерита. Сфалерит (цинковая обманка) обладает геометрической решеткой алмаза, однако состоит из атомов двух различных веществ. Ковалентная связь полярная, что обусловлено неравномерным распределением электронной плотности вследствие различий в значениях электроотрицательности атомов. Покажем, что предложенную методику с успехом можно применять и для подобных кристаллов. В табл. 4 приведены экспериментальные и рас-

четные данные для кристаллов со структурой сфалерита. Экспериментальные значения модулей упругости для нитрида бора взяты из [21], для остальных кристаллов — из [18], данные для межатомного расстояния — из [22]. Ближе всего по упругим свойствам к алмазу находится нитрид бора. Как видно из табл. 4, межатомное расстояние у этого элемента немного больше (0.157 нм), а отношение поперечной жесткости ковалентной связи к продольной ($c_D/c_A = 0.53$) немного меньше, чем у алмаза. Далее идет карбид кремния ($a = 0.189$ нм, $c_D/c_A = 0.33$). Однако для кристаллов со структурой сфалерита на межатомную связь в большей степени влияет не межатомное расстояние, а ионизация и металлизация ковалентной связи. Как видно из табл. 4, отношение c_D/c_A изменяется от 0.13 до 0.3, в то вре-

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные значения упругих постоянных кристаллов с решеткой сфалерита									
Элементы	a , нм	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	c_A , Н/м	c_D , Н/м	c_d/c_a	$C_{44 \text{ эксп}}$, ГПа	$C_{44 \text{ расч}}$, ГПа	Отклонение, %
BN	0.157	820.0	190.0	435	228	0.53	480	461	4.0
SiC	0.189	410.5	164.3	323	107	0.33	194	222	14
AlP	0.236	138.0	61.0	142	42.3	0.30	69.0	72.8	5.5
AlSb	0.266	89.4	44.3	109	27.7	0.25	41.6	44.9	8.1
GaP	0.236	141.1	63.5	146	42.3	0.29	70.3	73.7	4.8
GaAs	0.245	117.6	52.7	126	36.7	0.29	59.7	61.5	3.2
GaSb	0.264	88.4	40.3	104	29.4	0.28	43.2	46.0	6.5
InP	0.254	102.2	57.6	128	26.2	0.21	46.0	47.4	3.1
InAs	0.262	83.4	45.4	105	23.0	0.22	39.5	39.7	0.4
InSb	0.281	64.7	32.7	84.3	20.9	0.25	30.7	32.2	4.9
ZnS	0.235	97.6	59.0	117	20.9	0.18	45.1	42.6	5.5
ZnSe	0.245	80.3	45.1	96.7	20.0	0.21	39.9	37.4	6.2
ZnTe	0.264	71.1	40.7	92.9	18.5	0.2	31.3	32.6	4.2
CdS	0.253	73.3	50.9	102	13.0	0.13	30.2	26.8	11
CdTe	0.281	53.5	36.8	82.4	10.8	0.13	19.9	19.8	0.5

мя как межатомное расстояние меняется несущественно. Для большинства кристаллов (8 из 15) отклонение расчетных значений C_{44} от экспериментальных не превышает 5 %. Максимальная погрешность, реализуемая для SiC, составляет 14 %, что может быть связано с большой погрешностью экспериментальных данных для этого кристалла.

5. Заключение

В работе предложена механическая модель двухатомной кристаллической решетки при учете силового и моментного взаимодействия. В рамках модели выведены выражения для тензора жесткости, получены соотношения, связывающие макроскопические модули упругости с микропараметрами продольной и поперечной жесткости межатомных связей. Предложенная модель применена к описанию упругих свойств кристаллов с решетками алмаза и сфалерита. Для данных кристаллов определены значения продольной и поперечной жесткости межатомных связей. Произведены оценки погрешности модели. Отношение поперечной жесткости межатомной связи к продольной имеет наибольшее значение у алмаза $c_D/c_A = 0.72$, что свидетельствует о сильном ковалентном взаимодействии и значительной роли, которую играет жесткость поперечной связи. В группе углерода (углерод, кремний, германий, олово) с увеличением межатомного расстояния ковалентное взаимодействие ослабевает, отношение жесткостей связи уменьшается: c_D/c_A для кремния, германия и олова приблизительно составило 1/3, что меньше, чем для углерода, однако не является малой величиной. Таким образом, поперечная жесткость ковалентной связи сравнима с продольной, и учет ее необходим для описания ковалентных кристаллов.

Для кристаллов со структурой сфалерита на ковалентную связь, помимо межатомного расстояния, оказывает влияние неравномерное распределение электронной плотности вследствие различий в значениях электроотрицательности атомов. Однако предложенная модель и в этом случае позволяет оценить степень ковалентности связи без внесения каких-либо поправочных слагаемых в формулы.

Вышесказанное позволяет сделать заключение, что предложенная моментная модель обладает значительной универсальностью, позволяя с единых позиций и достаточно точно описывать упругие свойства большого класса ковалентных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-01-00809-а и программы Президиума РАН № 11.

Литература

1. Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф., Фирсова А.Д. Описание кристаллической упаковки частиц с учетом моментных взаимодействий // Известия РАН. Механика твердого тела. – 2003. – № 4. – С. 110–127.
2. Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф., Фирсова А.Д. Теоретическая механика. Описание механических свойств кристаллических твердых тел на микро- и макроуровне. Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2004. – 32 с.
3. Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. Получение макроскопических соотношений упругости сложных кристаллических решеток с учетом моментных взаимодействий на микроуровне // Прикладная математика и механика. – 2007. – Т. 71. – № 4. – С. 595–615.
4. Кривцов А.М. Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов. Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2009. – 125 с.
5. Беринский И.Е., Двас Н.Г., Кривцов А.М. и др. Теоретическая механика. Упругие свойства одноатомных и двухатомных кристаллов / Под ред. А.М. Кривцова. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2009. – 144 с.
6. Беринский И.Е. Стержневая модель кристаллической решетки графена // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2010. – № 3. – С. 13–20.
7. Кузькин В.А., Кривцов А.М. Описание механических свойств графена с использованием частиц с вращательными степенями свободы // ДАН. – 2011. – Т. 440. – № 4. – С. 476–479.
8. Кривцов А.М., Подольская Е.А. Моделирование упругих свойств кристаллов с гексагональной плотноупакованной решеткой // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 2010. – № 3. – С. 77–86.
9. Гольдштейн Р.В., Ченцов А.В. Дискретно-континуальная модель нанотрубки // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 2005. – № 4. – С. 57–74.
10. Беринский И.Е., Кривцов А.М. Об использовании многочастичных межатомных потенциалов для расчета упругих характеристик графена и алмаза // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 2010. – № 6. – С. 60–85.
11. McSkimin H.J., Bond W.L. Elastic moduli of diamond // Phys. Rev. – 1957. – V. 105. – P. 116–121.
12. Markham H.F. National Physical Laboratory measurements presented by M.J.P. Musgrave: Diamond Conf. (Reading, 1965) (unpublished).
13. McSkimin H.J., Andreatch P. Elastic moduli of diamond as a function of pressure and temperature // J. Appl. Phys. – 1972. – V. 43. – P. 2944–2948.
14. Grimsditch M.H., Ramdas A.K. Brillouin scattering in diamond // Phys. Rev. B. – 1975. – V. 11. – No. 10. – P. 3139–3148.
15. Gilman J.J. Origins of the outstanding mechanical properties of diamond // Mat. Res. Innovat. – 2002. – V. 6. – P. 112–117.
16. Simmons G., Wang H. Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook. – MIT, Cambridge, MA, 1971. – 370 p.
17. Nielsen O.H., Martin R. Stresses in semiconductors: Ab initio calculations on Si, Ge, and GaAs // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 32. – P. 3792–3805.
18. Никаноров С.П., Кардашов Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. – М.: Наука, 1985.
19. Clerc D.G. Mechanical hardness: atomic-level calculations for diamond-like materials // J. Mater. Sci. Let. – 1990. – V. 17. – P. 1461–1462.
20. We S., Allan D.C., Wilkins J.W. Elastic constants of a Si/Ge superlattice and of bulk Si and Ge // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46. – P. 12411–12420.
21. Grimsditch M., Zouboulis E.S., Polian A. Elastic constants of boron nitride // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 76. – P. 832–835.
22. Васильев Д.М. Физическая кристаллография. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 1996. – 474 с.

Поступила в редакцию 15.02.2012 г.

Сведения об авторах

Кривцов Антон Мирославович, д.ф.-м.н., зав. каф. СПбГПУ, зав. лаб. ИПМаш РАН, akriptsov@bk.ru
Лобода Ольга Сергеевна, к.ф.-м.н., зам. зав. каф. СПбГПУ, снс ИПМаш РАН, loboda_o@mail.ru