МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Моделювання процесу одновісної деформації порожнистих Si нанониток

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 року навчання
Данила ВЕРНИГОРИ

Науковий керівник:
кандидат фізико-математичних наук,
доцент, завідувач кафедри фізики металів
Василь КУРИЛЮК

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №11 від «10» червня 2021р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2021

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент _____ виконав та захистив кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

«____» _____ 2021 р.

АНОТАЦІЯ

Данило ВЕРНИГОРА. Моделювання процесу одновісної деформації порожнистих Si нанониток.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2021.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент Василь КУРИЛЮК, завідувач кафедри фізики металів.

Методом молекулярної динаміки змодельовано процес одновісного розтягу порожнистих нанониток кремнію. Розраховано криві напруження-деформація для нанониток з різними об’ємними частками порожнини. Визначено модуль Юнга порожнистих нанониток в залежності від розмірів порожнини. Встановлено, що для порожнистих Si нанониток з об’ємом порожнини до 50% від об’єму нанонитки має місце крихке руйнування, а для нанониток з порожнинами понад 50% відбувається в’язке руйнування. Показано, що прочиною переходу від крихкого до в’язкого руйнування є аморфізація нанониток при збільшенні об’єму порожнини.

Ключові слова: кремній, нанонитка, деформація, метод молекулярної динаміки.

SUMMARY

Danylo VERNYGORA. Modeling of the uniaxial deformation of hollow-core Si nanowires.

Bachelor qualification work in the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of Physics of Metal. – Kyiv. – 2021.

Research supervisor: Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor Vasyl KURYLYUK, Head of the Department of Metal Physics.

The process of uniaxial stretching of hollow silicon nanowires is modeled by the method of molecular dynamics. Calculated stress-strain curves for nanowires with different cavity volume. The Young's modulus of hollow nanowires depending on the cavity size was determined. It has been found that for hollow Si nanowires with a cavity volume of up to 50% of the nanowire volume, there is a fragile breaking, and for nanowires with cavities over 50%, viscous breaking occurs. It is shown that the reason of the transition from brittle to viscous fracture is the amorphization of nanowires with increasing cavity volume.

Key words: silicon, nanowire, deformation, molecular dynamics.

ЗМІСТ

ВСТУП 2

І.ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 3

1.1. Механічні властивості твердотільних матеріалів 3

1.2. Моделювання механічних властивостей кремнієвих нанониток методом молекулярної динаміки 8

1.3. Моделювання механічних властивостей кристалічно- аморфних кремнієвих нанониток 9

1.4. Молекулярно-динамічне моделювання поведінки кремнієвих нанониток при розтягу і плавленні 9

1.5. Дослідження механічних властивостей Si нанониток методами електронної мікроскопії 12

1.6. Визначення оптимальних потенціалів міжатомної взаємодії для моделювання механічних властивостей Si нанониток 13

1.7. Вплив орієнтації бічної поверхні та форми на механічні властивості кремнієвих нанониток 14

ІІ.МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ 15

2.1. Метод молекулярної динаміки для розрахунку механічних властивостей матеріалів 15

2.2. Робота з пакетом молекулярної динаміки LAMMPS та програмним забезпеченням OVITO 17

ІІІ.РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ 222

3.1. Криві напруження-деформація для порожнистих Si нанониток.2**Ошибка! Закладка не определена.**

3.2. Модуль Юнга порожнистих нанониток кремнію ....**Ошибка! Закладка не определена.**4

3.3. Механізм руйнування кремнієвих нанониток з різними об’ємами порожнини .....**Ошибка! Закладка не определена.**5

3.4. Структура порожнистих Si нанониток та її зв'язок з механічними властивостями.....**Ошибка! Закладка не определена.**7

IV.ВИСНОВКИ 319

V.СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 30

ВСТУП

Кремнієві нанонитки – важливий об’єкт як фундаментальних досліджень, так і перспективний матеріал для практичних застосувань. Такі структури володіють низкою унікальних фізичних властивостей, і розглядаються як основа при створенні сучасних термоелектричних модулів, елементів фотовольтаїки, сенсорики, джерел живлення.

Однією з переваг нанониток є наявність вільної поверхні, що може ефективно адсорбувати атоми/молекули інших речовин, накопичувати заряди. Ці якості є ключовим фактором для вдосконалення сучасних сенсорів та Li-ion акумуляторів. Подальший прогрес в розвитку технологій може бути пов'язаний з використанням нананишток з великою питомою поверхнею, що утворюється за рахунок появи порожнини в нанонитках. Проте, властивості порожнистих нанониток кремнію вивчені далеко не повністю, тому дослідження цих об’єктів є актуальною задачею фізики наноструктур.

В даній роботі поставлено за мету вивчити особливості механічної поведінки кремнієвих порожнистих нанониток в процесі одновісного розтягу. Методом молекулярної динаміки розраховано криві напруження/деформація порожнистих нанониток і визначено особливості процесу розтягу та руйнування нанониток з різними об’ємами порожнини.

І.ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Механічні властивості твердотільних матеріалів

Якісна різниця між пластичними, крихкими та еластичними матеріалами може бути отримана в простому експерименті за допомогою випробування на вигин [1]. Довгий і порівняно тонкий шматок випробовуваного матеріалу накладається біля його кінців на дві опори і навантажується в центрі (Рис.1.1). Очевидно, що еластичний матеріал, такий як дерево, може бути зігнутий набагато вищим ступенем до поломки, ніж крихкий матеріал, такий як камінь або скло. Більш того, еластичні матеріали повертаються при пружній деформації до своєї початкової конфігурації після зняття напруження. З іншого боку, пластичні матеріали зазнають постійної зміни форми вище певного порогового навантаження. Але навіть пластичні матеріали врешті-решт руйнуються, коли застосовується досить велика сила.

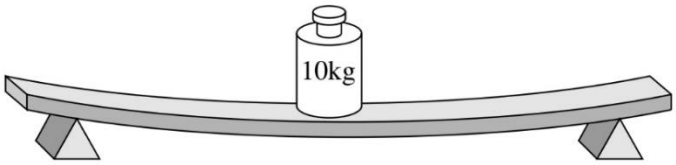

Рис. 1.1. Схематичне зображення тесту на згин. Опукла поверхня знаходиться під натягом, а увігнута поверхня стискається.

Для кількісної оцінки цих властивостей практично всі промислові та наукові лабораторії зазвичай використовують більш досконалий пристрій. У тестері на розтягування стрижневий або плоский шматок досліджуваного матеріалу утримується між нерухомим і рухомим плечем, як показано на Рис.1.2.

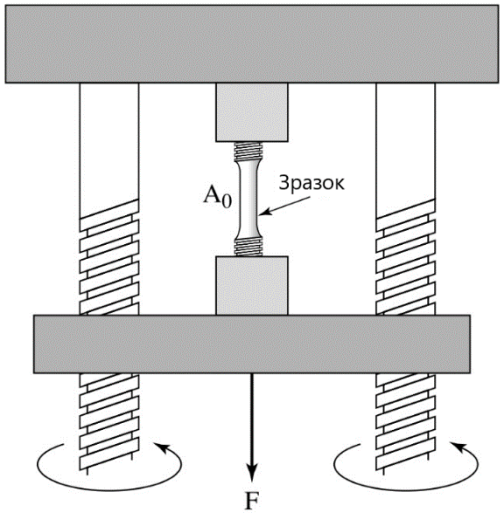

Рис. 1.2. Нижня поперечина рухається вниз і створює силу F на зразок, площа перерізу якого становить A_0.

На зразок діють напруження

$$\sigma = \frac{F}{A_0}. \tag{1.1}$$

Багато матеріалів реагують на напруження зміною своїх розмірів. При напруженні розтягування стрижень стає довшим у напрямку прикладеної сили (і з часом вужчий перпендикулярно цій осі). Зміна поздовжнього розміру у відповідь до напруження називається деформацією, ϵ, тобто:

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}, \tag{1.2}$$

де l_0 - початкова довжина стрижня, а l - його кінцева довжина.

Результат випробування на розтяг зазвичай відображається на діаграмі напружень і деформацій, як схематично зображено на Рис.1.3.

Рис. 1.3. Схематичне зображення діаграми напруження-деформація для пластичного матеріалу.

На цих діаграмах виявляються кілька важливих характеристик. Протягом початкового періоду напруження матеріал реагує лінійно на видовження і стрижень повертається назад до початкової довжини після зняття вантажу. Ця область називається пружним діапазоном. Нахил в пружній частині діаграми напружень-деформацій визначається як модуль пружності, E (або модуль Юнга):

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} = E\,. \tag{1.3}$$

Однак, коли напруження перевищує критичне значення, яке називається межею текучості, σ_y, деякі деформації матеріалу стають постійними. Іншими словами, межа текучості відокремлює пружню область від пластичної. Найвища сила (або напруження), яку може витримувати матеріал, називається міцністю на розрив, σ_T. У цей момент починає відбуватися локалізоване зменшення площі перерізу. Кажуть, що матеріал починає утворювати шийку, як показано на рис.1.4. Оскільки поперечний переріз тепер зменшений, то отрібна менша сила, щоб досягнути міцності на розрив, σ_B.

Рис. 1.4. Утворення шийки в досліджуваному зразку, який зазнав напружень в розтягувальній машині.

Діаграми напружень-деформацій значно різняться для різних матеріалів та умов. Наприклад, крихкі матеріали, такі як скло, камінь або кераміка не мають окремої межі текучості, міцності на розрив або міцності на розрив. Іншими словами, вони практично не мають пластичної області і, таким чином, руйнуються вже до досягнення межі текучості. Крихкі матеріали (наприклад, скло) мають дуже низьку в'язкість при руйнуванні. Як наслідок, інструменти (молотки, викрутки тощо) не слід виготовляти з крихких матеріалів, оскільки вони можуть зламатися та спричинити травми. Пластичні матеріали (наприклад, багато різних металів), з іншого боку, витримують велику кількість постійних деформацій до їх руйнування. Багато матеріалів, по суті, не мають чітко визначеної межі текучості на діаграмі напружень-деформацій, тобто перехід між пружною та пластичною областями неможливо легко визначити. Тому визначається зміщення межі текучості, при якій певна кількість постійних деформацій (наприклад, 0,2%) і які можна терпіти для даного застосування. Лінія, паралельна початковому відрізку на кривій напруження-деформація, будується на відстані $\epsilon = 0{,}2\%$. Перетин цієї лінії з кривою напруження-деформація дає $\sigma_{0,2}$.

Деякі матеріали, такі як гума, деформуються значною мірою пружно, але перестають бути лінійно еластичними після деформації близько 1%. Інші матеріали (такі як залізо або низьковуглецева сталь) мають різку границю

текучості. Зокрема, оскільки напруження збільшується до верхньої межі текучості, значних пластичних деформацій не спостерігається. Однак, матеріал буде текти, одночасно із падінням потоку, що призведе до нижчої межі текучості та пластичної деформації при практично постійних напруженнях. Нижня межа текучості порівняно чітко визначена, але коливається приблизно на фіксованому рівні напруги. Таким чином, межа текучості в цих випадках визначається як середнє напруження, яке пов'язане з нижчою межею текучості. При подальшому напруженні матеріал з часом твердне, що вимагає збільшення навантаження, якщо дозволена додаткова деформація. Деформація в нижній точці текучості починається в місцях концентрацій напружень і проявляється у вигляді дискретних смуг деформованого матеріалу, які називаються смугами Людера, які можуть спричиняти видимі смуги на поверхні. Деформація відбувається в першій частині цих розкиданих смуг до досягнення кінця нижньої межі текучості. Кілька полімерних матеріалів, таких як нейлон, спочатку відображають лінійну, а згодом і нелінійну (в'язкопружну) область на діаграмі напружень-деформацій. Більше того, крім межі текучості, виходить крива у формі ванни.

Криві напруження-деформація можуть змінюватися для різних температур. Наприклад, межа текучості, а також межа міцності при розтягуванні, і також модуль пружності, часто менші при підвищених температурах. Іншими словами, метал може деформуватися при високих температурах з меншими зусиллями, ніж при кімнатній температурі. З іншого боку, якщо метали, сплави або деякі полімерні матеріали піддаються холодній обробці, тобто пластично деформуються при температурі навколишнього середовища, з часом вони стають менш пластичними, а отже, твердішими і навіть крихкими. Зараз матеріал загартований роботою (або загартований деформацією) до межі. Мідник використовує холодну обробку (молоток) для формування посуду з мідного листового металу. Затверділа деформацією заготовка може набути відновленої пластичності, однак,

нагріваючи її вище температури перекристалізації (яка приблизно в 0,4 рази перевищує абсолютну температуру плавлення). Для міді температура перекристалізації становить близько 200° С.

1.2. Моделювання механічних властивостей кремнієвих нанониток методом молекулярної динаміки

Для вивчення деформації монокристалічних кремнієвих нанониток при одновісному стисканні досліники [2] використали моделювання молекулярної динаміки з потенціалом Стіллінгера – Вебера. Розглядались нанонитки з орієнтацією вздовж кристалографічних напрямків [100], [110], [111] та [112], які збігаються з структурою експериментально синтезованих нанониток (Рис.1.5).

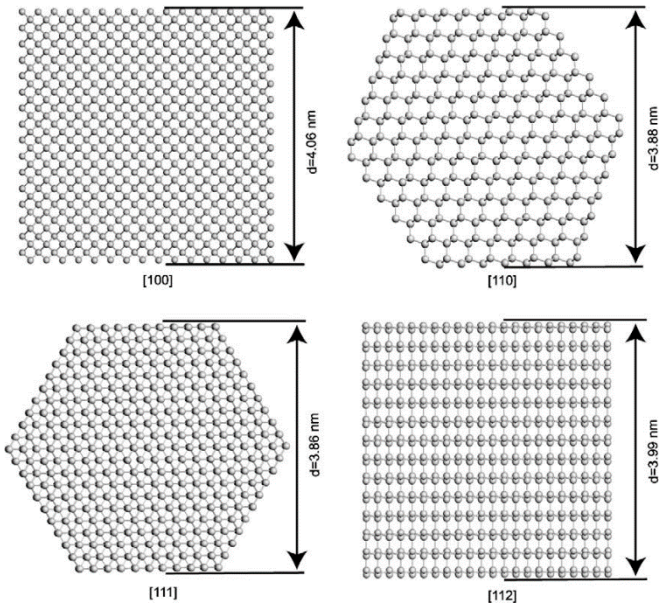

Рис. 1.5. Поперечні перерізи оптимізованих структур кремнієвих нанониток в чотирьох різних напрямках росту [100], [110], [111] і [112].

Дослід показав як температура, швидкості деформації та довжина нитки впливають на поведінку вигину. З результатів моделювання видно, що критичне навантаження явно зменшується із збільшенням температури та зменшенням швидкості деформації. Крім того, результати показують, що

критичне навантаження зменшується із збільшенням довжини нитки, що узгоджується з теорією Ейлера.

1.3. Моделювання механічних властивостей кристалічно- аморфних кремнієвих нанониток

Наномеханічні властивості нанониток Si / a-Si типу «ядро-оболонка» (Рис.1.6)досліджували автори статті [3] з використанням методу молекулярної динаміки. При одновісному навантаженні на стиск та розтяг, обчислений модуль Юнга збільшується із збільшенням радіусу ядер кристалу та зменшується із збільшенням товщини аморфної оболонки. При цьому критичні деформації не залежать від розміру ядер кристалу та аморфних оболонок. Ці результати показали, що аморфна оболонка має значний вплив на механічні властивості нанониток Si / a-Si типу «ядро-оболонка» під зовнішніми навантаженнями.

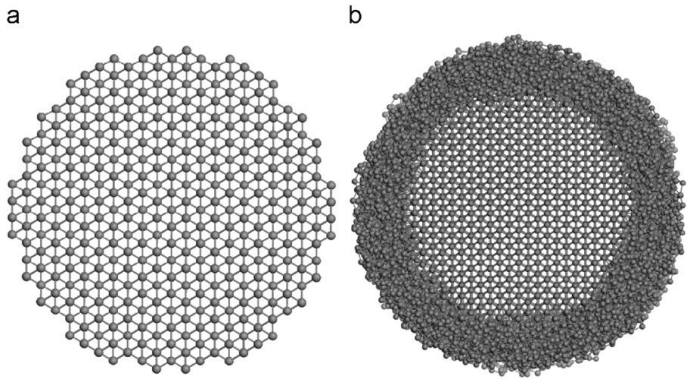

Рис. 1.6. Поперечні перерізи [111] -орієнтованих кремнієвих нанониток (а) і Si / a-Si ядро - оболонка нанонитки (б).

1.4. Молекулярно-динамічне моделювання поведінки кремнієвих нанониток при розтягу і плавленні

Поведінку монокристалічних кремнієвих нанониток при розтягуванні та плавленні вивчалось в роботі [4] шляхом моделювання молекулярної

динаміки. Атомні взаємодії описувались за допомогою потенціалу Стіллінгера –Вебера. Результати випробувань на розтяг показали, що поведінка кремнієвих нанониток сильно залежить від температури моделювання, швидкості деформації та діаметра нанониток. Критичне навантаження зменшується із збільшенням температури та зменшенням швидкості деформації та зростає зі збільшенням діаметра. Крім того, результати випробувань на плавлення демонструють, що температура плавлення кремнієвих нанониток зменшується зі зменшенням діаметра через те, що збільшується поверхнева енергія. Також вивчається структурний перехід кремнієвих нанониток зі збільшенням температури (Рис.1.7).

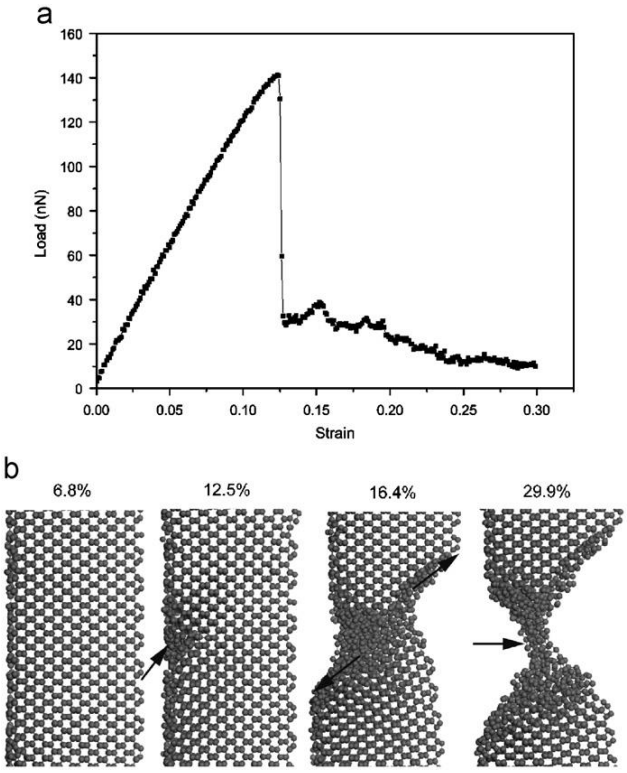

Рис. 1.7. (a) Криві навантаження-деформації кремнієвих нанониток діаметром 4,27 нм, змодельовані при 300K, зі швидкістю деформації 0,04% / пс (b) Знімки атомних конфігурацій при різних деформаціях.

В роботі [5] автори виконали моделювання [110] - орієнтованих Si нанониток при постійній швидкості деформації при розтягуванні до

руйнування, використовуючи потенціал модифікованого методу зануреного атома (MEAM). Характер руйнування нанонитки залежить як від температури, так і від діаметра. Для нанонитки діаметром більше 4 нм руйнування у поперечній (110) площині спостерігається переважно при температурах нижче 1000 К (Рис.1.8). При більш високих температурах ті ж нанонитки сильно зсуваються на похилих площинах {111} до руйнування, аналог переходу з крихкого стану в пластичний (BDT) в сипучому Si. Дивно, але нанонитки діаметром менше 4 нм руйнуються при зсуві незалежно від температури.

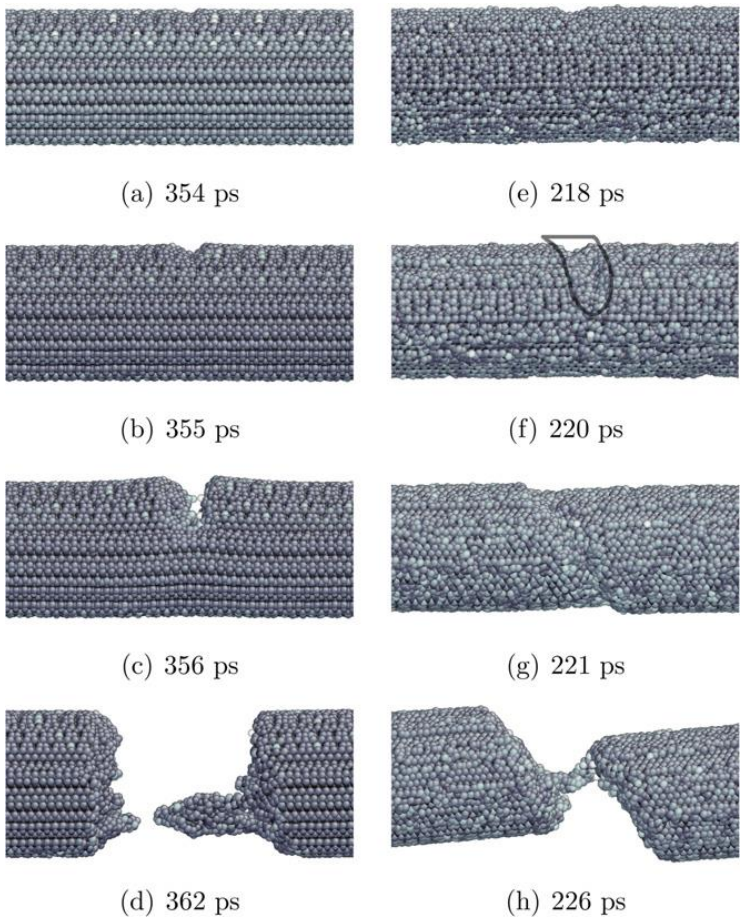

Рис. 1.8. Знімки Si нанонитки [110] із D = 7 нм під час руйнування при навантаженні на розтяг: (a – d) T = 300 K; (e – h) T = 1000 K. Цифри під кожним малюнком - це час, що минув з початку навантаження на розтяг. Лінії в (f) виділяють площу поверхні, яка зазнає локального ковзання.

Детальний аналіз показує, що розкол ініціюється зародженням тріщини, тоді як зсув ініціюється зародком дислокації. Незважаючи на те, що рух дислокації вважається чинником контролю BDT в об'ємному Si, наш аналіз показав, що зміна механізму руйнування в кремнієвій нанонитці зі зменшенням діаметрів контролюється у зародковому стані. Наші результати порівнюються з недавнім експериментом на розтяг кремнієвої нанонитки, що демонструє пластичне руйнування при кімнатній температурі.

В той же час іншими науковцями [6] було досліджено, що шляхом зміни кута розкриття і глибини надрізів на поверхні створюються різні моделі періодичних надрізів V-образного типу на бічних поверхнях {100} або {110} для імітації різних типів шорсткості поверхні. Результати показують, що наявність шорсткої поверхні може значно знизити початкову межу пружності кремнієвих нанониток. Межа плинності шорсткої нитки з певним розміром поперечного перерізу залежить від глибини надрізу на поверхні і не залежить від кута розкриття. Ми також досліджували вплив розміру на цю залежність глибини надрізу і виявили, що межа плинності стає менш чутливим, коли висота дроту збільшується. Крім того, обговорювався вплив орієнтації поверхні на ефект шорсткості поверхні.

1.5. Дослідження механічних властивостей Si нанониток методами електронної мікроскопії

Механізми деформації та руйнування ультратонких Si нанониток, діаметром до ~ 9 нм, при одновісному розтязі та вигині досліджувались в роботі [7] за допомогою електронної мікроскопії та моделювання молекулярною динамікою. Було виявлено, що механічна поведінка Si нанониток була тісно пов'язана з їх діаметром, умовами навантаження та напруженими станами. Під напругою Si нанонитки пружно деформувались до різкого крихкого руйнування. Межа міцності при розтягуванні демонструвала чітку залежність від розміру, і найбільша міцність становила

до 11,3 ГПа. На відміну від цього, при згинанні Si нанонитки продемонстрували значну пластичність. При деформації згину <14% вони можуть неодноразово згинатися без розтріскування разом із фазовим переходом з кристалічного в аморфний стан. При більшій деформації> 20% тріщини зароджуються на напруженій стороні і поширюються з поверхні нитки, тоді як на стиснутій стороні відбувається пластична деформація через дислокаційні дії та аморфний перехід.

1.6. Визначення оптимальних потенціалів міжатомної взаємодії для моделювання механічних властивостей Si нанониток

Хоча механізми пластичної деформації та руйнування нанониток (включаючи перехід від крихкого до пластичного стану при кімнатній температурі) вивчались як експериментально, так і теоретично, проте фундаментальні механізми атомного масштабу цієї поведінки все ще залишаються не повністю зрозумілими. У статті [8] вивчалась механічна та дефектна поведінка монокристалічних кремнієвих нанониток при одновісному випробуванні на розтяг за допомогою моделювання молекулярної динаміки з трьома модифікованими потенціалами методу вбудованого атома (MEAM), іменованими Baskes, Lee та Lee-Modified. Досліджувались ефекти кількох ключових параметрів, таких як розмір, температура та швидкість деформації. Попереднє дослідження трьох потенціалів MEAM показує, що модифіковані моделі Lee та Lee-Modified перевершує модель Baskes при прогнозуванні коефіцієнта теплового розширення та поверхневих енергій. Моделювання одновісного розтягування показує, що деякі механічні властивості, такі як модуль Юнга та межа міцності при розтягуванні, демонструють залежність від розміру, хоча вплив на розмір деформації незначний.

1.7. Вплив орієнтації бічної поверхні та форми на механічні властивості кремнієвих нанониток

Розтяг та стиск монокристалічних кремнієвих нанониток з різними формами перерізу систематично вивчались з використанням моделювання молекулярної динаміки в роботі [9]. Авторами охарактеризовано вплив форми на границі текучості. При однаковому співвідношенні поверхні та об'єму круговий переріз Si нанониток при розтягуванні дає кращі показники, ніж квадратний переріз, але зворотне відбувається при стисненні. Нанонитки при навантаженні на розтяг проковзують в площинах [111], в той час як навантаження на стиск призводить до ковзання нанонитки в площинах [110].

В роботі [10] досліджували механічні властивості кремнієвих нанониток з квадратним перерізом при розтягуванні та стисненні з акцентом на ефект орієнтації бічної поверхні. Були змодельовані за допомогою моделювання молекулярної динаміки при температурі 300 К два типи кремнієвих нанониток (тобто нанонитки з чотирма бічними поверхнями [100] та ті, що мають чотири бічні поверхні [110]). Механізм деформації не виявляв залежності від орієнтації бічної поверхні, тоді як міцність на розрив і міцність на стиск – виявив. Крихкий скол спостерігався при розтягуванні, а зародження дислокацій - при стисканні. Кремнієві нанонитки з бічними поверхнями [100] мали меншу міцність на розрив, але вищу міцність на стиск. Ефект орієнтації бічної поверхні посилювався із зменшенням ширини нанонитки. Отримані результати можуть дати деяке розуміння конструкції наноприладів на основі кремнію.

ІІ.МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Метод молекулярної динаміки для розрахунку механічних властивостей матеріалів

Метод класичної молекулярної динаміки [11] ґрунтується на описі руху матеріальних точок як математичного образу реального багатоатомного об’єкту за допомогою класичних рівнянь Ньютона:

$$m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i, \tag{2.1}$$

де $i = \overline{1,N}$, N, m_i, r_i, F_i – відповідно, кількість атомів в системі, маса, радіус-вектор та сила, що діє на атом з номером i.

В методі молекулярної динаміки класичні рівняння Ньютона замінює квантове рівняння Шредінгера. Коли довжина хвилі де-Бройля λ, що відповідає тепловому руху атома є значно меншою, ніж середня відстань між атомами $b \approx 3\times10^{-10}$ м, то ця заміна виправдана. Використавши формули для довжини хвилі де-Бройля та швидкості теплового руху частинок

$$\lambda = \frac{h}{mv}, v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \tag{2.2}$$

де k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, з умови $\lambda << b$ отримаємо співвідношення, яке визначає умову застосовності класичного опису:

$$\frac{m}{m_p} >> \frac{h^2}{3kTb^2m_p}, \tag{2.3}$$

де m_p - маса протона. Коли підставимо значення фізичних констант у співвідношення (2.3), можна бачити, що класичні рівняння при кімнатній температурі є справедливими, якщо $m/m_p >> 0.2$. Тобто це означає, що застосування класичних рівнянь руху має сенс для всіх атомів, за винятком найбільш легких.

Слід зазначити, що вагому роль в формуванні фізичних властивостей речовини відіграють квантові ефекти при низьких температурах. Для

прикладу, різке зменшення теплоємності відбувається при температурах нижче дебаївської та спостерігається аномальна поведінка коефіцієнта теплового розширення. Таким чином, в цій області температур класична МД теж не є коректною для дослідження динаміки решітки. Водночас, для вивчення структури матеріалів МД може бути застосована при будь-яких температурах.

До того ж існують також обмеження МД, які пов'язані з можливостями інтегрування рівнянь руху. Вони зводяться до обмеження проміжків часу і розмірів досліджуваних систем, протягом яких можуть розглядатися процеси. У типових на сьогоднішній день задачах розглядаються системи, які містять мільйони атомів і процеси з тривалістю порядку 1 нс. Для систем меншого розміру, проміжки часу можуть бути збільшені до сотень наносекунд, і, відповідним чином, для менших проміжків часу розміри системи можуть бути збільшені до декількох мільярдів атомів. Для того щоб представити масштаб такої системи, відзначимо, що наприклад для нікелю, атомний об'єм якого дорівнює приблизно 10-2 нм^3, система з 1 млрд. атомів займає об'єм куба зі сторонами приблизно 300 нм.

Різні часи релаксації характеризують релаксаційні процеси у твердих тілах. Для визначення рівноважних властивостей необхідно дочекатися встановлення термодинамічної рівноваги, іншими словами моделювання має перевищувати характерний час релаксації. Через те за допомогою молекулярної динаміки можуть моделюватися досить малі системи (розміром до ~300 нм) і процеси, котрі мають досить малі часи релаксації (до ~100 нс). Для прикладу, дифузія в твердих тілах має часи релаксації декілька годин або навіть років, через це моделювання цього процесу за допомогою МД при низьких температурах немає сенсу.

В даній роботі моделювання методом молекулярної динаміки реалізувалось за допомогою програмного пакету LAMMPS. Цей пакет є

класичним кодом молекулярної динаміки, що дозволяє симулювати ансамблі частинок в рідкому, твердому або газоподібному станах.

2.2. Робота з пакетом молекулярної динаміки LAMMPS та програмним забезпеченням OVITO

LAMMPS (це абревіатура від **L**arge-scale **A**tomic/**M**olecular **M**assively **P**arallel **S**imulator) – програмний пакет класичної молекулярної динаміки, який призначений для того, щоб моделювати ансамблі частинок в твердому, рідкому та газоподібному стані. Пакет може застосовуватися для великих розрахунків (до десятків мільйонів атомів). Для роботи на багатопроцесорних системах використовується інтерфейс MPI. Пакет розповсюджується за ліцензією GPL і доступний у вигляді вихідних кодів, а також у вигляді скомпільованих пакетів для Microsoft Windows і різних дистрибутивів Linux.

В пакеті LAMMPS моделювання будь-якої системи реалізується завдяки виконання вхідного текстового скрипта, у рядках якого записані команди та відповідні аргументи. Характерний скрипт LAMMPS містить деякі обов’язкові розділи, такі як: ініціалізація, визначення атомів, налаштування та запуск. Пройдемося по кожному окремо:

- В першому розділі (ініціалізація) відбувається визначення одиниці виміру, розмірність задачі, тип граничних умов тощо.
- У другому розділі (визначення атомів) визначається параметри решітки, створення модельованої комірки і заповнення її атомами тощо.
- У розділі три (налаштування) встановлюються параметри, які необхідні для запуску моделювання, а це: змінні, потенціали міжатомної взаємодії, типи вихідних данних тощо.
- І в останньому розділі (запуск) відбуваєься запуск розрахунків.

Тепер розглянемо моделювання процесу одновісної деформації кремнієвої нанонитки. У цій роботі ми досліджували нанонитки з квадратним, круглим поперечними перерізами, а також «нанотрубки» (нанонитки з порожниною в середині). Нанонитки без порожнини всередині були модельовані через LAMMPS три рази при темературі 300K, 600K та 900K. Для нанониток з порожниною у формі циліндру, виконувалися нові запуски програми, а саме дев’ять разів (дев’ять різних радіусів для температури 300K). Також були запуски розрахунків при сталому радіусу та різних температурах.

Далі наводиться скрипт для нанонитки, яка піддається процесу одновісної деформації:

```
variable        T equal  300
variable        dt equal 0.5e-3
variable        Tdamp equal 100*v_dt
variable        Pdamp equal 1000*v_dt
variable        Strain_Rate equal 1.0e-4
variable        Final_Strain equal 0.3
variable        Nequilibr equal 100000
variable        Ndeform equal round(v_Final_Strain/v_dt/abs(v_Strain_Rate))
variable        Ndump equal 10000 #round(v_Ndeform/1000)
variable        seed  equal 654421
variable        nL equal  60
variable        aSi equal 5.432 #5.658  5.432
variable        R_nw equal v_aSi*3
variable        r_nw equal v_aSi*1.64
variable        L_nw equal v_aSi*v_nL
units           metal
dimension       3
boundary        s s p
variable        xlo equal  -v_R_nw
variable        xhi equal   v_R_nw
variable        ylo equal  -v_R_nw
variable        yhi equal   v_R_nw
variable        zlo equal  -v_L_nw/2
variable        zhi equal   v_L_nw/2
variable        xloNW equal  -v_R_nw
variable        xhiNW equal   v_R_nw
variable        yloNW equal  -v_R_nw
variable        yhiNW equal   v_R_nw
variable        zloNW equal  -v_L_nw/2
variable        zhiNW equal   v_L_nw/2
lattice         diamond ${aSi}
region          NanoWire cylinder z 0.0 0.0  ${R_nw} ${zloNW} ${zhiNW} units box
```

```
region          EmptyNanoWire cylinder z 0.0 0.0  ${r_nw} ${zloNW} ${zhiNW} units box
region          Box block ${xlo} ${xhi} ${ylo} ${yhi} ${zlo} ${zhi} units box
create_box      1 Box
create_atoms    1 region NanoWire
delete_atoms    region EmptyNanoWire
mass            1 28.0855
pair_style      meam
pair_coeff      * * library.meam Si Si.meam Si
neighbor        2.0  bin
neigh_modify    check  yes
timestep        ${dt}
thermo          1000
reset_timestep  0
velocity        all create $T ${seed}  mom yes rot yes dist gaussian
min_style       cg
minimize        1e-18 1e-18 10000 10000
fix             Equil all nvt temp ${T} ${T}  ${Tdamp}
run             ${Nequilibr}
unfix           Equil
variable        tmp equal "lz"
variable        L0z equal ${tmp}

reset_timestep  0
fix             NVT all nvt temp $T $T ${Tdamp}
fix             Deform all deform 1  z erate ${Strain_Rate} units box remap x
variable        strain equal "(lz-v_L0z)/v_L0z"
variable        str equal "v_strain"
variable        px equal "-pxx/10000"
variable        py equal "-pyy/10000"
variable        pz equal "-pzz/10000"
fix             Print all print 1000 "${str} ${px} ${py} ${pz}" file Results/Strain-Stress.dat screen
no
dump            1 all custom ${Ndump} Results/Dump/AtomPositions1.*.dump id type element
x y z
dump_modify     1 element Si
run             ${Ndeform}
```

У цьому скрипті використано такі основні команди:

- variable – призначає один або кілька рядків імені змінної для оцінння пізніше у вхідному скрипті або під час моделювання.
- units – визначає одениці всіх величин, що використовуються для моделювання.
- dimension – встановлює розмірність моделювання.
- boundary – встановлює стиль меж для глобального блоку моделювання в кожному вимірі.
- lattice – визначає решітку для використання іншими командами.

- region – визначає геометричну область простору.
- create_box – створює поле моделювання на основі вказаної області.
- create_atoms – створює атоми (або молекули) у решітці, або окремий атом (або молекулу), або випадковий набір атомів (або молекул).
- delete_atoms – видаляє атоми (або молекули) у вказаній області.
- mass – встановлює масу для всіх атомів одного або декількох типів.
- pair_style – встановлює формулу, яку LAMMPS використовує для обчислення попарних взаємодій.
- pair_coeff – попарні коефіцієнти силового поля для однієї, або кількох пар типів атомів.
- neighbor - встановлює параметри, які впливають на побудову попарних списків «сусідів».
- neigh_modify - встановлює параметри, що впливають на побудову та використання парних списків сусідів.
- timestep – встановлює розмір кроку часу для подальшого моделювання молекулярної динаміки.
- thermo - обчислює та записує термодинамічну інформацію на кроках часу, кратних *N*, на початку та в кінці моделювання.
- reset_timestep – встановлює лічильник кроків часу на вказане значення.
- fix – встановлює виправлення, яке буде застосовано до групи атомів. У LAMMPS "виправлення" - це будь-яка операція, яка застосовується до системи під час обмеження часу або мінімізації.
- run – запуск, або продовження динаміки протягом певної кількості кроків.

Також у даній роботі ми використовували програму OVITO. Дане програмне забезпечення призначено для візуалізації та аналізу наукових даних для молекулярних та інших моделей на основі частинок, які зазвичай використовуються в науках обчислювальних матеріалів, фізиці або хімії.

ІІІ.РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Криві напруження-деформація для порожнистих Si нанониток

Для дослідження механічних властивостей кремнієвих нанониток з циліндричною порожниною в даній роботі виконувалось моделювання одновісного розтягу нанониток в пакеті молекулярнної динаміки LAMMPS. На початковому етапі генерувалась суцільна Si нанонитка в формі циліндра з радіусом R=5a та довжиною L=90a, де a- параметр решітки монокристалічного кремнію. Далі частина атомів кремнію, що розміщувались в центральній частині нанонитки видалялись для утворення циліндричної порожнини з радіусом R_C (Рис.3.1).

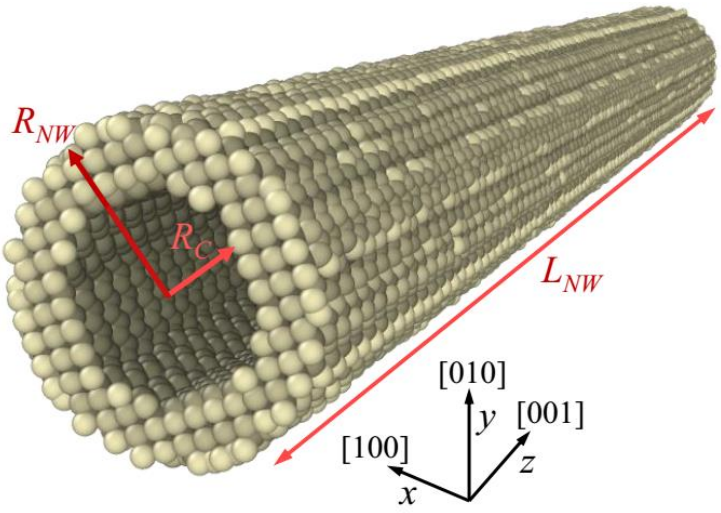

Рис. 3.1. Зображення модельованої порожнистої нанонитки кремнію. R_{NW} – радіус нанонитки, R_C – радіус порожнини, L_{NW} – довжина нанонитки.

Варіацією величини R_C змінювалась об’ємна частка порожнини η, що визначається як

$$\eta = \frac{V_C}{V} = \frac{R_C^2}{R^2}. \qquad (3.1)$$

Утворена в такий спосіб нанонитка далі витримувалась при постійному тиску і температурі впродовж 100 нс з метою релаксації внутрішніх напружень. Після релаксації структури нанонитка піддавалась одновісному розтягу з постійною швидкістю деформації 10^8 c^{-1}. В процесі деформації розраховувались відносне видовження нанонитки ε та внутрішні напруження σ. Останні визначались за співвідношенням:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V}\left(\frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta\neq\alpha}^{N} U\left(r^{\alpha\beta}\right)\frac{\Delta x_i^{\alpha\beta}\Delta x_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right), \tag{3.2}$$

де N – загальна кількість атомів, $r^{\alpha\beta}$ – відстань між атомами з номерами α та β, $\Delta x^{\alpha\beta}=x^{\alpha} - x^{\beta}$ – зміщення атомів, U – потенціальна енергія, V – об'єм нанонитки. За отриманими значеннями відносної деформації та механічних напружень було побудовано серію кривих напруження/деформація, за якими вивчався відгук нанониток на зовнішнє навантаження.

На рис. 3.2 показано розраховані криві напруження/деформація для п'яти нанониток кремнію з різними об'ємами порожнини при температурі 300 К. Як випливає з наведених результатів, для суцільної нанонитки кремнію (η=0%) на початковому етапі розтягу спостерігається лінійна залежність між напруженнями та деформацією нанонитки. Така поведінка відповідає пружній деформації і описується законом Гука:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \tag{3.3}$$

де E – модуль Юнга матеріалу. При подальшому зростанні деформації залежність $\sigma=f(\varepsilon)$ незначно відхиляється від лінійної поведінки і при досягненні деякої максимальної деформації спостерігається різке зменшення механічних напружень, що вказує на руйнування нанонитки.

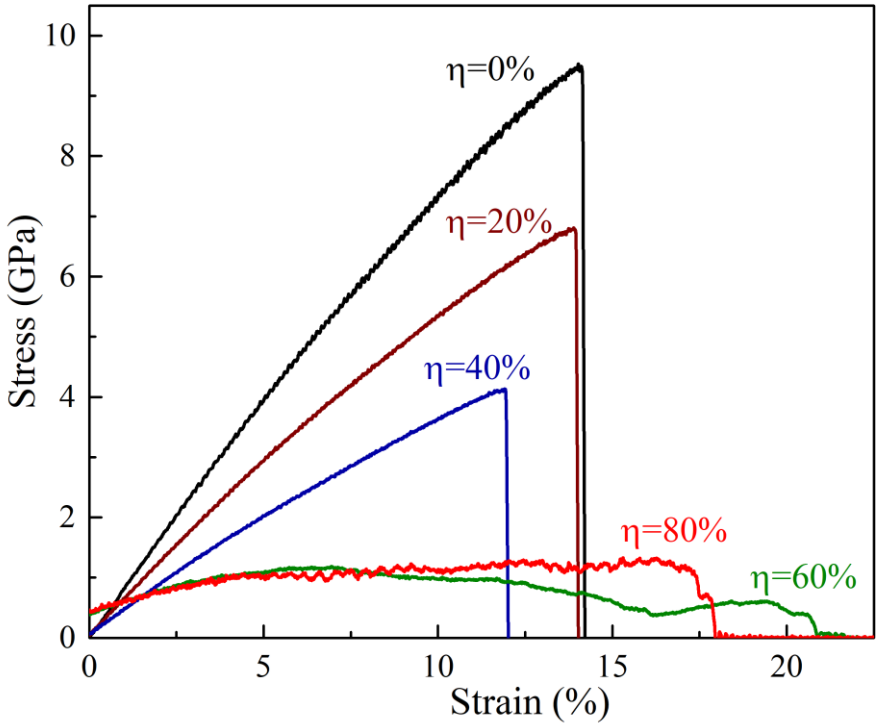

Рис.3.2. Криві напруження/деформація для Si нанониток з різними об’ємними частками порожнини, отримані при температурі T=300 К

Відмітимо, що аналогічна поведінка $\sigma=f(\varepsilon)$ проявляється і для нанониток з порожнинами, об’ємна частка яких не перевищує 50% (Рис.3.2). При цьому з ростом об’єму порожнини відбувається зменшення кута нахилу до осі деформацій початкової ділянки кривої $\sigma=f(\varepsilon)$. Разом з тим, зменшуються і напруження та деформація, при яких відбувається руйнування структури.

Перевищення об’єму порожнини понад 50% від об’єму нанонитки зумовлює суттєві відмінності в механічній поведінці порожнистих нанониток. Зокрема, на кривих напруження/деформація різко зменшується пружна ділянка. З ростом деформації спостерігається незначна зміна внутрішніх напружень, тобто має місце текучість матеріалу. Крім того, зростають значення деформацій, при яких відбувається руйнування порожнистих нанониток кремнію.

3.2. Модуль Юнга порожнистих нанониток кремнію

З початкових ділянок кривих напруження/деформація в роботі було визначено модулі Юнга порожнистих нанониток. Для цього обиралась частина кривої σ=*f*(ε) в інтервалі деформацій до 0.5%, яка апроксимувалась лінійною залежністю σ=*A*+*B** ε методом найменших квадратів. При цьому отримане значення коефіцієнта *B* чисельно дорівнювало модулю Юнга матеріалу.

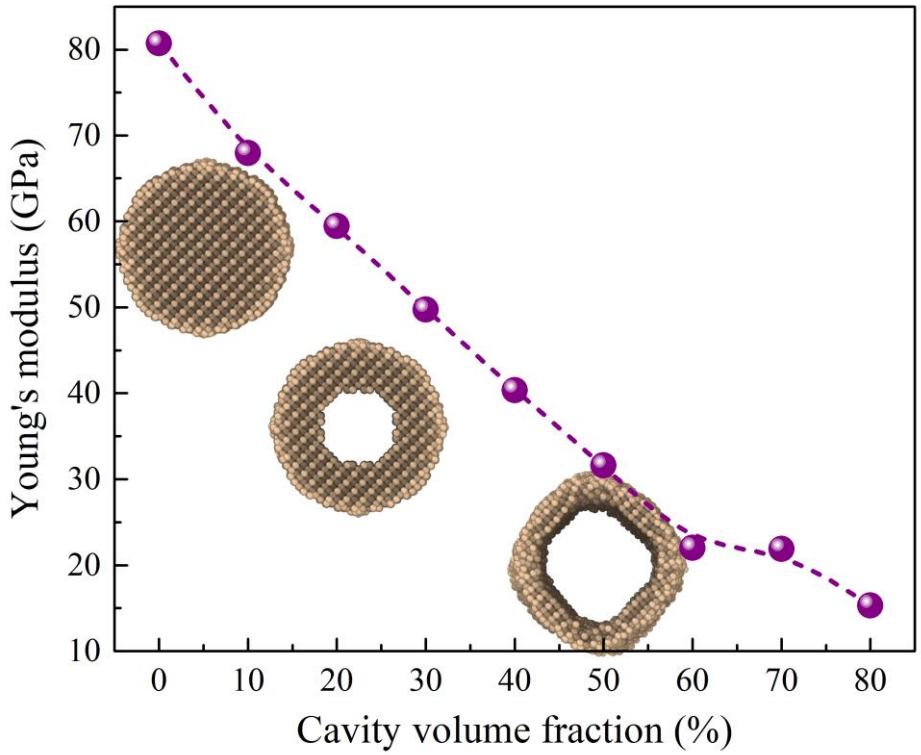

Рис.3.3. Залежність модуля Юнга порожнистих кремнієвих нанониток від об’ємної частки порожнини

На рис.3.3 показано залежність *E*=*f*(η), отриману на основі розрахованих даних. Видно, що для суцільної нанонитки кремнію значення модуля Юнга становить близько 80 ГПа, що є нижчим, ніж для об’ємного кремнію, для якого *E*≈130 ГПа. При утворенні порожнини модуль Юнга демонструє тенденцію до зменшення при зростанні об’єму порожнини. Для нанониток з об’ємом порожнини 40% модуль Юнга майже вдвічі менший, ніж у суцільної

нанонитки. При збільшенні частки порожнини до 80% модуль Юнга такої нанонитки майже в 10 разів менший, ніж в суцільної нанонитки. Тобто, отриманий результат на рис.3.3. свідчить про «пом'якшення» матеріалу внаслідок збільшення об'єму порожнини в кремнієвій нанонитці.

3.3. Механізм руйнування кремнієвих нанониток з різними об'ємами порожнини

Наступним етапом роботи було вивчення механізмів руйнування кремнієвих нанониток з порожнинами різного об'єму. Для цього виконувалась візуалізація даних, отриманих при розрахунку в пакеті LAMMPS, за допомогою програми OVITO (рис.3.4 та рис.3.5).

На рис.3.4 показано атомні конфігурації суцільної нанонитки в початковому стані до деформації (рис.3.4, *a*) та конфігурацію цієї ж нанонитки в момент руйнування (рис.3.4, *b*). Видно, що процес руйнування відбувається за крихким механізмом, тобто при досягненні напруження деякого критичного значення відбувається розрив нанонитки в певній площині без помітної пластичної деформації. Аналогічна поведінка була виявлена і для порожнистих нанониток кремнію з об'ємною часткою порожнини до 50% (рис.3.4, *c*).

На рис.3.5 показано типові атомні конфігурації кремнієвих нанониток з об'ємною часткою порожнини понад 50% в процесі їх одновісного розтягу. Помітно, що деформація і подальше руйнування таких нанониток відбувається за іншим механізмом, ніж в нанонитках з об'ємом порожнини, менше 50%. Зокрема, на ранніх стадіях розтягу можна помітити, що в певній частині нанонитки відбувається зменшення площі перерізу, тобто відбувається утворення шийки (рис.3.5, *b*). З ростом деформації розтягу утворена шийка стає тоншою (рис.3.5, *c*). Нарешті, при досягненні деякої критичної деформації шийка настільки стає тонкою, що відбувається розрив

нанонитки (рис.3.5, *d*). Така картина деформації відповідає в'язкому руйнуванню матеріалу.

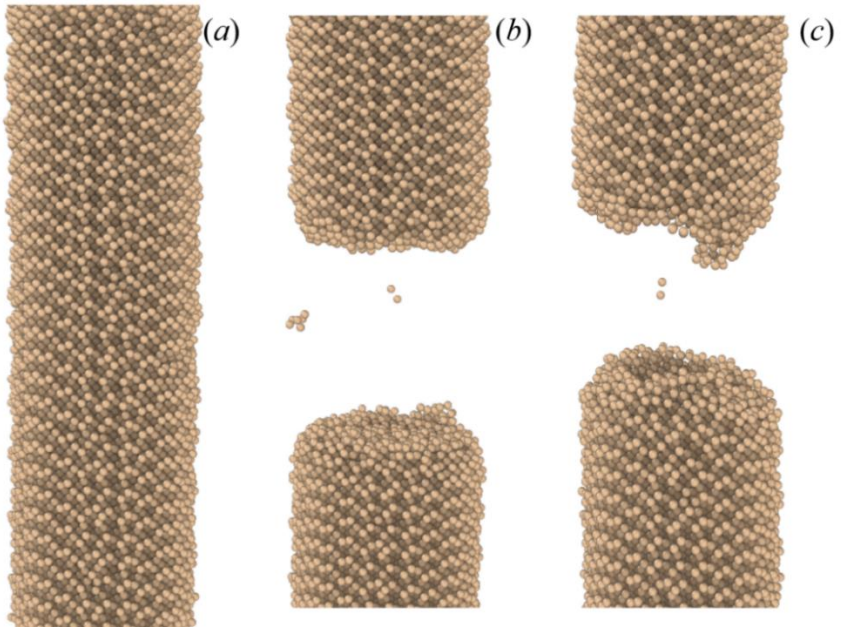

Рис.3.4. Атомні конфігурації нанониток з об'ємною часткою порожнини менше 50% в процесі одновісного розтягу при різних деформаціях: (*a*) – ε=0%, (*b*) – ε=14%, суцільна нанонитка, (*c*) – ε=12%, нанонитка з порожниною, об'ємом η=40% від об'єму всієї структури.

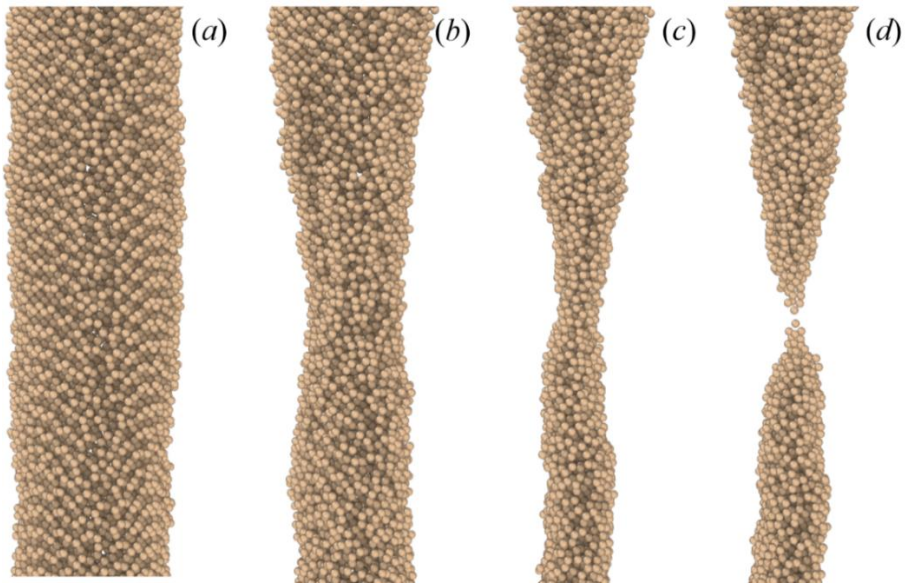

Рис.3.5. Атомні конфігурації нанониток з обємною часткою порожнини η=60% в процесі одновісного розтягу при різних деформаціях: (*a*) – ε=0%, (*b*) – ε=5%, (*c*) – ε=10%, (*d*) – ε=20%.

3.4. Структура порожнистих Si нанониток та її зв'язок з механічними властивостями

Для того, щоб зрозуміти причину переходу від крихкого до в'язкого руйнування при перевищенні об'ємної частки порожнини 50% в кремнієвих нанонитках, в роботі було проаналізовано еволюцію структури нанониток при зміні об'єму порожнини. З цією метою використовувався спеціальний модуль, що вбудований в пакет вільного доступу OVITO. Даний модуль аналізує локальне оточення кожного атома і визначає тип кристалічної структури в локальних ділянках нанонитки. Результати аналізу представлено на рис.3.6.

Як видно з рис.3.6, *a*, суцільна нанонитка характеризується високою (понад 75%) часткою кристалічності. Атоми, які розміщені в вузлах кристалічної решітки типу алмаз позначені на рис.3.6 синім кольором. При цьому 25% атомів, що знаходяться в приповерхневій області формують невпорядковану структуру (атоми, позначені сірим кольором). Поява вказаної невпорядкованої області, очевидно, пов'язана з поверхневою релаксацією в процесі витримки нанонитки при постійному тиску і температурі.

При утворенні порожнини в нанонитках з'являється додаткова внутрішня поверхня. Релаксація атомів на цій поверхні при витримці нанонитки за постійних температури і тиску зумовлю появу додаткової невпорядкованої області. Відповідно частка кристалічної області в нанонитці зменшується (рис.3.6, *b*,*c*). Нарешті, при перевищенні об'ємної частки порожнини значення 50% відбувається повна аморфізація структури, тобто

вся нанонитки характеризується невпорядкованим розміщенням атомів (рис.3.6, *d*).

Виявлені структурні зміни в нанонитках дозволяють пояснити отримані особливості на кривих напруження/деформація та атомні конфігурації процесу одновісного розтягу порожнистих нанониток. Зокрема, при невеликих об’ємах порожнини, нанонитки містять частину кристалічної області із сильним ковалентним зв’язком між атомами. Тому процес руйнування таких нанониток відбувається за крихким механізмом, характерним для напівпровідників з ковалентним типом зв’язку. З іншого боку, при аморфізації нанониток з великим об’ємом порожнини, зв'язок між атомами ослаблюється, матеріал стає текучим і руйнування відбувається во в’язкому механізму.

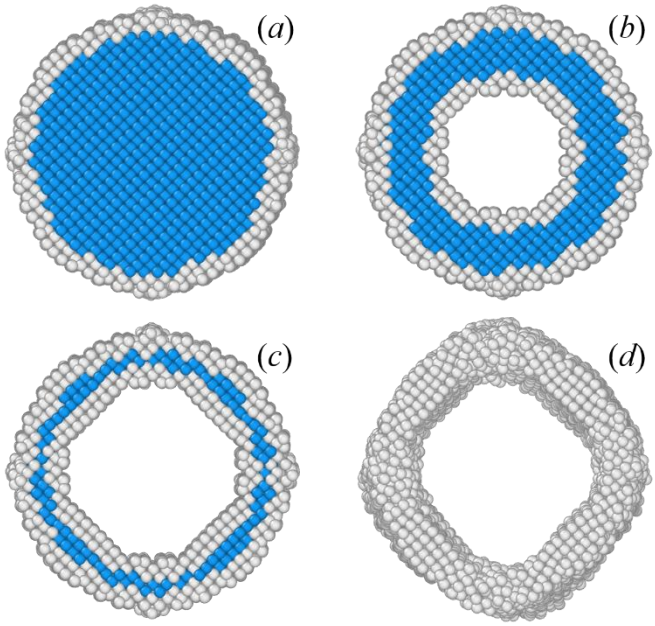

Рис.3.6. Поперечний переріз порожнистих кремнієвих нанониток з різною об’ємною часткою порожнини: η=0% (*a*); η=20% (*b*); η=40% (*c*); η=60% (*d*). Атоми позначені синім кольором формують структуру типу алмаз, а атоми, позначені сірим кольором – невпорядковану структуру

Таким чином, отримані в даній роботі результати дозволяють прогнозувати механічні властивості кремнієвих нанониток із порожнинами в процесі одновісного розтягу. Ці результати можуть бути використані при розробці сенсорів, джерел живлення чи інших пристроїв на основі порожнистих одновимірних наноструктур.

IV.ВИСНОВКИ

1. Методом молекулярної динаміки змодельовано процес одновісного розтягу кремнієвих порожнистих нанониток. Розраховано криві напруження/деформація нанониток та визначено модулі Юнга для нанониток з різними об’ємними частками порожнини.

2. Виявлено, що для Si нанониток з об’ємом порожнини до 50% від об’єму нанонитки має місце крихке руйнування, тоді як при перевищенні об’єму порожнини понад 50% спостерігається перехід до в’язкого руйнування.

3. Показано, що зміна механічної поведінки порожнистих нанониток при перевищенні об’єму порожнини понад 50% пов’язана зі структурними змінами в нанонитках, зокрема, її аморфізацією при зростанні розміру порожнини.

V.СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1] Hummel R. E. Fundamental Mechanical Properties of Materials / Rolf E. Hummel. — К.: Understanding Materials Science, 2004. — 444 p. — (University of Florida; Second Edition)

[2] Jing Y. Molecular dynamics simulation on the buckling behavior of silicon nanowires under uniaxial compression / Y. Jing, Q. Meng, Y. Gao // Computational Materials Science. — 2009. — Vol.45. — 321–326 p.

[3] Jing Y. Molecular dynamics simulations of the mechanical properties of crystalline/amorphous silicon core/shell nanowires / Y. Jing, Q. Meng // Physica B. — 2010. — Vol. 405. — 2413–2417 p.

[4] Jing Y. Molecular dynamics simulations of the tensile and melting behaviours of silicon nanowires / Y. Jing, Q. Meng, W. Zhao // Physica E . — 2009. — Vol. 41. — 685–689 p.

[5] Kang K. Size and temperature effects on the fracture mechanisms of silicon nanowires: Molecular dynamics simulations / K. Kang, W. Cai // International Journal of Plasticity. — 2010. — Vol. 26. — 1387–1401 p.

[6] Liu Q. Effect of surface roughness on elastic limit of silicon nanowires / Q. Liu, L. Wang, S. Shen // Computational Materials Science. — 2015. — Vol. 101. — 267–274 p.

[7] Mechanical Properties of Si Nanowires as Revealed by in Situ Transmission Electron Microscopy and Molecular Dynamics Simulations / D.-M. Tang, C.-L. Ren, M.-S. Wang [та ін.] // Nano Letters. — 2012. — Vol. 12. — 1898–1904 p.

[8] Xu W. Molecular dynamics simulation of the uniaxial tensile test of silicon nanowires using the MEAM potential / W. Xu, W. K. Kim // Mechanics of Materials. — 2019. — Vol. 137. — 103140.

[9] Yang Z. Shape effects on the yield stress and deformation of silicon nanowires: A molecular dynamics simulation / Z. Yang, Z. Lu, Y.-P. Zhao // Journal of applied physics. — 2009. — Vol.106. — 023537.

[10] Zhuo X. Effect of Side Surface Orientation on the Mechanical Properties of Silicon Nanowires: A Molecular Dynamics Study / X. Zhuo, H. Beom // Crystals. — 2019. — Vol.9. — 102.

[11] Методична розробка з курсу «Теорія та моделювання наноструктур» для студентів фізичного факультету / Упорядник: Курилюк В.В.– В.: «Нілан-ЛТД», 2017. – 28 с.