10,04

Неаффинные деформации и локальные упругие свойства аморфных наноструктур

© А.А. Семенов, Д.А. Конюх, Я.М. Бельтюков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleksandr.semenov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 апреля 2022 г.
В окончательной редакции 12 апреля 2022 г.
Принята к публикации 14 апреля 2022 г.

Изучены неаффинные деформации аморфных наноструктур в рамках модели случайных матриц. Вблизи границы между аморфными и кристаллическими твердыми телами неаффинные деформации аморфных твердых тел приводят к образованию приграничной области с измененными эффективными упругими свойствами. Показано, что толщина приграничной области имеет тот же порядок величины, что и масштаб неаффинных деформаций.

Ключевые слова: неаффинные деформации, аморфные тела, случайные матрицы.

DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52705.343

1. Введение

В последние годы все большее значение приобретают исследования механических, колебательных и теплопроводных свойств различных наноструктурированных материалов. Среди таких материалов широко используются структуры, содержащие как кристаллические, так и аморфные компоненты. Неупорядоченное расположение атомов, присущее аморфным телам, существенно влияет как на поведение аморфных тел в нанометровых масштабах, так и на их макроскопические свойства. Макроскопические деформации аморфного тела приводят к неоднородным локальным деформациям, характерный масштаб которых оценивается десятками межатомных расстояний [1,2]. Такие неоднородные деформации называются *неаффинными*, поскольку они не могут быть описаны комбинацией локальных растяжений или сдвигов. Неаффинные деформации наблюдались во многих неупорядоченных твердых телах: металлических стеклах [3], полимерных гидрогелях [4], переохлажденных жидкостях [5], стеклах Леннарда–Джонса [6], кварцевых стеклах [7]. Неаффинные деформации дают важный вклад в свойства макроскопической упругости.

Для макроскопического описания упругих свойств аморфных тел можно применить классическую теорию упругости с использованием макроскопических модулей упругости. Однако этот метод неприменим для описания микроскопических деформаций наноструктур и нанокомпозитов, содержащих аморфные области, поскольку в этом случае характерный масштаб неаффинных деформаций R_{naff} может быть сравним с типичными размерами структурных элементов.

Последние исследования показывают, что в аморфных областях вблизи их границы с более жестким телом образуется приграничная область, описываемая значительно более высокими модулями упругости по сравнению с их значениями в объеме аморфного тела. В работе [8] с помощью метода молекулярной динамики было исследовано влияние наночастиц на локальную упругость полистирола вокруг наночастиц. В работе [9] показано увеличение модуля упругости эпоксидного полимера вблизи нанослоев бемита.

В работе [8] показано, что увеличение локального модуля упругости в приграничной области может быть не связано с изменением локальной структуры вещества, а вызвано самой неупорядоченной структурой аморфного тела. Однако влияние беспорядка на локальные упругие свойства требует более детального изучения.

В настоящей работе для определения локальных упругих свойств в приграничной области и их связи с неаффинными деформациями мы применили модель случайных матриц. Такая модель хорошо зарекомендовала себя при описании упругих и колебательных свойств аморфных твердых тел исходя из самых общих предположениях о свойствах аморфного тела [10,11].

Настоящая статья имеет следующую структуру. В разделе 2 формулируется используемая модель случайных матриц. В разделе 3 определяется характерный масштаб неаффинных деформаций в зависимости от степени беспорядка в системе. В разделе 4 показывается влияние граничных условий на упругие свойства аморфного тела в приграничной области. В разделе 5 изучены упругие свойства наноструктуры, содержащей слои аморфного и кристаллического материала.

2. Модель случайных матриц

Для описания упругих свойств наноструктур с аморфной и кристаллической фазами была применена модель

случайных матриц [10]. Такая модель позволяет варьировать силу беспорядка и описывать как кристаллы, так и сильно разупорядоченные аморфные тела. При этом модель случайных матриц основана на самых общих предположениях о механической устойчивости аморфного тела и позволяет описывать универсальные колебательные и механические свойства аморфных твердых тел [10,11]. В данной работе модель случайных матриц будет применена для исследования упругих свойств при квазистатических деформациях.

Для простоты, в настоящей работе рассматривается простая кубическая решетка с единичной постоянной решетки $a_0 = 1$ и единичными атомными массами $m_i = 1$. Мы используем скалярную модель, которая предполагает, что смещение i-го атома, u_i, является скалярной величиной. Смещением u_i можно считать смещение вдоль оси z, в направлении которой будет приложена внешняя деформация.

Для описания кристаллических областей была рассмотрена простейшая модель, в которой соседние атомы связаны единичными упругими связями, а ненулевые недиагональные элементы динамической матрицы имеют вид $M_{ij}^{(c)} = -1$ для соседних атомов i и j. Для диагональных элементов выполняется правило сумм $M_{ii}^{(c)} = -\sum_{j\neq i} M_{ji}^{(c)}$, которое связано с инвариантностью потенциальной энергии системы относительно сдвига ее как целого. В рассматриваемом случае простой кубической решетки $M_{ii}^{(c)} = 6$.

Для аморфных областей элементы динамической матрицы являются в некоторой степени случайными величинами. В этом случае важную роль играет требование механической устойчивости. В самом общем виде сильно неупорядоченную устойчивую механическую систему можно описать с помощью динамической матрицы $M = AA^T$ [11]. Предположим, что матричные элементы A_{ij} являются гауссовыми случайными числами для соседних атомов i и j. Так же как и при построении $M_{ii}^{(c)}$, на элементы матрицы A налагается правило сумм $A_{ii} = -\sum_{j\neq i} A_{ji}$.

Для описания аморфной фазы с произвольной степенью беспорядка была рассмотрена динамическая матрица в виде

$$M^{(a)} = AA^T + \mu M^{(c)}. \tag{1}$$

Безразмерный параметр μ управляет беспорядком аморфной фазы. Случай $\mu \gg 1$ описывает кристалл с малыми флуктуациями элементов динамической матрицы. Случай $\mu \ll 1$ описывает сильно неупорядоченное аморфное твердое тело и представляет наибольший интерес для настоящей работы.

3. Неаффинные деформации

Из-за локального беспорядка в аморфной среде, которая описывается моделью случайных матриц (1), макроскопическая деформация может вызывать локальные неаффинные смещения.

Рассмотрим образец $L \times L \times L$, в котором атомы имеют целочисленные координаты (x, y, z) и образуют кубическую решетку со степенью беспорядка μ. Для изучения деформации аморфной среды к каждому атому нижнего ($z = 0$) и верхнего ($z = L - 1$) слоев приложим единичные силы противоположного знака. Образец имеет периодические граничные условия вдоль направлений x и y, а в направлении z используются открытые граничные условия (граничные условия Неймана). Равновесные смещения атомов u_i определяются системой линейных алгебраических уравнений

$$M^{(a)}u = F, \tag{2}$$

в которой F — столбец, описывающий силу, действующую на соответствующий атом. На рис. 1, a показаны полученные смещения для разной степени беспорядка μ. Для каждой координаты z показаны все смещения для атомов в данном слое.

Смещения u_i можно разложить на аффинную и неаффинную компоненты

$$u_i = u_i^{\text{aff}} + u_i^{\text{naff}}, \tag{3}$$

где аффинная компонента является линейной функцией по z:

$$u_i^{\text{aff}} = az + b. \tag{4}$$

Распределение неаффинной компоненты u_i^{naff} показано на рис. 1, b. Это распределение имеет гауссову форму с нулевым средним и стандартным отклонением σ_{naff}. Для определения неаффинного масштаба длины, рассмотрим относительное смещение между двумя атомами i и j, вызванное деформацией

$$u_i - u_j = a(z_i - z_j) + (u_i^{\text{naff}} - u_j^{\text{naff}}). \tag{5}$$

Для больших расстояний $z_i - z_j$ относительное смещение определяется первым (аффинным) членом уравнения (5). Однако для малых расстояний $z_i - z_j$ относительное смещение определяется случайной неаффинной составляющей. Это позволяет оценить неаффинный масштаб длины как расстояние, на котором аффинная и неаффинная компоненты имеют одинаковый порядок величины: $R_{\text{naff}} = \sigma_{\text{naff}}/a$. На рис. 1, c показана зависимость R_{naff} от параметра μ. Можно видеть, что неаффинный масштаб длины имеет масштабное соотношение

$$R_{\text{naff}} \propto \mu^{-1/4} \tag{6}$$

для $\mu \ll 1$. Это соотношение совпадает с масштабом длины Иоффе–Регеля l_{IR}, которая представляет собой длину свободного пробега фононов вблизи частоты Иоффе–Регеля [10].

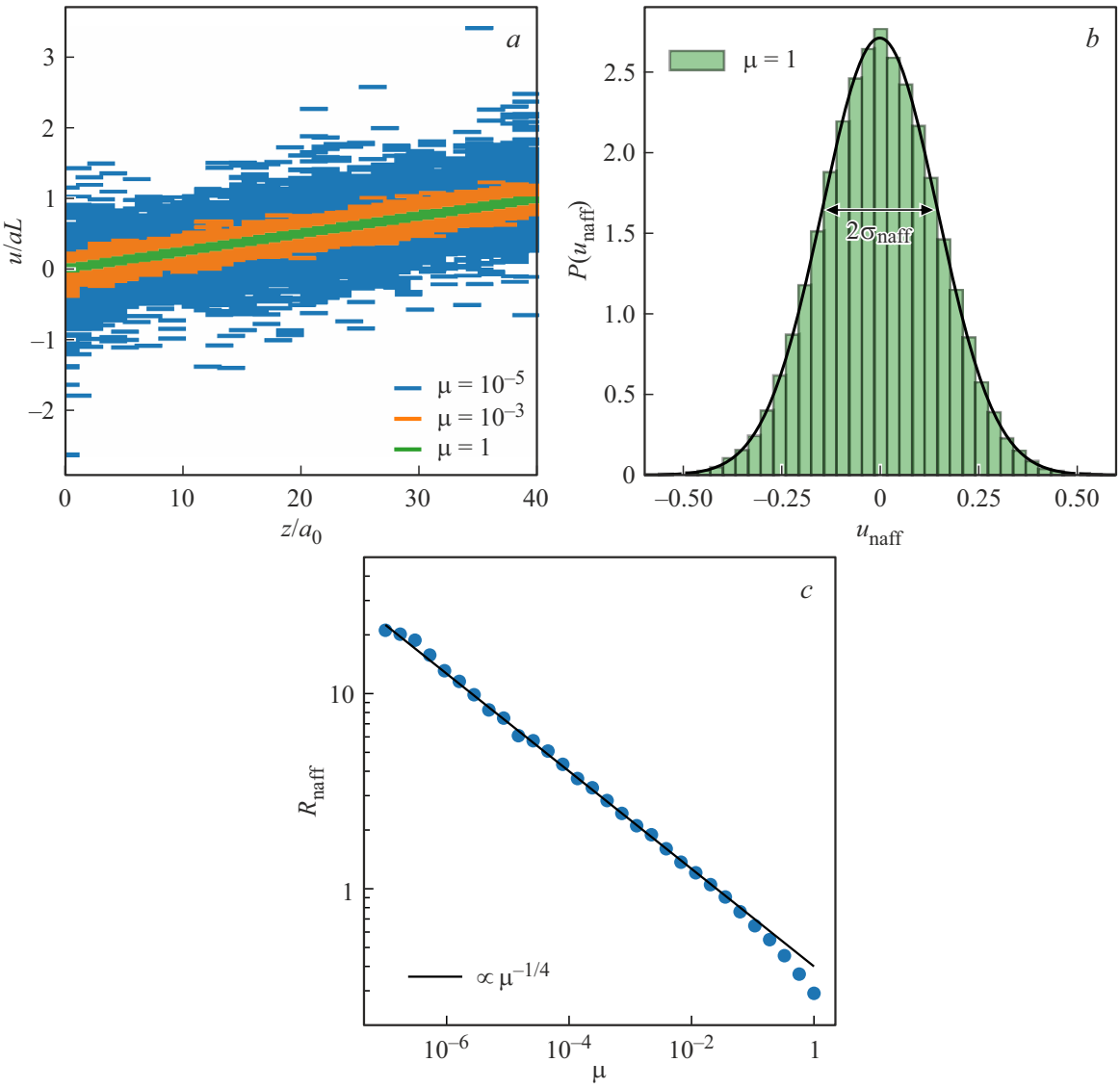

Рис. 1. *a*) Смещения атомов u_i в зависимости от координаты z для аморфного образца размером $L = 40$ при различных значениях параметра μ. Смещение нормированы таким образом, чтобы среднее смещение не зависело от параметра μ. *b*) Распределение вероятностей неаффинного смещения для случая $\mu = 1$. Сплошная линия — функция распределения Гаусса со стандартным отклонением σ_{naff}. *c*) Зависимость неаффинного масштаба длины от параметра μ.

4. Влияние граничных условий

Прежде чем перейти к описанию аморфной наноструктуры, стоит отметить, что картина распределения смещений по образцу меняется при изменении граничных условий. Вместо приложения сил к граничным атомам зададим их смещения на границе (граничные условия Дирихле). Будем считать, что смещения атомов в нижнем слое $(z = 0)$ равны нулю $u_i = 0$, а в верхнем слое $(z = L - 1)$ заданы единичные смещения $u_i = 1$. В поперечных направлениях (вдоль x и y) граничные условия по-прежнему будут периодическими.

На рис. 2, *a* показаны полученные равновесные смещения атомов u_i при заданном смещении атомов на верхней и нижней границах. Заметим, что, в отличие от рисунка 1, *a*, разброс смещений у края образца уменьшается, что вызвано полной определенностью граничных смещений за счет граничного условия. При этом зависимость усредненных по слоям равновесных смещений $\overline{u}(z)$ становится заметно нелинейной — см. рис. 2, *b*.

Также заметим, что в равновесии среднее механическое напряжение σ не зависит от координаты z. Поэтому нелинейная зависимость $\overline{u}(z)$ означает неравномерное распределение упругих свойств вдоль координаты z. При этом связь среднего механического напряжения σ и средней деформации $d\overline{u}(z)/dz$ определяется эффективным модулем Юнга $E(z)$:

$$\sigma = E(z)\,\frac{d\overline{u}(z)}{dz}. \tag{7}$$

Соответствующая эффективная податливость системы пропорциональна $d\overline{u}/dz$:

$$S(z) = \frac{1}{E(z)} = \frac{1}{\sigma}\frac{d\overline{u}(z)}{dz}. \quad (8)$$

В изучаемой скалярной модели модуль упругости E и податливость S являются скалярными величинами [10]. Полученные в данной статье результаты могут быть обобщены на случай векторной модели, в которой соответствующие величины будут описываться тензорами четвертого ранга.

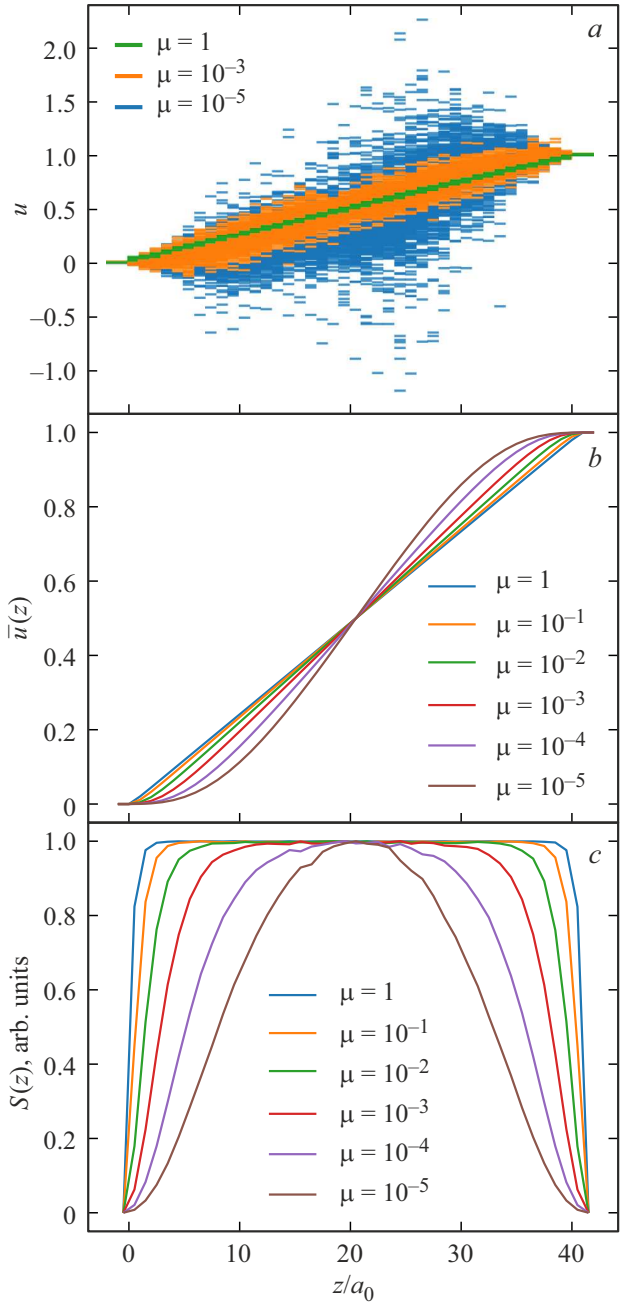

Рис. 2. *a*) Равновесные смещения атомов u_i при задании смещений на верхней и нижней границах аморфного тела. *b*) Зависимость усредненных по слоям z равновесных смещений для различных значений параметра μ. *c*) Зависимость эффективной податливости $S(z)$ от координаты z для различных значений параметра μ.

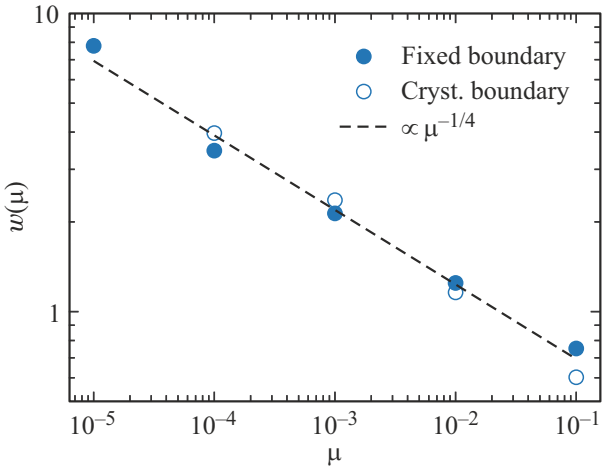

Рис. 3. Зависимость ширины приграничного слоя w от величины параметра μ. Закрашенные символы соответствуют ширине приграничного слоя для аморфного тела с фиксированными границами. Открытые символы соответствуют ширине приграничного слоя аморфного тела, находящегося в контакте с кристаллическим (см. раздел 5). Линией обозначена зависимость $w \sim \mu^{-1/4}$.

Полученная зависимость податливости $S(z)$ от координаты z изображена на рис. 2, *c* для различных значений μ. Видно, что податливость системы вблизи границы меньше, чем в объеме. При этом размер области с уменьшенным значением податливости зависит от степени беспорядка, который контролируется параметром μ. Анализ зависимостей $S(z)$ показал их экспоненциальное поведение вдали от границ. Для определения характерного размера приграничной области w выполнялась аппроксимация зависимости податливости $S(z)$ от координаты z по формуле

$$S(z) = S_0 + S_1 \exp\left(-\frac{z - z_0}{w}\right) + S_1 \exp\left(-\frac{z_1 - z}{w}\right), \quad (9)$$

где $z_0 = 0$ и $z_1 = L - 1$ — координаты верхней и нижней границ соответственно.

Зависимость ширины приграничной области w от параметра μ приведена на рис. 3. Видно, что $w \sim \mu^{-1/4}$, что совпадает с поведением радиуса неаффинности R_{naff}, показанного на рис. 1, *c*.

Полученная неоднородная податливость аморфного тела (9) влияет также на упругие свойства аморфного тела в целом. Средняя эффективная податливость аморфного тела вместе с приграничными областями имеет вид

$$\overline{S} = \frac{1}{z_1 - z_0}\int_{z_0}^{z_1} S(z)dz \approx S_0 - 2\frac{w}{L_a}S_1 \quad (10)$$

при $L_a \gg w$, где $L_a = L$ — полная толщина аморфного тела. В результате полная податливость аморфного тела

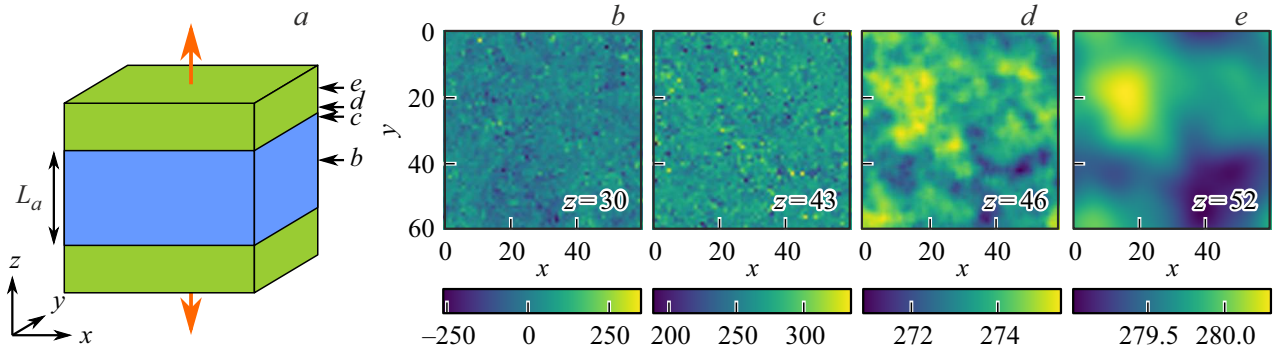

Рис. 4. *a*) Слоистая наноструктура с центральным аморфным слоем (синий) и внешними кристаллическими слоями (зеленый). Толщина аморфного слоя $L_a = 30$. Общий размер наноструктуры составляет $L \times L \times L$ при $L = 60$. Все размеры считаются в единицах постоянной решетки a_0. *b–e*) Равновесные смещения u_i в различных сечениях с заданными координатами z, рассчитанные для $\mu = 0.001$. Данные сечения обозначены стрелками с соответствующими буквами на панели (*a*).

уменьшается на величину, пропорциональную толщине приграничной области w.

5. Аморфная наноструктура

Результаты предыдущего раздела показали, что на границах аморфного тела образуются эффективно более жесткие области по сравнению с областями в объеме среды, если граница аморфного тела задана как недеформируемая плоскость. В реальных структурах аморфная среда может находиться в контакте с более жесткой упорядоченной средой, например, с кристаллом. При этом кристалл имеет конечную жесткость, вследствие чего могут возникнуть ненулевые деформации границы кристалла за счет неафинных деформаций аморфного тела.

Для более подробного изучения взаимодействия между неаффинными деформациями и эффектами на границе кристалл-аморфное тело, рассмотрим трехслойную наноструктуру размером $L \times L \times L$, представленную на рис. 4, *a*. Центральный аморфный слой толщиной L_a описывается аморфной динамической матрицей $M^{(a)}$ с заданным параметром μ. Внешние кристаллические слои описываются матрицей $M^{(c)}$. Границы раздела кристаллической и аморфной фаз имеют координаты $z_0 = (L - L_a - 1)/2$ и $z_1 = (L + L_a - 1)/2$. Для численного моделирования мы используем размер системы $L = 60$ и $L_a = 30$, что достаточно для изучения неаффинных деформаций (рис. 4, *a*).

Для изучения деформации наноструктуры приложим единичные силы противоположных знаков к нижнему ($z = 0$) и верхнему ($z = L - 1$) слоям. Для каждой реализации беспорядка в аморфном слое находим равновесные смещения u_i. На рис. 4, *b–e* цветом показаны равновесные смещения u_i в различных сечениях с заданными координатами z. Данный рисунок демонстрирует, как неаффинные деформации аморфного тела распространяются в кристаллическую область.

Для количественного анализа упругих свойств такой трехслойной системы мы рассмотрели равновесные смещения u_i в различных сечениях с заданными координатами z, показанные на рис. 5, a, b и среднее значение смещения $\overline{u}(z)$. Производная $d\overline{u}(z)/dz$ позволяет определить податливость $S(z)$ согласно формуле (8). Полученная податливость $S(z)$ трехслойной структуры представлена на рис. 5, *c* для различных значений μ. Видно, что вблизи границы с кристаллом образуется приграничная область с уменьшенной податливостью.

Для определения толщины приграничной области воспользуемся также формулой (9) для аппроксимации податливости внутри аморфного слоя. Полученная зависимость толщины приграничной области w от параметра μ приведена на рис. 3. Так же, как и для фиксированных смещений атомов на границе наблюдается зависимость $w \sim \mu^{-1/4}$.

6. Обсуждение результатов

Упругие свойства аморфных твердых тел существенно зависят от микроскопических неаффинных деформаций. Используя модель случайных матриц, было показано, что радиус неаффинных деформаций зависит от параметра μ как $R_{\text{naff}} \sim \mu^{-1/4}$. На таких масштабах классическая (континуальная) теория упругости становится неприменимой, поскольку невозможно определить гладкую зависимость смещения от координаты.

При этом для структур, у которых статистические свойства зависят только от координаты z, мы можем ввести усредненное по поперечному направлению смещение $\overline{u}(z)$ как функцию координаты z. Поведение такого усредненного смещения определяется эффективным модулем Юнга $E(z)$ и соответствующей эффективной податливостью $S(z) = 1/E(z)$. При этом зависимость податливости $S(z)$ от координаты z существенно зависит от граничных условий. Для граничных условий Неймана (когда к граничным атомам прикладываются силы) податливость $S(z)$ не зависит от координаты z.

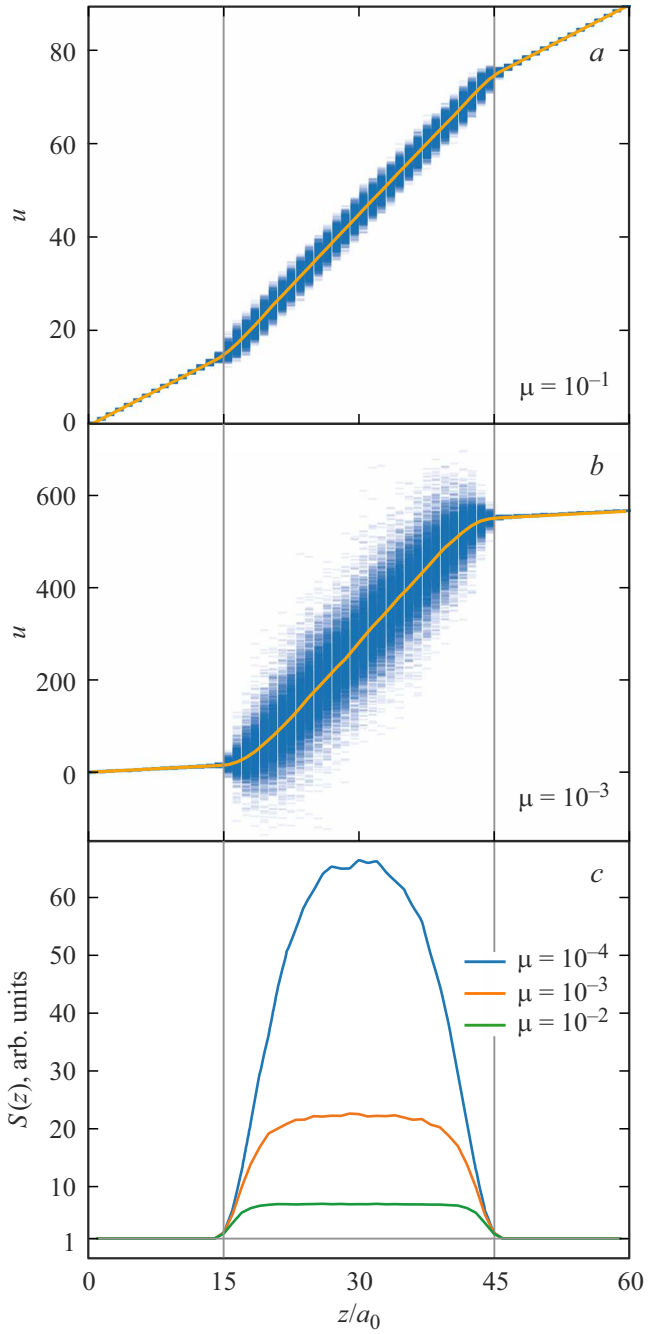

Рис. 5. Смещения u_i в каждом из слоев z при $\mu = 0.1$ (a) и при $\mu = 0.001$ (b). Линия показывает усреднение u_i по x и y. Вертикальными линиями показаны границы раздела z_0 и z_1. c) Эффективная податливость для различных значений μ.

Однако для граничных условий Дирихле (когда задается смещение граничных атомов) податливость вблизи границ становится существенно меньше, чем податливость вдали от границ. Этот эффект связан с тем, что любая деформация аморфного тела сопровождается хаотическими микроскопическими неаффинными деформациями, характерный радиус которых определяется размером R_{naff}. Наличие границы с заданными смещениями атомов подавляет не только среднее смещение атомов, но и неаффинные деформации. В результате вблизи границы среда становится менее податливой, а характерный размер такой области w сопоставим с радиусом неаффинных деформаций R_{naff}.

Данный эффект наблюдается также для аморфных наноструктур, в которых аморфный слой располагается между двумя кристаллическими слоями. В этом случае неаффинные деформации не полностью подавляются на границе, и некоторая часть неаффиных деформаций распространяется в глубину кристалла. Однако характерная ширина приграничного слоя w определяется также радиусом неаффинных деформаций R_{naff}.

Модель случайных матриц основывается на самых общих предположения о свойствах аморфных твердых тел. Данная теория позволяет также описывать такие универсальные особенности аморфных твердых тел, как бозонный пик и кроссовер Иоффе–Регеля [10,11]. Теория случайных матриц показывает, что частота бозонного пика совпадает по порядку величины с частотой кроссовера Иоффе–Регеля. Колебания ниже частоты Иоффе–Регеля имеют определенный волновой вектор и определенную длину свободного пробега, которая превосходит длину волны. На частоте Иоффе–Регеля длина свободного пробега становится сопоставимой с длиной волны, в результате чего при более высоких частотах колебания невозможно описывать определенным волновым вектором, а распространение таких колебаний имеет диффузионный характер. Таким образом, на частоте Иоффе–Регеля длина свободного пробега приобретает свое минимальное значение l_{IR} среди такого диапазона частот, в котором понятие длины свободного пробега применимо к колебаниям [10]. Результаты данной работы показывают, что $R_{\text{naff}} \sim l_{\text{IR}} \sim \mu^{-1/4}$. Таким образом, длина Иоффе–Регеля l_{IR}, радиус неаффинности R_{naff} и толщина приграничной области w имеют один порядок величины и разделяют макроскопические масштабы, к которым применима классическая (континуальная) теория упругости, и микроскопические масштабы, на которых существенную роль играет неупорядоченность системы.

Результаты настоящей работы имеют большую значимость для физики нанокомпозитов, поскольку показывают, что вокруг нановключений в сильно неупорядоченной среде может образовываться эффективная более жесткая оболочка, размер которой определяется радиусом неаффинности в такой неупорядоченной среде, который зависит от степени беспорядка. Так, например, расчеты с помощью метода молекулярной динамики полистирола с наночастицей SiO_2 показывают увеличение жесткости на расстоянии порядка 1.4 nm вокруг наночастицы [8]. Для других аморфных веществ радиус неаффинности оценивался порядка десяти типичных межатомных или межмолекулярных расстояний [2,7].

Прямое экспериментальное наблюдение упругих свойств вещества на масштабах порядка 1 nm может

быть затруднительным. Однако результаты данной работы показывают возможный способ проверки увеличения жесткости аморфного тела в приграничной области. Многослойная структура, в которой слои аморфного материала чередуются со слоями более жесткого упорядоченного тела, будет обладать более высокой жесткостью, чем аналогичная структура, в которой аморфные слои объединены в более толстые слои. Согласно формуле (10), эффект будет пропорционален w/L_a, где L_a — толщина отдельно взятого аморфного слоя.

7. Заключение

В настоящей работе были исследованы неаффинные смещения в аморфных твердых телах и аморфно-кристаллических наноструктурах. Применяя модель случайных матриц, был определен характерный масштаб неаффинных деформаций R_{naff} в аморфных твердых телах.

Было определено влияние границ на упругие свойства аморфного твердого тела в приграничной области. Показано, что как при фиксированном задании смещений аморфного тела на границе, так и при контакте аморфного тела с кристаллическим образуется приграничная область толщиной w, в которой эффективная жесткость выше, чем в объеме аморфного тела. Данное явление связано с тем, что при таких граничных условиях подавляются неаффинные деформации аморфного тела на границе, в результате чего на расстояниях порядка радиуса неаффинных деформаций R_{naff} уменьшается эффективная податливость вещества.

При этом толщина приграничной области w по порядку величины совпадает с радиусом неаффинности R_{naff}, а также с длиной Иоффе–Регеля l_{IR}, которая играет решающую роль в колебательных свойствах аморфных твердых тел. Полученные результаты играют важную роль для понимания макроскопических упругих свойств наноструктур и нанокомпозитов.

Финакнсирование работы

Выражаем благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду по гранту № 17-72-20201.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] C. Maloney. Phys. Rev. Lett. **97**, 035503 (2006).
[2] F. Leonforte, R. Boissière, A. Tanguy, J. Wittmer, J.-L. Barrat. Phys. Rev. B **72**, 224206 (2005).
[3] R. Jana L. Pastewka. J. Phys. Mat. **2**, 045006 (2019).
[4] Q. Wen, A. Basu, P.A. Janmey, A.G. Yodh. Soft Matter **8**, 8039 (2012).
[5] E. Del Gado, P. Ilg, M. Kroger, H.C. Öttinger. Phys. Rev. Lett. **101**, 095501 (2008).
[6] C. Goldenberg, A. Tanguy, J.-L. Barrat. Eur. Lett. **80**, 16003 (2007).
[7] F. Leonforte, A. Tanguy, J. Wittmer, J.-L. Barrat. Phys. Rev. Lett. **97**, 055501 (2006).
[8] Y.M. Beltukov, D.A. Conyuh, I.A. Solov'yov. Phys. Rev. E **105**, L012501 (2022).
[9] J. Fankhänel, B. Arash, R. Rolfes. Composites Part B **176**, 107211 (2019).
[10] Y. Beltukov, V. Kozub, D. Parshin. Phys. Rev. B **87**, 134203 (2013).
[11] D. Conyuh Y. Beltukov. Phys. Rev. B 103, 104204 (2021).

Редактор Т.Н. Василевская