



УДК 1:512.54

© 2011

Член-корреспондент НАН України М. Д. Глинчук,
академик НАН України В. В. Скороход, Е. А. Елисеєв, В. В. Хист,
В. Я. Зауличный

Влияние поверхности на тензор модулей упругости

Розглянуто зміни незалежних компонент тензорів модулів пружності поблизу плоских поверхонь для всіх 32 кристалографічних об'ємних класів. Розрахунок проведено для тензорів четвертого рангу модулів пружності та податливості на основі теорії симетрії, що враховує вплив елементів симетрії групи на компоненти тензорів. Встановлено збільшення числа ненульових компонент завдяки зниженню симетрії поблизу поверхні. Зокрема, до існуючих в об'ємі трьох незалежних пружних модулів (c_{11} , c_{12} , c_{44}) слід додати c_{33} , c_{13} та c_{66} для поверхні типу (100) та нові ненульові компоненти c_{14} , $c_{22} = -c_{14}$, $c_{56} = -c_{14}$ для поверхні типу (111). Порівняльний аналіз величин тензорів пружності в об'ємі та поблизу поверхні показав, що співвідношення Коші не виконуються у наноструктурних матеріалах через втрату просторової інверсії атомів поблизу поверхні. На основі проведених раніше експериментальних досліджень та першопринципних розрахунків встановлено, що вплив поверхні є значним для розмірів, що не перевищують 100 нм.

Модули упругости играют важную роль в физике упругих сред для описания искаженной структуры, мало изменяющихся на расстояниях порядка межатомных и являющихся полностью обратимыми. Сегодня теория упругости служит основой континуальной теории дислокаций, границ зерен, трещин, пор, точечных дефектов, теории пластичности, прочности, разрушения и акустических явлений.

Исходными понятиями в теории упругости являются внутренние напряжения и деформации, описываемые, соответственно, тензором напряжений σ_{ij} и деформаций u_{ij} , связанные в линейной теории упругости законом Гука

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}u_{ij}, \quad (1)$$

где c_{ijkl} — тензор модулей упругости.

Данный тензор обладает следующими свойствами симметрии относительно перестановок индексов: $c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk} = c_{klij}$. Это приводит к тому, что число линейно независимых компонент тензора модулей упругости (упругих жесткостей) не может превышать 21

для объемных кристаллов и в общем случае определяется сингонией, к которой принадлежит кристалл (см. табл. 1, где просуммированы классические результаты [1]). В обозначениях Фойгта, использованных в таблице, вместо тензора 4-го ранга c_{ijkl} вводится матрица c_{ik} , $i, k = 1, 2, 3, \dots, 6$, число независимых элементов которой такое же, как у тензора c_{ijkl} . Вводится также тензор s_{ijkl} , обратный тензору c_{ijkl} , называемый тензором податливостей $u_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl}$. Тензор c_{ijkl} является важным не только в статической, но и в динамической теории упругости, так как входит в волновое уравнение, описывающее распространение упругих волн $\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_i \partial x_k}$, ρ — плотность кристалла.

До последнего времени оставалось мало исследованным изменение количества независимых компонент тензора модулей упругости, обусловленное понижением симметрии, вызванным разной геометрией ограничивающей наноструктуры поверхности. Настоящая работа посвящена этому вопросу.

Изменения тензоров упругих модулей вблизи избранных плоских поверхностей. Рассмотрим ненулевые компоненты тензоров упругих модулей для всех 32 кристаллографических объемных классов для ряда наиболее широко распространенных геометрий плоских поверхностей. Например, поверхностей типа (100), включающих (100), ($\bar{1}00$), (010), ($0\bar{1}0$), (001), ($00\bar{1}$), типа (110) [(110), ($\bar{1}\bar{1}0$), ($\bar{1}10$), (011), ...] и типа (111) [(111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}11$), ($1\bar{1}\bar{1}$), ...]. Очевидно, что возникающие в результате классы имеют более низкую симметрию и, таким образом, большее число ненулевых компонент тензоров упругих модулей. Расчет проводился по обычной методике (см., например, [2]) на основе теории симметрии.

Для выяснения ненулевых компонент тензора 4-го ранга мы использовали систему линейных уравнений, полученных с учетом законов их преобразования под влиянием элементов симметрии группы. Для тензора четвертого ранга запишем

$$\tilde{c}_{ijkl} = A_{il}A_{jp}A_{km}A_{ln}c_{ijkl}. \quad (2)$$

Здесь суммирование ведется по всем повторяющимся индексам, A — матрица преобразования с компонентами A_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$), учитывающая все элементы точечной группы симметрии материала. Ненулевые компоненты тензора упругих модулей определяются из условия

$$\tilde{c}_{ijkl} \equiv c_{ijkl}. \quad (3)$$

Таблица 1. Независимые компоненты тензоров упругости для классов симметрии объемных материалов [1]

Класс	Независимые элементы
23, $m\bar{3}$, 432, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$	$c_{11} = c_{22} = c_{33}$, $c_{12} = c_{13} = c_{23}$, $c_{44} = c_{55} = c_{66}$
6, $\bar{6}$, $6/m$, 622, $6mm$, $\bar{6}m2$, $6/mmm$	$c_{11} = c_{22}$, c_{33} , c_{12} , $c_{13} = c_{23}$, $c_{44} = c_{55}$, $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$
32, $3m$, $\bar{3}m$	$c_{11} = c_{22}$, c_{33} , c_{12} , $c_{13} = c_{23}$, $c_{44} = c_{55}$, $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$, $c_{56} = c_{14} = -c_{24}$,
3, $\bar{3}$	$c_{11} = c_{22}$, c_{33} , c_{12} , $c_{13} = c_{23}$, $c_{44} = c_{55}$, $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$, $c_{56} = c_{14} = -c_{24}$, $c_{46} = c_{25} = -c_{15}$
4, $\bar{4}$, $4/m$	$c_{11} = c_{22}$, c_{33} , c_{12} , $c_{13} = c_{23}$, $c_{44} = c_{55}$, c_{66} , $c_{16} = -c_{26}$
$4mm$, 422, $\bar{4}2m$, $4/mmm$	$c_{11} = c_{22}$, c_{33} , c_{12} , $c_{13} = c_{23}$, $c_{44} = c_{55}$, c_{66}
222, $mm2$, mmm	c_{11} , c_{22} , c_{33} , c_{12} , c_{13} , c_{23} , c_{44} , c_{55} , c_{66}
2, m , $2/m$ ($2 \parallel OX_2$, $m \perp OX_2$)	c_{11} , c_{22} , c_{33} , c_{12} , c_{13} , c_{23} , c_{44} , c_{55} , c_{66} , c_{15} , c_{25} , c_{35} , c_{46}
1, $\bar{1}$	c_{11} , c_{22} , c_{33} , c_{12} , c_{13} , c_{23} , c_{44} , c_{55} , c_{66} , c_{14} , c_{24} , c_{34} , c_{15} , c_{25} , c_{35} , c_{16} , c_{26} , c_{36} , c_{45} , c_{46} , c_{56}

Таблица 2. Изменения компонент тензора упругости вблизи избранных поверхностей

Объемный класс	Поверхность	Поверхностный класс	Новые элементы	Соотношения, связанные с изменением симметрии
1	2	3	4	5
$m\bar{3}m$	(100)	$4mm$	—	$c_{12} \neq c_{13}, c_{11} \neq c_{33}, c_{66} \neq c_{44}$
	(110)	$mm2$	—	$c_{11} \neq c_{22}, c_{11} \neq c_{33}, c_{12} \neq c_{13},$ $c_{12} \neq c_{23}, c_{44} \neq c_{55}, c_{66} \neq c_{44}$
432	(111)	$3m$	$c_{14}, c_{24} = -c_{14}, c_{56} = c_{14},$	$c_{12} \neq c_{13}, c_{11} \neq c_{33}, c_{66} \neq c_{44},$ $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$
	(100)	4	$c_{16}, c_{26} = -c_{16}$	$c_{12} \neq c_{13}, c_{11} \neq c_{33}, c_{66} \neq c_{44}$
23	(110)	2	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{11} \neq c_{33}, c_{12} \neq c_{23},$ $c_{12} \neq c_{13}, c_{44} \neq c_{55}, c_{66} \neq c_{44}$
	(111)	3	$c_{14}, c_{15}, c_{25} = -c_{15}, c_{24} = -c_{14},$ $c_{46} = c_{25}, c_{56} = c_{14}$	$c_{12} \neq c_{13}, c_{11} \neq c_{33}, c_{66} \neq c_{44},$ $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$
$m\bar{3}$	(100)	2	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{11} \neq c_{33}, c_{12} \neq c_{23},$ $c_{12} \neq c_{13}, c_{44} \neq c_{55}, c_{66} \neq c_{44}$
	(111)	3	$c_{14}, c_{15}, c_{25} = -c_{15}, c_{24} = -c_{14},$ $c_{46} = c_{25}, c_{56} = c_{14}$	$c_{12} \neq c_{13}, c_{11} \neq c_{33}, c_{66} \neq c_{44},$ $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$
$\bar{4}3m$	(001)	$mm2$	—	$c_{12} \neq c_{13}, c_{11} \neq c_{22}, c_{12} \neq c_{23},$ $c_{11} \neq c_{33}, c_{44} \neq c_{55}, c_{66} \neq c_{44}$
	(110)	m	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	$c_{12} \neq c_{13}, c_{11} \neq c_{22}, c_{12} \neq c_{23},$ $c_{11} \neq c_{33}, c_{44} \neq c_{55}, c_{66} \neq c_{44}$
$\bar{3}m$	(111)	3	$c_{14}, c_{15}, c_{25} = -c_{15}, c_{24} = -c_{14},$ $c_{46} = c_{25}, c_{56} = c_{14}$	$c_{12} \neq c_{13}, c_{66} \neq c_{44}, c_{33} \neq c_{11},$ $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$
	(001)	$mm2$	—	$c_{12} \neq c_{13}, c_{11} \neq c_{22}, c_{12} \neq c_{23},$ $c_{11} \neq c_{33}, c_{44} \neq c_{55}, c_{66} \neq c_{44}$
$6/mmm$	(110)	m	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	$c_{12} \neq c_{13}, c_{11} \neq c_{22}, c_{12} \neq c_{23},$ $c_{11} \neq c_{33}, c_{44} \neq c_{55}, c_{66} \neq c_{44}$
	(111)	$3m$	$c_{14}, c_{14} = -c_{24}, c_{56} = c_{44},$ $c_{65} = c_{14}$	$c_{12} \neq c_{13}, c_{11} \neq c_{33}, c_{66} \neq c_{44},$ $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$
$6/m$	(110)	$2mm$	—	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{44} \neq c_{55},$ $c_{66} \neq (c_{11} - c_{12})/2$
	(001)	$m2m$	—	—
$6mm$	(110)	$6mm$	—	—
	(110)	m	$c_{16}, c_{26}, c_{36}, c_{45}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{44} \neq c_{55},$ $c_{66} \neq (c_{11} - c_{12})/2$
622	(001)	6	—	—
	(110)	m	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{44} \neq c_{55},$ $c_{66} \neq (c_{11} - c_{12})/2$
6	(001)	$6mm$	—	—
	(110)	2	$c_{14}, c_{24}, c_{34}, c_{56}$	—
$\bar{6}m2$	(001)	2	$c_{14}, c_{24}, c_{34}, c_{56}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{55} \neq c_{44},$ $c_{66} \neq (c_{11} - c_{12})/2$
	(110)	6	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	—
$\bar{3}m$	(001)	1	$c_{14}, c_{15}, c_{16}, c_{24}, c_{25}, c_{26}, c_{34},$ $c_{35}, c_{36}, c_{45}, c_{46}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{55} \neq c_{44},$ $c_{66} \neq (c_{11} - c_{12})/2$
	(110)	6	—	—
$\bar{6}m2$	(110)	m	$c_{16}, c_{26}, c_{36}, c_{45}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{55} \neq c_{44},$ $c_{66} \neq (c_{11} - c_{12})/2$
	(001)	$mm2$	—	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{44} \neq c_{55},$ $c_{66} \neq (c_{11} - c_{12})/2$
	(001)	$3m$	$c_{14}, c_{14} = -c_{24}, c_{56} = c_{14},$	—

Таблиця 2. Продовження

1	2	3	4	5
$\bar{6}$	(0 $\bar{1}$ 10)	1	$c_{14}, c_{15}, c_{16}, c_{24}, c_{25}, c_{26}, c_{34},$ $c_{35}, c_{36}, c_{45}, c_{46}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{55} \neq c_{44},$ $c_{66} \neq (c_{11} - c_{12})/2$
	(11 $\bar{2}$ 0)	3	$c_{14}, c_{15}, c_{25} = -c_{15}, c_{24} = -c_{14},$ $c_{46} = c_{25}, c_{56} = c_{14}$	
	(0001)			
4/ mmm	(010)	$mm2$		$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{44} \neq c_{55},$
	(100)			
4mm	(001)	4mm		
	(100)	m	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{44} \neq c_{55}$
	(010)	m	$c_{14}, c_{24}, c_{34}, c_{56}$	
$\bar{4}2m$	(001)	4mm	—	—
	(100)	m	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	
	(010)	m	$c_{14}, c_{24}, c_{34}, c_{56}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{44} \neq c_{55},$
	(110)	2	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	
422	(001)	$mm2$	—	
	(100)	2	$c_{14}, c_{24}, c_{34}, c_{56}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{44} \neq c_{55}$
	(010)	2	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{44} \neq c_{55}$
$\bar{3}m$	(001)	4	$c_{16}, c_{26} = -c_{16}$	—
	(11 $\bar{2}$ 0)	m	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{44} \neq c_{55},$ $c_{14} = 0, c_{24} = 0, c_{56} = 0, c_{66} \neq$ $\neq (c_{11} - c_{12})/2$
32	(0 $\bar{1}$ 10)	2	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	
	(0001)	3m	—	—
	(11 $\bar{2}$ 0)	1	$c_{15}, c_{16}, c_{25}, c_{26}, c_{34}, c_{35}, c_{36},$ c_{45}, c_{46}	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{55} \neq c_{44},$ $c_{66} \neq (c_{11} - c_{12})/2, c_{14} \neq -c_{24},$ $c_{14} \neq c_{56}$
3m	(0 $\bar{1}$ 10)	2	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{44} \neq c_{55},$ $c_{14} = 0, c_{24} = 0, c_{56} = 0, c_{66} \neq$ $\neq (c_{11} - c_{12})/2$
	(0001)	3	$c_{25}, c_{15} = -c_{25}, c_{46} = c_{25}$	—
	(11 $\bar{2}$ 0)	m	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{44} \neq c_{55},$ $c_{14} = 0, c_{24} = 0, c_{56} = 0, c_{66} \neq$ $\neq (c_{11} - c_{12})/2$
	(0 $\bar{1}$ 10)	1	$c_{15}, c_{16}, c_{25}, c_{26}, c_{34}, c_{35}, c_{36},$ c_{45}, c_{46}	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{55} \neq c_{44},$ $c_{66} \neq (c_{11} - c_{12})/2, c_{14} \neq -c_{24},$ $c_{14} \neq c_{56}$
4	(0001)	3m	—	—
	(100)	1	$c_{14}, c_{15}, c_{24}, c_{25}, c_{34}, c_{35}, c_{36},$ c_{45}, c_{46}	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{55} \neq c_{44}, c_{26} \neq$ $\neq -c_{16}$
	(010)	4	—	—
4/ m	(001)	4	—	—
	(100)	m	$c_{16}, c_{26}, c_{36}, c_{45}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{44} \neq c_{55}, c_{26} \neq$ $\neq -c_{16}$
$\bar{4}$	(010)	4	—	—
	(100)	1	$c_{14}, c_{15}, c_{24}, c_{25}, c_{34}, c_{35}, c_{36},$ c_{45}, c_{46}	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{55} \neq c_{44}, c_{26} \neq$ $\neq -c_{16}$
	(001)	2	$c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{46}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{13} \neq c_{23}, c_{55} \neq c_{44},$ $c_{26} = 0, c_{16} = 0$
$\bar{3}3$	(0 $\bar{1}$ 10)	1	$c_{14}, c_{15}, c_{16}, c_{24}, c_{25}, c_{26}, c_{34},$ $c_{35}, c_{36}, c_{45}, c_{46}$	$c_{11} \neq c_{22}, c_{12} \neq c_{23}, c_{55} \neq c_{44},$ $c_{66} \neq 1/2(c_{11} - c_{12}), c_{15} \neq -c_{25},$ $c_{24} \neq -c_{14}, c_{46} \neq c_{25}, c_{56} \neq c_{14},$
	(11 $\bar{2}$ 0)	3	—	—
	(0001)			

Результаты расчетов приведены в табл. 2, тогда как в табл. 1 представлены ненулевые компоненты упругих модулей для 32 объемных классов.

На примере объемного кубического класса $m\bar{3}m$ обсудим влияние поверхности на упругие тензоры. Из сравнения табл. 1 и 2 видно, что ненулевые компоненты тензоров постоянных упругости c_{ijkl} наноструктурных объектов определяются поверхностными классами, зависящими от геометрии поверхности (см., например, колонки 2 и 3 в табл. 2), а не симметрии объемного класса, данной в колонке 1 табл. 2. Действительно, все ненулевые компоненты тензоров поверхностного и объемного классов $4mm$ совпадают друг с другом, то же справедливо для поверхностного и объемного классов $mm2$ и $3m$, как легко видеть из сравнения табл. 1 и 2. Вместе с тем количество ненулевых компонент тензоров и соотношения между ними для поверхностных классов оказалось существенно иным по сравнению с исходным объемным классом. Легко видеть, что, поскольку нормаль к поверхности всюду в табл. 2 совмещена с осью z (т. е. $zz = 3$), $c_{11} \neq c_{33}$, $c_{12} \neq c_{13}$, $c_{66} \neq c_{44}$, то вместо трех независимых упругих модулей c_{11} , c_{12} , c_{44} для кубической симметрии (см. (4)) необходимо учитывать еще c_{33} , c_{13} и c_{66} для поверхностей типа (100), заменив ими, соответственно, \underline{c}_{11} , \underline{c}_{12} и \underline{c}_{44} в (4).

Важно отметить, что для более сложного типа поверхности, например типа (111) появляются новые ненулевые компоненты тензора, отсутствовавшие в кубической группе объемного тензора (см. 3-ю строчку в табл. 2). Наведенное поверхностью понижение симметрии, приводящее к увеличению числа ненулевых компонент упругих тензоров, может приводить в наноструктурных материалах к новым явлениям в физике упругих свойств по сравнению с объемными материалами [3].

Явный вид матриц модулей упругости для триклинной (наименее симметричной) и кубической (наиболее симметричной) сингоний следующий:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} & c_{55} & c_{56} \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & c_{46} & c_{56} & c_{66} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \underline{c}_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \underline{c}_{12} & c_{12} & \underline{c}_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \underline{c}_{44} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Система координат и возможные ориентации поверхности представлены на рис. 1.

Обсуждение результатов. Начнем с обсуждения выполнимости вблизи поверхности соотношений Коши [2]

$$c_{23} = c_{44}, \quad c_{56} = c_{14}, \quad c_{64} = c_{25}, \quad c_{31} = c_{55}, \quad c_{12} = c_{66}, \quad c_{45} = c_{36} \quad (5)$$

между модулями упругости в объемных материалах, удовлетворяющих определенным условиям. Эти условия сводятся к требованию, чтобы межатомные силы были центральными, каждый атом в решетке был центром симметрии и до деформирования напряжения в кристалле отсутствовали. В случае кубических кристаллов соотношения Коши (5) сводятся к равенству $c_{12} = c_{44}$, которое не следует из соображений симметрии (см. строчку 1 в табл. 1). Указанные условия хорошо выполняются лишь в объемных щелочно-галоидных кристаллах. В наноразмерных материалах, для которых отношение поверхности к объему достаточно велико, соотношения Коши не могут выполняться даже для щелочно-галоидных кристаллов, поскольку атомы вблизи поверхности не могут быть центрами симметрии.

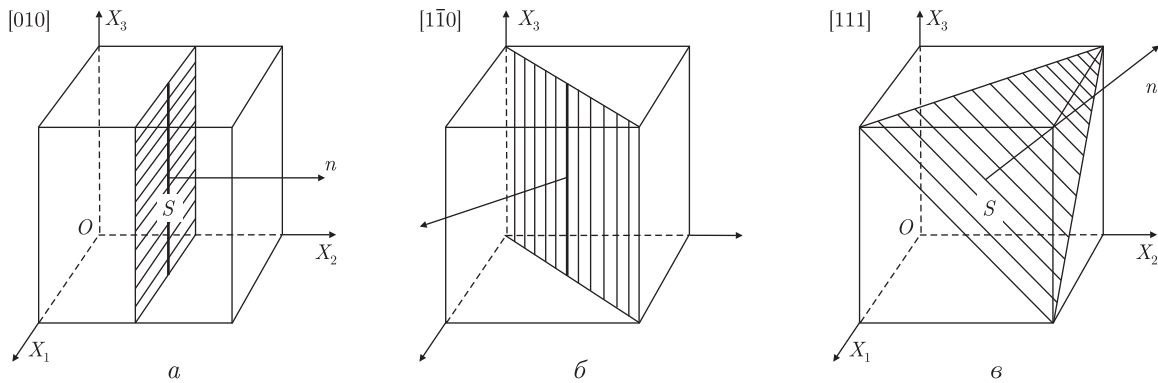


Рис. 1. Поверхности (заштрихованные плоскости S) и нормали к ним (n) в кубической системе координат для поверхностей (010) (a), ($1\bar{1}0$) (b), (111) (c)

Для объемных кристаллов значения компонент тензора упругости обычно лежат в интервале 10^{10} – 10^{11} Н/м². Можно ожидать, что величины этих компонент вблизи поверхности будут иными, поскольку энергии связи атомов решетки вблизи поверхности отличаются от связей в объеме, например, из-за уменьшения числа ближайших соседей.

Для получения количественных данных необходимо провести расчет упругих модулей, например, тонкой пленки на основе первых принципов, а также экспериментально измерить их значения.

Например, упругие свойства (модуль Юнга и коэффициенты Пуассона) рассчитывались для нанопластинок металлов [4] и оксидов [5, 6], нанопроводов [7] и нанотрубок [8] на основе теории функционала плотности. Укажем, что в [7] модуль Юнга был также измерен экспериментально. Модуль Юнга нанопроводов и нанотрубок ($\sim 0,2$ – 1 ТПа) может превышать модуль Юнга соответствующего объемного материала (менее 0,1 ГПа) и растет с уменьшением их диаметра. В частности, расчеты из первых принципов и экспериментальные исследования, проведенные для нанопроводов ZnO, показали [7], что при уменьшении диаметра от 80 до 20 нм модуль Юнга растет от ~ 140 до 160 ГПа, где 140 ГПа соответствует модулю Юнга объемного ZnO. Качественно подобные результаты получены и для нанопластинок ZnO [5], а именно, расчеты из первых принципов показали, что модуль Юнга возрастает с уменьшением размеров. Авторы [5, 7] связывают это с влиянием поверхности. Для расчетов в работе [7] применялась модель оболочки и ядра, в которой свойства оболочки соответствуют поверхности, а ядра — объему. Такая модель была впервые предложена ранее в [9] для объяснения особенностей формы линий радиоспектроскопии. Из приведенных выше данных видно, что в нанопроводах ZnO толщина оболочки, где влияние поверхности является доминирующим, достаточно велика — 80 нм.

Учитывая, что модули Юнга приближенно обратно пропорциональны некоторым компонентам тензора упругих податливостей s_{ik} и, таким образом, прямо пропорциональны упругим модулям c_{ik} , можно думать, что модули упругости растут, а упругие податливости уменьшаются вблизи поверхности ZnO. Следует указать, однако, что в ряде случаев наблюдалось уменьшение модуля Юнга с уменьшением размеров (см. [5] и ссылки там). По мнению авторов [5], уменьшение модуля Юнга связано с обрывом связей вблизи поверхности, что существенно для наноструктур с большим отношением поверхность/объем, тогда как возрастание модуля обусловлено насыщением поверхностных связей.

Таким образом, проведенное в работе исследование, показавшее появление новых ненулевых компонент упругих модулей вблизи поверхности, справедливо в областях порядка 100 нм и, следовательно, в наноструктурах таких размеров.

1. Nye J. F. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices – Oxford: Clarendon Press, 1985. – 372 p.
2. Современная кристаллография. Т. 4 / Под ред. Б. К. Вайнштейна, А. А. Чернова, Л. А. Шувалова. – Москва: Наука, 1981. – 496 с.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. – Москва: Наука, 1987. – 248 с.
4. Streitz F. H., Cammarata R. C., Sieradzki K. Surface-stress effects on elastic properties. I. Thin metal films. II. Metallic multilayers // Phys. Rev. B. – 1994. – **49**. – P. 10699–10716.
5. Zhang L., Huang H. Young's moduli of ZnO nanoplates: Ab initio determinations // Appl. Phys. Lett. – 2006. – **89**. – P. 183111.
6. Hu J., Pan B. C. Surface effect on the size- and orientation-dependent elastic properties of single-crystal ZnO nanostructures // J. Appl. Phys. – 2009. – **105**. – P. 034302.
7. Agrawal R., Peng B., Gdoutos E. E., Espinosa H. D. Elasticity Size Effects in ZnO Nanowires-A Combined Experimental-Computational Approach // Nano Lett. – 2008. – **8**, No 11. – P. 3668–3674.
8. Grobert N. Carbon nanotubes – becoming clean // Materials Today. – 2007. – **10**, No 1–2. – P. 28–35.
9. Glinchuk M. D., Morozovskaya A. N., Slipenyuk A. M., Bykov I. P. Peculiarities of the radiospectroscopy line shape in nanomaterials // Appl. Magn. Res. – 2003. – **24**. – P. 333–342.

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

Поступило в редакцию 22.04.2011

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. D. Glinchuk**,
Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Skorokhod**, **E. A. Eliseev**, **V. V. Khist**,
V. Ya. Zaulychny

Surface influence on the tensor of elasticity moduli

The consideration of a change of independent components of the tensors of elasticity moduli in a vicinity of flat surfaces for all 32 bulk crystallographic classes is carried out. The calculations are performed for the fourth rank tensors of elasticity moduli and compliances on the basis of the symmetry theory with respect to the transformation of tensor components under a symmetry group. The increase in the number of nonzero components is obtained due to the symmetry lowering in a vicinity of the surface. In particular, for the cubic symmetry, the moduli c_{33} , c_{13} , and c_{66} appear in addition to the known three nontrivial moduli (c_{11} , c_{12} , c_{44}) for surfaces of the (100) type and new nonzero components c_{14} , $c_{22} = -c_{14}$, $c_{56} = -c_{14}$ are obtained for those of the (111) type. Comparative analysis of elastic moduli in bulk and in a vicinity of the surface has shown that the Cauchy relations are not valid in a vicinity of the surface because of the inversion symmetry absence. Analysis of the experimental results and those of ab initio calculations for nanostructured materials allows us to conclude that the surface influence is essential for sizes up to 100 nm.