

# НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

В.А. ГОРОДЦОВ, Д.С. ЛИСОВЕНКО

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва

## К МЕХАНИКЕ УГЛЕРОДНЫХ И ДРУГИХ СЛОИСТЫХ НАНОУСОВ

*Для углеродных и неорганических гексагональных слоистых наночастиц проводится анализ зависимости их упругих свойств от ориентации кристаллической структуры относительно оси тонких наностержней. Продемонстрирована большая качественная аналогия поведения слоистых веществ вместе с большими количественными различиями. Обнаружена отрицательность коэффициента Пуассона для кристаллов дисульфида молибдена.*

V.A. GORODTSOV, D.S. LISOVENKO

A. Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics Russian Academy of Sciences, Moscow

## CARBON AND NON-CARBON LAYERED NANOWHISKERS

*Carbon and non-carbon hexagonal layered nanowhiskers are considered. The crystallographic anisotropy of whiskers receive primary emphasis. It is demonstrated that the qualitative similarity of several layered materials is true together with quantitative differences. The negative Poisson's coefficient for MoS<sub>2</sub> crystals is sighted.*

**Ключевые слова:** Углеродные нанотрубки, неуглеродные нанотрубки, дисульфид молибден.

**Keywords:** Carbon nanotubes, carbon nanowhiskers, non-carbon nanotubes, non-carbon nanowhiskers, molybdenum disulfide.

Вслед за первоначальным открытием углеродных микро- и нанотрубок [1...5] и постоянно расширяющимся фронтом их исследования [6...15] и изучения углеродных наночастиц [16] все большее внимание привлекают неуглеродные неорганические микро- и нанотрубки и наночастицы [17...26].

Родственность структуры монокристаллов таких веществ и соответствующих им трубок и усоч делает схожими их механические свойства, во всяком случае, при не слишком малых поперечных размерах последних. Это многократно подтверждалось на примере монокристаллического графита и углеродных нанотрубок и наночастиц, имеющих ярко выраженное слоистое атомное строение.

В нижеследующей статье ограничимся сопоставлением упругих свойств наночастиц из различных кристаллических веществ слоистого строения. Фактически такие наночастицы представляют собой анизотропные очень тонкие стержни, вырезанные из монокристаллов слоистого строения. Неполнота экспериментальных данных для них заставляет сосредоточиться здесь на анализе слоистых кристаллов с гексагональной симметрией.

При продольном растяжении тонкого стержня в направлении единичного вектора  $\mathbf{n}$  под действием силы  $P$  (на единицу площади сечения) тензор напряжений имеет простой вид  $\sigma_{ij} = P n_i n_j$ . В предположении линейной связи между напряжением и деформацией  $\epsilon_{ij}$ , описываемой законом Гука с постоянным тензором упругих податливостей  $\epsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl}$ , продольное растяжение

стержня и относительное изменение его поперечного размера в направлении вектора  $\mathbf{m}$  определяются модулем Юнга и коэффициентом Пуассона [27]

$$E = (s_{ijkl} n_i n_j n_k n_l)^{-1}, \nu(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = -E s_{ijkl} m_i m_j n_k n_l.$$

Часто удобнее пользоваться вместо четырехиндексных тензорных компонент податливости двухиндексными матричными компонентами. Для этого производится спаривание индексов типа  $11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 \rightarrow 4, 32 \rightarrow 4, 13 \rightarrow 5, 31 \rightarrow 5, 12 \rightarrow 6, 21 \rightarrow 6$  [27]. При выборе ортогональных осей кристалла гексагональной системы так, что главной осью будет ось  $x_3$ , матрица коэффициентов упругой податливости принимает вид

$$\|s_{ij}\| = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(s_{11} - s_{12}) \end{pmatrix}.$$

Значения пяти независимых коэффициентов податливости в единицах  $(\text{ГПа})^{-1}$  для  $\alpha$ -модификации графита, гексагонального бор нитрида, дисульфида молибдена, сульфида и селенида галлия, полученные на основе экспериментальных данных [28...34], приведены в таблице.

Кристалл	Коэффициенты податливости					Литературный источник
	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{13}$	$s_{33}$	$s_{44}$	
Графит (C)	0,98	-0,16	-0,33	27,5	250	[28, 29]
Графит (C)	0,91	-0,11	0	25,8	202	[30]
hBN	1,29	-0,27	0	37,03	129,87	[32]
MoS <sub>2</sub>	4,76	1,34	-2,7	21,62	52,63	[33]
GaS	8,79	-2,23	-2,26	25,59	83,33	[34]
GaSe	10,44	-2,65	-2,64	29,7	98	[34]

Здесь следует отметить, что величина коэффициента жесткости для кристаллического графита  $c_{44}$  и, соответственно, коэффициента податливости  $s_{44} = 1/c_{44}$ , была найдена в работах [28, 29] с большой неопределенностью. В основном наборе данных в этих публикациях сдвиговый коэффициент  $c_{44}$  менялся в диапазоне от 0,18 до 0,35 ГПа. Такая большая изменчивость и низкие значения  $c_{44}$  приписывались большой роли подвижных дислокаций в процессе деформирования. Для случая свободного от подвижных дислокаций или при закреплении (например, облучением нейтронами) дислокаций для кристалла графита в работах [28, 29] указывается иная оценка  $c_{44} \geq 4$  ГПа, или  $s_{44} = 1/c_{44} \leq 250$  (ТПа)<sup>-1</sup>. Выше в таблицу в качестве характеристики монокристалла графита внесено последнее граничное значение  $s_{44}$ , которое неплохо соответствовало результатам измерений других исследователей тех же лет. Согласно недавнему исследованию [30] сдвиговый модуль упругости графита оказывается несколько больше, а именно,  $c_{44} = 1/s_{44} = 4,95$  ГПа. Близкий результат  $c_{44} = 5,05$  ГПа найден гораздо раньше в работе [31]. Наконец, следует отметить, что среди данных работы [30] экспериментально плохо определялся другой коэффициент податливости  $s_{13}$ .

Главная ось гексагонального кристалла (ось 6-го порядка), как известно, является осью трансверсальной изотропии, т.е. поперечные плоскости отличаются изотропией. В итоге в ортогональной кристаллофизической системе координат  $x_1, x_2, x_3$  при выборе главной оси (0, 0, 1) без ограничения общности за продольное направление стержня можно считать  $\mathbf{n} = (0, -\sin \theta, \cos \theta)^T$ , выбрав этот единичный вектор в плоскости  $(x_2, x_3)$ . Тогда для зависимости модуля Юнга от угла между главной осью кристалла и осью стержня находим

$$E = [s_{11} \sin^4 \theta + s_{33} \cos^4 \theta + (2s_{13} + s_{44}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta]^{-1}$$

Для оценки угловой зависимости коэффициента Пуассона выберем два поперечных направления с единичными векторами  $\mathbf{m}^{(1)}$ ,  $\mathbf{m}^{(2)}$ , ортогональные друг другу и направлению стержня  $\mathbf{n}$ , а именно,  $\mathbf{m}^{(1)} = (0, \cos \theta, \sin \theta)^T$ ,  $\mathbf{m}^{(2)} = (1, 0, 0)^T$ . Первый из векторов  $\mathbf{m}$  лежит в той же плоскости  $(x_2, x_3)$ , что и вектор  $\mathbf{n}$ , а второй перпендикулярен ей. Для угловых зависимостей коэффициентов Пуассона в этих двух ортогональных поперечных направлениях получаем

$$v^{(1)} = -E[s_{13} + (s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta],$$

$$v^{(2)} = -E[s_{12} \sin^2 \theta + s_{13} \cos^2 \theta].$$

На трех нижеследующих рисунках дано сопоставление угловых зависимостей модуля Юнга  $E = E(\theta)$  и коэффициентов Пуассона  $v^{(1)}(\theta)$ ,  $v^{(2)}(\theta)$  для различных

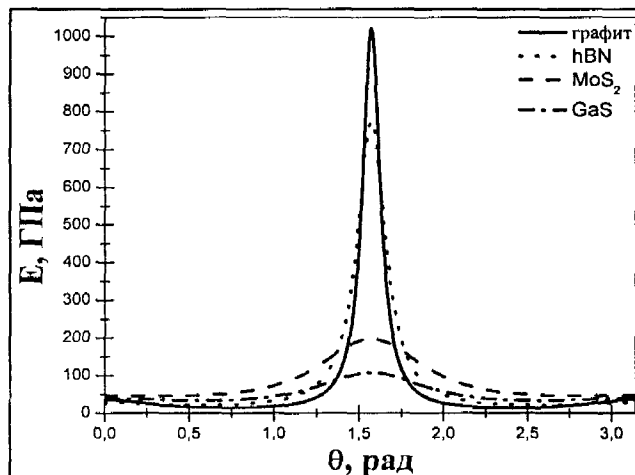


Рис. 1. Угловые зависимости модулей Юнга для графита [20,21], hBN, MoS<sub>2</sub> и GaS. Угловая зависимость для GaSe здесь не представлена, т.к. практически совпадает с зависимостью для GaS

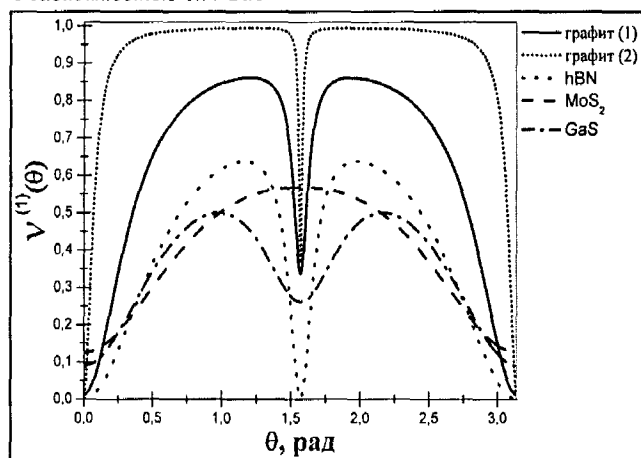


Рис. 2. Угловые зависимости коэффициента Пуассона  $v^{(1)}$  для графита [20,21] (1 -  $c_{44} = 4$  ГПа, 2 -  $c_{44} = 0,18$  ГПа), hBN, MoS<sub>2</sub> и GaS. Угловая зависимость для GaSe практически совпадает с зависимостью для GaS

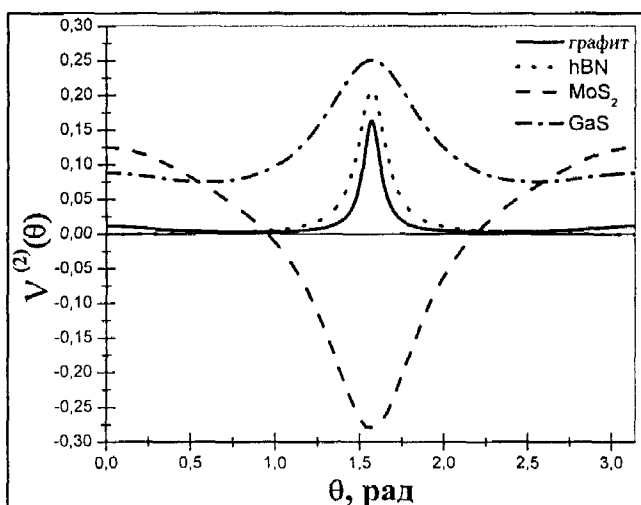


Рис. 3. Угловые зависимости коэффициента Пуассона  $v^{(2)}$  для графита [20,21], hBN, MoS<sub>2</sub> и GaS. Угловая зависимость для GaSe практически совпадает с зависимостью для GaS

гексагональных слоистых материалов с коэффициентами упругой податливости, указанными в таблице. Из этих графиков можно видеть, что

1) для всех слоистых материалов максимальные значения модулей Юнга достигаются при растяжении в плоскости слоев,

2) наибольшими значениями модулей Юнга обладают графит (более 1 ТПа при  $\theta = \pi/2$ ) и гексагональный бор нитрид (775 ГПа при  $\theta = \pi/2$  [32]),

3) при большинстве угловых ориентаций углеродных стержней они обладают малыми и наименьшими среди всех слоистых материалов модулями Юнга,

4) при слоях кристаллической решетки стержня, ортогональных его продольной оси ( $\theta = 0, \pi$ ), величина модуля Юнга слабо зависит от вида слоистого материала ( $E(\theta) \approx 40$  ГПа). Это, по-видимому, обязано подобно ван-дер-ваальсовых взаимодействий между слоями различных гексагональных слоистых материалов,

5) коэффициенты Пуассона для стержней из графита и гексагонального бор нитрида могут падать до очень малых величин ( $\nu^{(1)}(\theta) \approx 0,0002$  [21]), а для стержней из дисульфида молибдена коэффициент Пуассона может стать даже отрицательным (ниже  $-1/4$ ). Среди проанализированных здесь гексагональных слоистых кристаллов лишь у кристаллов  $MoS_2$  выявлена отрицательность коэффициента Пуассона для некоторых поперечных направлений,

6) максимальные значения коэффициента Пуассона (близкие к 1) могут достигаться для графитовых стержней.

В заключение отметим, что положительность или отрицательность коэффициента Пуассона  $\nu^{(2)}(\theta)$ , соответствующего поперечной ориентации  $\mathbf{m}^{(2)} = (1, 0, 0)^T$ , зависит от конкуренции знаков и величин модулей податливости  $s_{12}$ ,  $s_{13}$ . При этом для слоистых гексагональных кристаллов их величины малы и зачастую плохо измеряются экспериментально. Например, в работах [30, 32] для  $\alpha$ -графита и гексагонального BN плохо определялся малый коэффициент  $s_{13}$ , который в итоге полагался равным нулю.

*Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН № 12 и гранта Президента РФ поддержки ведущих научных школ НШ-134, 2008, 1.*

*E-mail: lisovenk@ipmnet.ru*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bacon R. // J. Appl. Phys. 1960. Vol. 31.
2. Tibbetts G.G. // Appl. Phys. Lett. 1983. Vol. 42.
3. Tibbetts G.G. // J. Crystal Growth. 1984. Vol. 66.
4. Iijima S. // Nature. 1991. Vol. 354.
5. Iijima S., Ichihashi T. // Nature. 1993. Vol. 363.
6. Saito R. et al. Physical properties of carbon nanotubes. Singapore: World Sci. 1998.
7. Ajayan P.M., Zhou O.Z. // Topics Appl. Phys. 2001. Vol. 80.
8. Qian D. et al. // Appl. Mech. Rev. 2002. Vol. 55.
9. Елецкий А.В. // УФН. 2002. Т. 172.
10. Srivastava D. et al. // Appl. Mech. Rev. 2003. Vol. 56.
11. Ruoff R.S. et al. // Compt. Rend. Phys. 2003. Vol. 4.
12. Vajtai R. et al. // Phil. Trans. R. Soc. Lond., Ser.A. 2004. Vol. 362.
13. Dresselhaus M.S. et al. // Phil. Trans. R. Soc. Lond., Ser. A. 2004. Vol. 362.

14. Qin L.-C. // Rep. Prog. Phys. 2006. Vol. 69.
15. Елецкий А.В. // УФН. 2007. Т. 177.
16. Dresselhaus M.S. et al. Graphite fibers and filaments. Berlin etc.: Springer-Verlag. 1988.
17. Tenne R. et al. // Nature. 1992. Vol. 360.
18. Margulis L. et al. // Nature. 1993. Vol. 365.
19. Chopra N.G. et al. // Science. 1995. Vol. 269.
20. Покропивный В.В. // Порошковая металлургия. 2001. № 9-10. 2001. № 11-12. 2002. № 3-4.
21. Ивановский А.Л. // Успехи химии. 2002. Т.71.
22. Rao C.N.R., Nath M. // Dalton Trans. 2003. № 1.
23. Remskar M. // Adv. Mater. 2004. Vol. 16.
24. Tenne R., Rao C.N.R. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A. 2004. Vol. 362.
25. Tenne R. // Nature Nanotechnology. 2006. Vol. 1.
26. Bar-Sadam M. et al. // Eur. Phys. J. Special Topics. 2007. Vol. 149.
27. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука. 1979.
28. Blackslee O.L. et al. // J. Appl. Phys. 1970. Vol. 41.
29. Seldin E.J., Nezbeda C.W. // J. Appl. Phys. 1970. Vol. 41.
30. Bosak A. et al. // Phys. Rev. Ser. B. 2007. Vol. 75.
31. Grimsditch M. // J. Phys. Ser. C. 1983. Vol. 16.
32. Bosak A. et al. // Phys. Rev. Ser. B. 2006. Vol.73.
33. Feldman J.L. // J. Phys. Chem. Solids. 1976. Vol. 37.
34. Wang L.-F., Zheng Q.-S. // Appl. Phys. Lett. Vol. 90.

## LIST OF LITERATURE

1. Bacon R. // J. Appl. Phys. 1960. Vol. 31.
2. Tibbetts G.G. // Appl. Phys. Lett. 1983. Vol. 42.
3. Tibbetts G.G. // J. Crystal Growth. 1984. Vol. 66.
4. Iijima S. // Nature. 1991. Vol. 354.
5. Iijima S., Ichihashi T. // Nature. 1993. Vol. 363.
6. Saito R. et al. Physical properties of carbon nanotubes. Singapore: World Sci. 1998.
7. Ajayan P.M., Zhou O.Z. // Topics Appl. Phys. 2001. Vol. 80.
8. Qian D. et al. // Appl. Mech. Rev. 2002. Vol. 55.
9. Елецкий А.В. // Phys. Usp. 2002. Vol. 45.
10. Srivastava D. et al. // Appl. Mech. Rev. 2003. Vol. 56.
11. Ruoff R.S. et al. // Compt. Rend. Phys. 2003. Vol. 4.
12. Vajtai R. et al. // Phil. Trans. R. Soc. Lond., Ser.A. 2004. Vol. 362.
13. Dresselhaus M.S. et al. // Phil. Trans. R. Soc. Lond., Ser. A. 2004. Vol. 362.
14. Qin L.-C. // Rep. Prog. Phys. 2006. Vol. 69.
15. Елецкий А.В. // Phys. Usp. 2007. Vol. 50.
16. Dresselhaus M.S. et al. Graphite fibers and filaments. Berlin etc.: Springer-Verlag. 1988.
17. Tenne R. et al. // Nature. 1992. Vol. 360.
18. Margulis L. et al. // Nature. 1993. Vol. 365.
19. Chopra N.G. et al. // Science. 1995. Vol. 269.
20. Pokropivny V.V. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2001, vol. 40; Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2001, vol. 40; Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2002. Vol. 41.
21. Ivanovskii A.L. // Russ.Chem.Rev., 2002. Vol. 71.
22. Rao C.N.R., Nath M. // Dalton Trans. 2003. № 1.
23. Remskar M. // Adv. Mater. 2004. Vol. 16.
24. Tenne R., Rao C.N.R. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A. 2004. Vol. 362.
25. Tenne R. // Nature Nanotechnology. 2006. Vol. 1.
26. Bar-Sadam M. et al. // Eur. Phys. J. Special Topics. 2007. Vol. 149.
27. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Fundamentals of Crystal Physics [in Russian]. Moscow: Nauka. 1979.
28. Blackslee O.L. et al. // J. Appl. Phys. 1970. Vol. 41.
29. Seldin E.J., Nezbeda C.W. // J. Appl. Phys. 1970. Vol. 41.
30. Bosak A. et al. // Phys. Rev. Ser. B. 2007. Vol. 75.
31. Grimsditch M. // J. Phys. Ser. C. 1983. Vol. 16.
32. Bosak A. et al. // Phys. Rev. Ser. B. 2006. Vol.73.
33. Feldman J.L. // J. Phys. Chem. Solids. 1976. Vol. 37.
34. Wang L.-F., Zheng Q.-S. // Appl. Phys. Lett. Vol. 90.