

УДК 539.3:539.4

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ УПРУГИХ КОНСТАНТ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК С ДИСПЕРГИРОВАННЫМ МЕТАЛЛОМ**

**О. А. Волоховская**

ИМАШ РАН, Москва

**В. Ф. Дорфман**

Институт атомного проектирования, Нью-Йорк, США

**Ю. Г. Мартыненко, В. В. Подалков**

Московский энергетический институт — Технический университет, Москва, Россия

Методы механики микронеоднородных сред использованы для определения эффективных упругих констант атомно-масштабных композитов, полученных на основе аморфного углерода и кремния (DLN) с добавлением диспергированных металлов и их соединений (Me — DLN, MeC — DLN, MeN — DLN).

Атомно-масштабные композиты, позволяющие создавать алмазоподобные пленки, обладающие рядом уникальных свойств [1], образуют класс весьма перспективных новых материалов. Поэтому разработка методов прогнозирования свойств таких материалов имеет важное прикладное значение.

В структурах атомно-масштабных композитов взаимопроникающие сети из стабилизированного водородом углерода и стабилизированного кислородом кремния образуют "пористую" матрицу, идеальную для внедрения атомометалла. Случайная сеть атомов аморфного металла образует третью структурную составляющую нанокомпозита. При изменении метода и условий синтеза и концентрации металла количество структурных фаз может изменяться вследствие образования соединений MeC (металл — углерод) и MeN (металл — азот). При этом все фазы оказываются соединенными между собой слабыми химическими связями.

Все вышеизложенное дает основание рассматривать атомно-масштабный композит как локально-неоднородную пористую среду, состоящую из  $m$  изотропных случайно и равномерно перемешанных составляющих, механически идеально сцепленных между собой [2, 3]. Пусть указанная случайная среда подвержена изменению температуры и внешних напряжений. Тогда в каждой ее точке справедливости соотношения, дающие замкнутую систему уравнений для определения упругих макроскопических констант композита.

Локальное напряженно-деформированное состояние композита удовлетворяет закону Гука:

$$\sigma(r) = \Lambda(r) \varepsilon(r) - \alpha(r) t \delta;$$

$$\Lambda(r) = \sum_{q=1}^m \lambda_q \chi_q(r); \quad \alpha(r) = \sum_{q=1}^m \alpha_q \chi_q(r); \quad (1)$$

$$\Lambda_q = 2\mu_q I + \lambda_q I; \quad I \rightarrow I_{ijkl} = \frac{1}{2}(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk});$$

$$J \rightarrow J_{ijkl} = \delta_{ij} \delta_{kl}; \quad \delta \rightarrow \delta_{ij}.$$

Здесь  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  — тензоры локальных напряжений и деформаций;

$\mu_q, \lambda_q, \alpha_q$  — параметры Ламе и термоупругий модуль  $q$ -го компонента, причем  $\lambda_1 = \mu_1 = \alpha_1 = 0$ , ( $q = 1$  соответствует порам,  $q \neq 1$  — твердым компонентам);

$\chi_q(r)$  — случайные функции координат, равные 1 на множестве точек объема среды, занимаемого  $q$ -м компонентом, и 0 — вне его;

$\delta_{ij}$  — тензор Кронеккера;

$t$  — перепад температуры в среде относительно внешнего значения.

Макроскопические напряжения и деформации в среде связаны реологическим уравнением (макроскопический закон Гука):

$$\langle \sigma \rangle = \Lambda_0 \langle \varepsilon \rangle - \alpha_0 t \delta; \quad (2)$$

$$\Lambda_0 = 2\mu_0 I + \lambda_0 J,$$

где  $\langle \sigma \rangle$ ,  $\langle \varepsilon \rangle$  — макроскопические напряжения и деформации в среде.

Кроме того, в каждой точке материала выполнены уравнения равновесия  $\nabla \sigma = 0$  ( $\nabla$  — оператор симметризованного градиента).

Интегральная форма этих уравнений, предварительно преобразованных с помощью соотношений (1), имеет вид:

$$\begin{aligned}\varepsilon(r) &= \langle \varepsilon \rangle - \int_V \nabla G(\rho) \nabla g'(r + \rho) dV\rho; \\ g(r) &= [\Lambda_0 - \Lambda(r)] \varepsilon(r) + \alpha(r) t \delta; \\ g' &= g - \langle g \rangle, \\ \langle g \rangle &= \alpha_0 \delta,\end{aligned}\tag{3}$$

где  $G$  — тензор Грина среды с константами  $\lambda_0, \mu_0$ .

Предполагается, что все существующие в локально неоднородном материале случайные поля статистически однородные и эргодические, поэтому их математические ожидания могут быть заменены средними по объемам компонентов  $V_q$  и композита  $V$  величинами. Тогда при осреднении справедлива гипотеза механического смешивания величин:

$$\langle \sigma \rangle = \sum_{q=1}^m v_q \langle \sigma \rangle_q; \quad \langle \sigma \rangle_q = \Lambda_q \langle \varepsilon \rangle_q - \alpha_q t \delta,\tag{4}$$

где  $v_q = V_q V^{-1}$  — объемные концентрации компонентов;

$\langle \rangle_q$  — означает осреднение по  $V_q$ .

Соотношения (1)–(4) представляют собой замкнутую систему уравнений механики микронеоднородных сред, которые в сочетании с введенными гипотезами о статистических свойствах рассматриваемых материалов позволяют получить соотношения для определения макроскопических упругих констант атомно-масштабного композита. В незацепляющейся форме они имеют вид [2]:

$$\mu_0 \sum_{q=1}^m v_q \left\{ \mu_0 + \frac{2}{5} \left[ 1 + 2\mu_0 \sum_{i=1}^m v_i (3K_i + 4\mu_0)^{-1} \right] (\mu_q - \mu_0) \right\}^{-1} = 1;$$

$$3K_0 = 4\mu_0 - \left[ \sum_{i=1}^m v_i (3K_i + 4\mu_0)^{-1} \right]^{-1} \quad (i = 1, \dots, m);$$

$$\alpha_0 = \sum_{q=1}^m \alpha_q M_q v_q;\tag{5}$$

$$M_q = K_0 (3K_q + 4\mu_0)^{-1},$$

где  $\mu_0$  — модуль сдвига;

$K_0$  — объемный модуль;

$\alpha_0$  — термоупругий модуль композита.

На первом этапе анализа будем считать, что влиянием перепада температуры можно пренебречь.

Расчет упругих констант  $Me$  — DLN при различной объемной концентрации диспергированных металлов будем проводить по следующей методике.

Предположим, что в рассматриваемых структурах отсутствуют фазы, образованные соединениями металла с другими элементами, т. е. композит состоит из алмазоподобной матрицы, пронизанной случайной сетью атомов аморфного металла. Для определения объемного модуля  $K_0$  и модуля сдвига  $\mu_0$  простого алмазоподобного нанокompозита воспользуемся экспериментальной зависимостью модуля Юнга  $E_0$  от объемной концентрации металла в  $Me$  — DLN, при  $v_{Me}^{(0)} = 0$

(рис. 1, кривая А) находим  $E_0 = 65$  ГПа. Из известных соотношений теории упругости для упругих постоянных твердого тела будем иметь:

$$K_0 = \frac{E_0}{3(1-2\nu_0)}; \quad \mu_0 = \frac{E_0}{2(1+\nu_0)}; \quad (6)$$

где  $\nu_0$  — коэффициент Пуассона среды.

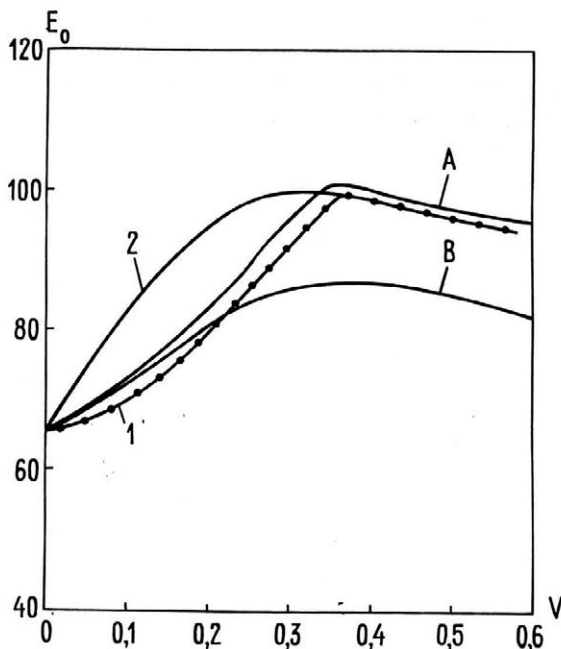


Рис. 1. Экспериментальные и теоретические зависимости модуля Юнга  $E_0$  от объемной концентрации диспергированного металла

В соответствии с существующей практикой, используемой при измерении твердости и упругих модулей DLN наноиндентором, примем  $\nu_0 = 0,3$  [1].

Для определения упругих констант матрицы из стабилизированных углерода и кремния (каркаса) воспользуемся уравнениями (5) применительно к однофазному пористому композиту. Получим:

$$\begin{aligned} \mu_* &= \mu_0 \frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi_0 - \nu_1^{(0)}}; & K_* &= K_0 \frac{1 - \xi_0}{1 - \xi_0 - \nu_1^{(0)}}; \\ \varphi_0 &= \frac{2(4 - 5\nu_0)}{15(1 - \nu_0)}; & \xi_0 &= \frac{1 + \nu_0}{3(1 - \nu_0)}, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\nu_1^{(0)}$  — концентрация главных нанопор в простом DLN.

Результаты расчетов по формулам (6)—(7) для композита и матрицы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Наименование	$K$ , ГПа	$\mu$ , ГПа	$E$ , ГПа
Простой DLN	54,2	25,0	65,0
Матрица а-С — а-Si	125,9	42,3	109,9

Для проведения расчета упругих констант металлосодержащих наноконкомпозитов предполагалось, что при распылении металла в DLN одна часть его атомов занимает свободные нанопоры, а другая внедряется в алмазоподобную матрицу. При этом полному насыщению нанопор композита соответствует объемная концентрация металла, превышающая концентрацию пор в простом DLN.

Упругие константы вычислялись для металлосодержащего наноконкомпозита с первоначальным составом DLN, отвечающим следующим объемным концентрациям: поры  $v_1^{(0)} = w_1 z$ ; аморфный углерод  $v_2^{(0)} = z$ ; аморфный кремний  $v_3^{(0)} = w_3 z$  и переменной концентрацией диспергированного металла  $v_4^{(0)} = w_4 z = y$ . Мультипликативные коэффициенты объемного состава  $w_1$ ,  $w_3$  и  $w_4$  в соответствии с [1] принимались равными:  $w_1 = 0,3$ ;  $w_3 = 0,1$ ;  $w_4 = 0 \div 0,8$ . Порог насыщения нанопор металлом также считался зависящим от концентрации углерода и выбирался в виде  $v_1^{(0)} = w_1 z$  ( $w_1 = 0,5$ ).

Скорость фильтрации металла в нанопоры предполагалась зависящей от концентрации металла и обращаемой в нуль при ее значении, равном порогу насыщения. В рамках сделанных предположений объемные концентрации компонентов в Me — DLN при  $y \leq w_1 z$  рассчитывались по формулам:

$$v_i = (v_i^{(0)} - f \delta_{i1}) / (1 + y - f); \quad (i = 1, 2, 3);$$

$$v_4 = y / (1 + y - f); \quad \sum_{i=1}^4 v_i = 1 \quad (8)$$

$$f = ay^3 + by^2 + cy.$$

Здесь  $v_1^{(0)}, \dots, v_4^{(0)}$  — значения, отнесенные к первоначальному составу DLN ( $v_1^{(0)} + v_2^{(0)} + v_3^{(0)} = 1$ );

$f$  — функция фильтрации, определяющая динамику заполнения нанопор металлом, принятая кубической;

$a, b, c$  — константы.

При  $y > w_1 z$  формулы для  $v_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) получаются из соотношений (8) заменой в них функции  $f$  на  $v_1^{(0)}$ .

Анализ имеющихся экспериментальных данных об упругих модулях металлосодержащих DLN (см. рис. 1, кривые А и В) позволяет заключить, что при образовании слабо связанных (А) и несвязанных (В) структур процесс фильтрации металла в нанопоры матрицы носит различный характер. Поэтому при численном анализе модели, проведенном с помощью формул (8), коэффициенты функции фильтрации  $f$  определялись для двух типов процессов.

В первом случае считалось, что в простом DLN концентрация металла в нанопорах и скорость его фильтрации равны нулю. С ростом числа атомов металла в Me — DLN происходит нарастание скорости его фильтрации вплоть до максимального значения, которое достигается при концентрации металла, равной

концентрации нанопор в простом DLN. После того как основные нанопоры оказываются заняты металлом, скорость его фильтрации убывает и обращается в нуль при концентрации, соответствующей порогу насыщения нанопор. В этом случае функция фильтрации подчиняется следующим условиям:

$$f_1(0) = 0; \quad f_1'(0) = 0; \quad f_1(v_f^{(0)}) = v_f^{(0)}; \quad f_1'(v_f^{(0)}) = 0;$$

$$a_1 = -w_1/(2w_f^3z^2); \quad b_1 = 3w_1/(2w_f^2z); \quad c_1 = 0,$$

где штрих означает производную по  $y$ .

Во втором случае (структура В) принималось, что процесс фильтрации в начальный момент имеет скорость, равную скорости диспергирования металла. С ростом числа атомов металла скорость фильтрации монотонно убывает и обращается в нуль при концентрации металла, равной порогу насыщения, т. е.

$$f_2(0) = 0; \quad f_2'(0) = 1; \quad f_2(v_f^{(0)}) = v_f^{(0)}; \quad f_2'(v_f^{(0)}) = 0;$$

$$a_2 = (w_f - 2w_1)/(w_f^3z^2); \quad b_2 = (3w_1 - 2w_f)/(w_f^2z); \quad c_2 = 1.$$

На рис. 1 представлены результаты расчета модуля Юнга  $E_0$  (ГПа) для Cu — DLN с функциями фильтрации  $f_1$  (кривая 1) и  $f_2$  (кривая 2). Кривая А соответствует экспериментальным значениям  $E_0$  для композиции с некоторой долей поперечных связей, кривая В — смеси несвязанных компонентов. Как следует из сравнения приведенных результатов, модель с функцией  $f_1$  достаточно качественно и количественно описывает зависимость  $E_0$  от концентрации диспергируемого металла для структур типа А. Структуры же типа В качественно лучше описываются моделью с функцией  $f_2$ , но расчетные значения упругих модулей получаются выше экспериментальных.

На рис. 2 приведены теоретические значения эффективных упругих констант  $\mu_0$  (кривая 1),  $K_0$  (кривая 2),  $E_0$  (кривая 3) для Cu — DLN в ГПа. Из указанных зависимостей следует, что  $K_0$  и  $E_0$  более чувствительны к изменению концентрации металла, чем  $\mu_0$ .

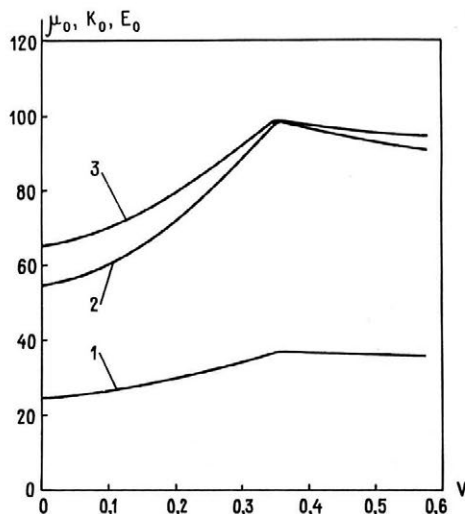


Рис. 2. Теоретические значения упругих модулей  $\mu_0$ ,  $E_0$  и  $K_0$  в зависимости от объемной концентрации диспергированного металла

На рис. 3 изображены значения модулей Юнга  $E_0$  — DLN для различных диспергированных металлов (Cu, Ti, Zr) в зависимости от объемной концентрации металлического компонента, рассчитанные по модели с функцией фильтрации  $f_1$ .

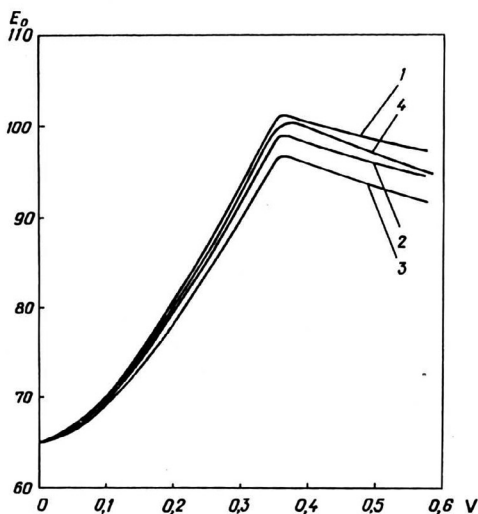


Рис. 3. Зависимость модуля Юнга  $E_0$  от объемной концентрации при различных видах диспергированного металла: 1 — Ti; 2 — Cu; 3 — Zr; 4 — экспериментальная зависимость  $E_0$  от концентрации металла для слабосвязанных композитов

Использованные в расчетах значения упругих констант аморфных металлов представлены в табл. 2. В соответствии с [4] они выбирались из соотношения  $E_a = 0,7-0,8E$ , где  $E$  — модуль Юнга “кристаллического” металла, принятый согласно [5].

Таблица 2

Металл	$K_a$ , ГПа	$\mu_a$ , ГПа	$E_a$ , ГПа
Cu	61,3	28,0	73,5
Zr	56,6	26,1	68,0
Ti	65,3	30,1	78,4

Коэффициент Пуассона для металлов принимался равным 0,3.

Как следует из приведенных расчетов и их сопоставления с экспериментальными данными, выбранная стохастическая модель механической смеси удовлетворительно описывает особенности структуры металлосодержащих алмазоподобных пленок и может служить основой для оценки значений их эффективных упругих характеристик.

## Литература

1. Dorfman V. F. // Thin Solid Films. 1992. V. 212. P. 267—273.
2. Волоховская О. А., Подалков В. В. // Механика композитных материалов. 1992. № 3. С. 324—331.
3. Волоховская О. А., Подалков В. В. // Изв. вузов. — М.: Машиностроение, 1979. № 3. С. 5—8.
4. Херман Х. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов. — М.: Металлургия, 1986. С. 255—316.
5. Свойства элементов: Справочник. Ч. 1, Физические свойства / Под ред. Г. В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1986. С. 255—316.

# **THE DETERMINATION OF EFFECTIVE ELASTIC CONSTANTS OF DIAMOND-LIKE FILMS WITH DISPERSED METAL**

**O. A. Volokhovskaya**

Mechanical Engineering Research Institute RAS, Moscow, Russia

**V. F. Dorfman**

Atomic Scale Design, New-York, USA

**Yu. G. Martynenko, V. V. Podalkov**

Moscow Power Engineering Institute — Technical University, Moscow, Russia

The methods of microinhomogenous medium mechanics were used for the determination of effective elastic constants of atomic-scale composites which were made on base of amorphous carbon and silicon doped with dispersed metals and its combinations. It was shown that selection of the proper filtration function of metal into pores for chosen model allows to describe the mechanical properties of structure with small quantity of cross linking and random atomic scale networks adequately.