

PACS numbers: 34.20.Cf, 36.40.Qv, 61.46.-w, 62.23.-c, 62.25.-g, 63.22.Kn, 81.05.U-

Атомістика впливу силового поля на довговічність карбін-графенових нанoeлементів та аналогічних двовимірних наноструктур

С. О. Котречко^{1,2,3}, Є. В. Коливошко¹, А. М. Тимошевський¹,
Н. М. Стеценко¹, О. В. Овсянніков¹

¹Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64,
01601 Київ, Україна

³Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Берестейський, 37,
03056 Київ, Україна

Розглянуто атомні механізми флюктуаційно-індукованого розриву контактних зв'язків у карбін-графенових нанoeлементів в умовах дії силового поля. Встановлено наявність двох складових ефекту впливу силового поля на довговічність карбін-графенових нанoeлементів та аналогічних двовимірних наноструктур, а саме, (i) пониження висоти енергетичного бар'єру під дією сили та (ii) зменшення енергетичних витрат на розрив зв'язку за рахунок вивільнення накопиченої в нанoeлементі енергії пружних деформацій. На прикладі карбін-графенового нанoeлементу показано, що вплив силового поля може спричинити падіння довговічності на десятки порядків. Це є проявом синергії впливів температури та силового поля на стабільність і довговічність наноструктур. Одержано наближені аналітичні залежності, які уможливають із достатньою точністю прогнозувати довговічність таких двовимірних наноструктур, зокрема елементів стрейтроніки. В теоретичному плані запропонований підхід можна розглядати як узагальнення Арреніусової теорії реакцій на випадок дії силового поля.

Atomic mechanisms of the fluctuation-induced breaking of contact bonds in carbyne-graphene nanoelements under the force-field conditions are considered. Existence of two components of the force-field effect on the durability of carbyne-graphene nanoelements and similar two-dimensional nanostructures is ascertained, namely, (i) a decrease in the energy-barrier height un-

der the force action and (ii) a decrease in expenditure of energy for breaking the bond due to the release of elastic-deformations' energy accumulated within the nanoelement. As shown using the example of a carbyne-graphene nanoelement, the impact of the force field can cause a drop in durability by tens of orders of magnitude. This is a manifestation of the synergy of the temperature and force-field effects on the stability and durability of nanostructures. Approximate analytical dependences are derived, which enable predicting the durability of such two-dimensional nanostructures, in particular, as straintronics elements, with sufficient accuracy. From a theoretical point of view, the proposed approach may be considered as a generalization of the Arrhenius theory of reactions to the case of force-field action.

Ключові слова: карбін, карбін-графенові наноеlementи, низьковимірні наноструктура, міцність, довговічність, Арреніусова теорія.

Key words: carbyne, carbyne-graphene nanoelements, low-dimensional nanostructure, strength, durability, Arrhenius theory.

(Отримано 13 грудня 2022 р.)

1. ВСТУП

Особливістю сучасного етапу розвитку нанотехнологій є перехід до практичного використання наноеlementів і наноструктур. Тому актуальною є проблема розвитку фізичних уявлень про мікромеханізми, що визначають їхні стабільність і довговічність за термомеханічного навантаження. На сьогодні молекулярна динаміка (МД) є найбільш адекватним інструментом для вирішення цієї проблеми, проте, часовий масштаб явищ, які можуть бути змодельовані МД, не перевищує кількох мікросекунд. Але слід зазначити, що терміни функціонування нанопристроїв вимірюються роками. У такій ситуації молекулярна динаміка може бути використана для встановлення закономірностей атомістики розриву атомових зв'язків у наноеlementах, які можуть бути покладені в основу аналітичних моделей стабільності та довговічності наноеlementів.

Зазвичай для оцінки ймовірності розриву міжатомового зв'язку використовуються Арреніусова теорія реакцій [1] або її модифікації [2].

Деяко вдосконалений статистичний модель розриву зв'язків у наноеlementах був запропонований у [3]. Цей модель уможливило оцінити середній час очікування міграції контактного зв'язку в карбін-графеновому наноеlementі (КГН) за високих температур (1200–2000 К), а також середній час розриву міжатомового зв'язку в центральній частині карбінового ланцюжка. На відміну від Арреніусової теорії реакцій, він не вимагає підганян-

ня констант. Для розрахунків необхідно знати лише статичний потенціал на шляху мінімальної енергії. Для наноструктур цей потенціал можна одержати з першопринципних розрахунків (DFT). У [4] використали цей модель для аналізу впливу газоподібного середовища на термін служби карбінових і золотих ланцюжків за різних температур.

Особливістю цього та більшості інших подібних моделей є те, що вони призначені для оцінювання терміну служби механічно навантажених наносистем. В більшості випадків наявність силових полів зумовлено умовами експлуатації наноелементів (термосилове навантаження). Крім того, деформація ґратниці використовується з метою зміни функціональних (електричних, магнетних тощо) властивостей наноелементів. Цей перспективний напрям у нанофізиці називається «деформаційна електроніка» (straintronics) [5–7].

Основна ідея загальноприйнятого підходу до врахування впливу механічного навантаження на флюктуаційний розрив атомових зв'язків полягає в тому, що висота енергетичного бар'єру зменшується під дією силового поля. В цьому випадку постулюється лінійна залежність висоти енергетичного бар'єру від величини діючого напруження. Коефіцієнт перед напруженням розглядається як константа матеріалу — активаційний об'єм.

Цей підхід був розроблений для прогнозування довговічності макроскопічних твердих тіл [8]. В даний час робляться спроби перенести такий підхід на наноб'єкти [9, 10]. Проте особливістю наноб'єктів є саме нелінійна залежність висоти енергетичного бар'єру від механічного напруження [11, 12]. Принципово інший підхід запропоновано у [13]. Відповідно до цього підходу, величина критичної флюктуації, яка спричиняє розрив атомового зв'язку, не є постійною, а визначається рівнем діючого силового поля. Такий підхід уможливорює прогнозувати середній час очікування розриву міжатомового зв'язку в залежності від температури та величини механічного навантаження. Він був використаний для прогнозування тривалої довговічності карбін-графенових наноелементів, що складаються з графенових листів, з'єднаних карбіновим ланцюжком. Ключовою особливістю таких структур є наявність контактних зв'язків. Саме наявність цих зв'язків є причиною появи «зони нестабільності» (ЗН) на деформаційних кривих. Зони відіграють ключову роль під час руйнування наноеlementу та визначають його довговічність [13, 14]. Причиною появи цих зон є те, що контактні зв'язки мають найменшу міцність; тому втрата їхньої стабільності (точка А на рис. 1) спричиняє вивільнення накопиченої в наноеlementі енергії пружних деформацій. Ця енергія витрачається на роботу з розриву контактного зв'язку, що сприяє його розриву, тобто відбувається своєрідне «закачуван-

ня» накопиченої енергії у контактний зв'язок.

В результаті довжина контактної зв'язку збільшується, а довжини сусідніх зв'язків, навпаки, зменшуються (рис. 1). Повна

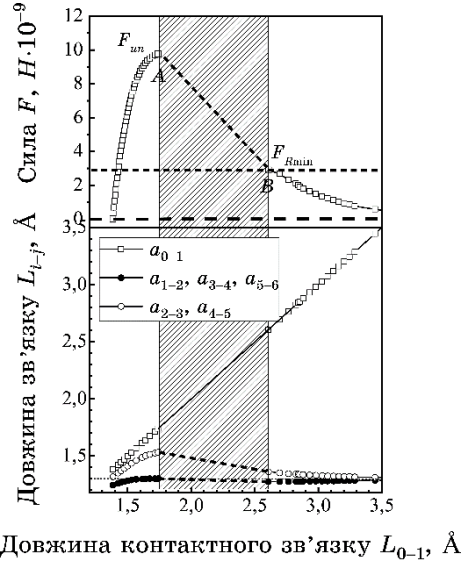


Рис. 1. Залежність сили F від довжини контактної зв'язку L_{0-1} та закономірності зміни довжин L_{i-j} зв'язків у ланцюжку.¹

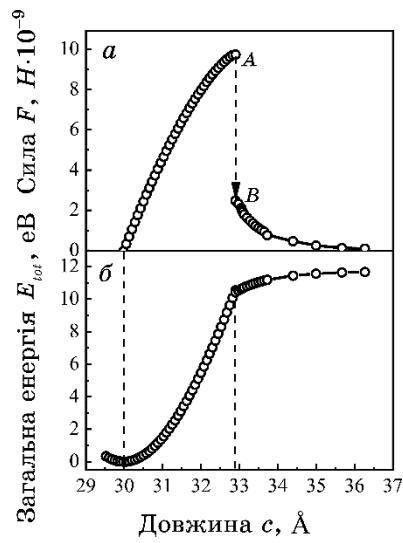


Рис. 2. Залежності значення загальної енергії КГН E_{tot} (а) та сили F (б) від довжини КГН.²

енергія системи залишається незмінною (рис. 2).

Ширина ЗН не є сталою і залежить від рівня прикладеної сили F . Розрахунки за DFT дають змогу визначити мінімальне значення нижньої межі ЗН F_{Rmin} за максимального значення сили $F = F_{un}$ (де F_{un} — міцність зв'язку (рис. 1)). Перше наближення для силового впливу на нижню межу ЗН F_R є наступним [13]:

$$F_R = \sqrt{F_{un}^2 - \alpha F^2}, \quad (1)$$

де α — коефіцієнт, що характеризує частину накопиченої енергії, яка витрачається на розрив контактної зв'язку. Величина α залежить від параметрів атомарної структури нанoeлементів і визначається за результатами розрахунків згідно з DFT.

Основним недоліком запропонованого моделю є необхідність використання чисельних методів для прогнозування ймовірності розриву контактної зв'язку і, відповідно, довговічності нанoeлементу. Це ускладнює встановлення основних закономірностей впливів температури та силового поля на стабільність і довговічність карбін-графенових нанoeлементів і аналогічних низьковимірних наноструктур, що складаються з комбінації одно- та двовимірних об'єктів.

Роботу спрямовано на встановлення ключових закономірностей, які контролюють довговічність карбін-графенових нанoeлементів, та одержання аналітичних залежностей для прогнозування їхньої довговічності у широкому діапазоні температур і рівнів механічного навантаження. Ці закономірності можуть бути поширені на інші нанoeлементи, які складаються з комбінації одно- та двовимірних наноструктур.

2. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

2.1. Флюктуаційний модель

Для флюктуаційно-індукованого розриву контактної зв'язку в умовах дії силового поля атом, який зазнав критичного відхилення від рівноважного стану, має бути «підхоплений» прикладеною силою. Це означає, що величина критичної флюктуації міжатомової віддалі δ_c задається рівнем прикладеної сили F . Відповідно до флюктуаційного моделю, запропонованого у [13], перше наближення для ймовірності розриву контактної зв'язку таке:

$$P(\delta \geq \delta_c) = \frac{1}{Z} \int_{\delta_c}^{\delta_{br}} \exp[-\beta \varepsilon(\delta)] d\delta, \quad (2)$$

де Z — статистична сума:

$$Z = \int_0^{\delta_{br}} \exp[-\beta \varepsilon(\delta)] d\delta, \quad (3)$$

у якій

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (4)$$

де k_B — Больцманнова стала, T — температура, $\varepsilon(\delta)$ — флюктуація потенціальної енергії:

$$\varepsilon(\delta) = E(u_f + \delta) - E(u_f), \quad (5)$$

де $E(u_f)$ та $E(u_f + \delta)$ — значення енергії за зміщень атомів u_f внаслідок прикладеної сили F і флюктуації δ відповідно; δ_c — критичне значення флюктуації; δ_{br} — величина флюктуації, необхідної для розриву атомового зв'язку за «нульового» значення прикладеної сили.

Коли контактний зв'язок втрачає стабільність, потенціальна енергія, накопичена в системі, вивільняється, і це зменшує роботу зовнішніх сил, яка витрачається на розрив міжатомового зв'язку.

У загальному вигляді величина потенціальної енергії визначається як

$$E(u) = \begin{cases} E(u_f), & \text{якщо } u \leq u_{un}, \\ E(u_{un}), & \text{якщо } u_{un} \leq u \leq u_R, \\ E(u_f) - [E(u_R) - E(u_{un})], & \text{якщо } u \geq u_R. \end{cases} \quad (6)$$

де $E(u_{un}) \equiv E_{un}$ — величина потенціальної енергії в точці нестійкості (що відповідає зміщенню атома u_{un}); $E(u_R) \equiv E_R(F)$ — величина потенціальної енергії за переміщення, яка відповідає нижній межі ЗН.

Відповідно, робота внутрішніх сил визначається різницею:

$$A_R(F) = E_R(F) - E_{un}. \quad (7)$$

2.2. Два механізми розриву контактного зв'язку

Залежно від співвідношення між величиною прикладеної сили F і нижньою межею ЗН F_R , можливі два механізми розриву контактного зв'язку — «високоенергетичний» для $F \leq F_R$ і «низькоенергетичний» для $F > F_R$ [13].

Для $F \leq F_R$ значення критичної флюктуації δ_c , необхідної для

розриву контактного зв'язку, задається рівнем прикладеної сили F . У цьому випадку вираз для ймовірності реалізації критичної флюктуації описується залежністю

$$P_I = P(\delta \geq \delta_C) = \frac{1}{Z} \int_{\delta_C}^{\delta_{br}} \exp[-\beta \varepsilon_{IZ}(\delta)] d\delta, \quad (8)$$

де $\varepsilon_{IZ}(\delta)$ — флюктуація енергії з урахуванням роботи внутрішніх сил $A_R(F)$:

$$\varepsilon_{IZ}(\delta) = \varepsilon(\delta) - A_R(F). \quad (9)$$

З реалізацією другого («низькоенергетичного») механізму (для $F > F_R$) після флюктуаційно-індукованої втрати стабільності контактного зв'язку величина сили, що діє в цьому зв'язку, не може перевищувати F_R . В результаті величина критичної флюктуації в цьому випадку визначається як

$$\delta_C \equiv \delta_R = u_R - u_f. \quad (10)$$

Відповідно,

$$P_{II} = P(\delta \geq \delta_C) = \frac{1}{Z} \int_{\delta_R}^{\delta_{br}} \exp[-\beta \varepsilon_{IZ}(\delta)] d\delta. \quad (11)$$

В обох випадках вираз для суми Z має такий вигляд:

$$Z = \int_0^{\delta_{un}} \exp[-\beta \varepsilon(\delta)] d\delta + (\delta_R - \delta_{un}) \exp[-\beta \varepsilon(\delta_{un})] + \int_{\delta_R}^{\delta_{br}} \exp[-\beta \varepsilon_{IZ}(\delta)] d\delta, \quad (12)$$

де $\delta_{un} = u_{un} - u_f$.

Перехід від першого до другого механізму відбувається за умови, що величина прикладеної сили сягає нижньої межі ЗН. Відповідно до (1), значення цієї сили F^* дорівнює

$$F^* = \frac{F_{un}}{\sqrt{1 + \alpha}}. \quad (13)$$

У загальному випадку залежності $E(u)$ та $F(u)$ можна одержати шляхом DFT-розрахунків, що дає змогу шляхом чисельного інтегрування одержати ймовірність розриву контактного зв'язку та, відповідно, розрахувати середній час очікування цієї події τ , тобто передбачити довговічність наноелементів:

$$\tau = \tau_0 / P(\delta \geq \delta_C), \quad (14)$$

де τ_0 — період коливань.

2.3. Наближені залежності для ймовірності розриву контактного зв'язку

Для аналізу ключових чинників, що визначають довговічність наноелементів, і для спрощення розрахунків одержано наближені залежності для $P(\delta \geq \delta_c)$.

1. За відсутності ЗН наближений вираз для ймовірності розриву контактного зв'язку можна одержати наступним чином. Підінтегральну функцію розвинемо в ряд в околах $\delta = \delta_c$ та $\delta = 0$, обмежившись першими двома членами ряду:

$$\varepsilon(\delta) \cong \varepsilon(0) + \varepsilon'(0)\delta = \varepsilon'(0)\delta, \quad \varepsilon(\delta) \cong \varepsilon(\delta_c) + \varepsilon'(\delta_c)(\delta - \delta_c) \equiv \varepsilon_c(\delta). \quad (15)$$

Тоді значення відповідного інтеграла в (2) дорівнює

$$\begin{aligned} \int_{\delta_c}^{\delta_{br}} \exp[-\beta\varepsilon(\delta)]d\delta &\cong \int_{\delta_c}^{\delta_{br}} \exp\{-\beta[\varepsilon(\delta_c) + \varepsilon'(\delta_c)(\delta - \delta_c)]\}d\delta = \\ &= -\frac{1}{\beta\varepsilon'(\delta_c)} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_c)] \exp[-\beta\varepsilon'(\delta_c)(\delta - \delta_c)] \Big|_{\delta_c}^{\delta_{br}} = \\ &= \llbracket \exp[-\beta\varepsilon'(\delta_c)(\delta_{br} - \delta_c)] \ll \exp[0] \rrbracket \cong \frac{1}{\beta\varepsilon'(\delta_c)} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_c)]. \end{aligned} \quad (16)$$

Значення статистичної суми у рівнянні (3) стане таким:

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^{\delta_{br}} \exp[-\beta\varepsilon(\delta)]d\delta \cong \int_0^{\delta_{br}} \exp[-\beta\varepsilon'(0)\delta]d\delta = \\ &= -\frac{1}{\beta\varepsilon'(0)} \exp[-\beta\varepsilon'(0)\delta] \Big|_0^{\delta_{br}} = \llbracket \exp[-\beta\varepsilon'(0)\delta_{br}] \ll \exp[0] \rrbracket \cong \frac{1}{\beta\varepsilon'(0)}. \end{aligned} \quad (17)$$

Відповідно, з формули (2) одержуємо такий наближений вираз для ймовірності розриву контактного зв'язку:

$$P(\delta \geq \delta_c) \cong \frac{1}{\beta\varepsilon'(\delta_c)} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_c)] \beta\varepsilon'(0) = \frac{\varepsilon'(0)}{\varepsilon'(\delta_c)} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_c)]. \quad (18)$$

З умови сталості прикладеної сили $\varepsilon'(\delta_c) \equiv \varepsilon'(0) = F$ маємо:

$$P(\delta \geq \delta_c) \cong \exp[-\beta\varepsilon(\delta_c)]. \quad (19)$$

2. За наявності «високоенергетичної» ЗН всі міркування, пов'язані з формулою (2), є справедливими і для формули (8),

якщо $\varepsilon(\delta)$ замінити в ній на $\varepsilon_{IZ}(\delta) = \varepsilon(\delta) - A_R(F)$, що враховує роботу внутрішніх сил. Тобто значення інтеграла в (8) буде таким:

$$\int_{\delta_c}^{\delta_{br}} \exp[-\beta\varepsilon_{IZ}(\delta)]d\delta \cong \frac{1}{\beta\varepsilon'_{IZ}(\delta_c)} \exp[-\beta\varepsilon_{IZ}(\delta_c)]. \quad (20)$$

3. Наявність «низькоенергетичної» зони нестабільності (див. формулу (11)). Підінтегральну функцію розвинемо в ряд в околі $\delta = \delta_R$; подібно до (15),

$$\varepsilon(\delta) \cong \varepsilon(\delta_R) + \varepsilon'(\delta_R)(\delta - \delta_R) \equiv \varepsilon_R(\delta). \quad (21)$$

Отже, значення відповідного інтеграла в (11) дорівнює:

$$\begin{aligned} \int_{\delta_R}^{\delta_{br}} \exp[-\beta\varepsilon_R(\delta)]d\delta &\cong \int_{\delta_c}^{\delta_{br}} \exp\{-\beta[\varepsilon(\delta_R) + \varepsilon'(\delta_R)(\delta - \delta_R)]\}d\delta = \\ &= -\frac{1}{\beta\varepsilon'(\delta_R)} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_R)] \exp[-\beta\varepsilon'(\delta_R)(\delta - \delta_R)] \Big|_{\delta_R}^{\delta_{br}} = \\ &= \llbracket \exp[-\beta\varepsilon'(\delta_R)(\delta_{br} - \delta_R)] \ll \exp[0] \rrbracket \cong \frac{1}{\beta\varepsilon'(\delta_R)} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_R)]. \end{aligned} \quad (22)$$

Враховуючи, що $\varepsilon'(\delta_R) = F_R$, одержуємо:

$$\int_{\delta_R}^{\delta_{br}} \exp[-\beta\varepsilon_R(\delta)]d\delta \cong \frac{1}{\beta F_R} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_R)]. \quad (23)$$

4. За наявності будь-якої ЗН статистична сума (12) перетворюється на

$$Z \cong \frac{1}{\beta F} + (\delta_R - \delta_{un}) \exp[-\beta\varepsilon(\delta_{un})] + \frac{1}{\beta F_R} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_R)]. \quad (24)$$

Безпосереднє числове інтегрування для обчислення статистичної суми показує, що другий і третій доданки на багато порядків менші від першого (за температури у 600 К: другий доданок — приблизно на 20 порядків, третій доданок — на 13 порядків); отже, ними можна нехтувати:

$$Z \cong (\beta F)^{-1}. \quad (25)$$

Ймовірність розриву контактного зв'язку за 1-го механізму становить

$$P_1 = P(\delta \geq \delta_c) \cong \exp[-\beta\varepsilon_{IZ}(\delta_c)] = \exp\{-\beta[\varepsilon(\delta_c) - A_R(F)]\}. \quad (26)$$

Ймовірність розриву контактної зв'язки за 2-м механізмом становить

$$P_{II} = P(\delta \geq \delta_c) \cong \frac{\beta F}{\beta F_R} \exp[-\beta \varepsilon_{IZ}(\delta_R)] = \frac{F}{F_R} \exp\{-\beta [\varepsilon(\delta_R) - A_R(F)]\}, \quad (27)$$

де F_R визначається за формулою (1).

Порівняння точної та наближеної залежностей показує, що в наближеному варіанті $P(\delta \geq \delta_c)$ дорівнює підінтегральній функції в (2) та (8) відповідно. Особливістю залежності (27) є те, що вона чисельно дорівнює підінтегральній функції в (11), помноженій на відношення активної сили до сили на нижній межі ЗН.

Коли немає ЗН (залежність (19)) і маємо $P(\delta \geq \delta_c)$, то з урахуванням (4) для β маємо:

$$P(\delta \geq \delta_c) \cong \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right), \quad (28)$$

що збігається з виразом для ймовірності термоіндукованого подолання енергетичного бар'єру за Арреніусовою теорією реакцій.

Відповідно до формул (14) і (19), (26), (27) середній час очікування розриву контактної зв'язки (тривалість довговічності) становить:

у разі відсутності ЗН

$$\tau \cong \tau_0 \exp[\beta \varepsilon(\delta_c)]; \quad (29)$$

для 1-го механізму

$$\tau \cong \tau_0 \exp\{\beta [\varepsilon(\delta_c) - A_R(F)]\}; \quad (30)$$

для 2-го механізму

$$\tau \cong \tau_0 \frac{F_R}{F} \exp\{\beta [\varepsilon(\delta_c) - A_R(F)]\}. \quad (31)$$

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Перевірка моделю

Для верифікації запропонованого моделю й оцінювання точності наближених залежностей ймовірності розриву контактної зв'язки використано результати молекулярно-динамічного моделювання деформації та руйнування карбін-графенового наноеlementу, що складається з двох листів графену, з'єднаних карбіно-

вим ланцюжком із десятих атомів (рис. 3). Температура моделювання становила 750 К. Цей вибір температури дав змогу перевірити запропонований модель як для низькоенергетичного, так і для високоенергетичного механізму розриву зв'язку. Деталі техніки МД-моделювання описано в [15].

Згідно з даними на рис. 4 наближена аналітична залежність з достатньою точністю збігається з даними МД-моделювання. Ця залежність також добре узгоджується з результатами чисельного інтегрування в діапазоні значень прикладеної сили F від $\cong 0,2F_{un}$ до $\cong 0,98F_{un}$ (тут F_{un} — міцність контактної зв'язку).

Слід зазначити, що запропонований модель не дає змогу спрогнозувати термін служби з'єднання за відсутності навантаження. Якщо $F = 0$, значення критичної флюктуації $\delta_c = \delta_R$. У цьому випадку ймовірність $P(\delta \geq \delta_c)$ реалізації такої флюктуації дорівнює 0, оскільки верхня та нижня межі інтегрування однакові (залежність (8)). Відповідно, час очікування розриву контактної зв'язку прямує до нескінченності. З фізичної точки зору це

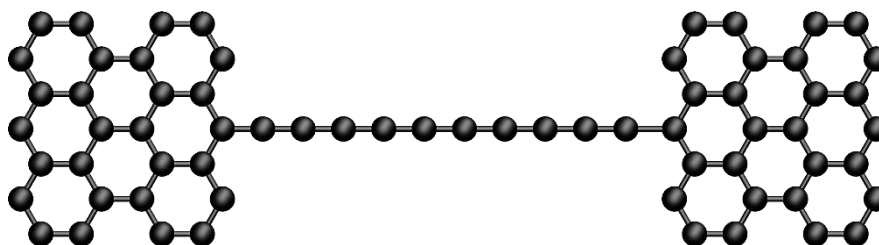


Рис. 3. Карбін-графеновий нанoeлемент з ланцюжком із 10 атомів.³

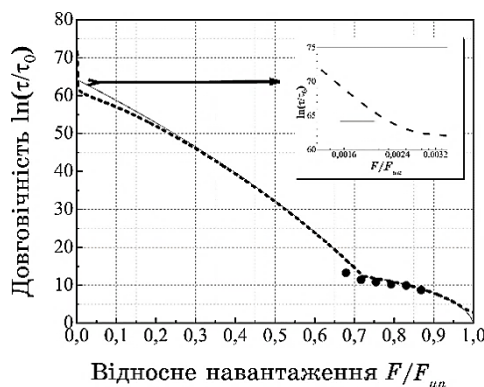


Рис. 4. Залежність часу довговічності $\ln(\tau/\tau_0)$ від відносного навантаження F/F_{un} за температури $T = 750$ К [15]: --- — результат чисельного інтегрування рівнянь (8) і (11); — — наближені залежності (30), (31); ● — результат МД-моделювання.⁴

означає, що немає сили, яка має «підхопити» цю флюктуацію.

Як підкреслювалося вище, за навантажень, близьких до міцності зв'язку, запропонований модель дещо переоцінює термін служби, оскільки не враховує динамічні ефекти в ЗН (низькоенергетичний механізм). Як не дивно, наближена аналітична залежність не має цих недоліків. Для $F = 0$ вона дає скінченний час очікування критичної флюктуації і, як було показано вище, вона збігається із Арреніусовою залежністю, а за максимального значення прикладеної сили $F = F_{un}$ дає правильне значення ймовірності: $P(\delta \geq \delta_c) = 1$; відповідно, $\ln(\tau/\tau_0) = 0$.

3.2. Наближення Морзе

Особливістю атомарної структури нанoeлементів, які складаються з комбінації одно- та двовимірних наноструктур, є наявність контактних зв'язків між цими структурами. У [16] це продемонстрували на прикладі 2D- та 3D-наноструктур, які можна сконструювати за допомогою графенових листів і карбінових ланцюжків. Як підкреслювалося вище, особливістю цих контактних зв'язків є те, що вони є найменш міцними, а отже, довговічність всього нанoelementу визначається часом очікування розриву контактного зв'язку. В окремих ланцюжках зовнішні зв'язки мають найбільшу довжину і, отже, найменшу міцність. Дослідження показали, що за деформацій розтягу енергію міжатомової взаємодії в контактному зв'язку та діаграму його деформації можна з достатньою точністю апроксимувати потенціалом Морзе. Це уможлиблює в явному вигляді одержати залежність висоти енергетичного бар'єру від величини прикладеної сили та з'ясувати закономірності впливу як міцності, так і енергії зв'язку на довговічність.

На рисунку 5 наведено результати DFT-розрахунків та апроксимацію їх для КГН з десятиатомовим карбіновим ланцюжком. Подібні залежності одержано також для КГН, що містить карбінові ланцюжки з числом атомів N від 3 до 10.

Залежність енергії взаємодії атомів від збільшення довжини контактного зв'язку описувалася виразом

$$E(u) = E_0 [\exp(-2bu) - 2\exp(-bu)], \quad (32)$$

а кривої «напруження–деформація» —

$$F(u) = \frac{dE(u)}{du} = 2bE_0 [\exp(-bu) - \exp(-2bu)], \quad (33)$$

де E_0 — енергія контактного зв'язку, b — параметер, що харак-

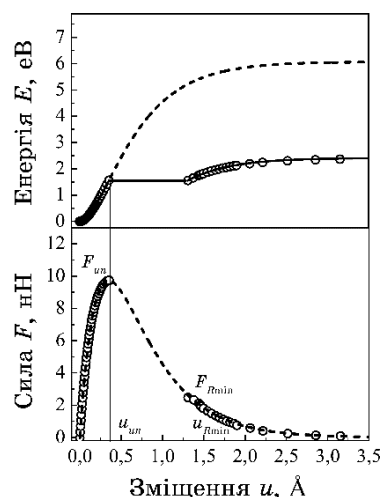


Рис. 5. Залежності потенціальної енергії E та сили F від видовження контактного зв'язку КГН u : \circ — DFT-розрахунки; --- — наближення Морзе.⁵

теризує ширину потенціальної ями.

Для апроксимації використовувалося значення енергії E_0 , одержане за результатами DFT-розрахунків (рис. 5), а «ширина» потенціальної ями b , використовувалася як параметер підганяння. З урахуванням наявності ЗН спочатку апроксимовано криву «напруження–деформація» (33) і знайдено значення параметра b . Потім цю криву інтегрували по області u_{un} до u на «хвості» залежності.

Згідно з одержаними даними (рис. 6) для КГН значення параметра b практично не залежить від кількості атомів у карбіновому ланцюжку та дещо зростає від $b \approx 2,00 \text{ Å}^{-1}$ до $\approx 2,05 \text{ Å}^{-1}$ з переходом від КГН з парною кількістю атомів до КГН з непарною кількістю атомів. У цьому проявляється одна з особливостей взаємодії атомів у контактних зв'язках КГН.

З іншого боку, це значно спрощує розрахунки, оскільки для побудови деформаційних залежностей як енергії, так і сили взаємодії атомів у контактному зв'язку достатньо знати лише значення енергії зв'язку E_0 .

Ширина ЗН характеризується параметром α . Згідно з (1)

$$\alpha = 1 - \left(\frac{F_{Rmin}}{F_{un}} \right)^2, \quad (34)$$

де F_{Rmin} — нижня межа ЗН, яка, як і F_{un} , визначається за результатами DFT-розрахунків (рис. 5).

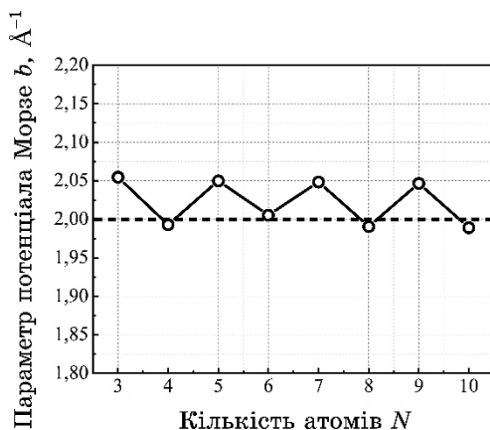


Рис. 6. Залежність значення параметра потенціалу Морзе b від кількості атомів у ланцюжку КГН.⁶

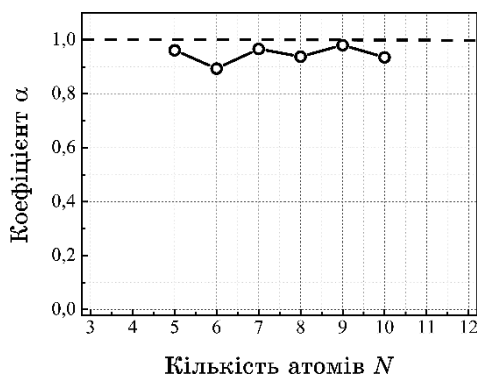


Рис. 7. Залежність значення параметра α від кількості атомів у ланцюжку КГН.⁷

Згідно з DFT-розрахунками для КГН значення α залежить від того, парним чи непарним є число атомів у ланцюжку. Його величина лежить у вузькому інтервалі від 0,89 до 0,98 (рис. 7).

Використання потенціалу Морзе уможливило одержати вирази для часу довговічності в явному вигляді. Для того, щоб одержати формули для часу довговічності (29)–(31) як функції прикладеної сили, спочатку потрібно одержати вирази як для довжини критичної флюктуації контактного зв'язку, необхідної для його розриву, так і для відповідних флюктуацій енергії, а також роботи внутрішніх сил, що входять до наведених вище формул. Потенціал Морзе в диференціальній формі (33) був використаний для відповідних розрахунків.

Для цього рівняння було розв'язано відносно значення переміщення u :

$$E'(u) = F(u) = F, \quad (35)$$

і одержано два корені — $u_1(F)$ і $u_2(F)$:

$$u_{1,2}(F) = \left(-\frac{1}{b}\right) \ln\left(0,5 \pm 0,5\sqrt{1-\bar{F}}\right), \quad (36)$$

де

$$\bar{F} = 2F/(bE_0) = F/F_{un}, \quad (37)$$

оскільки параметри потенціалу Морзе та величина сили нестабільності пов'язані наступним чином (з умови рівності 0 другої похідної потенціалу $d^2E(u)/du^2 = dF(u)/du = 0$):

$$F_{un} = F_{\max} = \frac{E_0 b}{2}. \quad (38)$$

Відповідно, величина критичної флюктуації довжини контактної зв'язку дорівнює

$$\delta_c(F) = u_2(F) - u_1(F) = \frac{2}{b} \tanh^{-1}\left(\sqrt{1 - \frac{2F}{bE_0}}\right) = \frac{2}{b} \tanh^{-1}(\sqrt{1-\bar{F}}). \quad (39)$$

Вираз для величини флюктуації енергії в загальному випадку —

$$\varepsilon(F) = E_0 \left(\left\{ \exp[-b(u_f + \delta)] - 1 \right\}^2 - \left\{ \exp(-bu_f) - 1 \right\}^2 \right). \quad (40)$$

Критична флюктуація енергії (енергетичний бар'єр) — це

$$\varepsilon_c(F) = E(u_f + \delta) - E(u_f) = E_0 \sqrt{1 - \frac{2F}{bE_0}} = E_0 \sqrt{1 - \frac{F}{F_{un}}}. \quad (41)$$

Відповідно,

$$u_R(F) = -\frac{1}{b} \ln\left(0,5 - 0,5\sqrt{1 - \sqrt{1 - \alpha\bar{F}^2}}\right), \quad (42)$$

$$\delta_R(F) = u_R - u_f = -\frac{1}{b} \ln \frac{1 - \sqrt{1 - \sqrt{1 - \alpha\bar{F}^2}}}{1 + \sqrt{1 - \bar{F}}}, \quad (43)$$

$$E_R(F) = E(u_R) = E_0 \left(0,5 + 0,5\sqrt{1 - \sqrt{1 - \alpha\bar{F}^2}}\right)^2, \quad (44)$$

$$\varepsilon_R(F) = E(u_R) - E(u_f) = \frac{1}{4} E_0 \left[\left(1 + \sqrt{1 - \bar{F}_R}\right)^2 - \left(1 - \sqrt{1 - \bar{F}}\right)^2 \right]. \quad (45)$$

Величина видовження контактної зв'язки, значення критичної флюктуації й енергія у момент нестабільності описуються наступним чином:

$$u_{un} = b^{-1} \ln 2, \quad (46)$$

$$\delta_{un}(F) = u_{un} - u_f = \frac{\ln(1 + \sqrt{1 - \bar{F}})}{b}, \quad (47)$$

$$E_{un} = E(u_{un}) = E_0/4. \quad (48)$$

Робота внутрішніх сил —

$$A_R(F) = E_R - E_{un} = \frac{1}{4} E_0 \left[\left(1 + \sqrt{1 - \sqrt{1 - \alpha \bar{F}^2}}\right)^2 - 1 \right] \quad (49)$$

або

$$A_R = \frac{1}{4} E_0 \left[\left(1 + \sqrt{1 - \bar{F}_R}\right)^2 - 1 \right], \quad (50)$$

де

$$\bar{F}_R = \sqrt{1 - \alpha \bar{F}^2}. \quad (51)$$

Підставляючи значення (41), (45) і (49) у формули (29), (30) і (31), одержуємо відповідні формули для довговічності в явному вигляді: для випадку без ЗН —

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{E_0}{k_B T} \sqrt{1 - \bar{F}}; \quad (52)$$

для 1-го механізму —

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{E_0}{k_B T} \left\{ \sqrt{1 - \bar{F}} - \frac{1}{4} \left[\left(1 + \sqrt{1 - \sqrt{1 - \alpha \bar{F}^2}}\right)^2 - 1 \right] \right\}; \quad (53)$$

для 2-го механізму —

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} = \ln \frac{\sqrt{1 - \alpha \bar{F}^2}}{\bar{F}} + \frac{1}{4} \frac{E_0}{k_B T} \left[1 - \left(1 - \sqrt{1 - \bar{F}}\right)^2 \right]; \quad (54)$$

тут

$$\bar{F} = F/F_{un} . \quad (55)$$

Згідно з цими залежностями величина логаритму часу довговічності є пропорційною відношенню енергії контактного зв'язку до кінетичної енергії та нелінійно залежить від величини прикладеної сили, нормованої на силу F_{un} . Вплив накопиченої енергії пружних деформацій (ширина ЗН) описується значенням параметра α . У залежності (54) для 2-го механізму параметер α стоїть під логаритмом; тому вплив ширини ЗН на довговічність для 2-го механізму є значно меншим.

Застосування функції Морзе для апроксимації взаємодії атомів у контактному зв'язку дає змогу детально проаналізувати вплив температури та діяльної сили на точність наближених залежностей (30) і (31). Таку 3D-карту точності представлено на рис. 8. Висота тут характеризує величину відносної похибки логаритму тривалості довговічності:

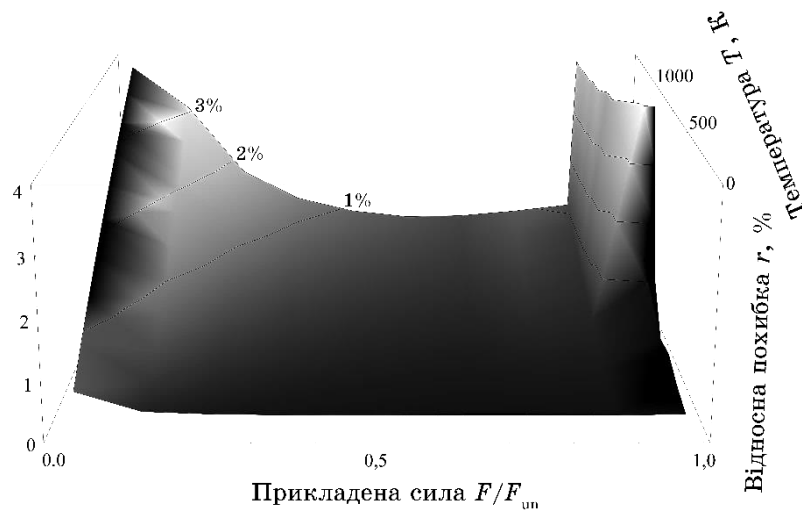
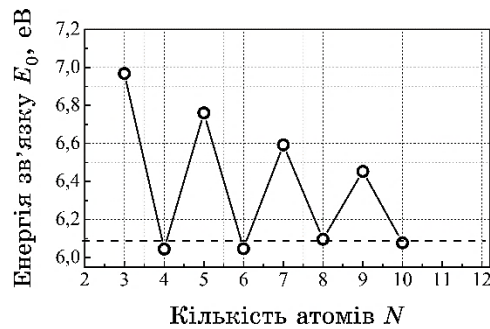
$$r = \frac{\ln^* \frac{\tau}{\tau_0} - \ln \frac{\tau}{\tau_0}}{\ln \frac{\tau}{\tau_0}} \times 100\% , \quad (56)$$

де $\ln \frac{\tau}{\tau_0}$ — логаритм часу довговічності, розрахований чисельним інтегруванням (точне значення за залежностями (8) і (11)),

$\ln^* \frac{\tau}{\tau_0}$ — логаритм часу довговічності, обчислений за наближеними залежностями (30) і (31). На цьому графіку значення прикладеної сили F_{un} нормовано за міцністю зв'язку. Розрахунки проводили для значень $\alpha = 0,935$, $b = 2,00 \text{ \AA}^{-1}$ та величини енергії контактного зв'язку $E_0 = 6,07 \text{ eV}$, що відповідає КГН з 10-атомовим карбіновим ланцюжком (рис. 9). Однак одержана карта є слухною і для інших значень E_0 , оскільки довговічність залежить не від абсолютного значення E_0 , а від $k_B T/E_0$.

Одержані дані свідчать, що використання наближених залежностей для довговічності цілком виправдане значним розкидом значення часу довговічності, що є наслідком стохастичної природи процесу розриву контактного зв'язку.

Аналіза карти похибок показує, що максимальні відхили наближеної залежності від точної спостерігаються за значення прикладеної сили, близького до нуля, та за великих значень її, які становлять 0,95–0,98 міцности контактного зв'язку. Причини цих розбіжностей обговорювалися у підрозділі «Перевірка моде-

Рис. 8. 3D-карта точності наближеної залежності.⁸Рис. 9. Вплив кількості атомів N на енергію контактного зв'язку КГН E_0 .⁹

лю». Всередині цього інтервалу збільшення величини прикладеної сили розширює температурний діапазон, де можна використовувати наближені залежності. Зокрема, за величин прикладеної сили $F \geq 0,3F_{un}$ і температур не вище 1000 К похибка наближених залежностей становить близько 1% (область нижче відповідної ізолінії), а за похибки у 2% верхня межа температури зростає до 1500 К. Ця точність цілком достатня, враховуючи, що температурний діапазон практичного використання КГН не перевищує 1000–1500 К.

3.3. Механічна активація

Як зазначалося вище, за відсутності силового поля ($F = 0$) зале-

жність (19) перетворюється в Арреніусів вираз, що описує термоактивованій перехід через енергетичний бар'єр. Це означає, що в загальному випадку ($F \geq 0$) одержані залежності (26) і (27) уможливають описати додатковий ефект, який полягає в механічній активації подолання енергетичного бар'єру. Цей ефект має дві складові. Одна з них — зменшення висоти бар'єру під дією силового поля, друга — зменшення роботи розриву зв'язку в результаті вивільнення накопиченої енергії пружних деформацій.

Зменшення висоти енергетичного бар'єру за даної сили чисельно дорівнює енергії критичної флюктуації для цього рівня сили. У термінах потенціалу Морзе цей вираз виглядає так (формула (41)):

$$\Delta E = \varepsilon_c(F) = E_0 \sqrt{1 - \frac{F}{F_{un}}}, \quad (57)$$

де вираз для F_{un} має вигляд

$$F_{un} = \frac{bE_0}{2}. \quad (58)$$

Друга складова — це робота внутрішніх сил (формули (50), (51)):

$$A_R(F) = \frac{1}{4} E_0 \left[\left(1 + \sqrt{1 - \frac{F_R}{F_{un}}} \right)^2 - 1 \right], \quad (59)$$

де F_R — нижня межа ЗН (1).

Слід зазначити, що друга складова механічної активації безпосередньо пов'язана з флюктуаційним механізмом розриву міжатомових зв'язків. Накопичена енергія пружних деформацій виділяється лише за умови флюктуаційно-індукованої втрати стабільності контактного зв'язку. У цьому випадку теплові коливання діють як тригер, який вивільняє накопичену енергію. Цей ефект є причиною синергії впливів температури та силового поля на довговічність наноелементів. Відповідно до (59) і (1) кількість виділеної енергії може змінюватися від $A_R = 0$ (для $\alpha = 0$) до максимального значення $A_{R\max} = 3E_0/4$ (для $\alpha = 1$). Для карбінграфенових наноелементів із десятиатомовим карбіновим ланцюжком ($\alpha = 0,94$) $A_{R\max} \approx 0,6E_0$.

Кількісно вплив цих двох складових показано на рис. 10. За відсутності силового поля довговічність КГН описується Арреніусовою залежністю (крива 4). Залежність часу довговічності від величини діяльної сили з урахуванням ефекту зменшення висоти енергетичного бар'єру під дією цієї сили описується кривою 1.

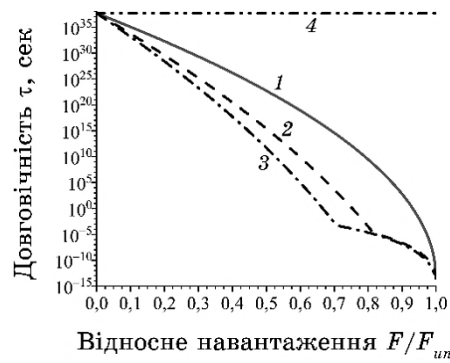


Рис. 10. Вплив значення параметра α зони нестабільності КГН на залежність часу довговічності від величини відносного навантаження. ($T = 600$ К, $E_0 = 6,07$ еВ, $\tau_0 = 0,042$ пс): 1 — без зони нестабільності ($\alpha = 0$); 2 — $\alpha = 0,5$; 3 — максимальна ширина зони нестабільності, $\alpha = 1$; 4 — Арреніусова залежність.¹⁰

Криві 2 і 3 характеризують довговічність з урахуванням другої складової механічної активації розриву зв'язку (енергії пружних деформацій) для двох значень параметра α . Для $\alpha = 1$ виділяється максимальна кількість «пружної» енергії.

Відповідно до даних на рис. 10 дія силового поля може викликати значне (на десятки порядків) зменшення часу довговічності нанoelementу. Внесок другої складової у падіння довговічності зростає зі збільшенням величини прикладеної сили. За відносного навантаження $F/F_{un} = 0,2$ довговічність зменшується у $\cong 100$ разів, а за навантаження у $0,71$ відповідне зменшення сягає $5,7 \cdot 10^{28}$ разів. У результаті за відносного навантаження $F/F_{un} = 0,71$ внесок другої складової може викликати зменшення тривалості довговічності від $3 \cdot 10^6$ років до 27 хвилин для $\alpha = 0,5$ і до 44 мкс для $\alpha = 1$.

Розглянутий ефект має ключове значення для практичного використання нанoelementів. Зокрема, це, в першу чергу, важливо для елементів деформаційної електроніки (straintronics), де управління функціональними властивостями здійснюється за рахунок деформації нанoelementу. З іншого боку, встановлені закономірності стосуються процесів впливу силового поля на термофлюктуаційне подолання енергетичного бар'єру. Це уможливає також зрозуміти та кількісно описати атомістику механічної активації хемічних реакцій. Відповідно до (14) і (19) швидкість (частота ν) таких реакцій описуватиметься залежностями:

$$\nu = \frac{1}{\tau_0} \exp \left\{ -\beta \left[\varepsilon(\delta_c) - A_R(F) \right] \right\}, \quad (60)$$

$$v = \frac{F}{\tau_0 F_R} \exp\{-\beta[\varepsilon(\delta_R) - A_R(F)]\}. \quad (61)$$

Феноменологічні моделі часу довговічності твердих тіл макророзмірів зазвичай використовують лінійний закон зменшення висоти енергетичного бар'єру під дією силового поля:

$$E = E_0 - V\sigma, \quad (62)$$

де σ — діяльне напруження, V — активаційний об'єм.

Слід зазначити, що останнім часом робилися спроби перенести цю залежність на нанооб'єкти [9, 10]. Розвиваючи (57) у Тейлорів ряд, легко побачити, що лінійне наближення справедливе лише за малих значень діяльної сили:

$$E \approx E_0 - \frac{1}{b} F. \quad (63)$$

Зокрема, для карбін-графенового наноеlementу ця залежність дає похибку для E менше 5–10% лише за відносної сили, що не перевищує $F \leq 0,14$ – $0,20$ міцності зв'язку.

4. ВИСНОВКИ

1. Термін служби та термомеханічна стабільність карбін-графенових наноеlementів і нанооб'єктів, що складаються з 1D- та 2D-наноструктур контролюється часом очікуванням флюктуаційно-індукованого розриву контактних зв'язків.
2. Вплив силового поля на флюктуаційний розрив контактних зв'язків зумовлений двома основними складовими: (i) зменшенням висоти енергетичного бар'єру; (ii) зменшенням енергетичних витрат на розрив зв'язку через вивільнення накопиченої енергії пружної деформації. Зазвичай вплив другої складової не враховують у наявних моделях, але він зростає зі збільшенням сили; за сили, що перевищує половину міцності зв'язку, вплив цієї складової стає співмірним із впливом першої складової. Для карбін-графенових наноеlementів вплив цієї складової може викликати зменшення довговічності від тисяч років до десятків мікросекунд.
3. Для карбін-графенових наноструктур використання лінійної залежності висоти енергетичного бар'єру від величини сили є коректним лише в області малих сил, значення яких не перевищують 15–20% міцності зв'язку.
4. Кількісно вплив силового поля на довговічність наноструктур можна з достатньою точністю описати експоненційною функцією величини енергетичного бар'єру, висота якого нелінійно зале-

жити від сили та зменшується на величину вивільненої енергії пружних деформацій.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.*, **4U**, No. 1: 96 (1889a) (in German); <https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0408>
2. H. A. Kramers, *Physica*, **7**, No. 4: 284 (1940); [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(40\)90098-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(40)90098-2)
3. Z. Z. Lin, W. F. Yu, Y. Wang, and X. J. Ning, *Europhys. Lett.*, **94**: 40002 (2011); <https://doi.org/10.1209/0295-5075/94/40002>
4. Z. Z. Lin and X. Chen, *Europhys. Lett.*, **101**: 48002 (2013); <https://doi.org/10.1209/0295-5075/101/48002>
5. V. M. Pereira and A. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.*, **103**: 046801 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.046801>
6. D. Zhan, J. Yan, L. Lai, Z. Ni, L. Liu, and Z. Shen, *Adv. Mater.*, **24**: 4055 (2012); <https://doi.org/10.1002/adma.201200011>
7. G. G. Naumis and P. Roman-Taboada, *Phys. Rev. B*, **89**: 241404 (2014); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.241404>
8. S. N. Zhurkov, *Int. J. Fract. Mech.*, **1**: 311 (1965); <https://doi.org/10.1007/BF03545562>
9. T. Zhu, J. Li, A. Samanta, A. Leach, and A. K. Gall, *Phys. Rev. Lett.*, **100**: 025502 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.025502>
10. X. Yang, Y. Huang, B. Cao, and A. C. To, *Physica E*, **93**: 124 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.06.006>
11. T. Dumitrica, M. Hua, and B. I. Yakobson, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, No. 16: 6105 (2006); <https://doi.org/10.1073/pnas.0600945103>
12. A. I. Slutsker, *Phys. Solid State*, **46**: 1658 (2004); <https://doi.org/10.1134/1.1799183>
13. S. Kotrechko, A. Timoshevskii, E. Kolyvoshko, Yu. Matviychuk, and N. Stetsenko, *Nanoscale. Res. Lett.*, **12**: 327 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2099-4>
14. S. Kotrechko, A. Timoshevskii, E. Kolyvoshko, Yu. Matviychuk, N. Stetsenko, and B. Zhang, *Eur. Phys. J. Plus.*, **134**: 182 (2019); <https://doi.org/10.1140/epjp/i2019-12611-5>
15. S. Kotrechko, A. Timoshevskii, E. Kolyvoshko, Y. Matviychuk, and N. Stetsenko, *Procedia. Struct. Integr.*, **28**: 116 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.10.015>
16. A. Timoshevskii, S. Kotrechko, and Yu. Matviychuk, *Comput. Mater. Sci.*, **128**, No. 15: 223 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.11.037>

¹G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60, Volodymyrska Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

³National Technical University of Ukraine ‘Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute’,
37, Beresteiskyi Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Dependence of force F on the bond length L_{0-1} , and the regularities of changes of length L_{i-j} in the chain.

² Fig. 2. Dependences of the CGN total-energy value E_{tot} (a) and force F (b) on the CGN length.

³ Fig. 3. Carbyne-graphene nanoelement with 10-atoms' chain.

⁴ Fig. 4. Lifetime $\ln(\tau/\tau_0)$ dependence on the relative load F/F_{un} at the temperature $T = 750$ K [15]: - - -the numerical integration of (8) and (11); —the approximate dependences (30), (31); ●—MD simulation.

⁵ Fig. 5. Dependences of potential energy E and force F on the CGN contact-bond elongation u : ○—DFT calculations; - - -Morse approximation.

⁶ Fig. 6. Dependence of parameter b on the number of atoms in a CGN chain.

⁷ Fig. 7. Dependence of parameter α on the number of atoms in a CGN chain.

⁸ Fig. 8. 3D map of errors of approximate dependences.

⁹ Fig. 9. CGN binding-energy E_0 dependence on the number of atoms N .

¹⁰ Fig. 10. CGN-lifetime dependence on the relative magnitude of applied force ($T = 600$ K, $E_0 = 6.07$ eV, $\tau_0 = 0.042$ ps) at different values of instability zone parameter α : 1—there is no the instability zone ($\alpha = 0$); 2— $\alpha = 0.5$; 3—the maximum instability-zone width, $\alpha = 1$; 4—Arrhenius's dependence.