

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОТРУБОК ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

*Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь*

Как известно, общепринятого механизма формирования нанотрубок в настоящее время не существует. Форма трубок достаточно разнообразна, что может свидетельствовать о взаимодействии нескольких механизмов [1]. Особого внимания заслуживает информация о существовании оптимальных режимов образования нанотрубок в зависимости от условия горения дуги с графитовыми электродами [1]. Максимальный выход нанотрубок зафиксирован при минимально возможном токе дуги, необходимом для ее стабильного горения [1], что достигается поддержанием межэлектродного расстояния на фиксированном уровне и эффективной системой отвода тепла от электродов. При этих условиях до 90% всей массы углерода, распыленной с анода осажается на катоде в виде сложной пространственной структуры [1], имеющий форму цилиндра и состоящего из серого стержня, покрытого черным кольцом, окруженным серой оболочкой. Черное кольцо содержит множество нанотрубок различного диаметра и длиной в десятки микрометров. В катодном осадке содержатся также наночастицы, имеющих формы многогранников и других фигур.

По сравнению с методом термического распыления графитового электрода в плазме дугового разряда метод лазерного распыления обладает рядом особенностей, которые при определенных условиях позволяют получить нанотрубки более высокого качества за счет лучшей управляемости процесса. При использовании в качестве мишени композита, представляющего собой стержень спеченный из смеси Co/Ni выход высококачественных однослойных длинных нанотрубок достигал 50%, а при облучении двумя лазерами с различными длинами волн – 90%. [1]

Предлагается термомеханическая модель распыления 2-х компонентного композита с помощью лазерного облучения мишени и модель образования наноструктур.

Вычислим сначала эффективные коэффициенты композита с учетом технологии получения его. Согласно [2] композит получался из смеси высокочистого металла (или оксида металла) с графитом, которой заполнялась форма и выдерживалась под постоянным давлением и температуре 120°C в течение 4-5 ч. Затем спеченный стержень вулканизировался при 810°C в течение 8 ч. под потоком аргона. Затем полученные мишени в течение 12 ч. находились в потоке аргона при температуре до 1200°C.

Из описания технологии следует, что компоненты, в результате образующие композит изменяли свои упругие и теплопроводные свойства. Вследствие этого их эффективные коэффициенты не могут быть рассчитаны по формулам теории смесей или другим формулам, не учитывающим разброс свойств.

Метод расчета эффективных коэффициентов с разбросом свойств позволяет описать влияние технологии на физико-механические свойства формируемой мишени.

1. Расчет эффективных физико-механических свойств композитных мишеней.

Пусть мишень представляет собой композит спеченный из смеси двух материалов. Обозначим материальный коэффициент λ (упругости или теплопроводности) i -того компонента через λ_i ($i = 1, 2$). Введем функцию плотности распределения $f(\lambda)$ величины λ . В начальном состоянии (до спекания)

$$f(\lambda) = \sum_{i=1}^2 c_i \delta(\lambda - \lambda_i), \quad n \quad (1)$$

$$\delta(\lambda - \lambda_i) = \begin{cases} 1 & \lambda \neq \lambda_i \\ 0 & \lambda = \lambda_i \end{cases}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(\lambda) d\lambda = \sum_{i=1}^2 c_i = 1.$$

Среднее значение λ вычисляется по формуле

$$\langle \lambda \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda f(\lambda) d\lambda = \sum_{i=1}^n c_i \lambda_i \quad (2)$$

из которой следует, что c_i имеют смысл объемных концентраций компонентов λ_i . В результате спекания и других технологических операций компоненты композита претерпят некоторые изменения, которые будем описывать как появление разброса свойств от значений исходных компонент. Математически это соответствует тому, что функция $f(\lambda)$ будет иметь не δ -образный характер, а некоторый, редуцированный из него. Рассмотрим простую редуцию $f(\lambda)$ от вида (1) к треугольному распределению типа изображенного на рис. 1.

$$f(\lambda) = \begin{cases} \frac{2\rho_1}{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{12}} + \frac{2\rho_2}{(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{12})\varepsilon_{11}} (\lambda - \lambda_1), & \varepsilon\rho\lambda\theta \quad \lambda \in [\lambda_1 - \varepsilon_{11}, \lambda_1] \\ \frac{2\rho_1}{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{12}} - \frac{2\rho_2}{(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{12})\varepsilon_{12}} (\lambda - \lambda_1), & \varepsilon\rho\lambda\theta \quad \lambda \in [\lambda_1, \lambda_1 + \varepsilon_{12}] \\ 0 & \delta\lambda \square \xi\rho\varsigma\delta\lambda\theta\nu\theta \quad \lambda, \quad i = 1, 2. \end{cases} \quad (3)$$

$$c_1 + c_2 = 1.$$

Если эффективные модули упругости λ^* (коэффициентов теплопроводности) равны средним $\langle \lambda \rangle_f$, то получим

$$\langle \lambda \rangle_f = \lambda^* = \langle \lambda \rangle_c + [(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{12}) + (\varepsilon_{21} - \varepsilon_{22})] / 3,$$

верхнюю оценку истинных значений модулей упругости (коэффициентов теплопроводности), оценка Фойхта.

Полагая

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right)_f^{-1} = \lambda^*, \quad \langle \lambda \rangle_f = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda f(x) d\lambda, \quad \langle \lambda \rangle_c = \sum_{i=1}^2 c_i \lambda_i$$

получим нижнюю оценку (оценку Рейсса) истинных значений модулей упругости (коэффициентов теплопроводности).

Изменение параметров ε_{ij} зависит от технологии получения композита из двухкомпонентной смеси и определения кинетическими уравнениями типа

$$\frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} = f(t, \sigma_{ij}, e_{ij}, \delta_{ij}, T, \Omega_{ij}),$$

где t – время, σ_{ij} – напряжение, e_{ij} – деформация, T – температура, Ω_{ij} другие технологические параметры.

Композиты, представляющие собой смесь, имеют случайную неупорядоченную структуру, описываемую корреляционными функциями экспоненциального типа. Однако за счет проектирования структуры материала мишени можно управлять процессом формирования нанотрубок. Для этого необходимо сформировать структуру, которая в направлении падения лазерного импульса имеет слоистую структуру, в которой связность слоев значительно меньше, чем структур в пределах слоя. Кроме того структура каждого слоя имеет периодический или квазипериодический характер, причем периодичность ячейки связывается с размерами и формами нанотрубок.

Отметим, что одна из возможных корреляционных функций, описывающих такую структуру имеет вид

$$R(\rho, z - na) = R_0 \delta(z - na) R(\rho). \quad (4)$$

Возможные типы $R(\rho)$ для периодической и квазипериодической структур

$$\begin{aligned} R_p(\rho) &= \cos \rho b, \quad \rho \left[(x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 \right]^{1/2}, \\ R_{\text{кв}}(\rho) &= e^{-\rho/b} \left[\cos \rho / b + \frac{b_1}{b} \sin \rho / b_1 \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где n – номер слоя, a – толщина слоя, b – радиус корреляции, b_1 – период, $\delta(z - na)$ – δ -функция Дирака.

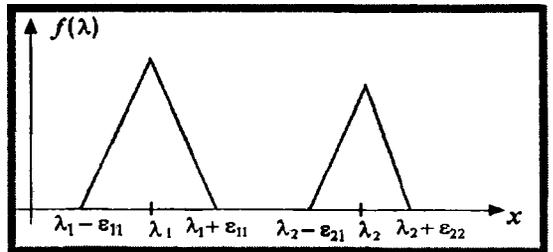


Рисунок 1.

Технология производства мишени со слоистой структурой и с периодической структурой слоев может быть реализована методами парниковых технологий.

Рассмотрим теперь задачу о лазерном нагреве мишени и возможности ее разрушения с образованием зародышей структур типа нанотрубок. Лазерное воздействие характеризуется импульсным скачком температуры на поверхности, который приводит к резкому увеличению кинетической энергии некоторого кластера частиц, расположенных в граничном слое и достаточной для совершения работы по отрыву частиц кластера слоя от частиц нижележащего слоя. Неравномерность разрыва связей с соседним кластером в слое и с соседним слоем формирует геометрию отслоившейся структуры.

Отметим, что импульсное лазерное воздействие может возбудить в мишени волны, причем влияние динамических эффектов растет с уменьшением толщины граничного слоя [3].

Возбуждение волн, на фронте которых происходит скачок напряжений, скоростей, деформаций может приводить к скачку перемещений, что и характеризует отрыв слоя и его скручивание. Заметим, что модель процесса разрушения мишени с образованием наноструктур может быть модифицирована, если мишени изготавливать с заранее спроектированным полем остаточных напряжений, способствующих процессу послойного распыления мишени при меньших интенсивностях воздействия. Это является важным моментом, т.к. известно, что сравнительно небольшое превышение температуры над оптимальной ведет к спеканию образующихся структур [1]. Наложение ультразвукового поля на мишень также способствует тому, что мишень будет распыляться с образованием нужных структур при меньшей температуре.

2. Термомеханическая модель образования наноструктур

Пусть на торцевую часть цилиндра действует температура вследствие чего идут процессы горения, испарения, и разрушения поверхностного слоя. Процесс термического разрушения связан с растрескиванием нагреваемого слоя трещинами параллельными поверхности нагрева и перпендикулярными к ней. Отслаивающиеся пластинки в зависимости от размеров, температуры, давления могут принимать различные формы, в том числе трубчатые Рис. 1

Оценим диапазон температур, необходимых для образования структур слоистого типа. Естественно предположить, что на процесс влияет температура в тонком пограничном слое, который в силу своей неоднородности деформируется неравномерно и прежде всего растрескивается, а затем получившиеся структуры подвергаются дальнейшим превращениям.

Тепловая энергия поступающая на поверхность тратится на увеличение внутренней энергии поверхностного слоя, образование сети трещин (образование сети свободных поверхностей), на сворачивание части крупных нанопластин в трубки. Если учитывать, что идет процесс абляции (унос вещества с поверхности), то необходимо учесть энергию тепла, преобразующуюся в кинетическую энергию абляции. Резкое тепловое воздействие возбуждает в цилиндре волны, которые при определенных условиях способствуют отрыву нанопластин.

Таким образом, можно записать

$$dQ = dA_{\text{дет}} + dA_{\text{конт}} + dA_{\text{кросх}} + dA_{\text{вал}} + dQ$$

$$dA_{\text{дет}} = \sigma_{ij} e_{ij}, \quad dA_{\text{конт}} = 2\gamma \sum_{i=1}^n \int \int dS, \quad (6)$$

$$dA_{\text{кросх}} = \sum_{k=1}^N M_k d\varphi_k, \quad dA_{\text{вал}} = \sum_{i=1}^M m_i \frac{V_i^2}{2}.$$

Здесь по повторяющимся индексам идет суммирование, в $dA_{\text{конт}}$ суммируются элементарные работы на поверхностях всех образующихся трещин, в $dA_{\text{кросх}}$ суммируется работа на скручивание атомных плоскостей в трубки, образование других типов структур, $dA_{\text{вал}}$ работы по распылению (абляции) всех образовавшихся структур, dQ , – часть тепла на горение с образованием золы.

Пусть на мишень действует одиночный тепловой импульс на протяжении времени Δt так, что имеем

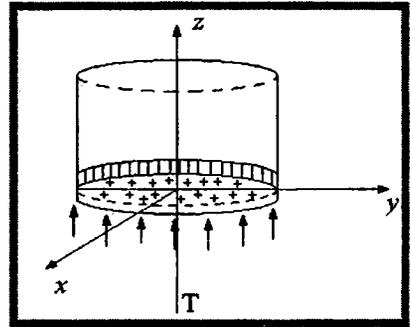


Рисунок 2

$$Q(t) = Q_0[\theta(t) - \theta(t - \Delta t)],$$

где $\theta(t)$ – функция Хевисайда.

Нагрев описывается уравнением теплопроводности $a\Delta T = \frac{\partial T}{\partial t}$

$$\begin{aligned} \text{оп}\theta \quad t = 0 \quad T &= \theta, \\ \text{оп}\theta \quad z = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial z} &= h(T - \theta). \end{aligned} \quad (7)$$

Распределение температуры в пограничном слое находится из решения уравнения теплопроводности [3, 4] и имеет вид

$$T = \frac{z}{\lambda\sqrt{\pi}} \int_{\xi_0}^{\infty} \frac{Q}{\xi^2} e^{-\xi^2} d\xi, \quad \xi_0 = \frac{z}{2\sqrt{at}}. \quad (8)$$

Обозначим

$$a = \frac{\lambda}{c\gamma_1}, \quad \xi_1 = \frac{\xi_0}{\sqrt{1 - \frac{\Delta t}{t}}}, \quad (9)$$

Проинтегрируем (8) по частям и получим при $0 < t < \bar{t}$

$$\frac{\lambda T}{Q_0} = a\sqrt{2} \sqrt{\frac{t}{\pi}} \left\{ e^{-\xi_0^2} - \sqrt{1 - \frac{\Delta t}{t}} e^{-\xi_1^2} + [\Phi(\xi_0) - \Phi(\xi_1)] \xi_0 \sqrt{\pi} \right\}, \quad (10)$$

где $\Phi(\xi)$ – интеграл Гаусса.

Область резких перепадов температуры определяется условием

$$\xi < 1, \quad z < 2\sqrt{a\Delta t} \quad (11)$$

При условии (11) и при $t < \Delta t$ разложим функцию Гаусса в ряд по степеням ξ_0 , тогда получим

$$T = \frac{2\sqrt{a}Q_0}{\lambda} \sqrt{\frac{t}{\pi}} \left[1 - \xi_0 \sqrt{\pi} + \xi_0^2 - \frac{1}{6} \xi_0^4 + \dots \right], \quad 0 < t \leq \bar{t}. \quad (12)$$

Толщина пограничного слоя $z = \delta_m$ – это такая глубина, на которой в конце теплового удара $t = \Delta t$ температура T обращается в нуль в линейном по z разложении (12), т.е. при $\xi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$ и следовательно,

$$\delta_m = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{a\Delta t} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\lambda\Delta t}{c\gamma_1}} \quad (13)$$

Внутри слоя ($z \leq \delta_m$) в период теплового импульса ($0 \leq t \leq \Delta t$) температура T определяется формулой

$$T = \frac{2\sqrt{a}Q_0}{\lambda} \sqrt{\frac{t}{\pi}} (1 - \xi_0 \sqrt{\pi} + \xi_0^2). \quad (14)$$

Подслоем δ слоя δ_m будем называть такой слой, в котором температура, определяемая формулой (14) возникает к моменту времени t

$$\delta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{at} = \delta_m \sqrt{\frac{t}{\Delta t}}, \quad t \leq \Delta t. \quad (15)$$

В формуле (14) ξ_0 имеет значение

$$\xi_0 = \frac{z}{2\sqrt{at}} = \frac{z}{\delta\sqrt{\pi}}, \quad z \leq \delta(t) \leq \delta_m. \quad (16)$$

В слое к моменту $t \leq \Delta t$ концентрируется все тепло, которое сообщается телу за время $t - Q_0 t$ и величина тепла в слое δ согласно (14), равна

$$\int_0^{\delta} \rho\gamma_1 T dz = c_1\gamma_1 \delta \sqrt{\pi} \int_0^1 T d\xi = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3}{4} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) Q_0 t. \quad (17)$$

Температура на поверхности $z = 0$ при $t = \Delta t$ равна

$$T_m = \frac{2\sqrt{a}Q_0}{\lambda} \sqrt{\frac{\Delta t}{\pi}} = \frac{\delta_m Q_0}{\lambda}. \quad (18)$$

Закон нарастания температуры в слое

$$T_0 = T_m \sqrt{\frac{t}{\Delta t}}, \text{ при } z = 0$$

$$T = T_m \sqrt{\frac{t}{\Delta t}} \left(1 - \frac{z\sqrt{\pi}}{2\sqrt{at}} + \frac{z^2}{4at} \right) \quad 0 \leq z \leq \delta_m. \quad (19)$$

Вычислим чему равны наибольшие напряжения и деформации в наружном слое. По условию задачи имеем

$$\sigma_r = 0, \quad \sigma_\theta = \sigma_z, \quad \varepsilon_r \neq 0, \quad \varepsilon_\theta = \varepsilon_z = 0.$$

Здесь индексы r, θ, z означают направления по радиусу, в окружном направлении и осевом соответственно.

Относительные изменения объема вещества слоя на глубине z_1 , равное $\varepsilon = \varepsilon_r$, связано со средним напряжением $2/3\sigma$ законом Гука

$$\sigma_\theta = \frac{3}{2} K(\varepsilon_r - 3\alpha_1 T_1). \quad (20)$$

Максимальное касательное напряжение τ и максимальный сдвиг γ на каждой глубине z_1 выражается через θ и r

$$\tau = -\frac{1}{2} \sigma_\theta, \quad \gamma = \varepsilon_r. \quad (21)$$

Величины τ и γ связаны между собой функцией упрочнения

$$\tau = F(\gamma). \quad (22)$$

Из (19) получаем закон упругости

$$\tau = \frac{3}{4} K(-\gamma + 3\alpha_1 T_1) \quad (23)$$

И добавляем закон упрочнения

$$\tau = F(\gamma) = G\gamma[1 - \omega(\gamma)]. \quad (24)$$

Для функции $\omega(\gamma)$ используется линейный закон

$$\omega = \begin{cases} 0 & \gamma \leq \gamma_s = \frac{\tau_s}{G} \\ \lambda_s \left(1 - \frac{\gamma_s}{|\gamma|} \right) & \lambda_s = \frac{G - G_s}{G}, \quad \gamma \geq \gamma_s \end{cases} \quad (25)$$

Из формул (23), (24) находи $\gamma = \gamma', \tau = \tau_1$, соответствующие максимальной температуре. Обозначая T_s – температуру растрескивания материала, находим

$$T_s = \frac{(3K + 4G)\gamma_s}{9K\alpha_1}. \quad (26)$$

Максимальные деформации сжатия в слое

$$\gamma' = \frac{\gamma_s}{1 - n\lambda_s} \left(\frac{T_1}{T_s} - n\lambda_s \right), \quad T_1 \geq T_s, \quad n = \frac{4G}{3K + 4G}. \quad (27)$$

Толщина нанослоев, из которых образуются трубки известна и равна δ_m , тогда из (18), (19) находится температура, которая должна быть создана на поверхности, чтобы напряжения в слое достигали предельных значений.

Таким образом, поверхностный слой будет разрушаться, причем вследствие случайной геометрии трещин продукты разрушения имеют различную структуру, в том числе трубчатую, которая в дальнейшем может служить зародышем для дальнейшего синтеза структур, например, закрытие трубок полусферой.

3. Учет динамических эффектов

Рассмотрим одномерное волновое движение, среды под действием температуры при котором $u = v = 0$, $w = w(z, t)$ [3]. Тогда

$$e_{xx} = e_{yy} = 0, \quad e_{zz} = \frac{1}{1-\mu} \left[\frac{1-2\mu}{2G} \sigma_{zz} + (1+\mu)\alpha T \right], \quad (28)$$

Уравнение распространения волны имеет вид [3]

$$\frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} = \rho \frac{\partial w}{\partial t^2} \quad (29)$$

с учетом (28) из (29)

$$\frac{\partial^2 \sigma_{zz}}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \sigma_{zz}}{\partial t^2} = \frac{1+\mu}{1-\mu} \rho \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \quad (30)$$

при $z=0$ $\sigma_{zz} = 0$.

Решение (30) методом преобразований Лапласа дает выражение

$$\sigma_{zz} = K(F_1(z, t)) + \begin{cases} 0 & \text{опт } t < z/c \\ F_2(z, t) & \text{опт } t > z/c \end{cases} \quad (31)$$

где функции $F_1(z, t)$, $F_2(z, t)$ зависят от функции вероятностей Лапласа.

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{1}{1-\mu} \sigma_{zz} - \frac{F_2 T}{1-\mu}. \quad (32)$$

Зависимость σ_{zz}/K и T/θ от $\xi = cz/a$ и представлена на рис. 3 [3] при $\tau = c^2 t/a = 1$.

При достижении σ_{zz} предела прочности на фронте волны происходит отслоение, а при достижении σ_{xx} , σ_{yy} пределов прочности происходит разделение слоя на множество трещин, которые получив импульс отделяются от поверхности образуя среду распыления мишени. Для поддержания режима распыления мишени необходимо создать обдув мишени, уносящий продукты абляции.

Вывод:

1. Необходимо создать на поверхности мишени кратковременный регулируемый скачок температуры, что возможно достигнуть с помощью лазера импульсного действия или лазера непрерывного действия для вращающейся мишени.

2. Мишень должна обладать структурой (неоднородностью физико-механических свойств) с помощью проектирования которой предопределяется геометрия структур, образующихся при распылении мишени.

3. Создание заданных полей остаточных напряжений в мишени, наложение ультразвуковых колебаний и обдув мишени способствуют устойчивому протеканию процесса распыления.

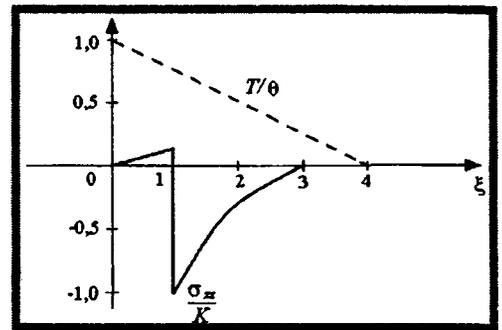


Рисунок 3

ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки//УФН, т. 167, №9, 1997, с. 945-972.
2. Ball P. Nature (London) 382, 207(1996).
3. Parkus H. Instationäre Wärmespannungen, Wien, Springer-Verlag, 1959, s. 252.
4. Огибалов П.М., Колтунов М.А. Оболочки и пластины. Московский унив. 1969, 695 с.