



УДК 539.2

Д. А. Закарян

Наночастицы с алмазоподобной структурой и обратный закон Холла–Петча

(Представлено академиком НАН Украины В. В. Скороходом)

Для наночастиц с алмазоподобной структурой получен обратный закон Холла–Петча из первых принципов (метод априорного псевдопотенциала). Показано, что коэффициент Холла–Петча зависит от параметров кристаллической решетки наночастицы.

Закон Холла–Петча дает количественное описание роста предела текучести поликристаллического материала с уменьшением размера зерна. В основе этой зависимости лежат дислокационные механизмы пластической деформации: границы зерен тормозят движение дислокаций. Кроме поликристаллических материалов, данное соотношение применимо также для некоторых слоистых материалов. Важно отметить, что для наноматериалов с размером зерна порядка нескольких десятков нанометров этот закон в той или иной мере нарушается и проявляется так называемый обратный эффект Холла–Петча, механизмы которого в настоящее время недостаточно изучены [1, 2]. Существует около десятка различных моделей, которые не до конца могут объяснить нарушение закона Холла–Петча при размерах зерен меньше критического [3]. Считается, что традиционная деформация по дислокационному механизму в материалах с размером зерна меньше 30 нм невозможна ввиду малой вероятности появления подвижных дислокаций. Естественно возникает вопрос — как можно объяснить обратный закон Холла–Петча при отсутствии дислокации в наноматериалах?

Продвижение в понимании обратного закона Холла–Петча может дать вычислительный эксперимент на базе первопринципных расчетов на атомарном уровне.

Задача данного исследования — построение (на основе метода априорного псевдопотенциала [4]) аналитической модели, которая бы адекватно описывала механические свойства наночастиц с учетом роли поверхности частицы. Для описания процесса деформации наночастиц при одноосном нагружении предлагается использовать величину энергии взаимодействия между атомными плоскостями (перпендикулярными к оси нагружения).

Так как наночастицы, по определению [5], обладают свойствами кристалла, структуру наночастиц с алмазоподобной структурой будем описывать в гексагональных осях, выбрав

за ось z пространственную диагональ куба [111]. Структура частицы в этом случае будет описываться трехслойным чередованием плотноупакованных атомных плоскостей (001) вида $AA'BB'CC'$. Расстояние между двумя плотноупакованными атомными плоскостями типа A и A' ($B - B'$, $C - C'$) равно $c/4$, а A' и B ($B' - C$) — $c/12$. Здесь c — длина пространственной диагонали куба [111] ($c = a^* \sqrt{3}$, a^* — параметр кубической решетки).

Энергию взаимодействия между атомными плоскостями вычисляем с помощью меж-атомных потенциалов, которые строятся по схеме, приведенной в работе [4], где показано, что материал с алмазоподобной структурой вероятнее всего разрушается по межслоевому пространству, в котором расстояние между плотноупакованными атомными плоскостями составляет $c/4$.

В качестве моделей наночастицы используем нанопластину, имеющую конечное число базисных плоскостей (Q) по пространственной оси z . Нанопластину представляем в виде набора параллельных структурных единиц, находящихся друг от друга на расстоянии $c/4$. При нагружении нанопластины расстояние между соседними структурными единицами изменяется. В идеальном случае (бесконечный образец материала по трем координатным осям) энергия взаимодействия между этими структурными единицами равна Φ_0 [4]. Структурная единица представляет собой две сильно связанные параллельные плотноупакованные атомные плоскости, находящиеся друг от друга на расстоянии $c/12$ [4]. Для материала, размер которого ограничен хотя бы по одной координате, при вычислении энергии взаимодействия между структурными единицами необходимо учитывать и энергию внешних поверхностей. В случае нанопластины имеем две замыкающие (атомные) поверхности. Рассмотрены наночастицы (нанопластина), у которых базисная площадь совпадает с плотноупакованной атомной плоскостью перпендикулярно к оси деформации. Предполагая, что внешняя поверхность нанопластины обладает энергией, равной половине энергии межплоскостного взаимодействия (с ближайшей отсутствующей атомной плоскостью), можно вычислить энергию взаимодействия атомных плоскостей для выбранных структурных моделей [6].

Если поверхностная энергия играет заметную роль при определении механических характеристик материалов, то возникает вопрос о наличии разных значений для прочности материала в зависимости от расстояния до поверхности.

Для определения энергии взаимодействия между структурными единицами, при наличии свободной поверхности, применим метод, разработанный в [6]. Энергия межплоскостного взаимодействия внутри кристалла всегда имеет отрицательный знак, поверхностная энергия имеет отрицательный знак по отношению к бесконечно удаленной точке, а по сравнению с энергией внутри кристалла — положительный. В исключительных случаях для некоторых материалов поверхностная энергия по сравнению с внутренней энергией может иметь отрицательный знак, что объясняется сильным взаимодействием поверхности с частицами окружающей среды. Для простоты будем считать, что наночастица находится в вакууме. Энергия взаимодействия атомных плоскостей в i -м слое при учете влияния двух свободных поверхностей, имеющих энергию $-\Phi_1/2$; $-\Phi_2/2$ (энергия Φ_i имеет отрицательный знак), имеет вид

$$\Phi_i = \Phi_0 - \Phi_1 \frac{1}{2^{i+1}} - \Phi_2 \frac{1}{2^{j+2-i}} - \frac{1}{j \cdot 2^{j+1}} (\Phi_1 + \Phi_2), \quad (1)$$

где j — число слоев в наночастице. Число слоев j и число атомных плоскостей Q связаны между собой $Q = 2j$, тогда $\Phi_1 = \Phi_2$, $Q = 2j+1$, соответственно, $\Phi_1 \neq \Phi_2$; $\Phi_2 = \Phi_0$.

Последнее слагаемое в (1) обеспечивает закон сохранения полной энергии системы при ограниченном числе атомных плоскостей Q . Соотношение (1) можно использовать для вычисления энергии межслойного взаимодействия как для массивных образцов, так и для нанопластинок.

Рассмотрим случай, когда $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_0$. Тогда

$$\Phi_i = \Phi_0 \left(1 - \frac{1}{2^{i+1}} - \frac{1}{2^{j+2-i}} - \frac{1}{j \cdot 2^{j+1}} \right). \quad (2)$$

Для определения среднего значения энергии нанопластины суммируем (2) по всем слоям и делим на число слоев, в итоге получаем

$$\bar{\Phi} = \Phi_0 \left(1 - \frac{1}{j} \left(2 - \frac{1}{2^j} \right) \right). \quad (3)$$

Если считать число слоев $j > 5$, то

$$\bar{\Phi} \approx \Phi_0 \left(1 - \frac{2}{j} \right). \quad (4)$$

Связь между числом слоев и числом плотноупакованных атомных плоскостей осуществляется по формуле

$$Q = 2(j + 1) \approx 2j. \quad (5)$$

Определим число слоев через толщину нанопластины. Толщина слоя составляет $c/12$, расстояние между слоями — $c/4$. В элементарной ячейке имеется шесть атомных плоскостей, т.е. $j = 3d/c$ и

$$\bar{\Phi}_p = \Phi_0 \left(1 - \frac{2c}{3d} \right) = \Phi_0 (1 - K_p d^{-1}), \quad (6)$$

где $K_p = 2c/3$.

В случае бесконечного нанобруса (базисная плоскость наночастицы имеет размеры Na и Ma , а количество их бесконечно, N, M — целые числа) учитываем энергию боковых поверхностей. По условию задачи вычисляем механические характеристики при одноосном нагружении, используя энергию взаимодействия между структурными единицами, которые перпендикулярны оси нагружения. Боковые поверхности параллельны оси деформации, т.е. они перпендикулярны другой пространственной диагонали [111]. Следовательно, энергия взаимодействия между боковыми атомами, находящимися на соседних плоскостях, представляет искомую поверхностную энергию $\Phi_0/2$. Тогда энергию взаимодействия между атомными слоями можно представить в виде

$$\Phi_S = \frac{N_1 \Phi_0 + N_2 \Phi_B}{N_1 + N_2}, \quad (7)$$

где N_1 — число атомов на плоскостях, находящихся внутри нанобруса; N_2 — крайние атомы этих плоскостей; Φ_B — энергия взаимодействия между крайними атомами в соседних слоях. В данном случае

$$N_1 = (N - 2)(M - 2), \quad \text{а} \quad N_2 = 2(M + N - 2). \quad (8)$$

Если считать, что $M = N$ и не учитывать часть энергии, связанной с взаимодействием угловых атомов, то, приблизительно, энергию межслойного взаимодействия бесконечного нанобруса можно оценить по формуле

$$\Phi_S = \Phi_0 \left[1 - \frac{6}{N} + \frac{6}{N^2} \right]. \quad (9)$$

Энергия бесконечного нанобруса площадью S ($S = N^2 a^2 \sqrt{3}$) будет равна

$$\Phi_S = \Phi_0 \left(1 - \frac{6a}{\sqrt{S/\sqrt{3}}} + \frac{6a^2 \sqrt{3}}{S} \right). \quad (10)$$

Если N — достаточно большое число, а $S = d^2$ (d — сторона основания нанобруса), получаем

$$\Phi_S = \Phi_0 (1 - K_S d^{-1}), \quad (11)$$

где $K_S = 6a\sqrt{\sqrt{3}}$.

В случае ограниченного нанобруса или нанопластины для i -го слоя имеем

$$\Phi_i = \Phi_S \left(1 - \frac{1}{2^{i+1}} - \frac{1}{2^{j+2-i}} - \frac{1}{j \cdot 2^{j+1}} \right). \quad (12)$$

Усредненную энергию, которая отвечает за межплоскостное взаимодействие в ограниченном нанобрусе или нанопластине, получаем с помощью формул (6), (11) и (12)

$$\bar{\Phi}_N = \Phi_0 (1 - K_p d^{-1}) (1 - K_S A^{-1}) = \Phi_0 (1 - K_\Omega d^{-1}) \quad (13)$$

с коэффициентом $K_\Omega \approx 2c/3 + 7,896a$. Здесь c и a — параметры кристаллической решетки алмазоподобных наночастиц в гексагональных осях.

При известных значениях энергии взаимодействия слоев прочность определяется из соотношения [3]

$$\sigma_c = \frac{1}{h} \frac{\partial \Phi(h, \rho)}{\partial e_c}. \quad (14)$$

Здесь e_z — относительная деформация (ось деформации перпендикулярна базисным атомным плоскостям); $\Phi(h, \rho)$ — энергия взаимодействия двух плотноупакованных атомных плоскостей, отстоящих друг от друга на расстоянии h и смещенных (относительно друг друга) на вектор ρ .

Среднее значение прочности нанопластины толщиной d составит

$$\bar{\sigma}_p = \sigma_0 (1 - K_p d^{-1}), \quad (15)$$

где σ_0 — теоретическая прочность объемного алмазоподобного кристалла по направлению [111]. Поскольку наноразмерность выражается только в одном направлении, то коэффициент K зависит от параметра c .

В случае бесконечного нанобруса имеем

$$\sigma_S = \sigma_0 (1 - K_S d^{-1}) \quad (16)$$

(K_S зависит от параметров кристаллической решетки на базисной плоскости, где и отмечается ограничение размера (наноразмерность)).

В случае наночастицы

$$\bar{\sigma}_\Omega = \sigma_0(1 - K_\Omega d^{-1}). \quad (17)$$

Формулы (15)–(17) по сути выражают закон Холла–Петча, только не для поликристаллического материала, а для идеальных кристаллов при переходе от неограниченного объема к нанопластине, виксеру (нанобрус) или наночастице. В результате из первых принципов получен обратный закон Холла–Петча, где зависимость от размера нанопластины, виксера или наночастиц представляется в виде d^{-1} вместо $d^{-1/2}$. Коэффициенты Холла–Петча — K_p , K_s и K_Ω зависят от параметров кристаллической решетки и определяются следующими формулами: $K_p = 2c/3$, $K_s = 7,896a$, $K_\Omega \approx 2c/3 + 7,896a$ (a , c — параметры кристаллической решетки). Поэтому для разных кристаллов эти коэффициенты будут иметь разные значения, что подтверждено экспериментально.

Автор благодарен В. В. Картузову за обсуждение и ценные замечания.

1. Gao H., Ji B., Jager I. L. et al. Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2003. – **100**, No 10. – P. 5597–5600.
2. Carlton C. E., Ferreira P. J. What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials? // Acta Materialia. – 2007. – **55**. – P. 3749–3756.
3. Малыгин Г. А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов (Обзор) // Физика тв. тела. – 2007. – **49**, вып. 6. – С. 961–982.
4. Закарян Д. А., Картузов В. В. Расчет теоретической прочности алмазоподобных материалов исходя из энергии взаимодействия атомных плоскостей // Доп. НАН України. – 2006. – № 7. – С. 94–99.
5. Гусев А. М. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Усп. физ. наук. – 1998. – **168**, № 2. – С. 55–82.
6. Закарян Д. А., Картузов В. В. Моделирование влияния масштабного фактора на теоретическую прочность наночастицы с алмазоподобной структурой // Доп. НАН України. – 2008. – № 2. – С. 101–108.

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

Поступило в редакцию 06.06.2014

Д. А. Закарян

Наночастишки з алмазоподібною структурою і зворотний закон Холла–Петча

Для наночастинок з алмазоподібною структурою отримано зворотний закон Холла–Петча з перших принципів (метод априорного псевдопотенціалу). Показано, що коефіцієнт Холла–Петча залежить від параметрів кристалічної решітки наночастинок.

D. A. Zakarian

Nanoparticles with a diamond-like structure and the inverse Hall–Petch law

For nanoparticles with a diamond-like structure, the inverse Hall–Petch law is obtained from first principles (a priori pseudopotential method). It is shown that the Hall–Petch coefficient depends on the crystal lattice parameters of nanoparticles.