

НАРУШЕНИЕ ЗАКОНА ХОЛЛА-ПЕТЧА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Г.Д. Чирадзе

Государственный университет им. Ак. Церетели, департамент физики,
ул. Царицы Тамар 59, 4600 Кутаиси, Грузия, gogichiradze@yahoo.com

В эффекте Холла-Петча участок уменьшения твердости и предела текучести считается аномальными и пока не имеет объяснения. В данной работе предложен качественный механизм объяснения этой "аномалии", основанный на концепции передвижении атомов, согласно которой для изменения местоположения атомов (молекул) в конденсированных средах необходимо такое изменение квантовых состояний электронов участвующих в межатомных связях, которое уменьшает энергию химической связи. Известно, что в конденсированных средах электроны могут находиться в двух квантовых состояниях: находясь в одном они усиливают химическую связь – связывающее состояние, а во втором они ослабляют ее – антисвязывающее состояние, и этим состояниям соответствуют связывающие и антисвязывающие зоны. При переходе электрона из связывающей зоны в антисвязывающую зону, образуется антисвязывающие квазичастицы (АКЧ) – электрон в антисвязывающей зоне и разорванная связь (дырка) в связывающей зоне. Они уменьшают химическую связь всех тех атомов, около которых они появляются при своем тепловом движении. Чем больше концентрация АКЧ, больше ослабление химических связей и соответственно вероятность передвижения атома. В случае наночастиц начиная с определенных их размеров, АКЧ при своем движении достигая поверхность наночастицы, преимущественно отражаются от нее и остаются в объеме наночастицы, повышая реальную концентрацию АКЧ, в отличие от расчетной в компактном твердом теле того же объема, откуда АКЧ могут свободно перейти в соседнюю область. С уменьшением размеров наночастиц растет реальная концентрация АКЧ и соответственно уменьшается твердость и предел текучести.

Ключевые слова: закон Холла-Петча; антисвязывающие квазичастицы; наночастицы; твердое тело; микротвердость.

VIOLATION OF HALL-PETCH LAW IN NANOCRYSTALLINE MATERIALS

Giorgi Chiradze

Akakia Tsereteli State University, Kutaisi, 59 Tsaritsi Tamar Str., 4600 Kutaisi, Georgia
gogichiradze@yahoo.com

In the Hall-Petch and yield stress plot to reduce the hardness is considered to be abnormal and does not yet have an explanation. In this paper, we propose a new qualitative mechanism to explain this "anomaly" is based on a new concept of moving atoms, according to which to change the location of atoms (molecules) in condensed matter is necessary to change the quantum states of electrons involved in the interatomic bonds, which reduces the energy of chemical bonds. It is known that the electrons in condensed matter can be in two quantum states: while they reinforce one bond - connecting state and in the second they weaken it - anti bonding, and these states correspond to the bonding and antibonding zone. In the transition of an electron from the bonding zone in the antibonding zone formed anti bonding quasiparticles (ABQPs) - electron in the antibonding zone and broken communication (hole) in bonding zone. They reduce the bonding of all the atoms, around which they appear with their thermal motion. The greater the concentration of ABQPs, more weakening of chemical bonds and thus the probability of movement of the atom. In the case of nanoparticles starting with a certain size, ABQPs in its motion reaching the surface of the nanoparticles, mainly reflected from them and remain in the volume of the nanoparticles, increasing the real concentration of ABQPs, in contrast to the calculated in a compact solid body of the same volume, where ABQPs can freely move in a neighborhood region. With decreasing size of nanoparticles increases the real concentration of ABQPs and thus decreases the hardness and yield strength.

Keywords: Hall-Petch Act; Anti-binding quasi-particles; nanoparticles; solid state; Microhardness.

Введение

Как правило, уменьшение размеров зерен до нанометровых значений вызывает в материалах возрастание значений микротвердости (МТ) и предела текучести в 4-5 раза. Эта тенденция в случае МТ описывается эмпирическим соотношением Холла-Петча (Х-П): $H = H_0 + K L^{-1/2}$, где: H - твердость, H_0 - твердость вещества, K - индивидуальная константа для каждого материала, т.н. коэффициент Холла-Петча, L - средний размер наночастиц [1, 2]. Для множества исследованных наноматериалов соотношение Холла-Петча выполняется до определенного значения нанозерна, а для более меньших значений зерен наблюдается обратный эффект: значения твердости уменьшаются с уменьшением размеров зерен. Последнее называется «анти Х-П» (рис. 1). Также привлекает внимание тот факт, что в случае хрупких веществ

(оксиды, нитриды, карбиды, интерметаллиды) при изменении размера зерен значение твердости мало изменяется [3, 4].

Возрастание значений микротвердости при уменьшении размеров зерен до наноразмерного, как правило, объясняют уменьшением числа дислокаций в частицах с уменьшением их размеров, что подтверждается рентгеновскими и электронно-микроскопическими исследованиями [1, 2]. Считается, что из-за того, что в области «анти Х-П» не наблюдается дислокационная активность, поэтому деформация вызвана другими механизмами. Известно множество попыток объяснения этого эффекта [1, 2]. Согласно существующим представлениям, участок уменьшения твердости считается аномальным и пока не имеет объяснения.

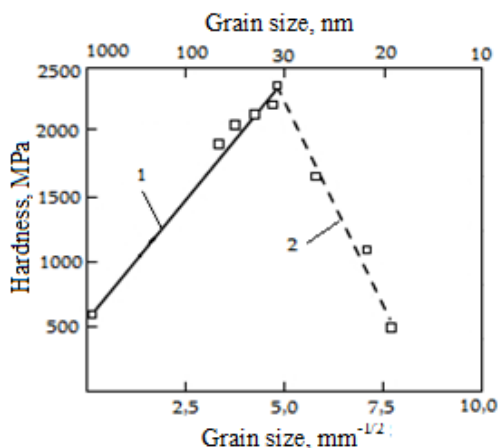


Рис. 1. Типичная зависимость твердости наноматериала от размеров составляющих наночастиц: 1- область, подчиняющаяся закону Холла-Петча; 2- аномальная область («анти Х-П») [3, 4]

Fig. 1. Typical dependence of nanomaterial hardness on the size of nanoparticles: 1 - the area obeying the law of Hall-Petch; 2- anomalous region ("anti-HP") [3, 4]

Результаты и их обсуждение

В данной работе предложен новый качественный механизм «анти Х - П» явления, основанный на новой концепции передвижения атомов, который изложен в молекулярно-потенциальной теории [5, 6]. Согласно этой теории, для изменения местоположения атомов (молекул) в конденсированных средах необходимо такое изменение квантовых состояний электронов, участвующих в межатомных связях, которое уменьшает энергию химической связи, которое уменьшает энергию химической связи – связывающее состояние, а во втором они ослабляют химическую связь – антисвязывающее, и этим состояниям соответствуют связывающие и антисвязывающие зоны [7]. В полупроводниках связывающей зоне соответствует валентная зона, а антисвязывающей зоне – зона проводимости. В металлах эти зоны могут быть перекрыты (рис. 2).

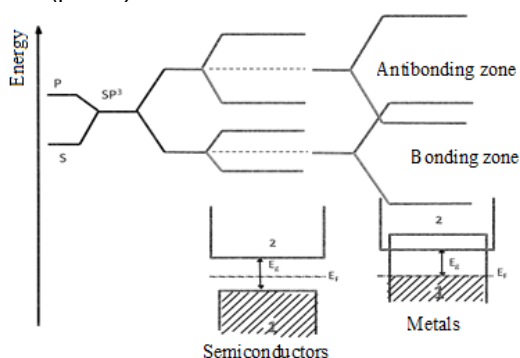


Рис. 2. Образование гибридных орбиталей при сближении атомов, E_g – ширина запрещенной или псевдо-запрещенной зоны

Fig. 2. Formation of hybridized orbitals when atoms approach each other, E_g is the width of the forbidden or pseudo-forbidden zone

При переходе электрона из связывающей зоны в антисвязывающую зону образуются антисвязывающие квазичастицы (АКЧ) – электрон в антисвязывающей зоне и разорванная связь (дырка) в связывающей зоне. Они уменьшают химическую связь всех тех атомов, около которых они появляются при своем тепловом движении [6]. Исходя из зонной структуры металлов, в металлах ослабление силы межатомных связей происходит и тогда, когда электрон переходит из низкоэнергетических уровней данной зоны в более высокоэнергетические уровни, но химическая связь ослабляется более, когда электрон переходит из связывающей зоны в антисвязывающую зону. Эти переходы могут осуществляться разными воздействиями. Например, давлением, светом, инъекцией электронов, температурой и др. (рис. 3). Чем больше будет таких переходов, тем сильнее ослабляются химические связи и, соответственно, большим будет вероятность передвижения атомов [5, 6]. Определяющая роль АКЧ во всяком деформационном процессе подтверждается существованием фотомеханического, электромеханического, термомеханического и магнитомеханического эффектов (уменьшение микротвердости в процессе данных воздействий). Во всех этих эффектах образуются АКЧ под воздействием соответственно: освещения [8], электрического поля [9], температуры [10] и магнитного поля [11], которые размягчают материал. Вышеприведенный потенциальный механизм передвижения атомов является справедливым и для наночастиц [12, 13, 14].

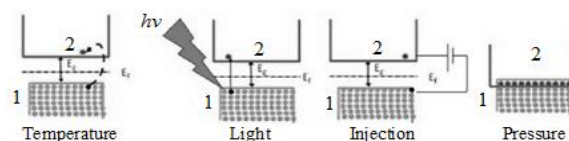


Рис. 3. Разные способы образования АКЧ: 1- связывающая зона, 2- антисвязывающая зона

Fig. 3. Different ways of forming antibonding quasiparticles: 1- binding zone, 2- anti-binding zone

Как известно, изменение значения микротвердости определяется возможностью передвижения атомов. Чем легче передвижение атомов, тем меньше значение микротвердости. А передвижение атомов определяется присутствием (нахождением) около них АКЧ. Чем больше концентрация АКЧ, тем больше возможность передвижения атомов и тем меньше значение твердости. Это подтверждается увеличением величины фотомеханического эффекта - уменьшение микротвердости в полупроводниках и металлах в результате возрастания в них концентрации АКЧ в случае воздействия света [8, 14], например, (рис. 4).

В случае наночастиц, начиная с их определенных размеров, АКЧ при своем движении, достигая поверхность наночастицы, преимущественно отражаются от них и остаются в объеме наночастицы, повышая концентрацию АКЧ, в отличие от компактного твердого тела того же объема, откуда АКЧ могут свободно перейти в соседнюю область (рис. 5). Это можно описать эффективной концентрацией АКЧ, которая больше по сравнению с расчетной,

поскольку АКЧ больше окажется около атомов в наночастице, по сравнению с компактным твердым телом (в течение одного периода колебания атома). Поэтому АКЧ более часто окажется около атомов, находящихся в наночастицах, чем в компактном твердом теле [12], что является причиной возрастания вероятности ослабления их химических связей. Таким образом, с уменьшением размеров наночастиц, возрастает эффективная концентрация АКЧ, больше ослабляются химические связи, растет вероятность передвижения атома и, соответственно, уменьшается твердость.

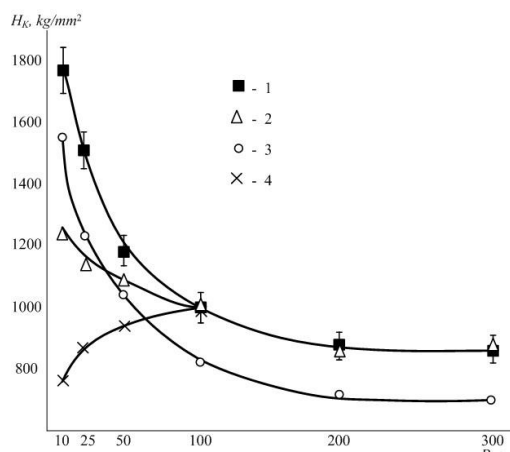


Рис. 4. Зависимость микротвердости Si от величины приложенной на индентор нагрузки:

1- в темноте; 2- при освещении лазером ($h\nu > \Delta E_g$), когда концентрация АКЧ создается только в поверхностном слое; 3- при освещении белым светом, проходящим через фильтр Si ($h\nu < \Delta E_g$), когда АКЧ создается во всем объеме; 4- при освещении лазером высокой интенсивности, т.е. при большой концентрации АКЧ, значение твердости на поверхности меньше, чем в объеме

Fig. 4. Dependence of Si microhardness on the load applied to the indenter: 1- in the dark; 2- when illuminated with a laser ($h\nu > \Delta E_g$), when the concentration of the frequency response is created only in the turn-away layer; 3- when illuminated with white light passing through a Si filter ($h\nu < \Delta E_g$), when the quasiparticles is generated in the whole volume; 4- when illuminated with a high-intensity laser, i.e. with a high concentration of quasiparticles, the value of the hardness on the surface is less than in volume

Теми же рассуждениями объясняется в наноматериалах экспериментально установленный аномальный ход зависимости предела текучести от размера наночастиц. С уменьшением размеров наночастиц предел текучести сначала увеличивается аналогично закону Х-П: $\delta_t = \delta_0 + K L^{-1/2}$ (δ_t - предел текучести, а δ_0 - внутреннее напряжение, которое препятствует пластическому сдвигу в материале), а потом уменьшается [1, 2]. Изменение предела текучести связано с возможностью изменения местоположения атома при данной температуре. Чем больше эта возможность, тем ниже предел текучести. Начиная с определенных размеров наночастиц, с уменьшением их размеров возрастает эффективная концентрация АКЧ, следовательно, растет вероятность изменения местоположения атома.

Также концентрацией АКЧ объясняется в нанозернах тот факт, что в случае хрупких материалов

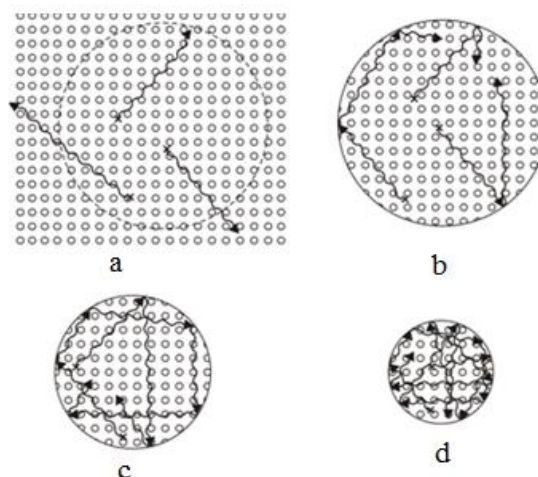


Рис. 5. Возрастание концентрации АКЧ с уменьшением размера наночастиц при неизменной температуре:

а) траектория трех АКЧ в области, равном размеру наночастицы в компактном твердом теле: двое из них уходят из области;

б) в связи с отражением от границы поверхности наночастицы траектория трех квазичастиц находится в ней, и они окажутся около большего количества атомов, чем в случае компактного твердого тела;

с), d) с уменьшением размеров наночастиц те же три АКЧ окажутся около большего количества атомов

Fig. 5. Increasing the concentration of quasiparticles with a decrease in the size of nanoparticles at a constant temperature: a) the trajectory of three quasiparticles in the region equal to the size of the nanoparticles in a compact solid: two of them leave the field;

b) in connection with the reflection from the surface of the nanoparticle surface, the trajectory of three quasiparticles is in it, and they will be around more atoms than in the case of a compact solid;

c), d) with a decrease in the size of nanoparticles, the same three quasiparticles will be around a larger number of atoms

(оксиды, нитриды, карбиды, интерметаллиды и т.д.), которые имеют широкие запрещенные и псевдозапрещенные зоны, при изменении размеров зерен вещества значение твердости мало изменяется [1, 2].

Показано [6, 14], что в полупроводниках и металлах ширина запрещенных и псевдозапрещенных зон коррелирует с температурой плавления. Исходя из этого, чем больше псевдозапрещенная щель, тем меньше при данной температуре концентрация АКЧ. В наночастицах чем меньше расчетная концентрация, тем меньше и эффективная концентрация, поэтому размеры частиц веществ, имеющих высокие значения температур плавления, должны быть более мелкими, чтобы с помощью многих отражений эффективная концентрация достигла величины для соответственного значения. Из рис. 6 видно, что аномалия для $NiZr_2$ начинается при сравнительно меньших размерах наночастиц, чем Fe-Mo-Si-B, температура плавления которого меньше, чем $NiZr_2$.

В наночастицах зависимость (уменьшение) твердости от температуры сильнее, чем в компактных твердых телах [1, 15, 16]. Это объясняется новым подходом, конкретно, тем, что с ростом температуры возрастание скорости АКЧ в наночастицах увеличивает частоту отражения их от поверхности

и, как следствие, увеличивается эффективная концентрация. Возрастание последнего уменьшает энергетическую щель (энергетическое расстояние между связывающими и антисвязывающими зонами). Уменьшение энергетического расстояния снижает энергию, нужную для преодоления потенциального барьера, которая требуется для перехода электронов со связывающих на антисвязывающие уровни. Это увеличивает расчетную концентрацию АКЧ так, что при данной температуре в наночастице расчетная концентрация АКЧ больше, чем в компактном твердом теле, что наряду с существованием в наночастице эффективной концентрации при росте температуры обуславливает более резкое снижение твердости, чем в компактном твердом теле.

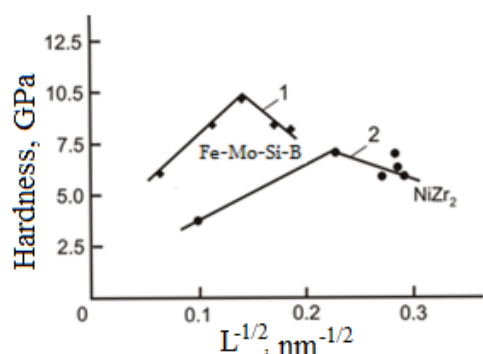


Рис. 6. Зависимость твердости наноматериалов, имевших разные температуры плавления, от размеров соответствующих их наночастицам, $T_{m1} < T_{m2}$ [1]

Fig. 6. Dependence of the hardness of nanomaterials with different melting points on the sizes of the nanoparticles corresponding to them, $T_{m1} < T_{m2}$ [1]

Закключение

В данной работе предложен новый механизм зависимости текучести и твердости от размера наночастиц в наноматериалах, основанный на новой концепции передвижения атома. Надеемся, что специалисты заинтересуются предлагаемым качественно новым механизмом и примут активное участие в формировании количественной стороны.

Библиографические ссылки

1. Андриевский Р.А., Глезер А.М. *ФММ* 2000; 89-91.
2. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур. *Успехи физических наук* 2009; 179(4): 337-358.
3. Koch C.C., et al. *MRS Bull.* 1999; 24(2): 54.
4. Morris M.A., Leboeuf M. *Mater. Sci. Eng. A* 1997; (1): 224.
5. Герасимов А.Б. Основы низкотемпературной технологии создания полупроводниковых приборов. Тбилиси: Изд.во ТГУ, 2005.
6. Gerasimov B., Principles of the molecular-potential theory. 2nd International Conference "Nanotechnologies" Nano- 2012, Tbilisi, Georgia, September 19–21, 2012, p. 160.
7. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи. Москва: Мир, 1983.
8. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д., Кутивадзе Н.Г. *ФТП* 2001; 35(1): 70.
9. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д., Кутивадзе Н.Г. Физическая природа электромеханического эффекта. Сборник научных трудов 1998; (3): 24-27.

10. Gerasimov A., Chiradze G., Kutivadze N., Bibilashvili A., Bokhochadze Z., Physical Nature of Thermomechanical Effect - Proceedings of Tbilisi University, physics, 1999, 333(34): 79-85.
11. Gerasimov A.B., Chiradze G.D., Ratiani T.K. On the Mechanism of the Magnetomechanical Effect. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences 2003; 168(2): 242.
12. Герасимов А.Б., Основы нанотехнологии, Тбилиси, 2009.
13. Gerasimov A.B., Physical nature of size-dependence of nano-particles properties. *Nano Studies* 2010; (1): 47-94 .
14. Герасимов А.Б., Кутелия Э.Р., Чирадзе Г.Д., Бохоладзе З.Г., Кимеридзе Д.А., Ратиани Т.К. Влияние света на микротвердость металлов. *Физика и химия обработки материалов* 2003; (4): 5.
15. Guermazi M., Hofler H. J., Hahn H. Averback R.S., Temperature dependence of the hardness of nanocrystalline TiO_2 . *J. Amer. Cer. Soc.* 1991; 74: 2672-2674.
16. Huang Z., Gu L.Y., Weertman J.R. Temperature dependence of hardness of nanocrystalline Cu in low-temperature range. *Scripta. Mater.* 1997; 37: 1071-1075.

References

1. Andriyevskiy R.A., Glezer A.M. *FMM* 2000; 89-91. (In Russian).
2. Andriyevskiy R.A., Glezer A.M. Prochnost' nanostruktur [The strength of nanostructures.]. *Uspekhi fizicheskikh nauk* 2009; 179(4): 337-358. (In Russian).
3. Koch C.C., et al. *MRS Bull.* 1999; 24(2): 54.
4. Morris M.A., Leboeuf M. *Mater. Sci. Eng. A* 1997; (1): 224.
5. Gerasimov A.B. Osnovy nizkotemperaturnoy tekhnologii sozdaniya poluprovodnikovyykh priborov [Fundamentals of low-temperature technology for creating semiconductor devices.]. Tbilisi: Izd-vo TGU, 2005. (In Russian).
6. Gerasimov B., Principles of the molecular-potential theory. 2nd International Conference "Nanotechnologies" Nano- 2012, Tbilisi, Georgia, September 19–21, 2012, p. 160.
7. Kharrison U. Elektronnaya struktura i svoystva tverdykh tel: Fizika khimicheskoy svyazi [Electronic structure and properties of solids: Physics of chemical bonding]. Moscow: Mir, 1983. (In Russian).
8. Gerasimov AB, Chiradze GD, Kutivadze N.G. *FTP* 2001; 35 (1): 70. (In Russian).
9. Gerasimov A.B., Chiradze G.D., Kutivadze N.G. Fizicheskaya priroda elektromekhanicheskogo efekta [The physical nature of the electromechanical effect]. *Sbornik nauchnykh trudov* 1998; (3): 24-27. (In Russian).
10. Gerasimov A., Chiradze G., Kutivadze N., Bibilashvili A., Bokhochadze Z., Physical Nature of Thermomechanical Effect - Proceedings of Tbilisi University, physics, 1999, 333(34): 79-85.
11. Gerasimov A.B., Chiradze G.D., Ratiani T.K. On the Mechanism of the Magnetomechanical Effect. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences 2003; 168(2): 242.
12. Gerasimov A.B., Osnovy nanotekhnologii [Fundamentals of Nanotechnology], Tbilisi, 2009. (In Russian).
13. Gerasimov A.B., Physical nature of size-dependence of nanoparticles properties. *Nano Studies* 2010; (1): 47-94 .
14. Gerasimov A.B., Kuteliya E.R., Chiradze G.D., Bokhochadze Z.G., Kimeridze D.A., Ratiani T.K. Vliyaniye sveta na mikrotverdst' metallov [Effect of light on the microhardness of metals.]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* 2003; (4): 5. (In Russian).
15. Guermazi M., Hofler H. J., Hahn H. Averback R.S., Temperature dependence of the hardness of nanocrystalline TiO_2 . *J. Amer. Cer. Soc.* 1991; 74: 2672-2674.
16. Huang Z., Gu L.Y., Weertman J.R. Temperature dependence of hardness of nanocrystalline Cu in low-temperature range. *Scripta. Mater.* 1997; 37: 1071-1075.