

Зарождение дисклинационных диполей и наноскопических трещин в деформируемых нанокерамиках

© И.А. Овидько, А.Г. Шейнерман

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ovidko@def.ipme.ru

(Поступила в Редакцию 12 октября 2007 г.)

Теоретически исследуются процессы зарождения дисклинационных диполей и наноскопических трещин (нанотрещин) в деформируемых нанокерамиках. Показано, что дисклинационные диполи образуются на границах зерен при межзеренном скольжении в нанокерамиках. Исследованы геометрические особенности зарождения дисклинационных диполей. Произведен расчет условий, при которых зарождение нанотрещин вблизи дисклинационных диполей является энергетически выгодным в нанокерамиках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) и 3C-SiC (кубическая фаза карбида кремния), а также рассчитаны равновесные длины таких нанотрещин. Показано, что равновесные длины нанотрещин могут быть сравнимы с размером зерна. Поэтому такие нанотрещины могут объединяться, вызывая в конечном счете хрупкое разрушение нанокерамик.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (контракт 02.513.11.3190 Программы „Индустрия наносистем и материалов“, грант НШ-4518.2006.1 поддержки ведущих научных школ и грант МК-8340.2006.1 Президента РФ), Программы РАН „Структурная механика материалов и элементов конструкций“, Санкт-Петербургского научного центра РАН и Фонда поддержки отечественной науки.

PACS: 61.72.Lk, 61.72.Mm, 61.72.Bb, 62.20.Mk

1. Введение

Физическая природа необычных механических свойств нанокристаллических материалов (НКМ) является предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований (см., например, [1–11]). НКМ обычно характеризуются очень высокой прочностью и вместе с тем имеют низкую пластичность. Такая комбинация механических характеристик во многом связана с подавлением обычного решеточного дислокационного скольжения в НКМ вследствие наномасштабных эффектов и влияния внутренних поверхностей раздела (см. [11] и обзоры [12–14]). В отсутствие решеточного дислокационного скольжения в НКМ действуют альтернативные механизмы пластической деформации, прежде всего межзеренное скольжение, ротационная деформация и двойникование [11–14]. Эти механизмы пластической деформации эффективно реализуются только при высоких значениях внешнего напряжения, которые могут вызвать зарождение нанотрещин, уменьшающих пластичность материала [15–17]. При этом механизмы зарождения трещин в НКМ отличаются от стандартного для поликристаллов [18,19] зарождения трещин на дислокационных скоплениях и других конфигурациях решеточных дислокаций. Специфические механизмы зарождения трещин в НКМ представляют фундаментальную значимость для развития физических представлений об уникальных механических свойствах таких материалов. В статьях [20] разработаны теоретические модели зарождения нанотрещин в упругих полях зернограничных дислокаций, которые формируются в тройных стыках границ зерен (ГЗ) при межзеренном скольжении. В работе [21] предложена теоретическая модель, которая схематично

описывает зарождение дисклинационных диполей при межзеренном скольжении в НКМ и их роль в упрочнении таких материалов в процессе деформирования. В этой работе показано, что дисклинационные диполи могут приводить к упрочнению НКМ и тем самым увеличивать их пластичность. Также кратко отмечено, что зернограничные дисклинационные диполи способны инициировать зарождение нанотрещин. Основная цель настоящей работы — разработка детального теоретического описания процессов зарождения наноскопических трещин на дисклинационных диполях в деформируемых нанокерамиках, которые представляют перспективный класс НКМ с необычными механическими свойствами. В рамках предлагаемого теоретического подхода детально исследуется геометрия зарождения дисклинационных диполей при межзеренном скольжении в НКМ, а также производится расчет условий, при которых зарождение нанотрещин вблизи дисклинационных диполей является энергетически выгодным в нанокерамиках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) и 3C-SiC (кубическая фаза карбида кремния).

2. Образование дисклинационных диполей в процессе межзеренного скольжения в нанокристаллических материалах

Межзеренное скольжение вносит значимый вклад в пластическую деформацию НКМ [11–14,22–26]. В предельном случае высокой степени деформации межзеренное скольжение в НКМ становится кооперативным, т.е. происходит вдоль мезоскопических поверхностей сколь-

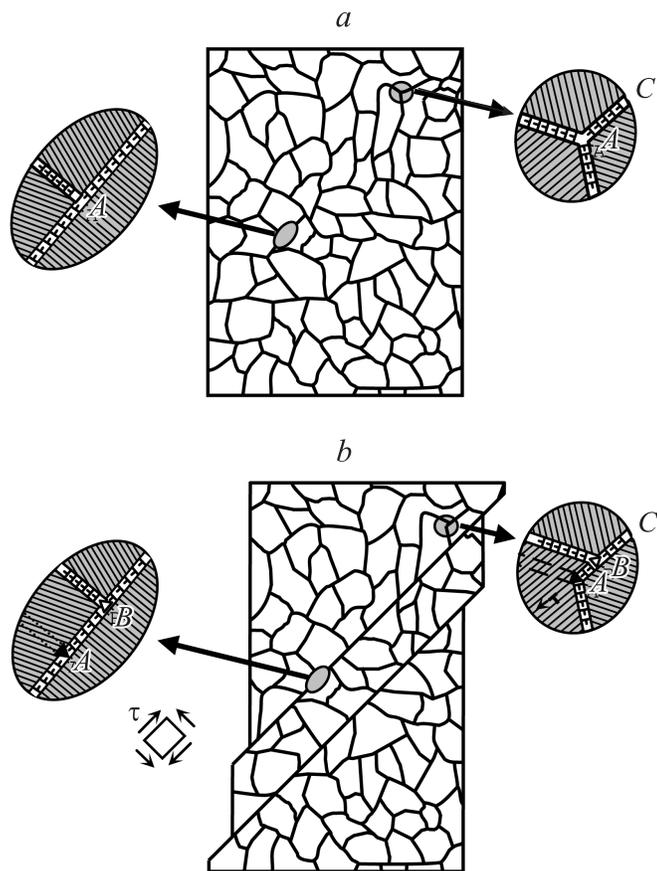


Рис. 1. Образование дисклинационных диполей при зернограничном проскальзывании в деформируемом нанокристаллическом материале. *a* — исходное состояние, *b* — зернограничное проскальзывание приводит к образованию дисклинационных диполей. Левый и правый эллипсы на частях *a* и *b* показывают соответственно участки мезоскопической поверхности скольжения и обычной конфигурации границ зерен, где в результате зернограничного проскальзывания образуются дисклинационные диполи. Для простоты искажения кристаллической решетки, вызванные дисклинационными диполями, не показаны. τ обозначает величину внешнего сдвигового напряжения, направление действия которого показано прямоугольником, окруженным стрелками.

жения — ансамблей ГЗ, выстраивающихся в сплошные плоские поверхности [24–26]. В общем случае как кооперативное межзеренное скольжение по мезоскопическим поверхностям скольжения, так и обычное локальное зернограничное проскальзывание приводят к относительным смещениям зерен и соответствующему перемещению тройных стыков в НКМ (рис. 1). В то же время перемещение тройных стыков в НКМ приводит к формированию зернограничных дисклинаций [20,21], которые способны инициировать зарождение нанотрещин.

Рассмотрим подробно геометрические особенности формирования зернограничных дисклинаций в нанокристаллическом образце (рис. 1). Согласно представлени-

ям физической теории ГЗ в твердых телах [27], структура ГЗ в ее равновесном состоянии соответствует ее разориентировке (разориентировке примыкающих к границе кристаллитов) и граница не создает дальнедействующие поля напряжений. Такие поля, однако, возникают при нарушении соответствия между структурой границы и ее разориентировкой. В частности, симметричная граница наклона, имеющая два участка с различными разориентировками (углами наклона), содержит зернограничную дисклинацию, создающую дальнедействующие поля напряжений [28]. При этом дисклинация представляет собой линейный дефект ротационного типа, линия которого разделяет плоские участки с различными разориентировками [28]. Межзеренное скольжение приводит к перемещению тройных стыков ГЗ и таким образом создает зернограничные дисклинации. В качестве примера рассмотрим высокоугловую ГЗ, по которой происходит кооперативное межзеренное скольжение (см. левые эллипсы на рис. 1). При межзеренном скольжении происходит перемещение вертикальной границы наклона с разориентировкой ω и соответствующего тройного стыка из его первоначального положения *A* в новое положение *B* (см. левые эллипсы на рис. 1) вдоль рассматриваемой границы. Структура границы (включая зернограничные дислокации) на ее участке *AB* остается прежней и соответствует ее исходной разориентировке. В то же время разориентировка кристаллографических плоскостей зерен, примыкающих к участку *AB* границы, изменяется вследствие межзеренного скольжения. Указанная разориентировка уже не соответствует структуре участка *AB* границы. Согласно теории дисклинаций в твердых телах [28], данное несоответствие эквивалентно формированию диполя клиновидных дисклинаций *A* и *B* с мощностями $\pm\omega$.

Наряду с зернограничными дисклинациями на мезоскопических поверхностях скольжения зернограничные дисклинации формируются в НКМ при зернограничном проскальзывании вдоль обычных ГЗ. Механизм образования таких дисклинаций идентичен таковому в случае зернограничного проскальзывания по мезоскопическим поверхностям скольжения в нанокристаллическом образце (рис. 1). Процесс образования зернограничных дисклинаций проиллюстрирован правыми эллипсами на рис. 1, показывающими межзеренное скольжение вдоль ГЗ *AC*, которое приводит к перемещению тройного стыка (из положения *A* в положение *B*) и может сопровождаться испусканием решеточных дислокаций. Как и в случае зернограничного проскальзывания по мезоскопическим поверхностям скольжения, при этом в тройных стыках *A* и *B* образуются частичные клиновидные дисклинации (см. правый эллипс на рис. 1, *b*). Дисклинации в стыках *A* и *B* образуют диполи (см. эллипсы на рис. 1, *b*) и создают локальные упругие напряжения, которые способны инициировать зарождение нанотрещин в деформируемых нанокерамиках. Теоретический анализ такого зарождения будет проведен в следующем разделе.

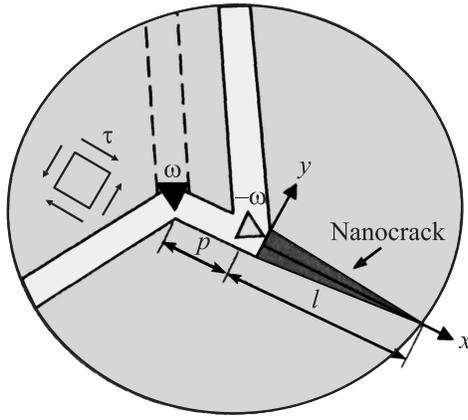


Рис. 2. Геометрия нанотрещины, образованной на дисклинационном диполе.

3. Зарождение нанотрещин на дисклинационных диполях в деформируемых НКМ

Рассмотрим процесс зарождения нанотрещин в поле напряжений диполя дисклинаций с мощностями $\pm\omega$, образованных в результате зернограничного скольжения (рис. 2). Будем считать, что нанотрещина имеет длину l и зарождается на дисклинации с мощностью $-\omega$, вдоль ГЗ в области, где растягивающие напряжения, создаваемые дисклинационным диполем на берегах трещины, являются максимальными (рис. 2).

Введем систему координат (x, y) , как показано на рис. 2. В этой системе координат дисклинации с мощностями ω и $-\omega$ лежат на оси x в точках $x = -p$ и 0 соответственно. Для расчета условий роста нанотрещины воспользуемся энергетическим критерием [18,20]

$$F > 2\gamma_c, \quad (1)$$

где F — конфигурационная сила (упругая энергия, высвобождаемая при росте трещины на единицу длины), $\gamma_e = \gamma - \gamma_b/2$, γ — удельная поверхностная энергия, а γ_b — энергия ГЗ на единицу площади. Слагаемое γ_b появляется в формуле (1), поскольку зернограничные трещины поглощают фрагмент ГЗ, характеризуемой избыточной удельной энергией.

Для расчета конфигурационной силы F воспользуемся стандартным приближением, в рамках которого материал считается упругоизотропным и имеет модуль сдвига G и коэффициент Пуассона ν . В рассматриваемом случае упругоизотропного материала и плоского деформируемого состояния конфигурационная сила F рассчитывается по формуле [18]:

$$F = \frac{\pi(1-\nu)l}{4G} (\bar{\sigma}_{yy}^2 + \bar{\sigma}_{xy}^2), \quad (2)$$

где $\bar{\sigma}_{yy}$ и $\bar{\sigma}_{xy}$ — средневзвешенные значения напряжений σ_{yy} и σ_{xy} , создаваемых приложенным напряжением τ и

дисклинационным диполем. Средневзвешенные значения напряжений $\bar{\sigma}_{yy}$ и $\bar{\sigma}_{xy}$ определяются выражением [18]:

$$\bar{\sigma}_{my} = \frac{2}{\pi l} \int_0^l \sigma_{my}(x, y=0) \sqrt{\frac{x}{l-x}} dx, \quad m = x, y. \quad (3)$$

Напряжения $\sigma_{xy}(x, y=0)$ и $\sigma_{yy}(x, y=0)$ определяются следующими выражениями [28]: $\sigma_{xy}(x, y=0) = \tau$, $\sigma_{yy}(x, y=0) = D\omega \ln |(x+p)/x|$, где $D = G/[2\pi(1-\nu)]$. Подстановка последних выражений для напряжений σ_{xy} и σ_{yy} вместе с формулами (2) и (3) в (1) дает следующее условие энергетически выгодного роста трещины: $q(\tilde{l}) > q_c$, где $\tilde{l} = l/p$,

$$q(\tilde{l}) = \tilde{l} \left[\left(\frac{2(\sqrt{1+\tilde{l}}-1)}{\tilde{l}} - \ln \frac{\sqrt{1+\tilde{l}}+1}{\sqrt{1+\tilde{l}}-1} \right)^2 + \left(\frac{\tau}{D\omega} \right)^2 \right], \quad (4)$$

а $q_c = 32\pi(1-\nu)\gamma_e/(Gp\omega^2)$.

С помощью формулы (4) мы рассчитали q_c и зависимость $q(\tilde{l})$ (рис. 3) для $\tau = 1$ GPa, $\omega = \pi/6$, $\gamma_b = 0.5\gamma$ и следующих параметров нанокристаллического α -Al₂O₃ (корунд) [29,30]: $G = 169$ GPa, $\nu = 0.23$, $\gamma = 1.69$ J/m². Сплошная и штриховая линии показывают значения q_c для $p = 5$ и 2 nm соответственно. Как следует из рис. 3, $q(\tilde{l})$ сначала возрастает, а затем убывает с ростом \tilde{l} . При $p = 2$ nm имеем $q(\tilde{l}) < q_c$ для любой длины нанотрещины в интервале длин, показанном на рис. 3 (см. штриховую горизонтальную линию на рис. 3). В этом случае образование нанотрещины энергетически невыгодно. Напротив, при $p = 5$ nm рост нанотрещины энергетически выгоден, когда ее длина l находится в некотором интервале $l_{e1} < l < l_{e2}$ (см. сплошную горизонтальную линию на рис. 3). При этом критические длины l_{e1} и l_{e2} определяются уравнением $q(l_{e1,2}/p) = q_c$. Зарождение и рост нанотрещины в интервале $l < l_{e1}$ требуют термических флуктуаций. Ее последующий рост в области $l_{e1} < l < l_{e2}$ происходит атермически. Дальнейший рост нанотрещины энергетически невыгоден.

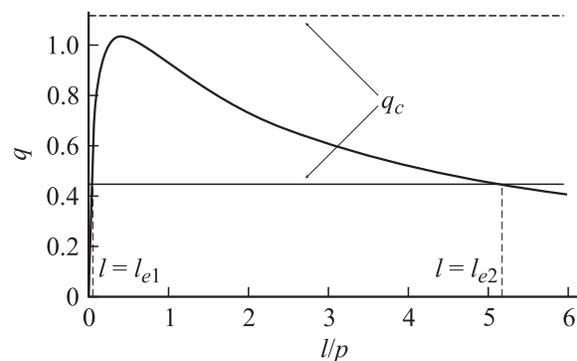


Рис. 3. Зависимость параметра q от безразмерной длины нанотрещины l/p для α -Al₂O₃. Сплошная и штриховая горизонтальные линии показывают значения параметра q_c для $p = 5$ и 2 nm соответственно.

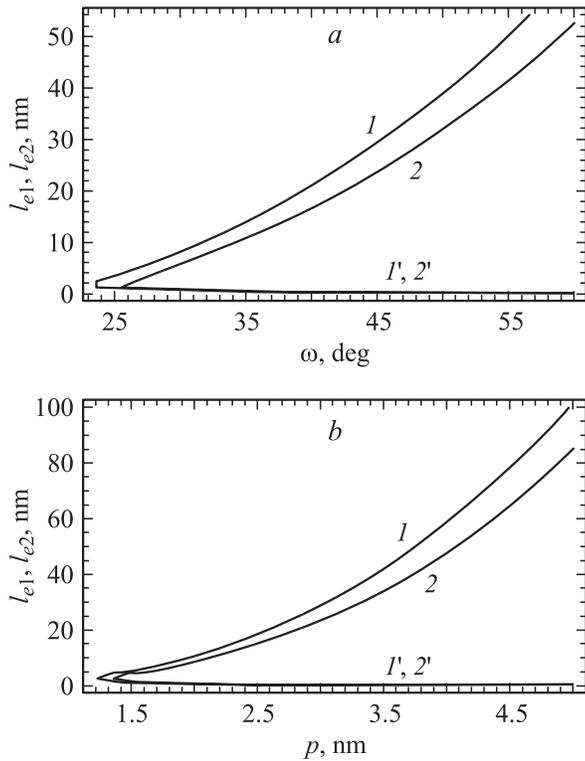


Рис. 4. Зависимости критических длин нанотрещины l_{e1} ($l', 2'$) и l_{e2} ($1, 2$) от мощности дисклинаций ω (a) и плеча диполя p (b) для случаев нанокристаллических 3C-SiC ($1, 1'$) и α -Al₂O₃ ($2, 2'$). Зависимости построены для $\tau = 1$ GPa, $\gamma_b = \gamma/2$, $p = 3$ nm (a) и $\omega = \pi/4$ (b).

Зависимости критических длин нанотрещины l_{e1} и l_{e2} от мощности дисклинаций ω и плеча диполя p представлены на рис. 4, a и b соответственно для случаев нанокристаллических α -Al₂O₃ и 3C-SiC. Зависимости построены для $\tau = 1$ GPa, $\gamma_b = \gamma/2$, $p = 3$ nm (a) и $\omega = \pi/4$ (b). Как видно из рис. 4, при достаточно малых значениях ω и/или p критические длины l_{e1} и l_{e2} не определены. В этом случае рост нанотрещины энергетически невыгоден ни при какой ее длине, т.е. нанотрещина не формируется. Из рис. 4 также следует, что с увеличением ω и/или p интервал длин (l_{e1} , l_{e2}), в котором рост нанотрещины энергетически выгоден, расширяется. Заметим, что при достаточно больших значениях мощности дисклинаций ω критическая длина l_{e1} очень мала, в то время как равновесная длина l_{e2} нанотрещины сравнима с размером зерна. Так, для α -Al₂O₃ с $\gamma_b = \gamma/2$, $\omega = \pi/6$, $p = 5$ nm и $d = 50$ nm имеем: $l_{e1} \approx 0.03p = 0.15$ nm (т.е. фактически $l_{e1} = 0$), а $l_{e2} \approx 5p = d/2$. Для 3C-SiC (характеризуемого следующими значениями параметров [31]: $G = 217$ GPa, $\nu = 0.23$ и $\gamma = 1.84$ J/m²) при $\gamma_b = \gamma/2$, $\omega = \pi/6$, $p = 5$ nm и $d = 50$ nm получаем $l_{e1} \approx 0$, $l_{e2} \approx 6.5p = 0.65d$. Иными словами, в этих случаях равновесная длина l_{e2} нанотрещины равна половине размера зерна или даже больше. Формирование и слия-

ние таких нанотрещин может вызывать экспериментально наблюдаемое [11] межзеренное разрушение НКМ.

Как уже отмечено выше, при достаточно больших значениях p и ω равновесная длина l_{e1} может быть очень мала (даже меньше межатомного расстояния). В этом случае возможно безбарьерное зарождение нанотрещины, не требующее термических флуктуаций. Будем полагать, что безбарьерное зарождение нанотрещины возможно, если длина l_{e1} меньше некоторого критического расстояния x_m от дисклинации с мощностью $-\omega$. При этом величина x_m определяется как граница области ($x < x_m$), в которой растягивающие напряжения, создаваемые дисклинационным диполем в отсутствие нанотрещины, превышают теоретический предел прочности. При $x = x_m$ эти напряжения становятся равны теоретическому пределу прочности. Полагая в первом приближении теоретический предел прочности равным $G/(2\pi)$, в системе координат, изображенной на рис. 2, условие безбарьерного зарождения нанотрещины можно записать в виде $l_{e1} < x_m$, где длина x_m определяется равенством $\sigma_{yy}(x_m, y = 0) = G/(2\pi)$. Подставляя в последнее равенство соотношение $\sigma_{yy}(x_m, y = 0) = D\omega \ln |(x_m + p)/x_m|$, получаем для x_m следующее выражение:

$$x_m = \frac{p}{\exp[(1 - \nu)/\omega] - 1}. \quad (5)$$

Из формулы (5), условия $l_{e1} < x_m$ и уравнения $q(l_{e1}/p) = q_c$ для определения l_{e1} для заданного внешнего напряжения и постоянных материала находим области параметров (ω , p), в которых возможно безбарьерное зарождение нанотрещины. Эти области параметров в координатах (ω , p) показаны на рис. 5 для случаев нанокристаллических 3C-SiC и α -Al₂O₃ при $\tau = 1$ GPa. Кривые a и b на рис. 5, построенные для 3C-SiC и α -Al₂O₃ соответственно, отделяют область

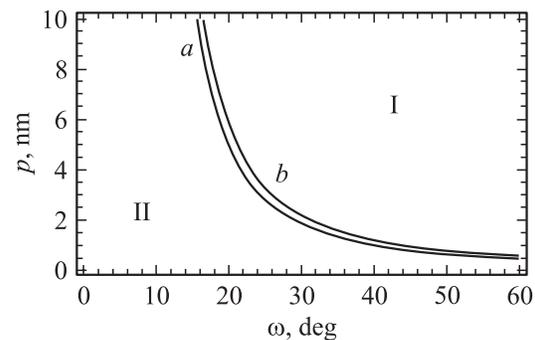


Рис. 5. Диаграмма состояния нанокристаллических керамик 3C-SiC и α -Al₂O₃. Кривые a и b, построенные для 3C-SiC и α -Al₂O₃ соответственно, отделяют области параметров (ω , p), в которых возможно безбарьерное зарождение нанотрещины (область I, расположенная выше соответствующей кривой), от областей параметров, где зарождение нанотрещины требует преодоления энергетического барьера (область II, расположенная ниже соответствующей кривой). Кривые построены для $\tau = 1$ GPa.

параметров (ω , p), где происходит безбарьерное зарождение нанотрещины (выше соответствующей кривой), от области параметров, где зарождение нанотрещины требует преодоления энергетического барьера (ниже соответствующей кривой). Как видно из рис. 5, при малых значениях p (< 2 nm) возможность безбарьерного зарождения нанотрещины определяется в первую очередь величиной p плеча диполя, в то время как при больших значениях p (> 5 nm) эта возможность зависит в первую очередь от мощности дисклинаций ω . В общем случае из рис. 5 следует, что безбарьерное зарождение нанотрещин возможно на дисклинационных диполях, возникших в результате миграции большеугловых ГЗ, в широком диапазоне параметров (плеча p и мощности дисклинаций ω) этих диполей.

4. Заключение

Таким образом, межзеренное скольжение в нанокристаллических керамиках вызывает образование в этих материалах диполей клиновых дисклинаций. Поскольку межзеренное скольжение обычно является доминирующим механизмом деформации в нанокерамиках [4,11], диполи клиновых дисклинаций представляют собой типичные дефектные конфигурации в этих материалах. При этом дисклинационные диполи создают высокие упругие напряжения, релаксация которых может происходить за счет зарождения нанотрещин. Для типичных нанокристаллических керамик ($3C$ -SiC и α -Al₂O₃) образование нанотрещин на дисклинационных диполях с плечом в несколько нанометров возможно, если эти диполи формируются в результате миграции большеугловых границ зерен. При достаточно высоких значениях углов разориентации мигрирующих границ (равных по модулю мощности дисклинаций, составляющих диполи) может осуществляться безбарьерное зарождение нанотрещин, не требующее термических флуктуаций. Равновесная длина нанотрещин, образующихся на таких границах, может быть сравнима с размером зерна. Поэтому такие нанотрещины могут объединяться, приводя к зарождению и развитию микротрещин. Таким образом, можно полагать, что зарождение нанотрещин на диполях дисклинаций является типичным микромеханизмом разрушения в деформируемых нанокерамиках.

Отметим также, что образование нанотрещин требует наличия высоких напряжений, создаваемых дисклинационными диполями, и является одним из способов релаксации этих напряжений. Вместе с тем при определенных условиях в нанокерамиках могут действовать альтернативные процессы релаксации — диффузия и испускание решеточных дислокаций из ГЗ. Эти процессы уменьшают высокие напряжения, создаваемые дисклинационными диполями, и могут подавлять зарождение нанотрещин, улучшая тем самым пластичность нанокерамик.

Список литературы

- [1] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **45**, 2187 (2003).
- [2] В.А. Поздняков, А.М. Глезер. ФТТ **47**, 793 (2005).
- [3] Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, В.И. Николаев. ФТТ **47**, 816 (2005).
- [4] I. Szlufarska, A. Nakano, P. Vashista. Science **309**, 911 (2005).
- [5] С.В. Бобылев, М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. ФТТ **48**, 1410 (2006).
- [6] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba. Phys. Rev. B **74**, 172 107 (2006).
- [7] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Н.Н. Песчанская, А.Е. Романов, Б.И. Смирнов, И.А. Александров, Н.А. Еникеев, В.У. Казыханов, А.А. Назаров. ФТТ **49**, 644 (2007).
- [8] Г.А. Малыгин. ФТТ **49**, 961 (2007).
- [9] Г.А. Малыгин. ФТТ **49**, 2161 (2007).
- [10] С.В. Бобылев, Н.Ф. Морозов, И.А. Овидько. ФТТ **49**, 1044 (2007).
- [11] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek. Structural nanocrystalline materials: fundamentals and applications. Cambridge University Press, Cambridge (2007).
- [12] D. Wolf, V. Yamakov, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee, H. Gleiter. Acta Mater. **53**, 1 (2005).
- [13] B.Q. Han, E. Lavernia, F.A. Mohamed. Rev. Adv. Mater. Sci. **9**, 1 (2005).
- [14] I.A. Ovid'ko. Int. Mater. Rev. **50**, 65 (2005).
- [15] H. Li, F. Ebrahimi. Appl. Phys. Lett. **84**, 4307 (2004).
- [16] A. Cao, Y. Wei. Phys. Rev. B **76**, 024 113 (2007).
- [17] I.A. Ovid'ko. J. Mater. Sci. **42**, 1694 (2007).
- [18] В.И. Инденбом. ФТТ **3**, 2071 (1961).
- [19] Дж. Хирт, И. Лоте. Теория дислокаций. Атомиздат, М. (1974). 600 с.
- [20] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman. Acta Mater. **52**, 1201 (2004); **53**, 1347 (2005).
- [21] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman. Appl. Phys. Lett. **90**, 171 927 (2007).
- [22] K.M. Youssef, R.O. Scattergood, K.L. Murty, C.C. Koch. Appl. Phys. Lett. **85**, 929 (2004); Scr. Mater. **54**, 251 (2006).
- [23] K.M. Youssef, R.O. Scattergood, K.L. Murty, J.A. Horton, C.C. Koch. Appl. Phys. Lett. **87**, 091 904 (2005).
- [24] A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee. Rev. Adv. Mater. Sci. **13**, 1 (2006).
- [25] A.V. Sergueeva, N.A. Mara, N.A. Krasilnikov, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee. Phil. Mag. **86**, 5797 (2006).
- [26] J. Markmann, P. Bunzel, H. Roesner, K.W. Liu, K.A. Padmanabhan, R. Birringer, H. Gleiter, J. Weissmueller. Scr. Mater. **49**, 637 (2003).
- [27] A.P. Sutton, R.W. Balluffi. Interfaces in crystalline materials. Clarendon, Oxford (1995).
- [28] В.И. Владимиров, А.Е. Романов. Дисклинации в кристаллах. Наука, Л. (1986). 224 с.
- [29] R.G. Munro. J. Am. Cer. Soc. **80**, 1919 (1997).
- [30] Z. Lodziana, J.K. Nørskov. J. Chem. Phys. **115**, 11 261 (2001).
- [31] Z. Ding, S. Zhou, Y. Zhao. Phys. Rev. B **70**, 184 117 (2004).