07

Механизм снижения прочности субмикроразмерных образцов ГЦК-металлов с нанокристаллической структурой

© *Г.А. Малыгин*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: malygin.ga@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 30 июня 2016 г.)

На основе дислокационно-кинетических уравнений и соотношений теоретически обсуждается эффект снижения прочности субмикроразмерных образцов металлов с нанокристаллической структурой при размерах поперечного сечения образцов $D < 5d$ по сравнению с прочностью образцов с $D \gg 5d$, где d — размер зерен. Ранее было установлено, что это снижение вызвано уходом части дислокаций через поверхность образца при работе однополюсных дислокационных источников в примыкающих к поверхности зернах. В работе показано, что поглощение решеточных дислокаций границами зерен и сопровождающее его зернограничное проскальзывание дополнительно снижают напряжение течения образцов — в равной степени, как тонких ($D < 5d$), так и толстых ($D \gg 5d$).

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44054.270

1. Введение

При пластической деформации кристаллических, в частности металлических, материалов существуют два размерных эффекта, влияющих на их прочность и пластичность. Один из них связан с поперечными размерами кристалла D [1–3], другой — с наличием в деформируемом материале внутренних поверхностей: границ зерен и двойников, с плотностью соответственно d^{-1} [3,4–7] и λ^{-1} [3,8,9], где d — размер зерен, λ — ширина двойниковых ламелей. Влияние указанных размерных факторов оказывается особенно существенным, когда рассматриваемые размеры становятся порядка или меньше $1\,\mu$m. Согласно экспериментальным данным, предел текучести σ_y нанокристаллов (nanopillars [1]) возрастает с уменьшением их поперечного размера D, как $\sigma_y \sim D^{-n}$, где $n = 0.6{-}1.0$ [1–3]. Предел текучести нанокристаллического материала при величине зерен $d > 10{-}30$ nm подчиняется известному закону Холла–Петча (ХП) зернограничного упрочнения поликристаллов $\sigma_y \sim d^{-1/2}$ [4–6]. Дальнейшее уменьшение размера зерен, однако, сопровождается снижением предела текучести (зернограничным разупрочнением) и возникновением обратного соотношения ХП $\sigma_y \sim d^m$, где согласно [5] $m = 0.5$.

В литературе в настоящее время широко обсуждаются дислокационные механизмы, ответственные за размерные эффекты металлах с ГЦК-решеткой (Cu, Al, Ni, Au и др.) [1–7]. Особый интерес и дискуссию вызывает в последнее время эффект взаимодействия размерных факторов D и d, возникающий при деформации нанокристаллических (НК) образцов с поперечными размерами, сопоставимыми с размером зерен. Реальные и виртуальные (МД-моделирование) эксперименты с такими образцами показывают [10–12], что уменьшение их поперечного сечения приводит при $D < (3{-}5)d$ к существенному снижению у них предела текучести. Согласно [13] это снижение вызвано существенным ростом доли примыкающих к поверхности образца зерен, по сравнению с количеством зерен внутри образца. Зерна вблизи поверхности более слабо упрочняются из-за потери части дислокаций в результате их ухода через поверхность. Это приводит к общему снижению сопротивления образца пластической деформации. Результаты теоретического анализа этого механизма в рамках дислокационно-кинетического подхода [13], основанного на кинетических уравнениях и соотношениях для плотности дислокаций с учетом размерных факторов D и d, показали их хорошее согласие с результатами экспериментов на НК-сплаве Ni–W [10,11] и МК Ag [14].

Дополнительным механизмом разупрочнения нанокристаллических образцов с поперечными размерами $D < 5d$ может быть обсуждаемый в [12] механизм разупрочнения НК материала в результате проскальзывания (sliding) примыкающих к поверхности образца зерен по их границам. На существование зернограничного проскальзывания указывает возникновение ступенек на границах приповерхностных нанозерен при сжатии образцов НК Pt с поперечными размерами $D = 5d$ при комнатной температуре, а также результаты молекулярно-динамического моделирования деформации НК-платины [12]. Согласно [5,15] проскальзывание по границам зерен в процессе деформации является результатом поглощения ими решеточных дислокаций, поскольку собственных зернограничных дислокаций для этого недостаточно.

Таким образом, при поперечных размерах НК-образцов, сопоставимых с размерами нанозерен, имеются два механизма снижения деформационного упрочнения приповерхностных зерен. Первый — в результате роста относительной доли слабо упрочняющихся зерен вблизи поверхности образца из-за ухода части дислокаций из них через поверхность (аннигиляцию с ней). Второй — в результате поглощения решеточных дислокаций границами зерен (аннигиляции их в границах). Первый механизм в рамках дислокационно-кинетического подхода был рассмотрен в [13]. Целью настоящей работы является анализ второго механизма в рамках аналогичного подхода.

2. Основные уравнения и соотношения

Кинетическое уравнение для плотности дислокаций ρ, содержащее в своей правой части характерные для нанокристаллических материалов и микро- и наноразмерных образцов кинетические процессы, имеет вид

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\beta}{d}u\rho - \frac{\rho}{t_{gb}} - h_a u\rho^2, \tag{1a}$$

где t — время, u — скорость дислокаций,

$$\beta(d, D) = 1 - \frac{\Delta S}{S} = (1 - d/D)^2, \quad D > d, \tag{1b}$$

ΔS — суммарная площадь приповерхностных зерен в поперечном сечении круглого образца, содержащих однополюсные источники Франка–Рида, S — площадь сечения, d — размер зерен, D — поперечный размер образца [13]. Первое слагаемое в правой части уравнения (1a) описывает скорость роста плотности дислокаций в поликристалле из-за наличия границ зерен как барьеров для дислокаций. Второе слагаемое — скорость аннигиляции решеточных дислокаций в границах зерен, где t_{gb} — характерное время аннигиляции [5, 15],

$$t_{gb} = d^2/4\eta_{gb}D_{gb}, \tag{1c}$$

D_{gb} — коэффициент зернограничной диффузии, $\eta_{gb} \approx \mu b^3/k_B T$, μ — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Третий член — скорость аннигиляции винтовых участков дислокационных петель поперечным скольжением, где h_a — характерное расстояние их аннигиляции. Уравнение (1a) отличается от аналогичного уравнения в [13] наличием в правой его части дополнительного слагаемого — ρ/t_{gb}.

В условиях деформации с постоянной скоростью $\dot{\varepsilon} = m^{-1}\dot{\gamma}$ для скорости изменения плотности дислокаций со временем t имеет место соотношение $d\rho/dt = (d\rho/d\gamma)\dot{\gamma}$, где $\dot{\gamma} = b\rho u$ — скорость сдвиговой деформации. Подставляя его в (1a), получаем уравнение

$$\frac{d\rho}{d\gamma} = \frac{\beta(d, D)}{bd} - \big(k_a + k_{gb}(d)\big)\rho, \tag{2a}$$

$$k_{gb}(d) = \eta_{gb}\frac{4D_{gb}}{m\dot{\varepsilon}d^2} = \left(\frac{d_{gb}}{d}\right)^2, \quad d_{gb} = \left(\frac{4\,\eta_b D_{gb}}{m\dot{\varepsilon}}\right)^{1/2}, \tag{2b}$$

где $k_a = h_a/b$ — коэффициент аннигиляции винтовых дислокаций, k_{gb} — коэффициент аннигиляции краевых участков дислокационных петель в границах зерен, $m = m_T$ — фактор Тейлора для поликристалла. При выводе соотношений (2b) было принято во внимание, что скорость дислокаций u равна $m_T\dot{\varepsilon}/b\rho$. Интегрирование уравнения (2a) позволяет найти зависимость плотности дислокаций от деформации $\gamma = m_T\varepsilon$ и размерных факторов d и D,

$$\rho(\varepsilon, d, D) = \left(\frac{\beta(d, D)}{\big(k_a + k_{gb}(d)\big)bd}\right) \times \Big[1 - \exp\big(-m_T\big(k_a + k_{gb}(d)\big)\varepsilon\Big], \tag{3}$$

а также, согласно уравнению Тейлора для деформационного (дислокационного) упрочнения $\sigma = m\alpha\mu b\rho^{1/2}$, найти зависимость напряжения течения от этих факторов

$$\sigma(\varepsilon, d, D) = m_T\alpha\mu = \left(\frac{\beta(d, D)b}{\big(k_a + k_{gb}(d)\big)d}\right)^{1/2} \times \Big[1 - \exp\big(-m_T\big(k_a + k_{gb}(d)\big)\varepsilon\Big], \tag{4}$$

где α — коэффициент взаимодействия дислокаций, $k_{gb}(d) = (d_{gb}/d)^2$.

3. Влияние размерных факторов на напряжение течения

На рис. 1 кривые демонстрируют в координатах $\sigma/\mu - D$ зависимость согласно уравнению (4) напряжения течения ($\varepsilon = 0.2\%$) от поперечного размера D

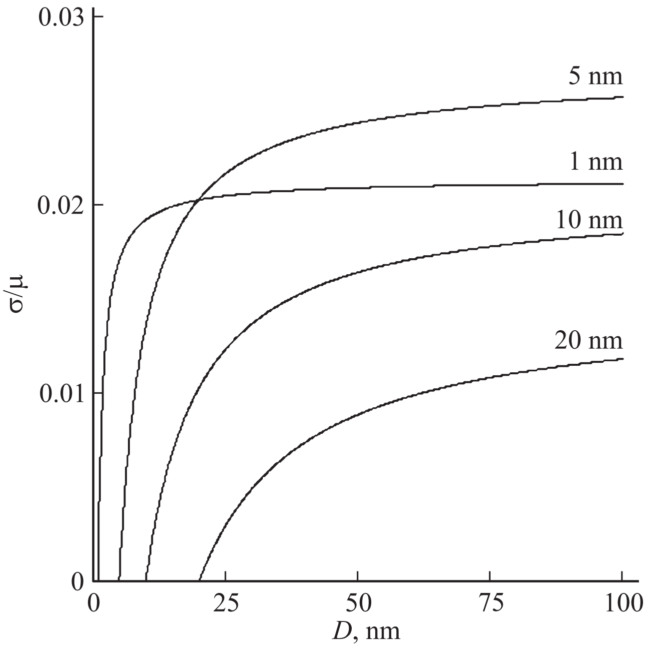

Рис. 1. Зависимость напряжения течения при деформации 0.2% от размера поперечного сечения НК-образца D в координатах σ/μ–Dсогласно уравнению (4). Цифры у кривых — величина зерен в nm.

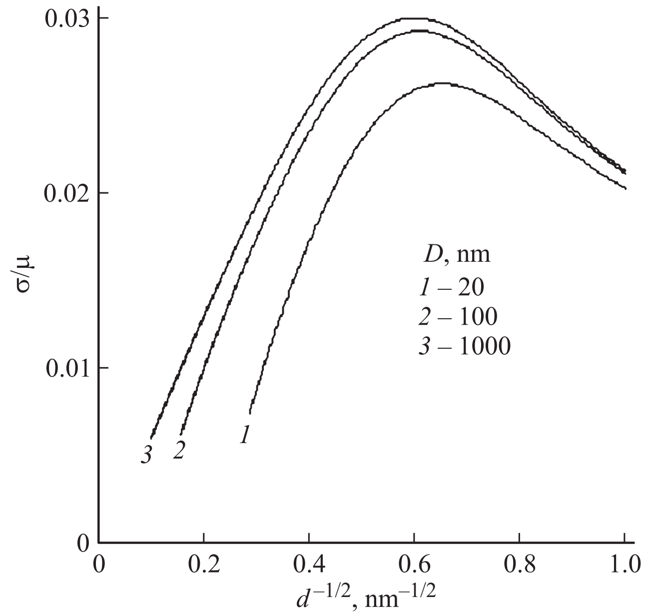

Рис. 2. Зависимость напряжения течения при деформации 0.2% от размера зерен d в координатах Холла–Петче σ/μ–$d^{-1/2}$согласно уравнению (4) при трех размерах сечения НК-образцов.

образцов с разной величиной зерна при значениях параметров $\alpha = 0.5$, $b = 0.28$ nm, $k_a = 2$ и $d_{gb} = 40$ nm. Видно, что при приближении поперечных размеров образцов к размеру зерен напряжения течения существенно снижаются в сравнении с напряжениями течения образцов с поперечными размерами $D \gg d$. Напряжение течения таких образцов непрерывно возрастает с уменьшением размера зерен в соответствии с законом ХП; и только при $d < 5$ nm оно снижается из-за аннигиляции дислокаций в границах зерен. Это снижение наглядно иллюстрируют зависимости напряжений течения ($\varepsilon = 0.2\%$) от размера зерен в координатах ХП $\sigma/\mu - d^{-1/2}$ (рис. 2) и разной величине поперечных размеров образцов D. Видно, что чем тоньше образец, тем меньше его сопротивление пластической деформации. Это сопротивление дополнительно снижается в области сверхмалых размеров нанозерен в результате зернограничного разупрочнения нанокристаллического материала.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные [12] по зависимости напряжений течения ($\varepsilon = 0.2\%$) образцов нанокристаллической Pt с размером зерен $d = 12$ nm от поперечного сечения образцов D при изменении его в широком диапазоне. Из этих данных видно, что напряжение течения практически не зависит от размера сечения при $D > 10d$ nm, а при $D = 5d = 60$ nm оно существенно снижается. Кривая *1* на рис. 3 иллюстрирует результат расчета зависимости напряжений течения НК-платины согласно уравнению (4) от размера сечения D при $d = 12$ nm, $d_{gb} = 40$ nm, $\varepsilon = 0.2\%$ и $\mu = 68$ GPa, значения остальных параметров приведены выше. Кривая *2* на этом рисунке — расчет напряжения течения согласно уравнению (4) в отсутствие поглощения дислокаций границами нанозерен ($d_{gb} = 0$). Незначительная разница напряжений между кривыми *1* и *2* связана с малой величиной деформации (0.2%), и, следовательно, с малой плотностью дислокаций в зернах. С ростом деформации влияние аннигиляции в границах на напряжение течения становится более существенным. На рис. 3 кривые *3* и *4* иллюстрируют это обстоятельство при величине деформации $\varepsilon = 1\%$. Согласно уравнению (4) отношение напряжений течений в отсутствие и при наличии аннигиляции дислокаций в границах не зависит от размера сечения, в том числе и при размере сечения 60 nm. Из приведенных на рис. 3 данных видно также, что экспериментальное значение напряжения течения образца с величиной зерна $d = 60$ nm на 20% меньше расчетного. Неясно, чем вызвана эта разница, находится ли она в пределах разброса экспериментальных точек или, как это предполагается в [12], связана со специфическим вкладом зернограничного проскальзывания в напряжение течения.

На напряжение течения влияют не только размерные факторы, но и величина параметра $d_{gb} = (4\eta_b D_{gb}/m_{\mathrm{T}}\dot{\varepsilon})^{1/2}$, зависящая от скорости деформации и коэффициента зернограничной диффузии $D_{gb} = D^0_{gb}\exp(-U_{gb}/k_{\mathrm{B}}T)$, где U_{gb} — энергия активации зернограничной диффузии, $D^0_{gb} \approx 10^{-5}\,\mathrm{m^2/s}$ — предэкспоненциальный множитель.

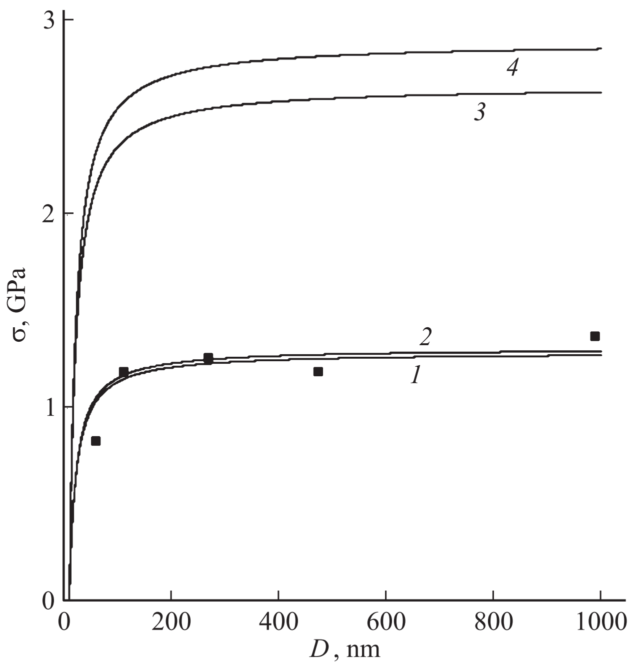

Рис. 3. Зависимость напряжения течения при деформации 0.2% (кривые *1* и *2*) и 1.0% (кривые *3* и *4*) образцов НК Pt ($d = 12$ nm) от поперечного сечения образцов D согласно уравнению (4) в присутствии (кривые *1* и *3*) и в отсутствие (кривые *2* и *4*) поглощения дислокаций границами зерен. Экспериментальные точки — данные [12].

Чем выше температура и ниже скорость деформации, тем больше величина этого параметра и больше коэффициент аннигиляции дислокаций k_{gb} и меньше напряжение течения. Интересно оценить величину энергии активации зернограничной диффузии U_{gb} в Pt, контролирующую аннигиляцию дислокаций в границах зерен, и, согласно данным [12], образование ступенек на границах зерен, выходящих на поверхность образца. Для оценки энергии активации имеем соотношение

$$U_{gb} = k_{\mathrm{B}} T \ln\left(\frac{4\eta_b D_{gb}^0}{m_{\mathrm{T}} \dot{\varepsilon} d_{gb}^2}\right), \qquad (5)$$

где $\eta_b \approx 550$. Подставляя в (5) приведенные выше значения параметров, получаем, что при $T = 293\,\mathrm{K}$ и скорости деформации $\dot{\varepsilon} = 10^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}$ процесс аннигиляции дислокаций в зернах и проскальзывание по границам может обеспечить величина энергии зернограничной самодиффузии $U_{gb} \approx 0.9\,\mathrm{eV}$. Она равна примерно $1/3$ энергии активации объемной самодиффузии платины $U_{SD} = 2.9\,\mathrm{eV}$. Приблизительно такое же соотношение между энергиями зернограничной, $U_{gb} \approx 0.71\,\mathrm{eV}$, и объемной, $U_{SD} = 2.8\,\mathrm{eV}$, самодиффузии в Ni было найдено в [16] при исследовании ползучести образцов нанокристаллического сплава Ni–P с размером зерен 28 nm.

4. Зернограничное проскальзывание

При обсуждении влияния проскальзывания по границам зерен на разупрочнение образцов с поперечными размерами, сопоставимыми с размерами нанозерен, часто предполагают, что зернограничное проскальзывание является автономным механизмом деформации, вызывающим концентрацию напряжений в тройных стыках зерен и эмиссию из них дислокаций. Аргументом в пользу автономности служит отсутствие дислокаций внутри нанозерен после разгрузки образца. Но при МД-моделировании деформации НК-платины ($d = 12\,\mathrm{nm}$) видно, например, что дислокации испускаются границами и стыками зерен, а после пересечения тела зерна поглощаются границами [12]. При $d = 12\,\mathrm{nm}$ и длине дислокационной петли $4d$, расширяющейся внутри кубического зерна объемом d^3, динамическая плотность дислокаций в зерне, обеспечивающая его деформацию $\varepsilon = b/d = 2.3\%$, где $b = 0.28\,\mathrm{nm}$, составляет $\rho = 4/d^2 \approx 1.5 \cdot 10^{16}\,\mathrm{m}^{-2}$. Именно такого порядка плотность дислокаций была обнаружена в НК-никеле ($d = 24\,\mathrm{nm}$) [17]. Но только после деформации при 77 K. После деформации при комнатной температуре дислокации внутри нанозерен отсутствовали, поскольку были поглощены границами зерен.

Согласно [5,15] зернограничное проскальзывание является результатом перехода решеточных дислокаций в границы зерен. Без внешних (extrinsic) по отношению к границам дислокаций собственных (intrinsic) зернограничных дислокаций недостаточно для осуществления этого проскальзывания. Согласно этой точке зрения проскальзывание является вторичным процессом. Первичным является поглощение решеточных дислокаций границами, что снижает плотность дислокаций в объеме нанозерен и уменьшает тем самым их деформационное упрочнение. В отсутствие такого поглощения дислокации накапливаются внутри нанозерен, как это было продемонстрировано в [17], что сопровождается ростом деформационного упрочнения зерен вследствие взаимодействия дислокаций на некомпланарных плоскостях скольжения друг с другом как с дислокациями леса, что также было зафиксировано в [17].

При $k_{gb}(d) = (d_{gb}/d)^2$ и $d_{gb} = 0$, т.е. в отсутствие аннигиляции решеточных дислокаций в границах зерен, зависимость плотности дислокаций внутри зерен от деформации и размерных факторов имеет согласно (3) вид

$$\rho_0(\varepsilon) = \left(\frac{\beta(d, D)}{k_a b d}\right)\left[1 - \exp(-m_{\mathrm{T}} k_a \varepsilon)\right]. \qquad (6a)$$

При поглощении части дислокаций (6a) границами зерен изменение плотности дислокаций внутри зерен $\rho_g(\varepsilon)$ и поглощенных границами $\rho_b(\varepsilon)$ с деформацией определяют уравнения

$$\rho_g(\varepsilon) = \left(\frac{\beta(d, D)}{\left(k_a + k_{gb}(d)\right) b d}\right)\left[1 - \exp(-m_{\mathrm{T}}(k_a + k_{gb}(d))\varepsilon)\right], \qquad (6b)$$

$$\rho_b(\varepsilon) = \rho_0(\varepsilon) - \rho_g(\varepsilon), \qquad (6c)$$

или в относительных долях N_g- и N_b-соотношения

$$N_g(\varepsilon) = \frac{\rho_g(\varepsilon)}{\rho_0(\varepsilon)} = \left(\frac{k_a}{k_a + k_{gb}(d)}\right)\frac{1 - \exp(-m_{\mathrm{T}}(k_a + k_{gb}(d))\varepsilon)}{1 - \exp(-m_{\mathrm{T}} k_a \varepsilon)}, \qquad (7a)$$

$$N_b(\varepsilon) = \frac{\rho_b(\varepsilon)}{\rho_0(\varepsilon)} = 1 - N_g(\varepsilon). \qquad (7b)$$

На рис. 4, *a* кривые демонстрируют согласно соотношениям (7) зависимости соответствующих долей от деформации ε при $d = 12\,\mathrm{nm}$, $d_{gb} = 40\,\mathrm{nm}$ и $D = 120\,\mathrm{nm}$. Видно, что при указанном значении параметра d_{gb} доля дислокаций, поглощенных границами зерен в начале процесса их аннигиляции, существенно меньше доли дислокаций в объеме зерен. Но в конце этого процесса она в 5 раз превышает долю дислокаций внутри зерен, и это соотношение не зависит от поперечного размера образцов. При вдвое меньшем значении параметра $d_{gb} = 20\,\mathrm{nm}$, т.е. при снижении температуры или росте скорости деформации, соотношение между этими долями в конце процесса аннигиляции оказывается близким к единице (рис. 4, *b*). При дальнейшем снижении температуры или увеличении скорости деформации ($d_{gb} = 10$) практически все дислокации оказываются сконцентрированными внутри зерен.

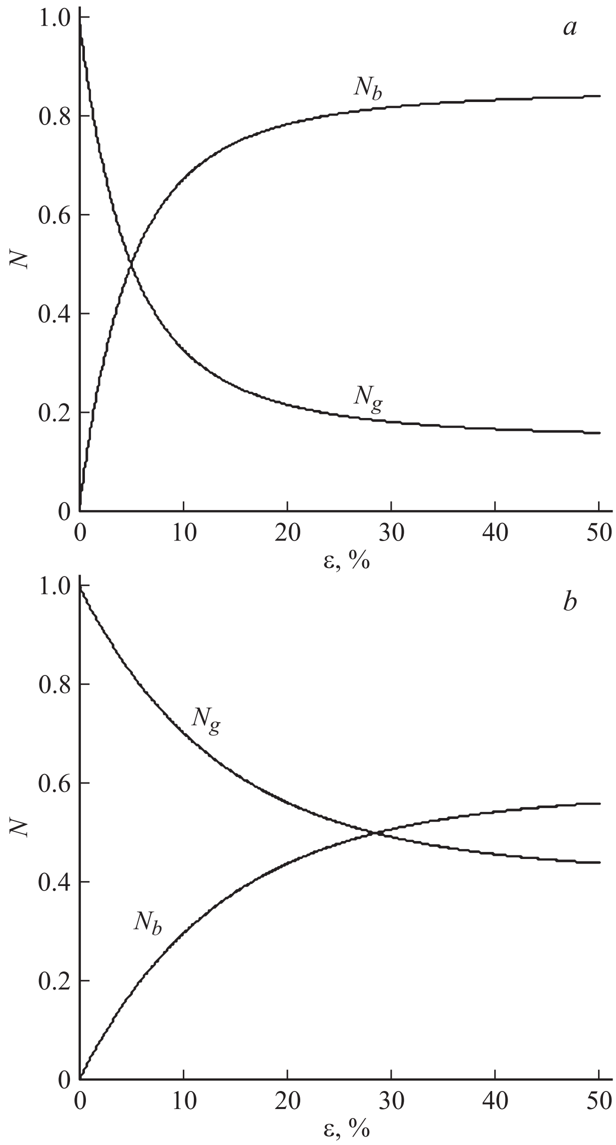

Рис. 4. Зависимость относительных долей плотности дислокаций (6a), поглощенных (N_b) и не поглощенных (N_g) границами зерен, от деформации ε при величине параметра $d_{gb} = 40\,\mathrm{nm}$ (a) и $d = 20\,\mathrm{nm}$ (b) и $d = 12\,\mathrm{nm}$, $D = 120\,\mathrm{nm}$.

Поглощение дислокаций границами зерен инициирует деформацию пластического сдвига соседних зерен относительно друг друга, $\gamma_b(\varepsilon) = b\rho_{bb}(\varepsilon)\lambda_b$, где $\lambda_b = d$ — расстояние свободного пробега дислокаций в границе, $\rho_{bb} = (d/6\delta_b)\rho_b$ — плотность поглощенных границами дислокаций в границах кубического по форме зерна, $\delta_b = 2b$ — ширина границ. На рис. 5, a приведены результаты расчета сдвиговых деформаций в образцах НК Pt в границах γ_b и внутри зерен, $\gamma_g(\varepsilon) = b\rho_g(\varepsilon)d$, при $d = 12\,\mathrm{nm}$, $D = 120\,\mathrm{nm}$ и $d_{gb} = 40\,\mathrm{nm}$. Видно, что локализованный в границе сдвиг γ_b существенно больше распределенного по объему зерна сдвига γ_g. На поверхность образца при кубической форме зерна могут выходить 4 границы. Поскольку они расположены друг от друга на расстоянии d, а их плоскости составляют с осью кристалла в среднем угол $\approx 45°$, распределенная равномерно по высоте образца деформация зернограничного сдвига $\gamma_{av} = (4/\sqrt{2})(b/d)\gamma_b \approx 0.066\gamma_b$ оказывается значительно меньше равномерно распределенной по объему зерен сдвиговой деформации γ_g, особенно, при деформациях образца $\varepsilon < 10\%$. Это обстоятельство иллюстрирует кривая $\gamma_{av}(\varepsilon)$ на рис. 5, a.

В местах выхода границ зерен на поверхность образца на ней образуются ступеньки шириной $w_b = \gamma_b d$ и высотой $h_b = \gamma_b d/\sqrt{2}$. В отличие от границ зерен ступеньки $h_g = \gamma_g d/\sqrt{2}$ равномерно распределены по объему примыкающих к поверхности образца зерен. На рис. 5, b приведены результаты расчета величины ступенек h_b и h_g в НК-платине.

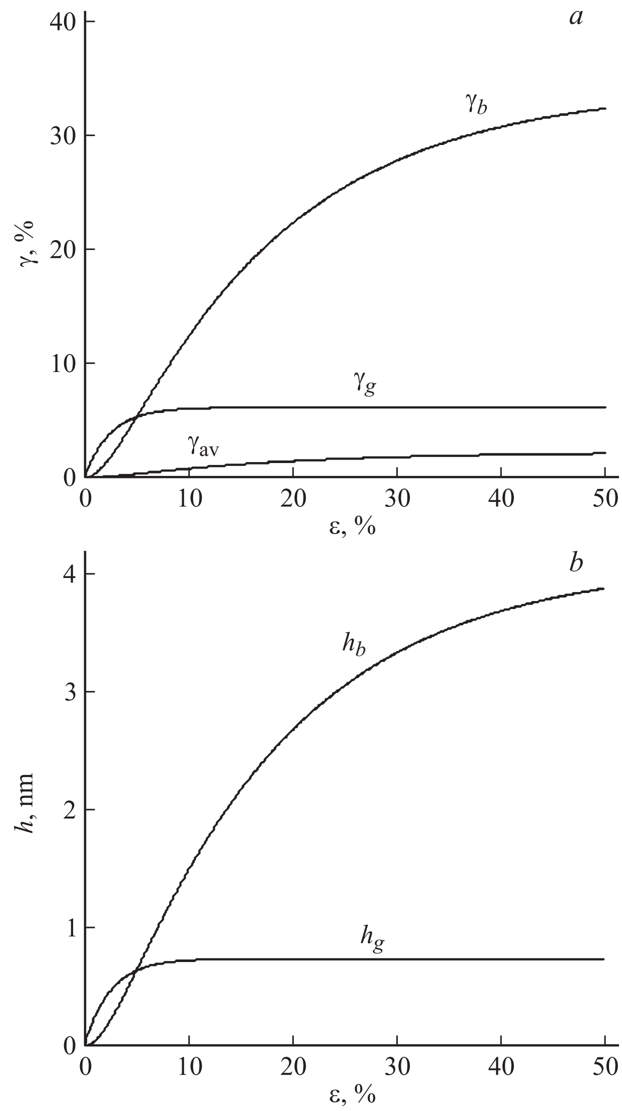

Рис. 5. Зависимость деформации сдвига по границам γ_b и в объеме (γ_g) зерен, и усредненной по образцу зернограничной сдвиговой деформации γ_{av} (a) и (b) величины ступенек на границах h_b и распределенных по объему (h_g) зерен от полной деформации НК-образца ε.

5. Заключение

Результаты анализа деформационного поведения субмикроразмерных образцов НК-металлов с ГЦК-решеткой на основе дислокационно-кинетических уравнений и соотношений показывают, что поглощение решеточных дислокаций границами зерен, вызывающее зернограничное проскальзывание, сопровождается снижением напряжений течения НК-материала. Это снижение не зависит от размера поперечного сечения нанокристаллических образцов, т. е. в равной степени относится и к „тонким", и к „толстым" образцам. Наблюдаемый в эксперименте D-размерный эффект связан, как и в отсутствие проскальзывания по границам зерен, с уходом части дислокаций через поверхность образца при работе вблизи нее однополюсных дислокационных источников.

Список литературы

[1] M.D. Uchic, P.A. Shade, D.M. Dimiduk. Ann. Rev. Mater. Res. **39**, 361 (2009).
[2] J.R. Greer, J.T.M. de Hosson. Progr. Mater. Sci. **56**, 654 (2011).
[3] Г.А. Малыгин. УФН **181**, 1129 (2011).
[4] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson. Progr. Mater. Sci. **51**, 427 (2006).
[5] Г.А. Малыгин. ФТТ **49**, 961 (2007).
[6] R.W. Armstrong. In: Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials. Ch. 3. / Ed. J.C.M. Li. World Sci., N. Y. Publ. (2009). P. 1–34.
[7] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. УФН **179**, 337 (2009).
[8] L. Lu, X. Chen, X. Huang, K. Lu. Science **323**, 607 (2009).
[9] Г.А. Малыгин. ФТТ **53**, 711 (2011).
[10] D. Jang, J.R. Greer. Scripta Mater. **64**, 77 (2011).
[11] D. Jang, C. Cai, J.R. Greer. NanoLett. **11**, 1743 (2011).
[12] X.W. Gu, C.N. Loynachan, Zh. Wu, Y.-W. Zhang, D.J. Srolovitz, J.R. Greer. NanoLett. **12**, 6385 (2012).
[13] Г.А. Малыгин. ФТТ **54**, 523 (2012).
[14] X. Chen, A. Ngan. Scripta Mater. **64**, 717 (2011).
[15] Г.А. Малыгин. ФТТ **37**, 2281 (1995).
[16] D.I. Wang, Q.P. Kong, J.P. Shui. Scripta Metal. Mater. **31**, 47 (1994).
[17] X-L. Wu, E. Ma. Appl.Phys. Lett. **88**, 231 911 (2006).