

07,13

Динамические пространственно-временные структуры на поверхности нагруженных твердых тел

© Ю.А. Хон¹, Н. Zapolsky², П.П. Каминский¹, Е.Е. Слядников¹

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

² University of Rouen Normandy, Rouen, France

E-mail: khon@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 25 октября 2018 г.)

В окончательной редакции 4 декабря 2018 г.

Принята к публикации 4 декабря 2018 г.)

Предложены модель и метод, в рамках которых объяснено происхождение и основные особенности различных типов динамического паттерна, наблюдавшихся ранее экспериментально на свободной поверхности твердых тел под нагрузкой. Показано, что причиной формирования паттерна является динамическая неустойчивость плоской поверхности твердого тела под нагрузкой. Данная неустойчивость развивается при механизме релаксации, определяемом динамическими смещениями атомов, вызванными изменением межатомного взаимодействия при перераспределении электронной плотности.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы, направление III.23. Partly the research was supported by a Marie Curie International Research Staff Exchange Scheme Fellowship within the 7th European Community Framework Programme (Grant Agreement Number 612552).

DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47419.293

1. Введение

Твердое тело со свободной поверхностью под нагрузкой представляет в общем случае неравновесную систему. Релаксация такой системы к состоянию равновесия начинается, прежде всего, в поверхностном слое и осуществляется переносом массы. По этой причине состояние поверхности твердых тел определяет ход многих практически важных процессов, таких как начало перехода к неупругой (обратимой и необратимой) деформации, зарождение и накопление микротрещин при различных условиях деформирования. Массоперенос в поверхностном слое сопровождается формированием паттерна. В литературе хорошо изучен паттерн в виде канавок и прилегающих к ним валов [1–3]. Этот тип паттерна отражает упруго-диффузионную неустойчивость. Данная неустойчивость проявляется и развивается при диффузионном переносе массы с коэффициентом диффузии, зависящим от локального значения кривизны поверхности. Чем острее канавки, тем быстрее протекает массоперенос.

В работах [4–6] методом сканирующей туннельной микроскопии было показано, что в зависимости от материала образца, величины нагрузки σ и времени действия τ нагрузки наблюдаются другие типы паттерна. Характерными среди них являются четыре типа.

1. Паттерн в виде мелкой хаотической ряби (поверхность Ge (111) при $\sigma \approx 36$ МПа [4], поверхность аморфного сплава Fe₇₀Cr₁₅B₁₅ при $\sigma \approx 300$ МПа [5]). Амплитуда и пространственный размер ряби доходят

до 10 nm. Паттерн является динамическим (непрерывно меняющимся) и имеет фрактальную структуру.

2. Уединенные высокие волны на фоне мелкой хаотической ряби (поверхность Ge (111) при $\sigma \approx 40$ МПа, $\tau = 1$ h). Высота волны и ее ширина доходят до 100 nm. Волны живут конечное время, составляющее единицы–десятки минут. При данной нагрузке они образуются неоднократно и также имеют фрактальную структуру.

3. Стационарное хаотичное распределение шероховатостей с фрактальной структурой (поверхность Ge (111), $\sigma \approx 40$ МПа, $\tau \approx 2$ h, поверхность аморфного сплава Fe₇₀Cr₁₅B₁₅, $\sigma \approx 300$ МПа, $\tau \approx 10$ min). Высота и ширина неоднородностей достигают 100 nm.

4. При временах порядка часа и более на поверхности аморфного сплава Fe₇₀Cr₁₅B₁₅ образуются структуры с выраженной периодичностью [6]. При нагрузке ≈ 300 МПа пространственный период в направлении действия нагрузки составляет ≈ 100 nm, а высота достигает 800 nm [5]. При $\sigma \approx 500$ МПа и $\tau = 140$ min образуется система полос, ширина и глубина которых достигает 10^3 nm, а пространственный период — $3 \cdot 10^3$ nm.

Формирование паттерна в виде ступенек, зубчатых структур [7], разномасштабных однонаправленных гофров [8] на поверхности кристалла наблюдается и при пластической деформации. В этом случае поверхностный деформационный рельеф отражает процессы локализации деформации, определяемые образованием различного типа дислокационных структур. Теория такого типа паттерна развита в [7,8].

Необходимо отметить, что формирование указанных выше четырех типов паттерна наблюдается в области малых нагрузок, при которых структурные превращения на поверхности являются обратимыми. При снятии нагрузки поверхность снова становится плоской. При увеличении нагрузки выше некоторого порогового значения в системе происходят необратимые изменения (сбросы, трещины и пр.).

Механизм и условия образования указанных типов паттерна на поверхности нагруженных твердых тел в области неупругой обратимой деформации остаются неясными. Прежде всего, согласно [1–3] плоская поверхность твердого тела под действием приложенной нагрузки становится морфологически неустойчивой относительно возмущений с длиной волны $\lambda > \lambda_c \approx \frac{\gamma E}{\sigma^2}$. Здесь E , γ — модуль Юнга и поверхностная энергия соответственно. При $E \approx 100$ GPa, $\gamma \approx 1$ J/m² и $\sigma \approx (40–500)$ МПа оценки дают значение $\lambda_c \approx (10^5–10^3)$ nm, которое значительно превышает экспериментальные. Далее, развитие неустойчивости путем диффузии приводит к образованию стационарных трещино-подобных структур в виде гладких канавок и валов с пространственным периодом, намного превышающим экспериментально наблюдаемые значения, по крайней мере, для паттернов типа 1–3. В отличие от упруго-диффузионной неустойчивости формирующийся паттерн динамического типа отражает коротковолновую неустойчивость плоской поверхности. Исключается и возбуждение динамического паттерна по механизму тепловых флуктуаций из-за крайне малой вероятности когерентного смещения большого числа атомов. Проблематичным оказывается и механизм восходящей диффузии, поскольку возникает задача объяснения смены знака коэффициента диффузии (с положительного на отрицательный). Учитывая, что формирование паттерна наблюдается и на поверхности аморфных материалов, использовать дислокационные механизмы для его объяснения затруднительно.

Физические причины такого положения дел были рассмотрены ранее в [9]. Обращено внимание на тот факт, что в неравновесных системах помимо механизма релаксации, определяемого фонон-фононным взаимодействием, необходимо учитывать механизмы релаксации, определяемые электрон-электронным [10] и электрон-фононным [11] взаимодействиями. Эти механизмы релаксации имеют чисто квантовое происхождение и приводят к динамической неустойчивости системы. При этой неустойчивости состояния, устойчивые относительно малых возмущений в распределения атомов (в адиабатическом приближении), при учете электронных степеней свободы могут оказаться неустойчивыми.

В строгой постановке решение задачи о развитии динамической неустойчивости и кинетике образования пространственно-временных структур на поверхности твердого тела под нагрузкой предполагает использование методов неадиабатической молекулярной динамики [12]. Но характерные размеры наблюдаемых на

поверхности неоднородностей (десятки–сотни нанометров) и характерные времена (минуты–десятки минут) делают строгое решение указанных задач практически невозможным. Выделение в системе двух амплитуд неустойчивых мод (параметров порядка) [9] позволило найти локализованное живущее конечное время решение в виде затухающего автосолитона, как это имеет место при образовании паттерна второго типа. Но происхождение других типов динамического паттерна и его изменение с течением времени в рамках подхода [9] не рассматривалось. Настоящая работа является продолжением [9] и ставит своей целью описание формирующихся на поверхности твердого тела под нагрузкой динамических пространственно-временных структур.

2. Модель формирования динамического паттерна

Рассматривается полубесконечный однородный изотропный образец с плоской поверхностью, содержащий N атомов. Каких-либо ограничений на толщину поверхностного слоя не накладывается. Образец деформируется одноосным либо всесторонним растяжением под действием приложенного напряжения σ . Толщина образца равна h , длина — L , ширина — b и объем $V = hbL$. Размеры образца удовлетворяют условиям $h \gg \lambda_0$, $L \gg 0$, $b \gg 0$, λ_0 — характерный размер неоднородностей. Ось x декартовой системы координат направлена вдоль оси растяжения. Ось z перпендикулярна плоскости образца. Плоская поверхность образца параллельна плоскости x, y . Начало координат находится в плоскости $z = 0$. Образец расположен в области $z \leq 0$. Зависимость $z = z(x, t)$ описывает одномерный профиль поверхности в момент времени t .

Обозначим функции распределения ядер (ионов) и электронов в образце с плоской поверхностью через $\rho_0(\mathbf{r})$, $n_0(\mathbf{r})$ соответственно. Потенциальная (а также свободная) энергия $U_0[\rho_0, n_0]$ такой системы представляет универсальный функционал плотности электронов [13]. При постоянном значении σ потенциальная энергия системы в принципе может быть вычислена. Точно также может быть вычислена потенциальная энергия образца с искривленной поверхностью $U[\rho, n]$. Здесь $\rho(\mathbf{r})$, $n(\mathbf{r})$ — функции распределения ядер и электронов в образце с искривленной поверхностью соответственно. Функции U и U_0 представляют два листа потенциальной энергии системы, пересекающихся вдоль некоторой линии при $\sigma \geq \sigma_d$. Переход с одного листа на другой возможен двумя путями.

Первый путь определяется термически активированными смещениями атомов. Атомы преодолевают потенциальный барьер под действием внешней силы и тепловых флуктуаций. На квантовом языке это означает, что

релаксация системы определяется механизмом фонон-фононного взаимодействия. Отличительной особенностью термически активируемых смещений является их некогерентность. Упруго-диффузионная неустойчивость развивается при данном механизме релаксации. Второй путь релаксации системы определяется флуктуациями электронной плотности при электрон-электронном взаимодействии [9,10]. Перераспределение электронной плотности сопровождается изменением параметров, характеризующих межатомное взаимодействие, и, как следствие, динамическими когерентными смещениями атомов. Термин „динамический“ подчеркивает, что возбуждение таких смещений не зависит от температуры, а определяется только величиной действующей силы. Неравновесные состояния, устойчивые относительно термически активируемых смещений атомов, при значении приложенного напряжения выше некоторого порогового значения σ_d могут оказаться неустойчивыми относительно флуктуаций электронной плотности. Отметим три отличительные особенности динамических смещений. Во-первых, их возбуждение практически не зависит от температуры, а определяется только величиной действующей силы. Во-вторых, динамические смещения являются когерентными. В-третьих, переход системы в состояние с более низкой потенциальной энергией происходит без преодоления потенциального барьера. Возбуждение динамических смещений атомов может менять динамику и кинетику атомов в твердом теле с поверхностью.

Пусть перераспределение электронной плотности сопровождается возбуждением локализованных динамических смещений атомов, приводящих к изменению морфологии поверхности, то есть $\Delta z(x) \neq 0$. Характерный размер области локализации равен l . Предполагается, что области локализации периодически распределены вдоль оси x . Учитывая характерные размеры возмущений (десятки и сотни нанометров) и времена (минуты–десятки минут), непосредственное вычисление Δz , например, методом функционала плотности вряд ли возможно. В этой ситуации необходимо использовать другие подходы и методы.

Один из таких подходов развит в теории систем, далеких от состояния равновесия [14, 15]. В этом подходе рассматриваются возмущения вида

$$\Delta z \sim a \exp(\gamma t) \cos(kx), \quad (1)$$

где a — амплитуда, t — время, k — волновое число, $\gamma(k)$ — коэффициент. Это возмущение определяется динамическими смещениями атомов и ведет себя следующим образом. При $\sigma < \sigma_d$ для всех волновых векторов $\text{Re}(\gamma) < 0$, и возмущения в распределении атомов затухают. При $\sigma = \sigma_d$ для возмущений с волновым вектором k_d $\text{Re}(\gamma) = 0$. Возмущение с таким значением волнового вектора представляет неустойчивую моду. Если $\sigma > \sigma_d$, то $\text{Re}(\gamma) > 0$. Возмущения в распределении атомов нарастают. Вблизи порога устойчивости волновые вектора

находятся в окрестности k_d

$$k_1 < k_d < k_2, \quad \frac{k_2 - k_1}{k_d} \ll 1. \quad (2)$$

Здесь $k_2 - k_1$ — ширина интервала волновых векторов. В общем случае рассматривается непрерывный спектр волновых векторов. Результирующее смещение представляется в виде

$$\Delta z(x) = q(x) \cos(k_d x), \quad (3)$$

где q представляет амплитуду неустойчивой моды. В физике эту величину принято называть параметром порядка. В рассматриваемом случае q представляет параметр порядка, определяемый динамическими смещениями атомов.

Наличие термических флуктуаций приводит к разрушению когерентности динамических смещений атомов. В результате каждая мода динамических смещений с волновым вектором из (1) может затухать. И спектр волновых векторов в (1) может стать непрерывным. Тем не менее, его ограниченность позволяет записать мгновенное значение результирующего смещения в виде (см., например, [16])

$$\Delta z(x, t) = \sum_{i=0}^{i=n-1} c_i(t) \cos k_i x, \quad (4)$$

где c_i — числа заполнения, n — число когерентных волн, A_i — амплитуда,

$$k_i = k_1 + i \Delta k, \quad \Delta k = \frac{k_2 - k_1}{n}. \quad (5)$$

Как обычно предполагается, что $c_i = 1$, если соответствующая мода возбуждена и не затухает, и $c_i = 0$ в противном случае. Заметим, что каждую волну в (5) можно рассматривать как *fraton* [17]. Величина c_i в каждый момент времени определяется процессами возбуждения и уничтожения волн с волновыми векторами k_i . Среднее значение Δz за время наблюдения τ определяется выражением

$$\langle \Delta z(x) \rangle_\tau = \sum_{i=0}^{i=n-1} \langle c_i(t) \rangle_\tau A_i \cos k_i x. \quad (6)$$

Здесь угловыми скобками обозначено усреднение по времени. Величина Δk помимо свойств поверхности определяется временем действия нагрузки τ . Чем больше τ , тем больше n , тем меньше Δk . Распределения (4), (6) известны как биения. Характерный размер термических флуктуаций может достигать нескольких межатомных расстояний. На этих расстояниях будет происходить нарушение корреляции в динамических смещениях атомов. В результате распределение смещений будет не стационарным, а непрерывно меняющимся случайным образом. Наиболее ярко влияние термических флуктуаций будет проявляться при малых временах наблюдения.

3. Типы динамических пространственно-временных структур

Удобно вначале рассмотреть случай, когда $\tau \rightarrow \infty$. В этом случае все $\langle c_i \rangle$ принимают стационарные значения c_{i0} для всех возбужденных статических волн динамических смещений. Выражение (6) сводится к (3) при

$$q(x) = \sum_{i=0}^{i=n-1} [c_{i0} A_i \cos k_i x] / \cos k_d x. \quad (7)$$

Качественные особенности формирующегося паттерна можно понять на примере частного случая, когда все произведения $\langle c_i \rangle A_i$ в (6) одинаковы и равны A_0 , а $k_d = \frac{k_1+k_2}{2}$. В этом случае непосредственное суммирование (6) дает

$$\langle \Delta z(x) \rangle = A \cos\left(\frac{k_1+k_2}{2} x\right),$$

$$A = nA_0 \left[\sin \frac{n\Delta k x}{2} / n \sin \frac{\Delta k x}{2} \right]. \quad (8)$$

Видно, что формируется стационарное периодическое распределение смещений, характерное для паттерна четвертого типа. Амплитуда смещений A прямо пропорциональна числу суммируемых волн. Пространственный период Δx определяется нулевыми значениями знаменателя амплитуды

$$\frac{\Delta k x}{2} = m\pi, \quad m = 0, 1, \dots \quad (9)$$

Отсюда следует

$$\Delta x = 2\pi / \Delta k. \quad (10)$$

При $x = 0$ все волны находятся в фазе и при сложении образуют главный максимум амплитудой nA_0 . При отклонении от этого значения фазы расходятся. Первый нуль имеет место при выполнении равенства

$$\frac{n\Delta k x_0}{2} = \pi. \quad (11)$$

Отсюда следует

$$x_0 = 2\pi / n\Delta k. \quad (12)$$

Из (8), (10), (12) видно, что чем больше число суммируемых волн, тем больше пространственный период, тем острее главный максимум.

При малых значениях τ возбуждается небольшое число волн. В общем случае их волновые вектора в каждый момент времени принимают случайные значения. В этом случае образуется хаотическое распределение смещений с малой амплитудой. На рис. 1 в безразмерных координатах $u = k_1 x$, $N = \Delta z/a$ (a — межатомное расстояние) приведен пример такого распределения. Все A_i взяты равными единице. Подобного типа паттерн наблюдается

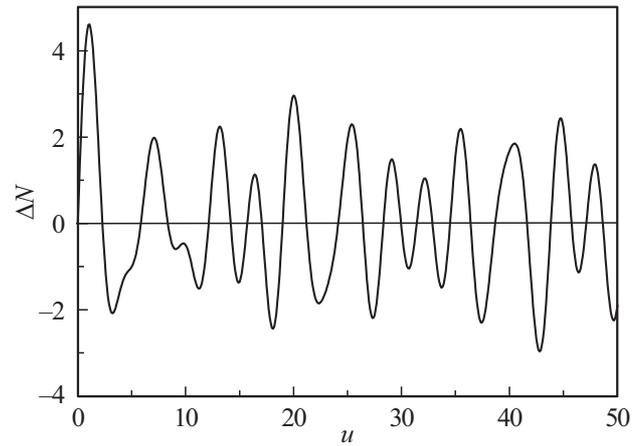


Рис. 1. Распределение смещений при $c_0 = c_1 = c_3 = c_4 = c_6 = c_9 = 1$, $c_2 = c_5 = c_7 = c_8 = c_{10} = 0$.

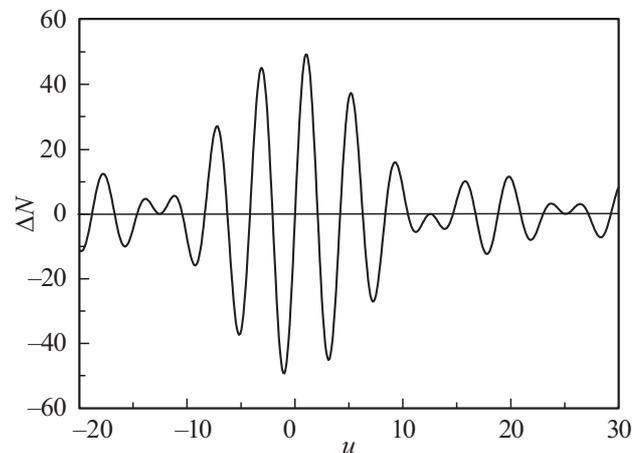


Рис. 2. Распределение смещений при $c_0 = c_1 = c_2 = c_3 = 10$, $c_4 = c_5 = c_6 = c_7 = c_8 = c_9 = c_{10} = 0$.

при временах наблюдения порядка секунд–минут во всех системах и выше он отнесен к паттерну первого типа.

При увеличении времени действия нагрузки (и соответственно n) возможна ситуация, когда какая-то часть волн будет иметь близкие значения разности волновых векторов. Остальные волны имеют произвольные значения волновых векторов. Тогда на фоне хаотических смещений будут возникать локализованные структуры в виде высоких волн, характерных для паттерна второго типа. Одно из таких распределений приведено на рис. 2. Время жизни высоких волн определяется временем разрушения корреляции фаз термическими флуктуациями. По данным [4] высота волн достигает 100 nm, что на порядок превышает амплитуду смещений для паттерна первого типа. При одинаковых амплитудах суммируемых смещений высокая волна образуется при сложении примерно десяти коррелированных волн.

При увеличении времени действия нагрузки множество всех волн можно разделить на подмножества, в которых фазы коррелированы. Между подмножествами

корреляция в фазах отсутствует. В этом случае образуется хаотическое распределение высоких волн (паттерн третьего типа). Время жизни каждой волны по-прежнему определяется временем разрушения корреляции фаз термическими флуктуациями.

При дискретных значениях волнового вектора в (6) суммируется конечное число волн. Как следствие, результирующее распределение смещений будет иметь осциллирующий характер на всех масштабах наблюдения. Поэтому отмеченная в [4–6] фрактальная структура поверхностного рельефа может быть объяснена именно этим обстоятельством. Фактически это подтверждает коррелированный характер динамических смещений атомов.

Возбуждение динамических смещений атомов приводит к искривлению поверхности. В этом случае химический потенциал системы и знак коэффициента диффузии становятся зависимыми от локальной кривизны поверхности [18]. Большая кривизна поверхности может приводить к отрицательному значению коэффициента диффузии. То есть динамические смещения атомов могут стимулировать восходящую диффузию атомов. Экспериментально это проявляется в том, что система глубоких канавок и валов будет формироваться при напряжениях, при которых упруго-диффузионная неустойчивость сама по себе не развивается. Другими словами, динамическая неустойчивость нагруженной поверхности стимулирует диффузионную неустойчивость. Возможно, что получение фрактальных дифракционных решеток на поверхности платины при напряжении порядка 300 МПа [19] объясняется этим обстоятельством. Примечательно, что формирование периодических структур в этом случае происходит на фоне хаотического паттерна.

При достаточно низких температурах диффузионные процессы протекают медленно. И их влиянием на развитие неустойчивости плоской поверхности можно пренебречь. Но независимость динамических смещений атомов от температуры приводит к тому, что рассмотренные выше типы динамического паттерна могут формироваться и при низких температурах. Представляет интерес проверить этот вывод экспериментально.

4. Заключение

При достижении порогового значения приложенного напряжения твердое тело становится неустойчивым относительно возмущений, увеличивающих площадь его поверхности. Развитие этой неустойчивости сопровождается формированием пространственно-временных структур на поверхности твердых тел. Известная в литературе упруго-диффузионная неустойчивость не в состоянии объяснить наблюдаемые экспериментально при малых нагрузках различные виды динамического паттерна. В предложенной модели развитие морфологической неустойчивости определяется механизмом

электрон-электронного взаимодействия. При этом механизме флуктуации электронной плотности приводят к изменению межатомного взаимодействия. Как следствие, возбуждаются когерентные, не зависящие от температуры (динамические) смещения атомов.

Вблизи порога устойчивости системы результирующий профиль поверхности представлен в виде суперпозиции гармонических динамических смещений (статических волн) с близкими значениями волновых векторов и случайными числами заполнения. Хаотичность термических флуктуаций приводит к случайному изменению фаз и амплитуд статических волн и определяет особенности динамических пространственно-временных структур на поверхности нагруженного твердого тела. Выяснено происхождение наблюдаемых экспериментально типов паттерна на поверхности кристаллических и аморфных твердых тел под нагрузкой.

Список литературы

- [1] R.J. Asaro, W.A. Tiller. Metall. Trans. **3**, 1789 (1972).
- [2] M.A. Grinfeld. Sov. Phys. Dokl. **31**, 831 (1986).
- [3] D.J. Strolovitz. Acta Met. **37**, 621 (1988).
- [4] С.Н. Журков, В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, Б.А. Обидов, В.Н. Светлов, А.П. Смирнов. Письма ЖЭТФ **51**, 324 (1990).
- [5] В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, Б.А. Обидов, В.Н. Светлов. Письма ЖЭТФ **55**, 595 (1992).
- [6] В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, Б.А. Обидов, В.Н. Светлов, Е.В. Степин. Письма ЖЭТФ **57**, 343 (1993).
- [7] Г.А. Малыгин. ФТТ **49**, 1392 (2007).
- [8] В.Е. Корсуков, Г.А. Малыгин, М.М. Корсукова, И.А. Няшаев, Б.А. Обидов. ФТТ **57**, 2463 (2015).
- [9] Ю.А. Хон, Н. Zapolsky, П.П. Каминский, А.Н. Пономарев. ФТТ **60**, 1334 (2018).
- [10] В.Е. Егорушкин, Н.В. Мельникова. ЖЭТФ **103**, 214 (1993).
- [11] М.П. Кашенко, В.Г. Чащина. УФН **181**, 345 (2011).
- [12] Raymond Kapral. J. Phys.: Condens. Matter **27** 073201 (2015).
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [14] M.C. Cross, P.C. Hohenberg. Rev. Mod. Phys. **65**, 854 (1993).
- [15] I.S. Aranson. Rev. Mod. Phys. **74**, 99 (2002).
- [16] Е. Скучик. Основы акустики. Мир, М. (1976), Т. 1, 520 с. [Eugen Skudrzyk. The Foundations of Acoustics. Springer-Verlag, 1971].
- [17] M. Lavrskyi, H. Zapolsky, A.G. Khachatryan. Comput. Mater. **2**, 15013 (2016).
- [18] W.W. Mullins. J. Appl. Phys. **28**, 333 (1957).
- [19] С.А. Князев, В.Е. Корсуков. ФТТ **47**, 876 (2005).

Редактор Д.В. Жуманов