

## Дислокационно-дисклинационные модели миграции границ зерен в сверхтонких нанокристаллических пленках

© М.Ю. Гуткин<sup>1–3</sup>, Н.К. Дынкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: m.y.gutkin@gmail.com

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2011 г.  
В окончательной редакции 5 октября 2011 г.)

Предложены дислокационно-дисклинационные модели, описывающие атермическую миграцию границ зерен в растянутых сверхтонких нанокристаллических пленках. Рассмотрены случаи, когда граница зерна выходит на свободную поверхность пленки или располагается в ее центральной области. Рассчитаны изменения полной энергии системы, связанные с миграцией границы, определены критические напряжения начала миграции и перехода от устойчивой миграции к неустойчивой, найдены равновесные положения границы. Исследованы зависимости рассчитанных величин от длины границы, угла разориентировки, положения и ориентации границы в пленке, а также от толщины пленки. Показано, что критические напряжения, определяющие начало миграции границы и ее переход в неустойчивый режим, уменьшаются по мере уменьшения толщины пленки. Критические напряжения перехода от устойчивой миграции к неустойчивой уменьшаются с ростом зерна. Чем ближе к поверхности пленки расположена граница зерна, тем выше ее склонность к миграции.

### 1. Введение

Уже более двадцати лет изучение особенностей и механизмов пластической деформации и разрушения нанокристаллических материалов остается одним из основных направлений развития физики прочности и пластичности. В результате интенсивных исследований сложилось общее мнение, что уникальные механические свойства этих материалов формируются за счет действия специфических механизмов пластической деформации при активном участии границ зерен. Одним из таких механизмов является атермический рост зерен, который развивается под действием упругих напряжений в процессе деформирования ультрамелкозернистых и нанокристаллических металлов и сплавов при комнатной и криогенных температурах. Краткие обзоры экспериментальных исследований, компьютерного моделирования и теоретического описания этого явления приведены в недавних работах [1,2]. В частности, было установлено, что атермический рост зерен начинается на ранних стадиях пластического течения и сильно неоднороден по сечению образца. Увеличиваются преимущественно те зерна, которые расположены в местах концентрации напряжений и имеют благоприятную ориентацию. Основными механизмами роста зерен оказались стимулированные напряжением миграция границ зерен и их тройных стыков, зернограницное проскальзывание, вращение зерен и их коалесценция.

Теоретическое описание атермического роста зерен за счет миграции их границ под действием прило-

женного сдвигового напряжения проводилось на трех масштабных уровнях: 1) на уровне атомных перестроек вблизи мигрирующих границ зерен [3–9]; 2) на уровне скольжения отдельных взаимодействующих дислокаций при миграции малоугловых границ наклона [10–12]; 3) на уровне миграции границы зерна как целого [1,13–19]. Обзор моделей первого уровня сделан в работе [9], второго и третьего — в работах [1,2]. Отметим здесь основные идеи и результаты моделей третьего уровня, поскольку в настоящей работе речь также пойдет о подобных моделях. Так, в работе [13] для континуального описания миграции симметричной границы наклона была предложена дисклинационная модель, в которой мигрирующая граница представлялась в виде двухосного диполя частичных клиновых дисклинаций. Этот диполь мог перемещаться под действием приложенного сдвигового напряжения  $\tau$  в упругом поле такого же дисклинационного диполя противоположного знака, который образовался в момент отрыва границы от соседних границ зерен (т.е. в момент превращения тройных стыков границ зерен в двойные). Было показано, что возможны два режима миграции границы: при достижении приложенным напряжением первого критического значения  $\tau_{c1}$  граница начинает мигрировать в устойчивом режиме, когда ее равновесное положение определяется уровнем  $\tau \geq \tau_{c1}$ ; если же  $\tau$  доходит до второго критического значения  $\tau_{c2}$ , то миграция границы становится неустойчивой — ее равновесное положение исчезает, и миграция перестает зависеть от уровня  $\tau$ . Для обоих критических напряжений  $\tau_{c1}$  и  $\tau_{c2}$  были по-

лучены простые аналитические выражения и численные оценки, которые хорошо согласовались с результатами более поздних экспериментов [20,21] и компьютерного моделирования [22] (подробнее см. [1]).

На основе модели [13] были построены более сложные теоретические модели, описывающие коллективную миграцию двух соседних границ одного зерна [1,14], миграцию границ зерен и зарождение новых зерен вблизи трещин [15–17], миграцию границы по зерну гексагонального сечения, сопровождающуюся дислокационными перестройками в области тройных стыков этой границы с соседними границами зерен [18], а также аккомодацию зернограницного скольжения за счет миграции границ зерен [19]. Было показано [1,14], что в зависимости от уровня приложенного сдвигового напряжения и углов разориентировки соседние границы одного зерна могут оставаться неподвижными или мигрировать навстречу друг другу. Процесс миграции может быть устойчивым, когда эти границы занимают равновесные положения, отвечающие минимуму энергии системы и соответствующие относительно невысокому уровню приложенного напряжения, или неустойчивым, когда при относительно высоких напряжениях смещение границ сопровождается постоянным понижением энергии системы и становится неуправляемым. Устойчивая миграция границ приводит к уменьшению размера ограниченного ими зерна за счет роста соседних зерен и может завершиться полной или частичной аннигиляцией границ и исчезновением этого зерна. Неустойчивая миграция ведет либо к аннигиляции границ, либо к их прохождению сквозь друг друга, что может рассматриваться как исчезновение старого зерна, зарождение и неограниченный рост нового.

Модели миграции границ зерен вблизи трещин показали, что концентрация приложенного напряжения у вершины трещины приводит к понижению [15] критических напряжений  $\tau_{c1}$  и  $\tau_{c2}$ , характеризующих соответственно начало миграции границы и переход от ее устойчивой миграции к неустойчивой. Было также продемонстрировано, что миграция границ зерен ведет к увеличению равновесной длины трещины, снижая тем самым вероятность ее распространения [16], и способствует некоторому повышению вязкости разрушения [17].

При разработке теоретических моделей [1,13–17] использовалось упрощающее предположение о сохранении длины границы, мигрирующей по зерну прямоугольного сечения. В работе [18] было показано, что миграция границы по зерну гексагонального сечения может происходить при существенно меньших (на 20–30%) значениях приложенного напряжения.

Результаты анализа модели [19] указывают на то, что зернограницное скольжение и миграция границ зерен обеспечивают взаимную аккомодацию, ведущую к интенсификации этих процессов и повышению пластичности нанокристаллического материала.

Таким образом, модели третьего уровня, построенные на основе дисклинационных представлений, позволяют получать новые интересные теоретические данные об

условиях и особенностях атермической миграции границ зерен в нанокристаллических материалах. В то же время все перечисленные выше теоретические модели [1,13–19] строились в предположении о бесконечной удаленности рассматриваемых дефектных конфигураций от внешних границ нанокристаллического тела. С учетом того что значительную долю работ по изучению атермического роста зерен составляют эксперименты на микростолбиках [23], сверхтонких пленках [20,21,24–27] и покрытиях [28–31] субмикронной толщины, естественно возникает вопрос о влиянии свободных поверхностей образцов и их размеров на условия и характеристики роста зерен и миграции их границ. Цель настоящей работы — построение теоретических моделей, позволяющих исследовать роль этих факторов на примере сверхтонкой нанокристаллической пленки, подвергнутой одноосному растяжению. Мы рассмотрим два типичных случая: первый — когда мигрирующая граница выходит одним концом на свободную поверхность пленки, второй — когда она расположена в центральной области пленки.

## 2. Миграция границы зерна, выходящей одним концом на свободную поверхность пленки

Рассмотрим модель нанокристаллической тонкой пленки толщиной  $2d$ , к которой приложено некоторое нормальное напряжение  $\sigma$ . Знак напряжения никакой роли не играет, но для определенности здесь выбран случай одноосного растяжения. Выделим из общей массы нанозерен, попавших в поле рисунка, пару соседних нанозерен, ограниченных с одной стороны свободной поверхностью пленки и имеющих общую симметричную границу наклона с углом разориентировки  $\omega$ , расположенную в исходном положении  $AB$  (рис. 1). Для упрощения задачи будем считать, что эта граница составляет прямой угол с одной из соседних границ, также выходящей на свободную поверхность пленки. При этом тройной стык границы  $AB$  с соседними границами зерен считается скомпенсированным, т.е. не содержит стыковой дисклинации.

На основе результатов модели [13] можно предположить, что граница остается в своем исходном положении  $AB$  до тех пор, пока напряжение  $\sigma$  не достигнет некоторого критического значения  $\sigma_c$ . При напряжении  $\sigma > \sigma_c$  она начинает миграцию под действием соответствующего сдвигового напряжения  $\tau = \sigma \sin \alpha \cos \alpha$  (рис. 1). После смещения границы со своей исходной позиции  $AB$  вместо одного тройного стыка границ зерен образуются два новых стыка — двойной и тройной, которые содержат стыковые частичные клиновые дисклинации с мощностями  $\pm\omega$  (здесь  $\omega$  — величина вектора Франка, равная углу разориентировки мигрирующей границы). В результате формируется характерная дипольная структура, состоящая из стыковых частичных дисклинаций. Равнодействующая силы упругого взаимо-

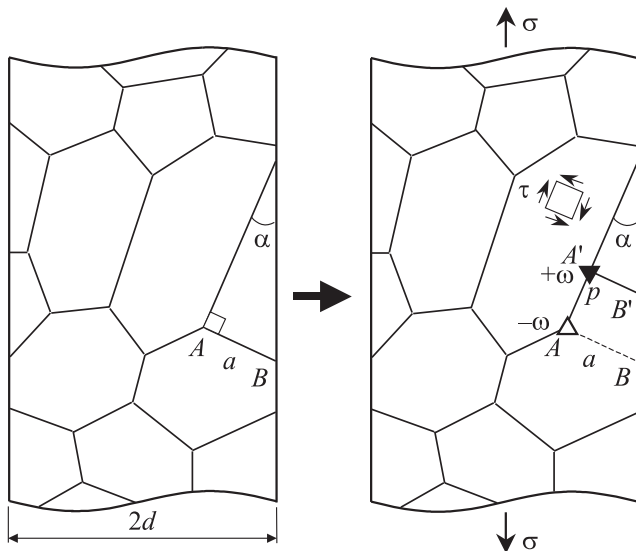
действия между этими дисклинациями и сил, действующих на эти дисклинации со стороны внешнего напряжения и свободной поверхности, определяет поведение мигрирующей границы.

Для анализа возможных вариантов развития ситуации воспользуемся энергетическим подходом [13], который заключается в расчете и анализе изменения полной энергии системы, сопровождающего миграцию границы и соответственно рост одного зерна за счет поглощения другого (соседнего). Это позволит рассчитать критические напряжения миграции границы и исследовать их зависимость от основных параметров модели.

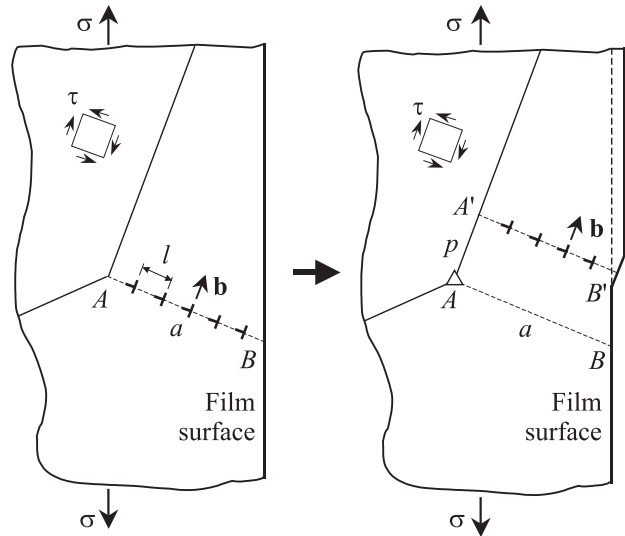
Изменение полной энергии системы можно рассчитать по следующей формуле:

$$\Delta W = W_{dd} + \Delta W_{fs} + \Delta W_{gb} - A, \quad (1)$$

где  $W_{dd}$  — упругая энергия дисклинационного диполя в тонкой пленке,  $\Delta W_{fs}$  — приращение энергии свободной поверхности по мере „выхода“ на нее все новых участков мигрирующей границы,  $\Delta W_{gb}$  — изменение поверхностной энергии границы за счет изменения ее длины в процессе миграции,  $A$  — работа приложенного напряжения в случае пластической деформации, связанной с миграцией границы. Для расчета  $W_{dd}$  использовалось решение граничной задачи теории упругости о двухосном диполе клиновых дисклинаций в тонкой пластине [32,33]. Окончательное выражение было получено авторами [32,33] в довольно громоздком интегральном виде, так что оно здесь не приводится.



**Рис. 1.** Модель миграции межзеренной границы длиной  $a$  с углом разориентировки  $\omega$  в приповерхностном слое тонкой пленки толщиной  $2d$ . Слева показано исходное положение границы  $AB$  при  $\sigma = 0$ , справа — смещение границы в положение  $A'B'$  и образование дисклинационного диполя при  $\sigma > \sigma_{c1}$ .  $\sigma$  — приложенное растягивающее напряжение,  $p$  — смещение границы,  $\alpha$  — угол между соседней границей зерна и свободной поверхностью пленки.



**Рис. 2.** Модель миграции малоугловой границы наклона. Слева показано исходное положение границы, справа — ее смещение на такое расстояние  $p$ , при котором нижняя дислокация выходит на поверхность, образовав на ней ступеньку.

Остальные слагаемые выражения (1) следуют из геометрии задачи (рис. 1) и различны для мало- и большеугловой границ. В случае малоугловой границы наклона, представляющей собой стенку краевых дислокаций с векторами Бюргерса величиной  $b$ , выход каждой очередной дислокации на поверхность пленки приводит к образованию там ступеньки и укорачиванию дислокационной стенки на одно расстояние между дислокациями  $l \approx b/\omega$  (рис. 2). Тогда второе, третье и четвертое слагаемые выражения (1) можно записать в виде:

$$\Delta W_{fs} \approx \gamma b \sum_{n=1}^N H(p - p_n), \quad \Delta W_{gb} \approx -\gamma_{gb} \frac{b}{\omega} \sum_{n=1}^N H(p - p_n),$$

$$A \approx \tau \omega p [a - (p/2) \operatorname{tg} \alpha],$$

где  $\gamma$  — удельная энергия свободной поверхности пленки,  $\gamma_{gb}$  — удельная поверхностная энергия мигрирующей границы,  $H(x)$  — функция Хэвисайда (равная единице при  $x > 0$  и нулю при  $x < 0$ ).

В случае большеугловой границы аналогичное рассмотрение дает

$$\Delta W_{fs} = \gamma \omega p \operatorname{tg} \alpha, \quad \Delta W_{gb} = -\gamma_{gb} p \operatorname{tg} \alpha,$$

$$A = \tau \omega p [a - (p/2) \operatorname{tg} \alpha].$$

Полученное в итоге выражение для изменения полной энергии  $\Delta W$  исследовалось численно с помощью вычислительных пакетов „Mathematica 5.0“ и „Maple 10.0“. Все расчеты проводились для модельного нанокристаллического Al с теми же параметрами, что и в работах [1,13,14]: модулем сдвига  $G = 27$  ГПа, коэффициентом Пуассона  $\nu = 0.31$  и  $b = 0.29$  нм. Оценка удельной энергии свободной поверхности  $\gamma$  дает величину порядка  $Db/2$ , где  $D = G/[2\pi(1 - \nu)]$ . За поверхност-

ную энергию малоугловой границы принимали сумму энергий ядер составляющих ее дислокаций, которые оценивались как величина порядка  $Db^2/2$ . В качестве оценки поверхностной энергии большеугловой границы выбиралась величина порядка  $1 \text{ J/m}^2$ .

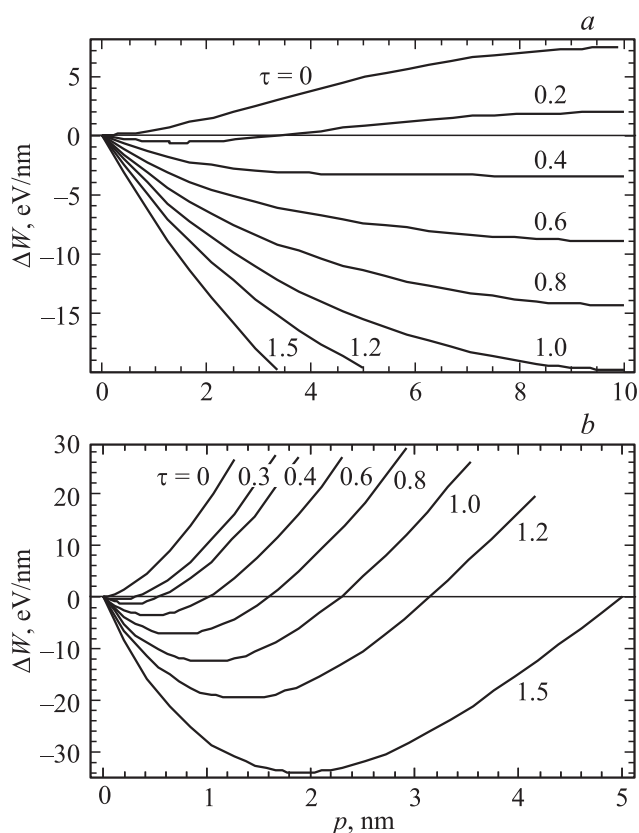
На рис. 3 представлены рассчитанные зависимости  $\Delta W(p)$  при различных значениях приложенного сдвигового напряжения  $\tau$  для малоугловой ( $\omega = 5^\circ$ , рис. 3, *a*) и большеугловой ( $\omega = 30^\circ$ , рис. 3, *b*) границ в пленке толщиной  $2d = 400 \text{ nm}$  при размере зерна  $a = 10 \text{ nm}$  и угле  $\alpha = 45^\circ$ . При сравнительно малом  $\tau$  (здесь при  $\tau = 0$ ) функция  $\Delta W(p)$  монотонно возрастает, т.е. миграция границы энергетически не выгодна. Когда  $\tau$  достигает некоторого критического значения  $\tau_{c1}$  (здесь  $\tau_{c1} \approx 34$  и  $272 \text{ MPa}$  соответственно для  $\omega = 5^\circ$  и  $30^\circ$ ), при элементарном смещении границы на одно межатомное расстояние  $p = 0.29 \text{ nm}$  изменение  $\Delta W$  становится отрицательным, что может служить критерием начала миграции границы [13]. При этом сама функция  $\Delta W(p)$  становится немонотонной и достигает минимума при смещении  $p = p_{eq}$ , которое будем называть равновесным смещением границы. По мере увеличения  $\tau$  увеличивается и  $p_{eq}$  (рис. 3). Таким образом, при напряжениях, превышающих некоторое критическое, миграция границы происходит в устойчи-

вом режиме, когда ее равновесное положение определяется уровнем приложенного напряжения. Полагая, что в алюминиевой пленке приложенное напряжение не может превысить уровень порядка  $1.5 \text{ GPa}$ , получаем, что малоугловая граница ( $\omega = 5^\circ$ ) может мигрировать в устойчивом режиме на расстояние порядка  $10 \text{ nm}$  (при увеличении  $\tau$  от  $34$  до  $498 \text{ MPa}$ ), а большеугловая граница ( $\omega = 30^\circ$ ) не может сместиться к поверхности пластины дальше чем на  $2 \text{ nm}$ . Когда  $\tau$  достигает второго критического значения  $\tau_{c2}$  (здесь  $\tau_{c2} = 498 \text{ MPa}$  для  $\omega = 5^\circ$  и отсутствует ( $> 1.5 \text{ GPa}$ ) для  $\omega = 30^\circ$ ), функция  $\Delta W(p)$  становится монотонно убывающей. Это означает, что при  $\tau > \tau_{c2}$  миграция границы происходит в неустойчивом режиме, когда ее положение уже не зависит от уровня  $\tau$  [13].

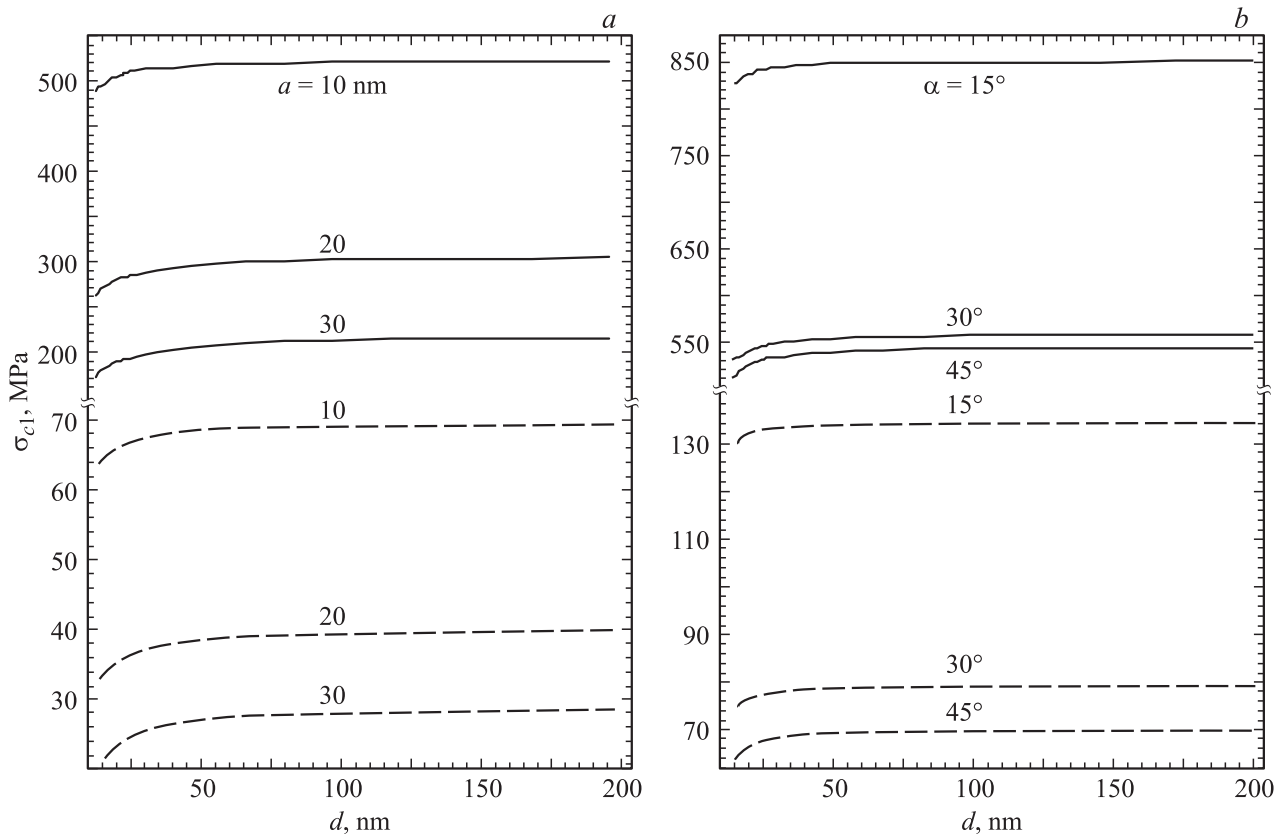
Рассмотрим, как ведет себя первое критическое напряжение в зависимости от параметров системы: угла разориентировки границы  $\omega$ , размера зерна  $a$ , полутолщины пленки  $d$  и угла  $\alpha$  между соседней границей зерна и свободной поверхностью пленки. На рис. 4 приведены построенные численно зависимости первого критического растягивающего напряжения  $\sigma_{c1} = 2\tau_{c1}/\sin 2\alpha$  от полутолщины пленки  $d$  при различных значениях  $\omega$ ,  $a$  и  $\alpha$ . Видно, что  $\sigma_{c1}$  быстро увеличивается с ростом угла разориентировки границы  $\omega$ . При выбранных значениях параметров модели и малых  $\omega$  (здесь  $\omega = 5^\circ$ )  $\sigma_{c1}$  может принимать значения примерно от  $20$  до  $134 \text{ MPa}$ , при больших  $\omega$  (здесь  $\omega = 30^\circ$ ) — примерно от  $170$  до  $850 \text{ MPa}$ . Важно, что  $\sigma_{c1}$  уменьшается с ростом размера зерна  $a$ . Это означает, что мелкие зерна с малоугловыми границами значительно менее устойчивы к огрублению, чем зерна того же размера с большеугловыми границами, и более устойчивы, чем крупные зерна с малоугловыми границами. К аналогичным выводам пришли авторы [1,13,14] в моделях миграции границ зерен в бесконечной среде.

С уменьшением толщины пленки критическое напряжение  $\sigma_{c1}$  падает, причем в интервале изменения  $d$  от  $50$  до  $200 \text{ nm}$  оно меняется очень слабо, а в интервале от  $15$  до  $50 \text{ nm}$  — довольно заметно. Это объясняется тем, что уменьшение толщины пластины приводит к существенной экранировке упругих полей дисклинаций. Следовательно, энергия дисклинационного диполя уменьшается, а следовательно, понижается и критическое напряжение. Критическое напряжение  $\sigma_{c1}$  падает также при стремлении угла  $\alpha$  к  $45^\circ$ .

Заметим, что истинные растягивающие напряжения величиной до  $450 \text{ MPa}$  наблюдались в экспериментах по растяжению нанокристаллических пленок  $\text{Al}$  толщиной  $180 \text{ nm}$  со средним размером зерна  $40 \text{ nm}$  [20]. При напряжении порядка  $190 \text{ MPa}$  в одной из таких пленок начался интенсивный рост зерен, в этом случае максимальное напряжение не превысило  $200 \text{ MPa}$ . Увеличение толщины пленок до  $380 \text{ nm}$  с одновременным увеличением начального среднего размера зерна до  $90 \text{ nm}$  (примерно в  $2$  раза) привело к понижению напряжения, соответствующего началу интенсивного роста зерен,



**Рис. 3.** Зависимости изменения полной энергии системы  $\Delta W$  от смещения границы  $p$  при  $d = 200 \text{ nm}$ ,  $a = 10 \text{ nm}$  и  $\alpha = 45^\circ$  для малоугловой границы,  $\omega = 5^\circ$  (*a*) и большеугловой границы,  $\omega = 30^\circ$  (*b*). Около кривых указаны значения  $\tau$  в  $\text{GPa}$ .



**Рис. 4.** Зависимости первого критического напряжения  $\sigma_{c1}$  от полутолщины пленки  $d$  в случае малоугловой ( $\omega = 5^\circ$ , штриховые линии) и большеугловой ( $\omega = 30^\circ$ , сплошные линии) границ при  $\alpha = 45^\circ$  и разных  $a$  (а) и  $a = 10$  nm и разных  $\alpha$  (б).

примерно до 130 МПа (приблизительно в 1.5 раза). Это соответствует понижению рассчитанных значений  $\sigma_{c1}$  примерно в 1.5–2 раза при увеличении размера зерна  $a$  в 2 раза (с 10 до 20 nm, рис. 4, а). Таким образом, и уровень рассчитанных критических напряжений, и снижение  $\sigma_{c1}$  с ростом размера зерна  $a$  хорошо согласуются с результатами экспериментов [20]. В то же время отсутствие экспериментов с пленками разной толщины в диапазоне от 30 до 100 nm с одинаковым размером зерна не позволяет пока проверить полученные зависимости  $\sigma_{c1}(d)$ .

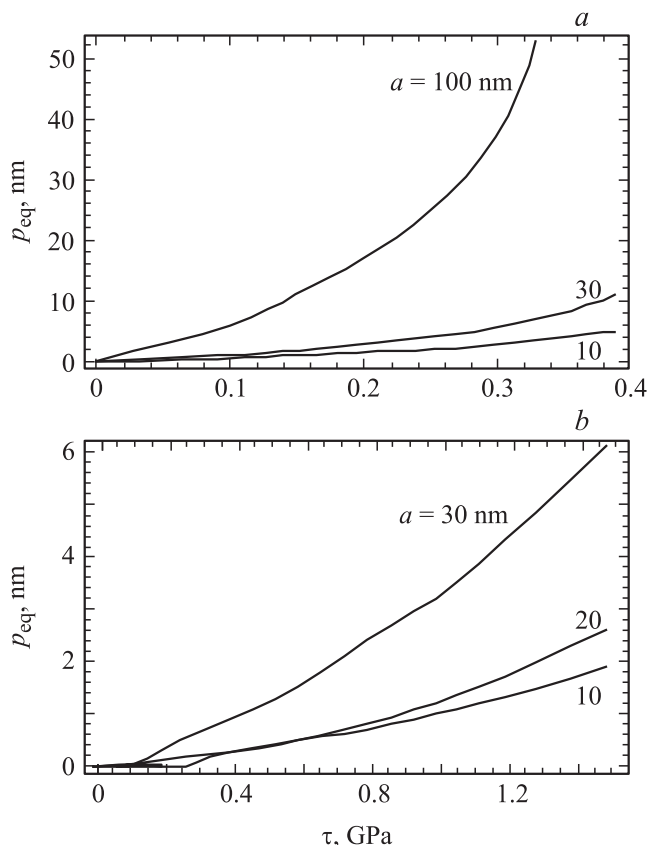
Таким образом, установлено, что уменьшению первого критического напряжения способствует: 1) уменьшение угла разориентировки границы; 2) увеличение размера зерна; 3) уменьшение толщины пленки; 4) стремление к  $45^\circ$  угла между направлением миграции и свободной поверхностью пленки.

Рассмотрим теперь зависимости равновесного смещения границы  $p_{eq}$  от приложенного сдвигового напряжения  $\tau$  при различных значениях параметров модели (рис. 5). Естественно, что с ростом  $\tau$  равновесное смещение  $p_{eq}$  увеличивается. При этом на кривых  $p_{eq}(\tau)$  четко прослеживаются две стадии: 1) начальная стадия, на которой смещение практически отсутствует; 2) стадия роста равновесного смещения. Здесь, как и раньше, ситуация сильно зависит от угла

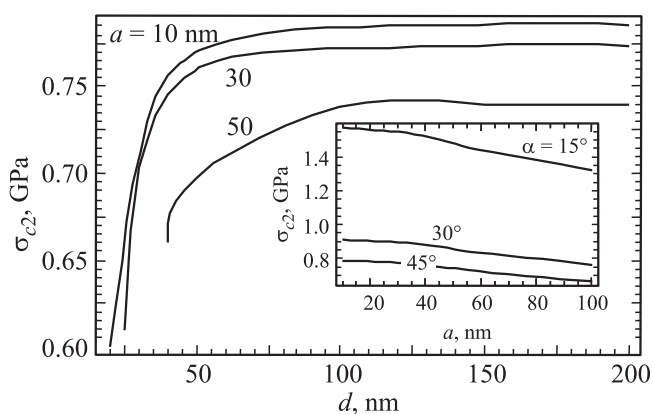
разориентировки границы  $\omega$  (с уменьшением  $\omega$  равновесное смещение при одинаковых  $\tau$  увеличивается). Отметим, что при достаточно больших значениях  $\tau$  равновесное смещение границы  $p_{eq}$  существенно зависит от ее начальной длины  $a$ : чем больше  $a$ , тем больше  $p_{eq}$ . При малых  $\tau$  влияние  $a$  на  $p_{eq}$  значительно слабее. При этом  $p_{eq}$  настолько слабо зависит от толщины пленки, что здесь эти зависимости не приводятся. В первом приближении можно считать, что  $p_{eq}$  не зависит от  $d$ .

Поскольку для большеугловых границ в этой модели второе критическое напряжение отсутствует, т.е. большеугловая граница все время мигрирует в устойчивом режиме, при обсуждении этого напряжения рассмотрим только случай малоугловой границы с углом разориентировки  $\omega = 5^\circ$ . О влиянии основных параметров модели на второе критическое растягивающее напряжение  $\sigma_{c2} = 2\tau_{c2}/\sin 2\alpha$  можно судить по рис. 6, на котором приведены зависимости  $\sigma_{c2}$  от полутолщины пленки  $d$  и размера зерна  $a$ . Видно, что  $\sigma_{c2}$  уменьшается с уменьшением  $d$  и с увеличением  $a$  и угла  $\alpha$ .

Интересно, что в более ранних теоретических моделях, построенных в приближении бесконечной среды, никакой зависимости между  $\sigma_{c2}$  и  $a$  установлено не было. Например, в модели [13] для второго критического сдвигового напряжения была получена оценка  $\tau_{c2} \approx 0.8D\omega$ , которая в случае Al дает для  $\omega = 5^\circ$  по-



**Рис. 5.** Зависимости равновесного смещения границы  $p_{eq}$  от приложенного сдвигового напряжения  $\tau$  при  $d = 200$  nm,  $\alpha = 45^\circ$  и различных значениях начальной длины границы  $a$  для малоугловой границы,  $\omega = 5^\circ$  (a) и большеугловой границы,  $\omega = 30^\circ$  (b).



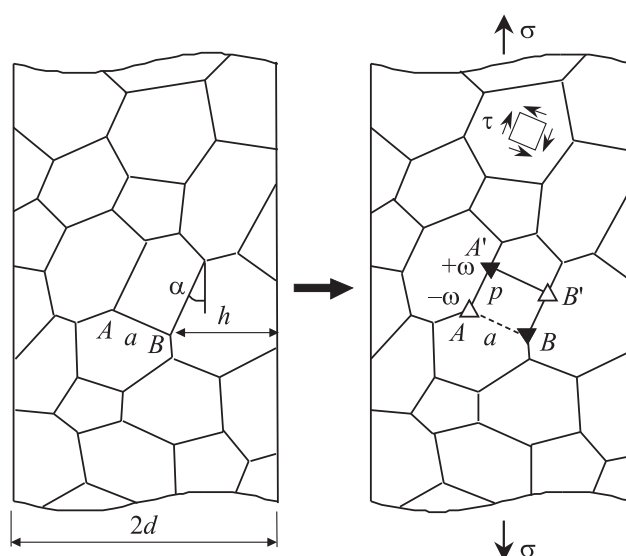
**Рис. 6.** Зависимость второго критического напряжения  $\sigma_{c2}$  от полутолщины пленки  $d$  в случае малоугловой границы ( $\omega = 5^\circ$ ) при  $\alpha = 45^\circ$  и различных  $a$ . На вставке показана зависимость  $\sigma_{c2}$  от размера зерна  $a$  в случае такой же границы при  $d = 200$  nm и различных углах  $\alpha$ .

стоянное значение порядка 0.4 GPa. В пересчете на нормальное напряжение при  $\alpha = 45^\circ$  получаем 0.8 GPa, что вполне соответствует значениям (от 0.65 до 0.80 GPa) на кривой, приведенной на вставке к рис. 6 для  $45^\circ$ .

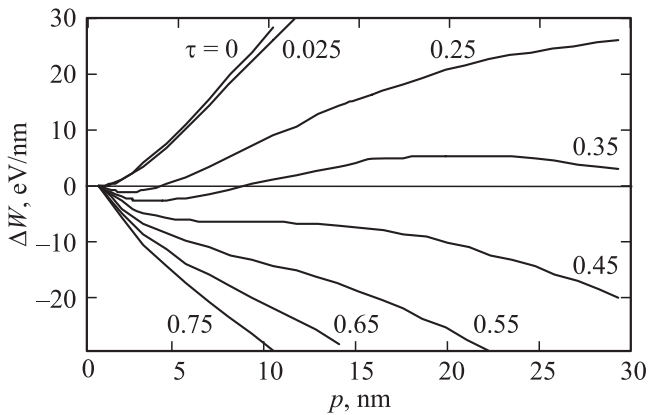
Полученные зависимости  $\sigma_{c2}(d)$  соответствуют аналогичным зависимостям  $\sigma_{c1}(d)$ . Можно заключить, что чем тоньше пленка, тем менее устойчивы границы зерен, выходящих на ее поверхности.

### 3. Миграция границы зерна в центральной области тонкой пленки

Поместим теперь симметричную границу наклона  $AB$  в центральную область растянутой тонкой пленки таким образом, чтобы она не достигала поверхности пленки, а была ограничена тройными стыками с соседними границами зерен (рис. 7). Атермическая миграция такой границы под действием приложенного напряжения  $\sigma$  сопровождается образованием уже не диполя (как в разделе 2), а квадрупольных частичных клиновидных дисклинаций [13], состоящего из подвижного диполя  $A'B'$  и неподвижного диполя  $AB$ . В этом случае изменение полной энергии системы  $\Delta W$  описывается формулой (1), в которой первым слагаемым становится погонная упругая энергия дисклинационного квадруполь (  $W_{dd} \rightarrow W_{qd}$  ), второе и третье слагаемые пропадают, поскольку граница мигрирует внутри пленки и сохраняет при этом свою длину, а четвертое слагаемое преобразуется к виду  $A = \tau \omega a$  [13]. Упругую энергию дисклинационного квадруполь  $W_{qd}$  в тонкой пленке находили как работу по зарождению квадруполь в его собственном поле напряжений, рассчитанном с помощью решения для двухосного дисклинационного диполя в тонкой пла-



**Рис. 7.** Модель миграции межзеренной границы длиной  $a$  с углом разориентировки  $\omega$  в центральной части тонкой пленки толщиной  $2d$ . Слева показано начальное положение границы  $AB$  при  $\sigma = 0$ , справа — смещение границы в положение  $A'B'$  и образование дисклинационного квадруполь при  $\sigma > \sigma_{c1}$ .  $h$  — расстояние до свободной поверхности пленки. Остальные обозначения те же, что на рис. 1.



**Рис. 8.** Зависимости изменения полной энергии системы  $\Delta W$  от смещения границы  $p$  в случае малоугловой границы ( $\omega = 5^\circ$ ) при  $d = h = 200$  nm,  $a = 30$  nm,  $\alpha = 45^\circ$  и различных значениях  $\tau$ , указанных около кривых в GPa

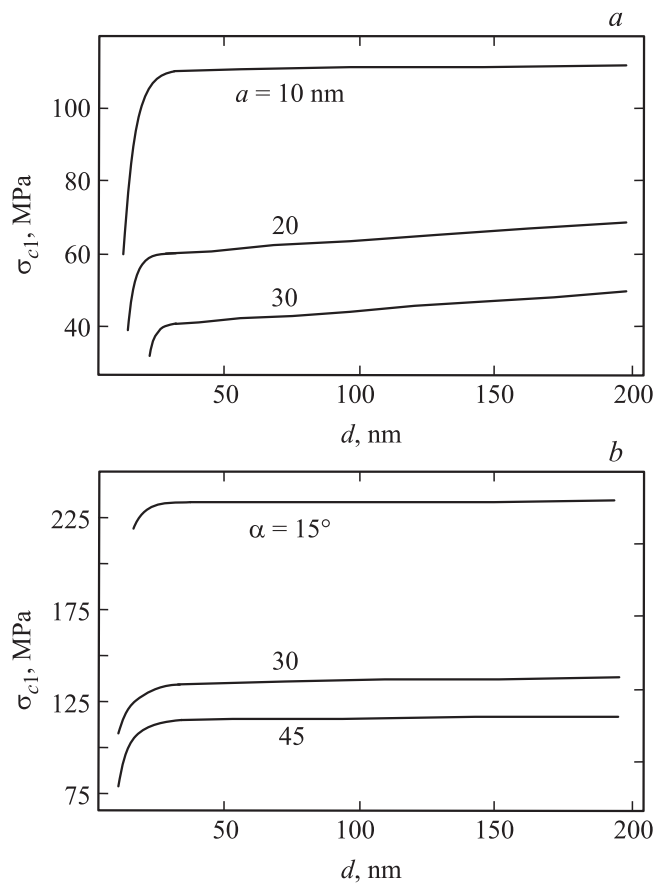
стине [32,33]. Окончательное выражение, полученное в интегральном виде, здесь не приводится из-за его громоздкости.

Численный анализ изменения полной энергии  $\Delta W$  выполнялся для того же набора параметров, характерных для пленок нанокристаллического Al, что и в расчетах по предыдущей модели (см. раздел 2). На рис. 8 представлены рассчитанные зависимости  $\Delta W(p)$  при различных значениях  $\tau$  и следующих значениях параметров системы:  $\omega = 5^\circ$ ,  $d = h = 200$  nm,  $a = 30$  nm,  $\alpha = 45^\circ$ . Видно, что эти зависимости аналогичны приведенным на рис. 2. При относительно малом внешнем напряжении (здесь  $\tau = 0-25$  МПа) функция  $\Delta W(p)$  монотонно возрастает (граница остается неподвижной). Когда  $\tau$  достигает некоторого критического значения  $\tau_{c1}$  (здесь  $\tau_{c1} = 71.7$  МПа), при элементарном смещении границы на одно межатомное расстояние ( $p = 0.3$  nm) величина  $\Delta W$  становится отрицательной, что означает начало миграции границы. При этом граница мигрирует в устойчивом режиме, т.е. ее равновесное положение определяется уровнем  $\tau$ . Когда  $\tau$  достигает второго критического значения  $\tau_{c2}$  (здесь  $\tau_{c2} = 498$  МПа), функция  $\Delta W(p)$  становится монотонно убывающей. Таким образом, при  $\tau \geq \tau_{c2}$  миграция границы происходит в неустойчивом режиме.

Рассмотрим, как меняется первое критическое нормальное напряжение  $\sigma_{c1}$  в зависимости от параметров системы: полутолщины пленки  $d$ , размера зерна (длины границы)  $a$  и угла  $\alpha$  между направлением миграции границы и свободной поверхностью пленки. Это критическое напряжение определяется из условия  $\Delta W(p \rightarrow b_0, \sigma_{c1}) = 0$ . На рис. 9 приведены построенные численно зависимости  $\sigma_{c1}(d)$  для случая малоугловой границы ( $\omega = 5^\circ$ ) при разных  $a$  и  $\alpha$ . Поскольку в этой модели  $\omega$  входит линейно в указанное выше критическое условие, случай большеугловой границы здесь отдельно не рассматривается. Критическое напряжение  $\sigma_{c1}$  для границы наклона с произвольным углом разориентиров-

ки  $\omega'$  можно получить из приведенных на рис. 9 данных, просто домножая  $\sigma_{c1}$  для  $\omega = 5^\circ$  на отношение  $\omega'/5^\circ$ . В целом, поведение  $\sigma_{c1}$  в зависимости от параметров системы совпадает со случаем, когда большеугловая граница зерна выходит на поверхность пленки (см. раздел 2). В частности, с увеличением размера зерна  $a$  первое критическое напряжение  $\sigma_{c1}$  быстро уменьшается, оно минимально при угле  $\alpha$ , близком к  $42^\circ$ , и возрастает с увеличением толщины пленки. Как и раньше, быстрый рост  $\sigma_{c1}$  при малых толщинах пленки (в интервале изменения  $2d$  от 20 до 60 nm) сменяется слабым линейным ростом при больших (при  $2d > 100$  nm). Таким образом, размерный эффект становится существенным, когда размер нанозерна оказывается сопоставимым с толщиной пленки, т.е. когда свободные поверхности пленки оказывают сильное экранирующее действие на развитие дисклинационной структуры. В более толстых пленках эта экранировка подавляется самоэкранировкой дисклинационного квадруполя, и размерный эффект постепенно ослабевает.

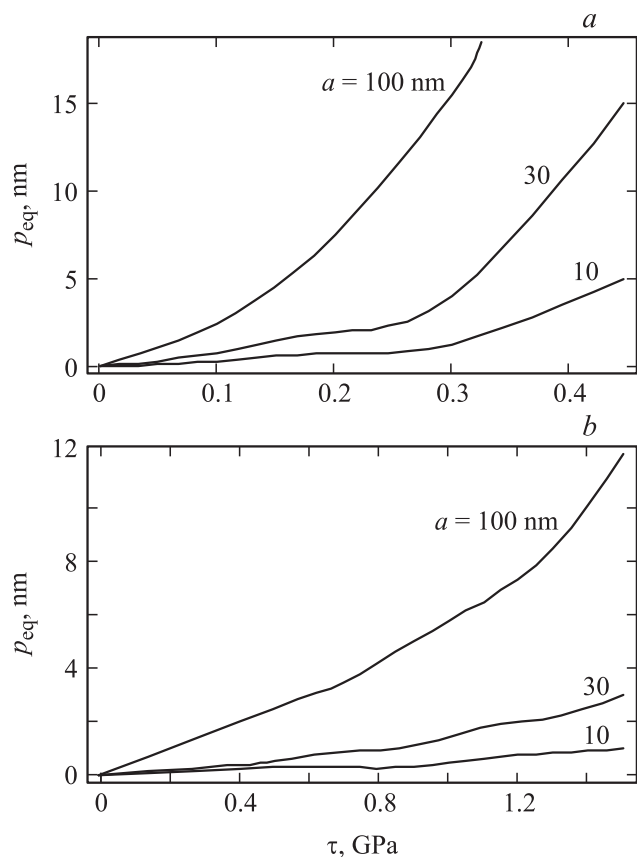
Как и в первой модели, равновесное смещение определялось по графикам функции  $\Delta W(p)$  как значение  $p = p_{eq}$ , соответствующее минимуму этой функции. Полученные таким образом зависимости  $p_{eq}$  от прило-



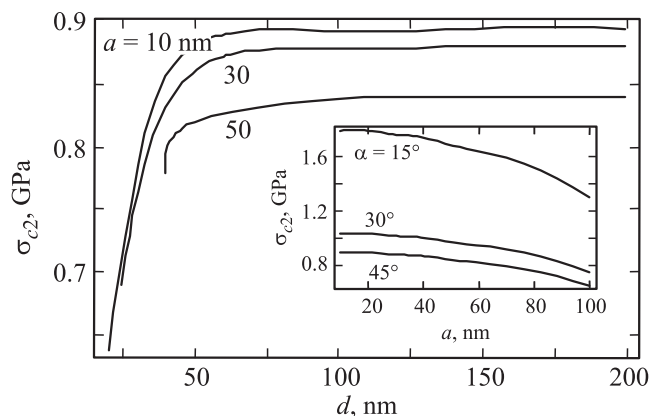
**Рис. 9.** Зависимости критического напряжения  $\sigma_{c1}$  от полутолщины пленки  $d$ : *a* — при  $\alpha = 45^\circ$  и различных  $a$ ; *b* — при  $a = 10$  nm и различных  $\alpha$ .

женного напряжения  $\tau$  при  $d = h = 200$  nm,  $\alpha = 45^\circ$  и различных значениях размера зерна  $a$  показаны на рис. 10 для малоугловой (a) и большеугловой (b) границ. Сравнивая их с кривыми на рис. 5, видим, что, как и раньше, малоугловые границы могут смещаться на значительные равновесные расстояния, достигающие при  $a = 10$  и 30 nm примерно половины размера зерна:  $p_{\text{eq}} \approx a/2 \approx 5$  и 15 nm соответственно. Заметим, что на рис. 10, a кривые обрываются при тех значениях приложенного напряжения  $\tau$ , при которых миграция границы переходит в неустойчивый режим, т.е. при втором критическом напряжении. В отличие от малоугловых границ большеугловые границы в рамках этой модели не могут переходить к неустойчивому режиму миграции из-за ограничения на уровень  $\tau$  (для Al принималось, что  $\tau \leq 1.5$  GPa). При значении  $\tau$  порядка этого предельного уровня большеугловая граница с углом разориентировки  $\omega = 30^\circ$  может сместиться на незначительное расстояние порядка 1 и 3 nm при  $a = 10$  и 30 nm соответственно (рис. 10, b), т.е. на  $p_{\text{eq}} \approx a/10$ .

При изменении других параметров задачи (угла  $\alpha$ , полутолщины пленки  $d$  и расстояния до поверхности  $h$ ) кривые  $p_{\text{eq}}(\tau)$  практически совпадают.



**Рис. 10.** Зависимости равновесного смещения границы зерна  $p_{\text{eq}}$  от приложенного сдвигового напряжения  $\tau$  при  $d = h = 200$  nm,  $\alpha = 45^\circ$  и различных значениях длины границы  $a$  для малоугловой границы,  $\omega = 5^\circ$  (a) и большеугловой границы,  $\omega = 30^\circ$  (b).



**Рис. 11.** Зависимость второго критического напряжения  $\sigma_{c2}$  от полутолщины пленки  $d$  в случае малоугловой границы ( $\omega = 5^\circ$ ) при  $d = h$ ,  $\alpha = 45^\circ$  и различных  $a$ . На вставке показана зависимость  $\sigma_{c2}$  от размера зерна  $a$  в случае такой же границы при  $d = h = 200$  nm и различных  $\alpha$ .

Рассмотрим теперь второе критическое нормальное напряжение  $\sigma_{c2}$ , при котором миграция границы зерна становится неустойчивой. На вставке к рис. 11 приведены полученные численно зависимости этого напряжения от размера зерна  $a$  для малоугловой границы с углом разориентировки  $\omega = 5^\circ$  при  $d = h = 200$  nm и различных значениях угла  $\alpha$ . Видно, что при увеличении  $a$  уровень  $\sigma_{c2}$  уменьшается, как это было и в первой модели (рис. 6), хотя здесь он уже значительно (в разы) выше. Как уже отмечалось, в более ранних теоретических моделях, построенных в приближении бесконечной среды, никакой зависимости между  $\sigma_{c2}$  и  $a$  не было. Появление зависимости  $\sigma_{c2}(a)$  в данной модели объясняется учетом свободных поверхностей пластины. При увеличении размера зерна  $a$  дисклинационный диполь  $AA'$  приближается к левой поверхности пленки, что приводит, с одной стороны, к уменьшению упругой энергии этого диполя, а с другой стороны, к снижению энергии его упругого взаимодействия с диполем  $BB'$ . Очевидно, уменьшение первого (положительного) слагаемого превалирует над уменьшением второго (отрицательного) и суммарная упругая энергия дисклинационного квадруполя убывает, что и приводит к падению второго критического напряжения с ростом размера зерна.

Аналогичное объяснение можно дать и уменьшению  $\sigma_{c2}$  с уменьшением толщины пленки (рис. 11). Особенно сильно этот эффект проявляется в том случае, когда толщина пленки  $2d$  становится порядка 150 nm и меньше. Например, при размере зерна  $a = 10$  nm уменьшение толщины пленки от 150 до 50 nm приводит к снижению  $\sigma_{c2}$  от примерно 0.9 до 0.7 GPa, т.е. примерно на 22%. В относительно толстых пленках (при  $2d > 150$  nm) этот эффект для относительно крупного зерна (здесь для  $a = 50$  nm) существенно ослабляется, а для мелкого (здесь для  $a = 10$  и 30 nm) практически исчезает. Действительно, при таком соотношении размера зерна и толщины пленки самоэкранировка дисклинационного



квадруполя полностью превалирует над экранирующим воздействием свободных поверхностей, находящийся в центральной области пленки квадруполь практически „не чувствует“ их присутствия.

Уменьшение  $\sigma_{c2}$  при стремлении угла  $\alpha$  к  $45^\circ$  объясняется в основном геометрическим фактором: при переходе к критическому сдвиговому напряжению угловая зависимость практически пропадает.

#### 4. Заключение

Предложены две теоретические модели, описывающие атермическую миграцию границ зерен в растянутых сверхтонких нанокристаллических пленках. В первой модели граница зерна выходит на свободную поверхность пленки, во второй — располагается в ее центральной области. В рамках континуального дислокационно-дисклинационного описания рассчитаны изменения полной энергии системы, связанные с миграцией границы, определены критические напряжения начала миграции и перехода от устойчивой миграции к неустойчивой, найдены равновесные положения границы. Исследованы зависимости рассчитанных величин от длины границы, угла разориентировки, положения и ориентации границы в пленке, а также от толщины пленки. Полученные значения для критических напряжений и равновесного смещения границы зерна в сверхтонкой пленке нанокристаллического Al сопоставимы с известными из литературы экспериментальными данными. Критические напряжения, определяющие начало миграции границы и ее переход в неустойчивый режим, уменьшаются с уменьшением угла разориентировки границы и толщины пленки, с ростом размера зерна и со стремлением угла между направлением миграции границы и плоскостью свободной поверхности пленки к значениям порядка  $42\text{--}45^\circ$ . Пока граница мигрирует в устойчивом режиме, ее равновесное смещение увеличивается с ростом приложенного напряжения. Равновесное смещение границы увеличивается по мере увеличения ее размера и уменьшения угла разориентировки и практически не зависит от толщины пленки.

Таким образом, наименее устойчивыми к росту оказываются наиболее крупные зерна в самых тонких пленках, причем вблизи поверхности пленки эти зерна менее устойчивы, чем в ее глубине. Наиболее выгодной для атермического роста зерна является ситуация, когда мигрирующая граница выходит на поверхность тонкой пленки.

#### Список литературы

- [1] М.Ю. Гуткин, К.Н. Микаелян, И.А. Овидько. ФТТ **50**, 1216 (2008).
- [2] М.Ю. Gutkin. In: Nanostructured metals and alloys: processing, microstructure, mechanical properties and applications / Ed. S.H. Whang. Woodhead Publ. Ltd, Oxford (2011). P. 239.
- [3] J.W. Cahn, Y. Mishin, A. Suzuki. Acta Mater. **54**, 4953 (2006).
- [4] L. Zhou, N. Zhou, G. Song. Phil. Mag. **86**, 5885 (2006).
- [5] H. Zhang, D.J. Srolovitz, J.F. Douglas, J.A. Warren. Acta Mater. **55**, 4527 (2007).
- [6] V.A. Ivanov, Y. Mishin. Phys. Rev. B **78**, 064 106 (2008).
- [7] F. Momprou, D. Caillard, M. Legros. Acta Mater. **57**, 2198 (2009).
- [8] D. Caillard, F. Momprou, M. Legros. Acta Mater. **57**, 2390 (2009).
- [9] Y. Mishin, M. Asta, J. Li. Acta Mater. **58**, 1117 (2010).
- [10] S.V. Bobylev, M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko. Acta Mater. **52**, 3793 (2004).
- [11] С.В. Бобылев, М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. ФТТ **46**, 1986 (2004).
- [12] J.C.M. Li. Phys. Rev. Lett. **96**, 215 506 (2006).
- [13] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko. Appl. Phys. Lett. **87**, 251 916 (2005).
- [14] M.Yu. Gutkin, K.N. Mikaelyan, I.A. Ovid'ko. Scripta Mater. **58**, 850 (2008).
- [15] Н.Ф. Морозов, И.А. Овидько, А.Г. Шейнерман. ДАН **419**, 184 (2008).
- [16] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, E.C. Aifantis. Acta Mater. **56**, 2718 (2008).
- [17] I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba, A.K. Mukherjee. Scripta Mater. **62**, 387 (2010).
- [18] S.V. Bobylev, I.A. Ovid'ko. Rev. Adv. Mater. Sci. **22**, 39 (2009).
- [19] С.В. Бобылев, Н.Ф. Морозов, И.А. Овидько. Mater. Phys. Mech. **10**, 30 (2010).
- [20] D.S. Gianola, S. Van Petegem, M. Legros, S. Brandstetter, H. Van Swygenhoven, K.J. Hemker. Acta Mater. **54**, 2253 (2006).
- [21] D.S. Gianola, D.H. Warner, J.F. Molinari, K.J. Hemker. Scripta Mater. **55**, 649 (2006).
- [22] F. Sansoz, V. Dupont. Appl. Phys. Lett. **89**, 111 901 (2006).
- [23] D. Pan, S. Kuwano, T. Fujita, M.W. Chen. Nano Lett. **7**, 2108 (2007).
- [24] D.S. Gianola, B.G. Mendis, X.M. Cheng, K.J. Hemker. Mater. Sci. Eng. A **483–484**, 637 (2008).
- [25] M. Legros, D.S. Gianola, K.J. Hemker. Acta Mater. **56**, 3380 (2008).
- [26] T.J. Rupert, D.S. Gianola, Y. Gan, K.J. Hemker. Science **326**, 1686 (2009).
- [27] J.A. Sharon, P.-C. Su, F.B. Prinz, K.J. Hemker. Scripta Mater. **64**, 25 (2011).
- [28] M. Jin, A.M. Minor, E.A. Stach, J.W. Morris, Jr. Acta Mater. **52**, 5381 (2004).
- [29] W.A. Soer, J.Th.M. De Hosson, A.M. Minor, J.W. Morris, Jr., E.A. Stach. Acta Mater. **52**, 5783 (2004).
- [30] J.Th.M. De Hosson, W.A. Soer, A.M. Minor, Z. Shan, E.A. Stach, S.A. Syed Asif, O.L. Warren. J. Mater. Sci. **41**, 7704 (2006).
- [31] M. Jin, A.M. Minor, J.W. Morris, Jr. Thin Solid Films **515**, 3202 (2007).
- [32] А.Л. Колесникова, Н.Д. Приемский, А.Е. Романов. Препринт ФТИ АН СССР № 869. Л. (1984). 43 с.
- [33] В.И. Владимиров, А.Л. Колесникова, А.Е. Романов. ФММ **60**, 1106 (1985).