

01,07

Кристаллогеометрия скольжения винтовых дислокаций в нанокристаллах вольфрама

© Е.В. Саданов

ННЦ „Харьковский физико-технический институт“ НАН Украины,
Харьков, Украина

E-mail: sadanov@kipt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 1 августа 2014 г.)

Методами полевой ионной микроскопии в нанокристаллах вольфрама обнаружена зигзагообразность низкотемпературного скольжения дислокаций в пересекающихся плоскостях $\{110\}$ и $\{211\}$, принадлежащих кристаллографической зоне $\langle 111 \rangle$. Показано, что в пределах разрешения полевого ионного микроскопа ядра винтовых дислокаций $1/2[111]$ выявляются нерасщепленными. Экспериментально обнаружены смещения поверхностных атомов в метастабильные положения в области следа движения винтовой дислокации.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины в рамках совместных научных проектов НАНУ–РФФИ (проект № 32-08-14/1).

1. Введение

ОЦК-металлы в соответствии с общими закономерностями пластического течения деформируются путем скольжения дислокаций вдоль плотноупакованных плоскостей $\{110\}$, $\{211\}$ и $\{321\}$ в направлении $\langle 111 \rangle$. Электронно-микроскопические исследования ОЦК-металлов, деформированных при низких температурах, выявляют сравнительно длинные винтовые дислокации, что обычно связывается с низкой подвижностью краевых и смешанных дислокаций и определяющей ролью винтовых дислокаций в процессах пластической деформации [1,2]. Механические свойства этих металлов контролируются скольжением винтовых дислокаций, характеризующихся непланарностью структуры их ядер, в периодическом решеточном потенциале. Хирш [3] впервые предположил, что ядро винтовой дислокации $1/2\langle 111 \rangle$ вытянуто в нескольких плотноупакованных плоскостях, принадлежащих зоне $\langle 111 \rangle$. Этот тип конфигурации ядра дислокации, обнаруженный в последующих работах [4], ответствен не только за высокое значение напряжения Пайерлса, но и за кристаллогеометрию скольжения дислокаций. Несмотря на то что пластическая деформация ОЦК-металлов интенсивно изучалась в течение последних десятилетий, к настоящему времени остается невыясненным ряд вопросов о связи структуры ядер дислокаций с механизмом пластической деформации. Среди них фундаментальной является проблема экспериментального определения элементарных плоскостей скольжения винтовых дислокаций и их топографии скольжения на атомном и наномасштабном уровнях. Эта проблема может быть решена с помощью кристаллографического анализа атомного рельефа поверхности деформированных металлов методами высокоразрешающей микроскопии.

Пересекающие поверхность кристалла дислокации с ненулевой компонентой вектора Бюргерса вдоль норма-

ли к поверхности создают на ней атомные ступеньки, завершающиеся на линиях дислокаций. Такие ступеньки отражают морфологию скольжения и играют существенную роль в зарождении и размножении дислокаций, формировании нанотопографии поверхности в процессе деформации. Ступеньки в значительной степени определяют динамику развития приповерхностных дислокационных структур. Обширная количественная информация о формировании атомного рельефа поверхности при скольжении дислокаций в ГЦК-металлах была получена с использованием сканирующей туннельной микроскопии [1,5,6]. Особенности морфологии геликоидальной поверхности, формируемой полевым испарением вблизи ядер неподвижных винтовых дислокаций в ОЦК-металлах, были изучены методами полевой ионной микроскопии (ПИМ) [7,8]. Экспоненциальная зависимость тока полевой ионизации от напряженности электрического поля над выступающими поверхностными атомами обуславливает высокое (до 0.2 \AA) разрешение ПИМ по вертикали [7,9]. Это позволяет использовать ПИМ для анализа изменений атомной топографии поверхности в результате перемещения и выхода на нее дислокаций с отличной от нуля винтовой компонентой вектора Бюргерса. В настоящей работе методами ПИМ исследованы особенности атомной топографии поверхности и кристаллогеометрия низкотемпературного скольжения винтовых дислокаций в игольчатых нанокристаллах вольфрама.

2. Методика эксперимента

Исследования проводились в двухкамерном полевым ионном микроскопе [10] с охлаждением образцов жидким водородом и криогенной откачкой до давления остаточных газов $\sim 10^{-6}$ Па. Игольчатые образцы с радиусом кривизны вершины $10\text{--}50 \text{ nm}$ изготавливались с помощью электрохимического травления поликристал-

лической вольфрамовой проволоки с размером зерен ~ 240 nm и средней плотностью дислокаций $\sim 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Ввиду малости размеров образцов и возможности выхода дислокаций на боковую поверхность под действием сил изображения вероятность наблюдения дислокаций обычно исключительно мала. Применение в микроскопе сверхвысоковакуумного шлюзования и внутреннего микроканального усилителя яркости изображения обеспечило повышение производительности прибора, достаточное для наблюдения и исследования единичных решеточных дислокаций в микрокристаллах.

После установки в микроскоп, предварительной очистки и полировки поверхности образцов полевым испарением образцы деформировались путем нагружения пондеромоторными силами электрического поля плотностью 14–17 GPa. Механические напряжения вблизи атомно-гладкой полусферической поверхности, сформированной полевым испарением, рассчитывались по напряженности электрического поля F

$$\sigma = \varepsilon_0 F^2 / 2, \quad (1)$$

где ε_0 — электрическая постоянная. Напряженность электрического поля определялась по отношению напряжения нагружения образца V к пороговому напряжению полевого испарения V_e , соответствующему скорости испарения 10^{-2} атомных слоя в секунду [7]:

$$F = F_e V / V_e, \quad (2)$$

где F_e — пороговая напряженность испаряющего поля, равная $5.8 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$ для вольфрама при 21 К.

Векторы Бюргерса дислокаций \mathbf{b} определялись сопоставлением ионно-микроскопических изображений участков поверхности, содержащих выходы дислокаций, с результатами математического моделирования изображений в рамках линейной теории упругости, а также с использованием \mathbf{gb} -критерия формирования геликоидальной поверхности в процессе полевого испарения [7]. Здесь \mathbf{g} — вектор обратной решетки, соответствующий грани (hkl) , на которой наблюдается выход дислокации. Благодаря наличию границ зерен, препятствующих релаксации напряжений, деформация электрическим полем би- и поликристаллических образцов не только повышает вероятность наблюдения дислокаций, но и приводит к формированию существенно неоднородных полей упругих напряжений. Последнее условие необходимо для проведения анализа микрогеометрии скольжения для случаев непостоянства направления перемещения дислокаций.

3. Результаты экспериментов и обсуждение

Для исследования микрогеометрии скольжения в процессе наблюдения в полевом ионном микроскопе на предварительно сформированной полевым испарением

поверхности анализировались атомные ступеньки, возникавшие при перемещении дислокаций. Обычно перемещение дислокаций в микрокристаллах имело место при максимальной напряженности электрического поля $5.7 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$, соответствующей порогу низкотемпературного полевого испарения вольфрама. В этих условиях образовавшиеся атомные ступеньки, приводившие к локальному повышению напряженности поля, практически мгновенно испарялись. В настоящей работе в ряде случаев удалось зафиксировать топографические изменения, возникшие в результате перемещения дислокаций при напряженностях поля, близких к полю лучшего изображения ($4.4 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$). При этих сравнительно низких напряженностях поля не происходило предпочтительного испарения ступенек. При нагружении электрическим полем с напряженностью, лежащей в интервале между полем лучшего изображения и пороговым значением поля низкотемпературного испарения вольфрама, на поверхности нанокристаллов возникают отрицательные гидростатические напряжения в диапазоне 8.57–14.38 GPa, близкие к теоретическому пределу прочности [11–13]. Этот же порядок имеют сдвиговые напряжения. При этом сдвиговые напряжения в полусферической части образцов, сформированной полевым испарением, изменяются от нуля до максимального значения на участке порядка радиуса кривизны образца [7]. Соответственно в исследуемой части игольчатого нанокристалла со средним радиусом кривизны 30 nm вблизи его вершины градиент механических напряжений достигает $4.8 \cdot 10^{17} \text{ Pa/m}$. Дополнительная неоднородность напряжений может возникать из-за наличия в нанокристаллических образцах границ зерен, затрудняющих релаксацию напряжений. При такой высокой неоднородности поля механических напряжений следует ожидать смены локальной системы скольжения уже в пределах нанометрового участка перемещения дислокаций.

Бикристаллический образец нагружался электрическим полем напряженностью $5.7 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$, соответствующей механической нагрузке 14.38 GPa, при которой выдерживался в течение 5 s до формирования атомно-гладкой поверхности. После этого напряженность поля снижалась до $4.4 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$ и производилась регистрация ионно-микроскопического изображения (рис. 1, а). В процессе экспонирования при этой напряженности, соответствующей плотности поверхностных механических напряжений 8.57 GPa, наблюдалось скачкообразное формирование атомной ступеньки (рис. 1, б), вызванное скольжением дислокации. Ступенька представляет собой след перемещения, который на атомном уровне характеризует последовательные участки скольжения дислокации. Кристаллогеометрический анализ показывает, что ступенька является извилистой и не ориентирована вдоль какой-либо одной плоскости скольжения. С учетом условий низких температур, при которых исключены процессы переползания, такой вид ступеньки указывает на винтовой характер приповерхностного участка дислокации.

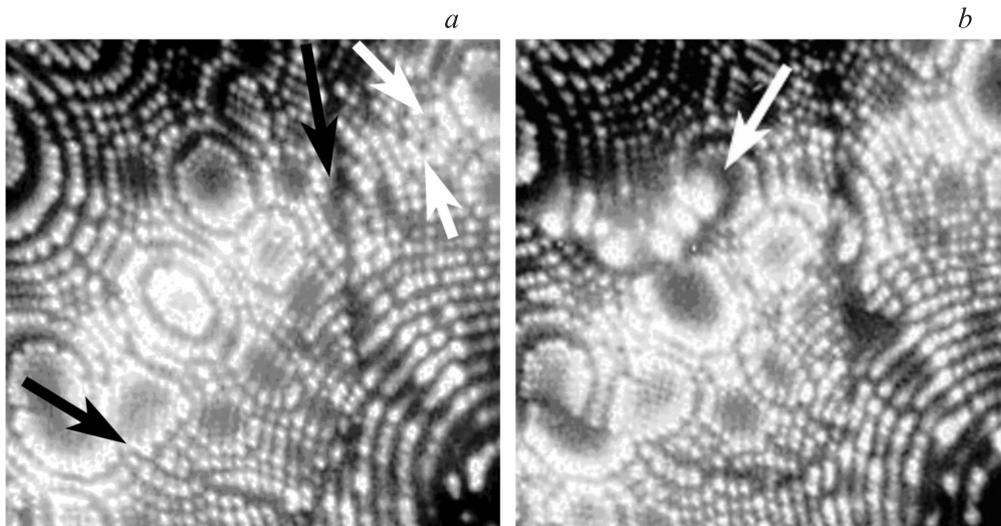


Рис. 1. Ионно-микроскопические изображения игольчатого нанокристалла вольфрама. *a* — после формирования полевым испарением атомно-гладкой поверхности, темными стрелками отмечен след границы зерен, светлые стрелки указывают на две поверхностные вакансии на грани (323) правого зерна; *b* — после появления на поверхности атомной ступеньки (отмечена стрелкой) в результате скольжения дислокации.

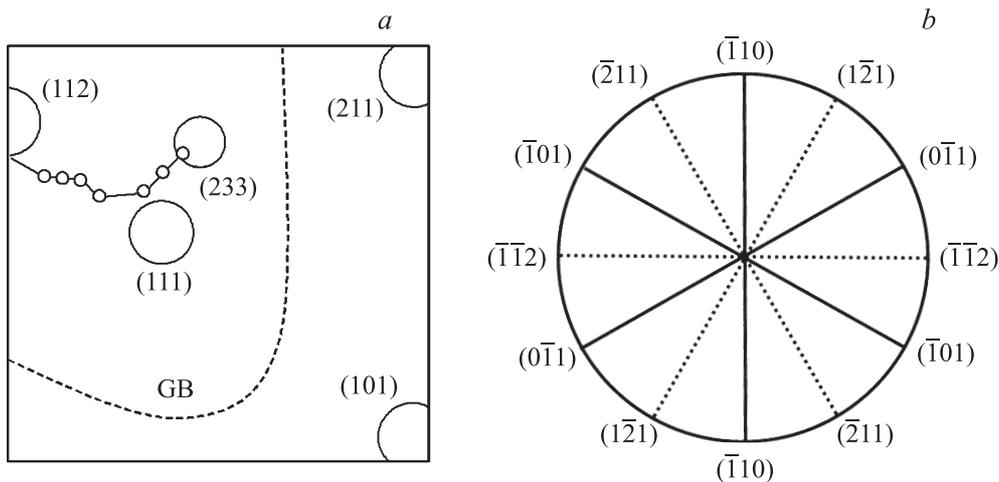


Рис. 2. Схематическое изображение следа перемещения винтовой дислокации $1/2[111]$ (*a*) и стереографическая проекция плотноупакованных плоскостей скольжения $\{211\}$ и $\{110\}$, принадлежащих кристаллографической зоне $[111]$ (*b*). Штриховой линией обозначена граница зерна (GB).

Схематическое изображение следа перемещения винтовой дислокации $1/2[111]$, представленного на рис. 2, *a*, иллюстрирует зигзагообразность низкотемпературного скольжения дислокации при напряжениях, близких к теоретической прочности. Прямолинейные отрезки зигзагообразной поверхностной ступеньки, образовавшейся в процессе перемещения дислокации, соответствуют выходу на поверхность кристалла плотноупакованных плоскостей скольжения. С учетом того, что в качестве возможных элементарных плоскостей скольжения винтовых дислокаций в ОЦК-металлах обычно рассматриваются наиболее плотноупакованные плоскости $\{211\}$ и $\{110\}$, для кристаллографической аттестации отдельных

участков наблюдаемой ионно-микроскопически зигзагообразной поверхности может быть использована стереографическая проекция этих плоскостей скольжения, принадлежащих одной кристаллографической зоне $[111]$, ориентированной вдоль вектора Бюргера (рис. 2, *b*). Точность, с которой может быть определена плоскость скольжения по ориентации следа движения дислокации, сравнительно низка ($\pm 10^\circ$). Дополнительная трудность в определении ориентации поверхностного следа скольжения связана с дисторсией ПИМ-изображения, вызванной анизотропией полевого испарения, и, как следствие, локального увеличения [14]. В результате нарушается параллельность ПИМ-изображений линий выхода

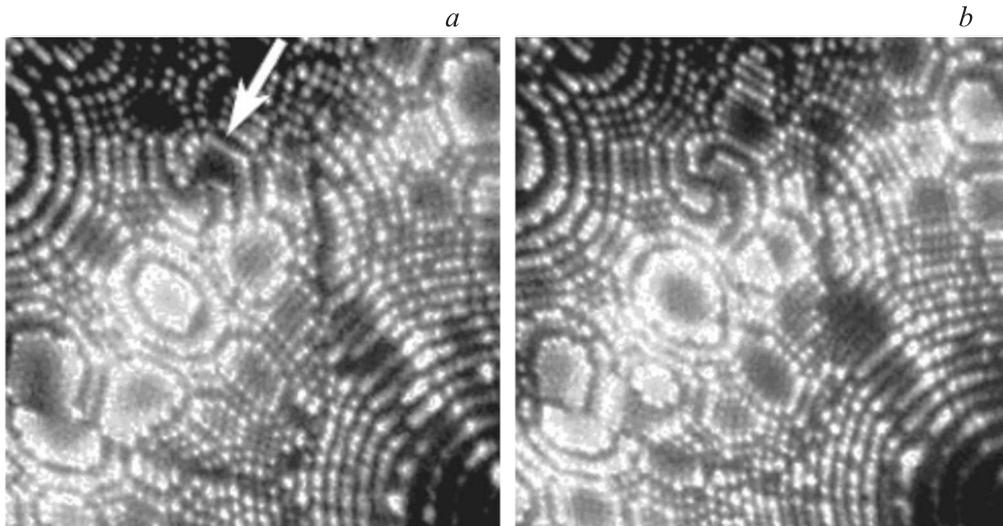


Рис. 3. Формирование геликоидальной поверхности в области выхода дислокации $1/2[111]$ после удаления полевым испарением атомной ступеньки, изображенной на рис. 1, *b*. (*a*) — непосредственно после удаления ступеньки, (*b*) — после дополнительного испарения на глубину одного межплоскостного расстояния (233).

на поверхность плоскостей с одинаковыми индексами Миллера (рис. 2, *a*). Однако этой точности достаточно для альтернативного определения плотноупакованных плоскостей $\{211\}$ или $\{110\}$, разориентированных под углом 30° .

Кристаллогеометрическое рассмотрение конфигурации следа скольжения дислокации показывает, что протяженность прямолинейных отрезков поверхностного следа скольжения дислокации составляет 1.2, 1.5, 0.9, 1.6 и 1.9 nm в плоскостях $(\bar{1}10)$, $(\bar{2}11)$, $(\bar{1}10)$, $(\bar{2}11)$ и $(\bar{1}01)$ соответственно. В предшествующих работах по математическому моделированию низкотемпературного скольжения винтовых дислокаций $1/2[111]$ в ОЦК-металлах было показано, что элементарным актом перемещения дислокации является скольжение на расстояние порядка межатомного вдоль одной из трех плоскостей типа $\{110\}$, принадлежащих кристаллографической зоне $[111]$ [15,16]. Наблюдавшееся в настоящей работе скольжение в нанометровом масштабе вдоль плоскостей $\{211\}$ может быть результатом зигзагообразного скольжения на атомном уровне попеременно вдоль двух плоскостей $\{110\}$, принадлежащих кристаллографической зоне $[111]$ и расположенных под углом 60° друг к другу (рис. 2, *b*).

На атомной ступеньке, образовавшейся в результате скольжения дислокации (рис. 1, *b*), наблюдаются изображения пяти атомов аномально больших размеров с высокой яркостью. Диаметры таких изображений в 2–3 раза превосходят средний диаметр изображения атомов на поверхности вольфрама. Такие крупные, ярко эмитирующие центры, согласно развитым в [7] представлениям о формировании ионно-микроскопического контраста, следует рассматривать как атомы, смещенные в метастабильные положения, характеризующиеся повышенной энергией поляризации. Линейная плотность обнаружен-

ных в настоящей работе атомов, декорирующих ступеньки, образующихся при скольжении винтовых дислокаций $1/2[111]$, лежала в интервале $5 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$.

Смещение атомов в метастабильные положения может быть следствием динамических эффектов, сопровождающих скольжение дислокаций при нагрузках, близких к теоретическому пределу прочности. При выходе на поверхность дислокации под действием сил изображения выделяется большая часть энергии ее ядра. В цилиндрической области с радиусом, равным радиусу ядра, средняя энергия, приходящаяся на один атом для дислокаций $1/2[111]$ в вольфраме [17], составляет 0.25–0.2 eV/atom (3.5 eV на период идентичности). Эти значения энергии близки к энергии, необходимой для удаления атома из поверхностного узла в сильных электрических полях. Дополнительный вклад в энергию возбуждения поверхностных атомов может также вносить выделение кинетической энергии дислокации, движущейся под действием пондеромоторных сил электрического поля ($\sim 15 \text{ GPa}$). Таким образом, в процессе изменения нанотопографии поверхности при движении винтовой дислокации помимо образования поверхностной ступеньки высотой, равной нормальной компоненте вектора Бюргерса, также наблюдаются смещения атомов в метастабильные поверхностные положения.

На рис. 3 представлены полевые ионные изображения, иллюстрирующие формирование геликоидальной поверхности в области выхода дислокации в результате полевого испарения атомной ступеньки, изображенной на рис. 1, *b*. Микрофотография на рис. 3, *a* получена непосредственно после удаления ступеньки, на рис. 3, *b* — после дополнительного испарения на глубину одного межплоскостного расстояния (233). Сопоставление ионно-микроскопических изображений, приведен-

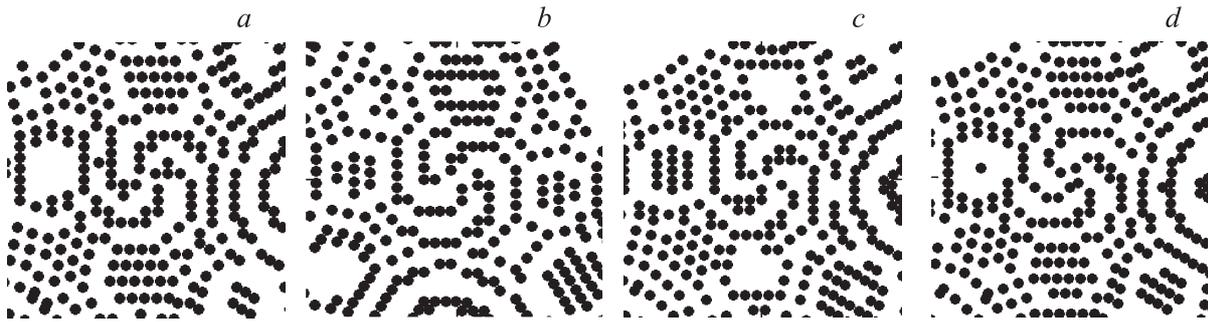


Рис. 4. Модельные ионно-микроскопические изображения поверхности вольфрама, содержащей в центре грани (233) выход полной дислокации $1/2[111]$ на различных стадиях полевого испарения: исходная конфигурация (a) и серия изображений после испарения модельного кристалла на глубину 0.03 (b), 0.06 (c) и 0.09 nm (d).

ных на рис. 1, b и 3, a, показывает, что в результате полевого испарения микрокристалла на глубину, приблизительно равную одному межатомному расстоянию (0.273 nm), атомная ступенька, возникшая в результате скольжения дислокации, полностью удаляется, а регулярность структуры поверхности восстанавливается. При этом в области выхода дислокации происходит формирование геликоидальной поверхности, ограниченной четырьмя спиральными ступеньками (рис. 3, a). В результате дополнительного испарения на глубину одного межплоскостного расстояния (233), равного 0.067 nm, наблюдается поворот спиралевидных атомных ступенек (рис. 3, b). Шаг спирали, генерируемой на поверхности полной дислокацией с вектором Бюргерса $\mathbf{b} = uvw$, в единицах межплоскостных расстояний d_{hkl} равен

$$p = hu + kv + lw. \quad (3)$$

Величина p для полных дислокаций всегда целочисленная. Расчет по формуле (3) показывает, что на грани (233) при полевым испарении в точке выхода на поверхность дислокации с вектором Бюргерса $1/2[111]$ формируется геликоидальная поверхность, ограниченная четырьмя спиральными ступеньками ($p = 4$). Нормальная к поверхности компонента вектора Бюргерса, ответственная за формирование четырехзаходной спирали, равна 0.270 nm. Принимая во внимание, что в поверхностном слое нанокристаллов дислокации под действием сил поверхностного натяжения ориентируются преимущественно нормально к поверхности, эту компоненту вектора Бюргерса можно рассматривать как винтовую. Это значение близко к модулю полного значения вектора Бюргерса (0.274 nm) и, следовательно, анализируемая дислокация является винтовой. О винтовом характере дислокации свидетельствует и наблюдаемая на рис. 1, b зигзагообразность следа скольжения дислокации.

На рис. 4 приведена серия модельных полевых ионно-микроскопических изображений дислокации $1/2[111]$ в игольчатом нанокристалле вольфрама со стереографическим центром в полюсе [233]. Модельные изображения соответствуют процессу полевого испарения на

глубину 0 (a), 0.03 (b), 0.06 (c) и 0.09 nm (d). При математическом моделировании предполагалось, что в формировании изображения принимают участие лишь атомы, лежащие внутри поверхностной оболочки, толщиной 0.05–0.2 параметра решетки [7]. Атомы, сместившиеся за пределы изображаемой оболочки, становятся ненаблюдаемыми или испаряются. При моделировании первоначально задавались координаты атомов в идеальной решетке и затем рассчитывались смещения атомов, вызванные наличием дислокации без учета особенностей поля деформации в ее ядре. Как следует из рис. 3 и 4, полево испарение приводит к вращению спиральных атомных ступенек. Спиральные ступеньки на рис. 3 и 4, формируемые полевым испарением, в отличие от геликоидальных фигур, получаемых при непрерывном моделировании топографии нанокристаллов вблизи выхода на поверхность дислокации, не являются идеально гладкими. Ступеньки включают линейные группы атомов, на границах которых скачкообразно изменяется ориентация спирали. Вместе с тем анализ ионно-микроскопических изображений (рис. 3) и более чем 10^2 модельных изображений винтовой дислокации $1/2[111]$ не обнаруживает разрывов спиральных ступенек, наблюдаемых на полевых ионных изображениях расщепленной дислокации на участке сопряженного с ней дефекта упаковки [7]. Отсюда следует, что в пределах разрешения полевого ионного микроскопа (0.27 nm) ядра винтовых дислокаций $1/2[111]$ в вольфраме не обнаруживают расщепления.

4. Заключение

В нанокристаллах вольфрама, нагруженных пондеромоторными силами электрического поля до уровня, близкого к теоретической прочности, экспериментально обнаружена зигзагообразность низкотемпературного скольжения дислокаций в пересекающихся плоскостях $\{110\}$ и $\{211\}$, принадлежащих кристаллографической зоне $\langle 111 \rangle$. Показано, что полевые ионные изображения винтовых дислокаций $1/2[111]$ не обнаруживают разры-

вов спиральных ступенек, обычно наблюдаемых на полевых ионных изображениях расщепленной дислокации. В пределах разрешения полевого ионного микроскопа (0.27 nm) ядра винтовых дислокаций $1/2[111]$ в вольфраме выявляются нерасщепленными.

Установлено, что в процессе изменения нанотопографии поверхности при движении винтовой дислокации помимо образования поверхностной ступеньки высотой, равной нормальной компоненте вектора Бюргерса, происходят смещения поверхностных атомов в метастабильные положения.

Автор выражает признательность С.А. Котречко, В.А. Ксенофонтову, Т.И. Мазиловой и И.М. Михайловскому за полезные советы и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] D. Hull, D.J. Bacon. Introduction to dislocations. Elsevier, Amsterdam (2011). 257 p.
- [2] D. Caillard. Acta Mater. **58**, 3493 (2010).
- [3] P.B. Hirsch. In: Proc. 5th Int. Conf. on Crystallography. Cambridge University (1960). P. 139.
- [4] R. Gröger, V. Vitek. Acta Mater. **61**, 6362 (2013).
- [5] K. Morgenstern, E. Lægsgaard, F. Besenbacher. Phys. Rev. B **71**, 155 426 (2005).
- [6] O.R. de la Fuente, J.A. Zimmerman, M.A. Gonzalez, J. de la Figuera, J.C. Hamilton, W.W. Pai, J.M. Rojo. Phys. Rev. Lett. **88**, 036 101 (2002).
- [7] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith. Atom-probe field ion microscopy. Clarendon, Oxford (1996). 509 p.
- [8] G. Antczak, P. Jóźwik. Langmuir **24**, 9970 (2008).
- [9] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer. Springer Ser. Mater. Sci. **160**, 396 (2012).
- [10] I.M. Neklyudov, E.V. Sadanov, G.D. Tolstolutskaia, V.A. Ksenofontov, T.I. Mazilova, I.M. Mikhailovskij. Phys. Rev. B **78**, 115 418 (2008).
- [11] I.M. Mikhailovskij, T.I. Mazilova, V.N. Voyevodin, A.A. Mazilov. Phys. Rev. B **83**, 134 115 (2011).
- [12] C. Moy, G. Ranzi, T.C. Peterson, S. Ringer. Ultramicroscopy **111**, 397 (2011).
- [13] К.А. Букреева, А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев, Y. Umeno, P.P. Мулюков. ФТТ **56**, 417 (2014).
- [14] T.I. Mazilova, E.V. Sadanov, V.A. Ksenofontov, I.M. Mikhailovskij. Surf. Sci. **617**, 136 (2013).
- [15] L.H. Yang, P. Soderlind, J.A. Moriarty. Phil. Mag. A. **81**, 1355 (2001).
- [16] M. Mrovec, R. Gröger, A.G. Bailey, D. Nguyen-Manh, C. Elsässer, V. Vitek. Phys. Rev. B **75**, 104 119 (2007).
- [17] Т.И. Мазилова. Тонкая структура поверхностей раздела в металлах и сплавах: Докт. дис. Харьков (2004). 377 с.