07

Размерные поверхностные эффекты при пластической деформации микро- и нанокристаллов

© Г.А. Малыгин

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

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

(Поступила в Редакцию 18 января 2012 г.)

На основе кинетического уравнения для плотности дислокаций, сосредоточенных в критических длинах однополюсных дислокационных источников, теоретически рассмотрены размерные эффекты, связанные с поверхностью как эффективным стоком для движущихся дислокаций в тонкоразмерном кристалле и барьером для них при наличии на поверхности прочной пленки или специального упрочненного слоя, способствующих аккумуляции дислокаций в кристалле. Теоретические результаты иллюстрируются имеющимися в литературе экспериментальными данными для микро- и нанокристаллов Cu и Al. Найдено в соответствии с этими данными, что при свободной для выхода дислокаций поверхности кристалла зависимость его предела текучести $\sigma_{2\%}$ от поперечного размера кристалла D имеет вид $\sigma_{2\%} \sim D^{-0.75}$, а при наличии на боковой поверхности прочного слоя — $\sigma_{2\%} \sim D^{-0.5}$.

1. Введение

Экспериментально установлено, что различного рода дефекты на поверхности и в приповерхностных слоях микроразмерных (МР) и наноразмерных (НР) кристаллов, являющиеся источниками дислокаций, определяют прочность σ (сопротивление пластической деформации) этих кристаллов [1–3]. На порядок более высокая их прочность по сравнению с крупноразмерными кристаллами обусловлена зависимостью активационных длин однополюсных дислокационных источников в них от поперечного размера кристалла D [4]. Это обстоятельство объясняет известный результат: чем тоньше кристалл, тем он прочнее, $\sigma \sim D^{-n}$, где $n = 0.6-1.0$ [1–3, 5,6]. По своему сопротивлению пластической деформации МР и НР кристаллы занимают промежуточное положение между прочностью крупноразмерных ($D > 10\,\mu$m) кристаллов и теоретической (идеальной) прочностью кристаллов при их однородном сдвиге по плотноупакованным плоскостям скольжения $\mu/20-\mu/10$ [7], где μ — модуль сдвига. В отсутствие в микро- и нанокристаллах дефектов, служащих источниками дислокации, их прочность на сдвиг практически равна их теоретической прочности [8–10].

Под размерными поверхностными эффектами, кроме тех, что связаны с поверхностью как основным источником дислокаций в МР и НР кристаллах, подразумеваются также эффекты, связанные с поверхностью как стоком и барьером для движущихся дислокаций [11,12]. Так, в [11] при растяжении микрокристаллов Cu с размером поперечного сечения D от 0.5 до $8\,\mu$m найдено, что напряжение течения σ в них сильно возрастает с уменьшением отношения рабочей длины кристалла L к размеру его поперечного сечения D (т. н. aspect ratio $R = L/D$ [11]). Основная причина возникновения этого размерного эффекта состоит в том, что со снижением R относительная доля торцевых частей поверхности кристалла, примыкающая к головкам образца и являющаяся барьером для выхода дислокаций из микрокристалла [11], возрастает относительно доли боковой поверхности, свободной для выхода дислокаций из него (см. схему на рис. 1). Это способствует накоплению (аккумуляции) дислокаций в кристалле и его дополнительному деформационному упрочнению.

Накоплению (store) дислокаций способствует также наличие на поверхности кристалла прочной пленки. В [12] при сжатии кристаллов Al в виде микростолбиков (micropillars) диаметром от 1.2 до $6\,\mu$m с постоянным отношением высоты столбиков к их диаметру $L/D = 2$ найдено, что нанесение на боковую поверхность кристаллов слоя атомов вольфрама толщиной от 0.1 до $0.6\,\mu$m приводит к росту предела текучести микрокристаллов в 3–4 раза. Плотность дислокаций при этом увеличивается на два–три порядка по сравнению с кристаллами в отсутствии вольфрамового слоя.

Целью настоящей работы является анализ в рамках дислокационно-кинетического подхода указанных выше размерных эффектов в микро- и нанокристаллах с поперечными размерами $D < 10\,\mu$m. Ранее эффект прочной поверхностной пленки рассматривался с дислокационно-кинетических позиций в относительно массивных кристаллах с поперечными размерами $D > 100\,\mu$m [13].

2. Основные соотношения и результаты анализа

2.1. Влияние отношения длины кристалла к его поперечному размеру. В крупноразмерных кристаллах это отношение играет существенную роль, главным образом, в опытах по сжатию кристаллов, поскольку при $L \gg D$ кристалл теряет устойчивость, а при

$L \ll D$ трение на торцах приводит к бочкообразности деформированного образца, что затрудняет расчет в нем напряжений течения. Что касается кристаллов с поперечными размерами в микро- и нанодиапазоне, то, как показывают результаты [11], величина отношения L/D играет важную роль, также и при растяжении кристалла, поскольку от этого отношения зависит баланс между скоростью генерации дислокаций и скоростью их ухода из тонкоразмерного кристалла.

Этот баланс определяется кинетическим уравнением для средней плотности дислокаций ρ, зависящей от плотности однополюсных дислокационных источников n_S и их активационных длин L_S в тонкоразмерном кристалле [3,14–16]. При нагружении такого кристалла с постоянной скоростью деформации $\dot{\varepsilon} = m_{Sm}\dot{\gamma}$ (m_{Sm} — фактор Шмида (Schmid), $\dot{\gamma}$ — скорость сдвиговой деформации) это уравнение в отсутствие ограничений для выхода дислокаций из кристалла имеет вид [3]

$$\rho \frac{d\rho}{d\gamma} = \frac{n_S}{bL_S} - \frac{1}{bL_e}\rho, \tag{1a}$$

или

$$\rho \frac{d\rho}{d\gamma} = \frac{\eta_S}{bD^3} - \frac{m_e}{bD}\rho, \tag{1b}$$

где γ — деформация сдвига, $\eta_S = 2/\delta_S^3$, $\delta_S < 1$ — коэффициент, определяющий связь длины $L_S = \delta_S D$ и плотности $n_S = 2/L_S^2$ однополюсных дислокационных источников с поперечным размером кристалла, $m_e = \cos\varphi$ — коэффициент, определяющий длину пробега дислокаций по плоскости сколожения до выхода (escape) их из кристалла $L_e = D/m_e$, φ — угол между осью нагружения и нормалью к плоскости скольжения дислокаций.

В [11] примыкающая к головкам образца торцевая часть $\Delta S = 2D^2$ полной поверхности $S = 4DL + 2D^2$ микрокристалла меди квадратного сечения служила барьером для выхода из него дислокаций (рис. 1). В результате относительная доля покидающих кристалл дислокаций $\beta_e = 1 - \Delta S/S$ оказывается зависящей от отношения длины кристалла к его поперечному сечению $R = L/D$

$$\beta_e = \frac{2DL}{D^2 + 2DL} = \frac{2R}{1 + 2R}. \tag{2}$$

Из (2) видно, что при $L \gg D$ коэффициент β_e стремится к единице, а в сверхкоротком ($L \ll D$) кристалле — к нулю. С учетом этого обстоятельства уравнение (1b) принимает вид

$$\rho \frac{d\rho}{d\gamma} = \frac{\eta_S}{bD^3} - \frac{\beta_e m_e}{bD}\rho. \tag{3a}$$

Правую сторону уравнения (3a) можно записать также в виде

$$\rho \frac{d\rho}{d\gamma} = \frac{\beta_e m_e}{bD}(\rho_D - \rho), \quad \rho_D = \left(\frac{\eta_S}{\beta_e m_e}\right)\frac{1}{D^2}, \tag{3b}$$

где ρ_D — плотность дислокаций, при которой наступает равновесие ($d\rho/d\gamma = 0$) между скоростью эмиссии

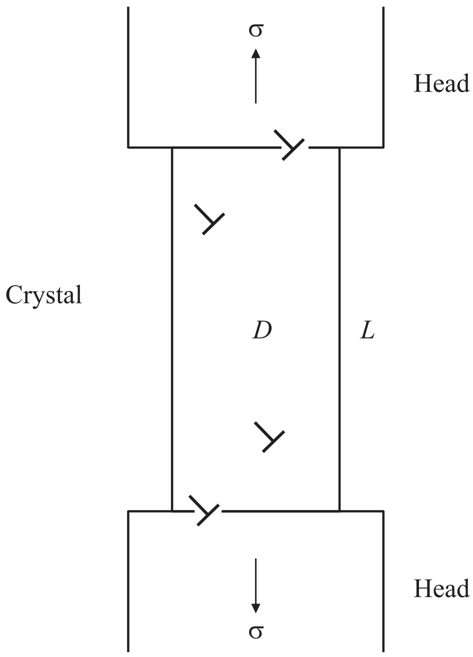

Рис. 1. Схема растяжения кристаллов с разным соотношением длины кристалла L и его поперечного размера D.

дислокаций источниками и выходом их из кристалла. Плотность ρ_D зависит не только от поперечного размера кристалла D, но согласно (2) также и от отношения его рабочей длины к этому размеру $R = L/D$. Интегрируя уравнение (3b), получаем в неявной форме зависимость плотности дислокаций от деформации сдвига

$$\gamma = -\gamma_D\left(\frac{\rho}{\rho_D} + \ln\left(1 - \frac{\rho}{\rho_D}\right)\right), \quad \gamma_D = \frac{\eta_S}{(\beta_e m_e)^2}\frac{b}{D}. \tag{4}$$

Эмиссия дислокаций источниками из-за действия нескольких пересекающихся плоскостей скольжения и поперечного скольжения (cross-slip) винтовых участков дислокационных петель [17–19] увеличивает плотность дислокаций, сосредоточенных в однополюсных источниках, и уменьшает их критические длины $l_p = \rho^{-1/2}$. Результатом этого является рост критического напряжения генерации источниками дислокаций,

$$\tau = (\mu b/2\pi l_\rho)\ln(l_\rho/b) = \alpha\mu b\rho^{1/2}, \tag{5}$$

где $\alpha = (\ln(l_\rho/b))/2\pi \approx 0.5{-}1.5$. Это означает, что в процессе пластической деформации дислокационные источники испытывают деформационное упрочнение (dislocation source strain-hardening), которое действительно имеет место на начальной стадии пластической деформации микро- и нанокристаллов [20,21]. При одноосном растяжении (сжатии) кристалла зависимость напряжения течения $\sigma = m_{Sm}^{-1}\tau$ от деформации $\varepsilon = m_{Sm}\gamma$ с учетом уравнения (5) принимает вид тейлоровского закона деформационного (дислокационного) упрочнения

$$\sigma(\varepsilon, D, R) = m_{Sm}^{-1}\alpha\mu b\rho^{1/2}(\varepsilon, D, R). \tag{6}$$

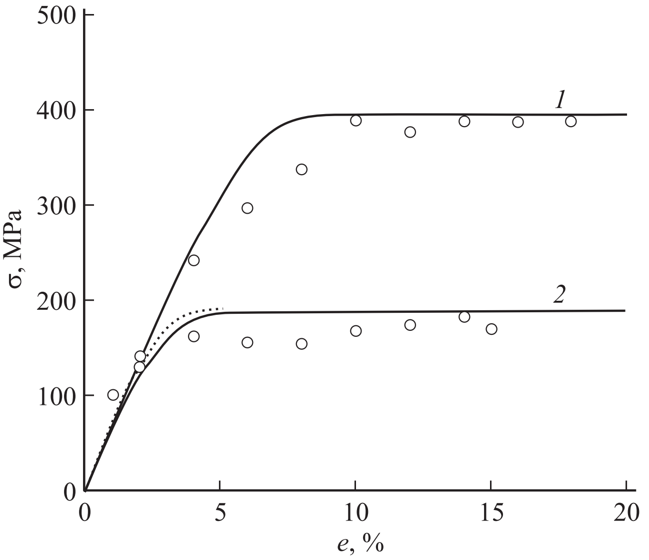

Рис. 2. Кривые расстяжения микрокристаллов Cu квадратного сечения со стороной $D = 0.5\,\mu$m и длиной $L = 0.5$ (*1*) и $2.5\,\mu$m (*2*) согласно уравнению (8). Экспериментальные точки — данные [11].

Принимая далее во внимание, что согласно (6) $\rho \sim \sigma^2$, уравнение (4) можно представить в виде неявной зависимости напряжения течения σ от деформации ε

$$\varepsilon = -\varepsilon_D \left[\frac{\sigma^2}{\sigma_D^2} + \ln\left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_D^2}\right) \right], \qquad (7a)$$

где

$$\sigma_D(D, R) = m_{Sm}^{-1} \alpha_D \mu b \rho_D^{1/2} = m_{Sm}^{-1} \alpha_D \mu \left(\frac{b}{\delta_d D} \right), \qquad (7b)$$

$$\varepsilon_D(D, R) = m_{Sm} \gamma_D = \frac{m_{Sm} \eta_S}{(\beta_e(R) m_e)^2} \left(\frac{b}{D} \right), \qquad (7c)$$

$$\alpha_D(D, R) = \frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{\delta_D D}{b} \right), \quad \delta_D = \left(\frac{\beta_e(R) m_e}{\eta_S} \right)^{1/2}. \quad (7d)$$

В (7a) первое слагаемое в квадратной скобке играет роль лишь при напряжениях $\sigma \ll \sigma_D$. Пренебрегая им, получаем явный вид зависимости напряжения от деформации ε

$$\sigma(\varepsilon) \approx \sigma_D \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_D} \right) \right]^{1/2}. \qquad (8)$$

На рис. 2 кривые *1* и *2* показывают эту зависимость для двух микрокристаллов Cu с одинаковым поперечным сечением $D = 0.5\,\mu$m и длиной $L = 0.5$ и $2.5\,\mu$m. При указанных размерах кристалла соответственно имеем: $R = 1$ и 5, $\beta_e \approx 0.67$ и 0.91. По оси абсцисс отложена полная $e = \varepsilon + \sigma/K$ (упругая плюс пластическая) деформация растяжения, где $K = 7\,$GPa — упругий модуль системы кристалл–нагружающее устройство. Пунктир в начальной части кривой *2* — расчет согласно полному уравнению (7a). Экспериментальные точки — данные [11]. При расчете кривых на рис. 2 и коэффициентов α_D (рис. 3) использовалось значение параметра η_S, равное 9.6, и коэффициента $\delta_D = 0.26$ (см. ниже).

На рис. 4 приведены данные [11] по зависимости критических длин $l_\rho \equiv L_D$ однополюсных дислокационных источников в микрокристаллах меди от поперечного размера кристалла при постоянном значении $R = 5$ и деформации $\varepsilon = 10\%$, соответствующей плато

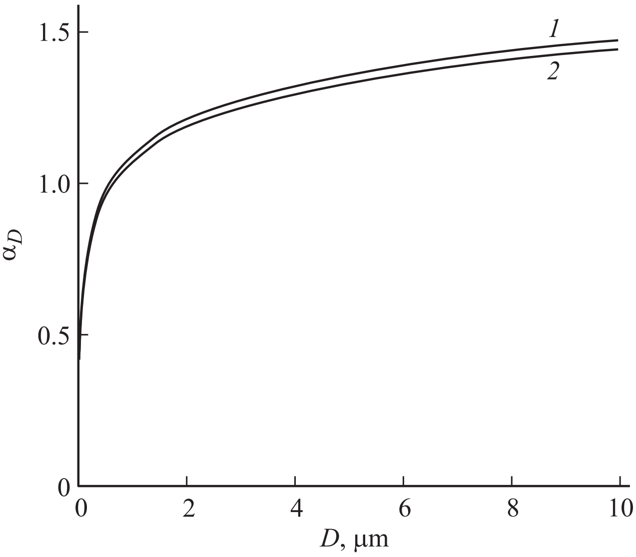

Рис. 3. Зависимость коэффициента α_D от размера поперечного сечения кристалла D согласно (7b) и (7d) при соотношениях длины кристалла к его поперечному размеру $L/D = 1$ (*1*) и 5 (*2*).

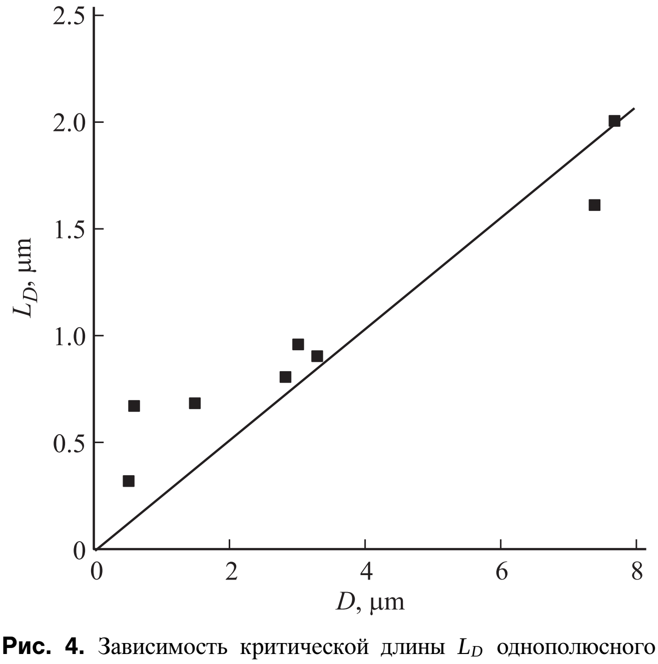

Рис. 4. Зависимость критической длины L_D однополюсного источника в микрокристалле Cu от поперечного размера кристалла D при деформации $\varepsilon = 10\%$ [11].

на кривых $\sigma(\varepsilon)$ на рис. 2. Расчет длин источников осуществлялся в [11] согласно соотношениям (5) и (6) при факторе Шмида $m_{Sm} = 0.42$, $\mu = 47\,\mathrm{GPa}$, $\delta_D = 1$ и $b = 0.256\,\mathrm{nm}$. Плато на кривых *1* и *2* соответствует равновесная плотность дислокаций ρ_D и согласно соотношению (3b) — критическая длина дислокационных источников

$$L_D = \rho_D^{-1/2} = \delta_D D. \qquad (9)$$

Прямая на рис. 4 демонстрирует зависимость длины L_D от D при коэффициенте $\delta_D = (\beta_e m_e/\eta_S)^{1/2} = 0.26$. При $\beta_e = 0.91$ и $m_e = \cos 45^\circ \approx 0.71$ и найденном значении коэффициента δ_D получаем оценку параметра $\eta_S \approx 9.6$ и, следовательно, согласно приведенному выше соотношению $\eta_S = 2/\delta_S^3$ — оценку параметра $\delta_S = 0.59$. Из этих оценок следует, что в процессе деформации микрокристалла начальная критическая длина однополюсных источников $L_S = 0.59D$ уменьшилась до длины $L_D = 0.26D$, а плотность дислокаций, сосредоточенных в источниках, увеличилась примерно в 5 раз и в кристалле с $D = 1\,\mu\mathrm{m}$ составляет $\approx 1.5 \cdot 10^{13}\,\mathrm{m}^{-2}$.

2.2. Влияние прочного слоя на поверхности МР кристаллов на их напряжение течения. Ситуация в случае [12] противоположна рассмотренной в предыдущем разделе. Наличие на боковой поверхности деформируемых сжатием микрокристаллов Al диаметром от $D = 1.2$ до $6\,\mu\mathrm{m}$ прочного слоя из атомов вольфрама препятствует выходу дислокаций из него, что должно способствовать значительной аккумуляции дислокаций в кристалле. Свободными для выхода дислокаций остаются торцевые поверхности площадью $\Delta S_e = \pi D^2/2$, в то время как заблокированной для выхода дислокаций из кристалла является боковая поверхность площадью $\Delta S_s = \pi DL$. Относительные доли полной поверхности кристалла $S = \pi D^2/2 + \pi DL$, свободной и заблокированной для выхода дислокаций, соответственно равны

$$\beta_e = \frac{\Delta S_e}{S} = \frac{1}{1+2R}, \quad \beta_s = \frac{\Delta S_s}{S} = \frac{2R}{1+2R}. \qquad (10)$$

Поскольку в экспериментах [12] величина $R = L/D$ была постоянной, равной 2, то относительные доли (10) равнялись соответственно $\beta_e = 0.2$ и $\beta_s = 0.8$, то есть значительная доля генерируемых источниками дислокаций должна оставаться в кристалле.

С учетом (10) уравнение баланса дислокаций (3a) приобретает вид

$$\rho\,\frac{d\rho}{d\gamma} = \frac{\eta_S}{bD^3} + \frac{\beta_s - m_e\beta_e}{bD}\,\rho. \qquad (11)$$

Очевидно, что в рассматриваемом случае суммарный коэффициент $\beta_* = \beta_s - m_e\beta_e$ положителен, и решение уравнения (11) в неявной форме имеет вид

$$\gamma = \gamma_*\left(\frac{\rho}{\rho_*} - \ln\left(1+\frac{\rho}{\rho_*}\right)\right), \; \rho_* = \frac{\eta_S}{\beta_* D^2}, \; \gamma_* = \frac{\eta_S}{(\beta_*)^2}\,\frac{b}{D}. \qquad (12)$$

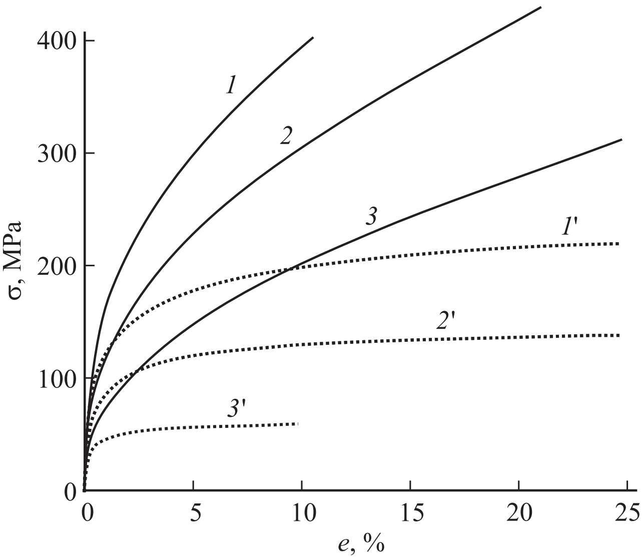

Рис. 5. Кривые деформационного упрочнения микрокристаллов Al с поперечным сечением 1.2 (кривые *1* и *1'*), 2.2 (*2* и *2'*) и $6.0\,\mu\mathrm{m}$ (*3* и *3'*) в отсутствие (кривые *1'–3'*) и при наличии (*1–3*) прочного слоя атомов W на их боковой поверхности. Расчет кривых — согласно уравнениям соответственно (3a) и (13a).

Соответственно для напряжений течения при одноосном сжатии получаем соотношения

$$\varepsilon = \varepsilon_*\left[\frac{\sigma^2}{\sigma_*^2} - \ln\left(1 + \frac{\sigma^2}{\sigma_*^2}\right)\right], \quad \varepsilon_* = m_{Sm}\gamma_*, \qquad (13a)$$

$$\sigma_*(D) = m_{Sm}^{-1}\alpha_*\mu b\rho_*^{1/2} = m_{Sm}^{-1}\alpha_*\mu\left(\frac{b}{\delta_* D}\right), \qquad (13b)$$

$$\alpha_*(D) = \frac{1}{2\pi}\ln\left(\frac{\delta_* D}{b}\right), \quad \delta_* = \left(\frac{|\beta_*|}{\eta_S}\right)^{1/2}. \qquad (13c)$$

На рис. 5 кривые 1, 2 и *3* показывают согласно соотношениям (13) зависимости напряжений течения от полной деформации $e = \varepsilon + \sigma/E$, где $E = 72\,\mathrm{GPa}$ — модуль Юнга, для трех микрокристаллов Al с поперечными сечениями соответственно $D = 1.2$, 2.2 и $6\,\mu\mathrm{m}$. При расчете кривых использовались следующие значения параметров: $\beta_* = 0.8$, $\eta_S = 120$, $\mu = 27\,\mathrm{GPa}$, $b = 0.28\,\mathrm{nm}$, $m_{Sm} = 0.47$. Кривые *1'*, *2'* и *3'* на этом рисунке демонстрируют зависимости напряжений течения от деформации для тех же микрокристаллов, но согласно соотношениям (7), то есть в отсутствие вольфрамового слоя на их боковой поверхности. Построение кривых производилось при тех же значениях параметров, что и при расчете кривых *1–3*, но вместо параметра β_* в (7) использовались значения параметров $\beta_e = 1$ и $m_e = 0.3$. Из приведенных на рис. 5 результатов видно, что вольфрамовый слой служит эффективным барьером для выхода дислокаций из микрокристалла и способствует резкому росту его коэффициента деформационного упрочнения и напряжений течения. В [12] особо

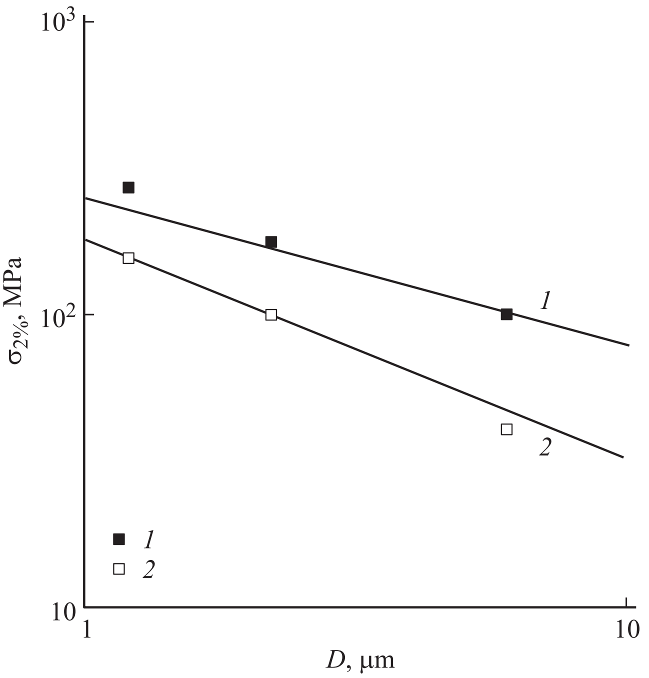

Рис. 6. Зависимость напряжения течения микрокристаллов Al от размера их поперечного сечения D при наличии (*1*) и в отсутствие (*2*) слоя атомов W на их боковой поверхности [12]. Прямые *1* и *2* — расчет согласно соотношениям (13a) и (3a).

отмечают, что сама толщина слоя W в исследованных пределах $0.1-0.6$ m не оказывает влияния на прочность микрокристаллов.

На рис. 6 показаны в двойных логарифмических координатах зависимости напряжений течения при степени деформации $\varepsilon = 2\%$ в микрокристаллах Al от размера их поперечного сечения при наличии и отсутствии слоя атомов W на их боковой поверхности. Прямые *1* и *2* демонстрируют результаты расчета этих напряжений согласно соотношениям (13) и (7). Наклон прямых на рисунке соответствует засисимостям $\sigma_{2\%} \sim D^{-0.5}$ и $\sim D^{-0.7}$ соответственно при наличии и отсутствии вольфрамового слоя на их поверхности кристаллов.

На начальной стадии деформации микрокристаллов в правой стороне уравнения (3a) доминирует первое слагаемое. Ограничиваясь им, получаем после интегрирования усеченного уравнения следующую зависимость напряжений течения от D [3,14]

$$\sigma \approx K_S \mu \left(\frac{b}{D}\right)^{3/4} \sim D^{-0.75}, \qquad (14)$$

где $K_S = \alpha(2\eta_S \varepsilon / m_{Sm}^5)^{1/4}$ и $\varepsilon = 2\%$. Показатель степени 0.75 в этом соотношении близок к $n = 0.7$ для наклона прямой *2* на рис. 6, демонстрирующей зависимость напряжения $\sigma_{2\%}$ от D для микрокристаллов в отсутствие на их поверхности слоя атомов W. Наличие этого слоя должно вызывать доминирование второго слагаемого в правой стороне уравнения (13a). Действительно, опуская правое слагаемое, получаем после интегрирования редуцированного уравнения следующую зависимость напряжений течения от D

$$\sigma \approx K_* \mu \left(\frac{b}{D}\right)^{1/2} \sim D^{-0.5}, \qquad (15)$$

где $K_* = \alpha(\beta_* \varepsilon / m_{Sm}^3)^{1/2}$. Эта зависимость имеет вид соотношения Холла–Петча, которое возникает всякий раз, когда имеет место ограничение для длины свободного пробега дислокаций. Приведенные на рис. 6 данные [12] это подтверждают.

Таким образом, оба рассмотренных выше размерных эффекта при пластической деформации нано- и микрокристаллов меди и алюминия могут быть поняты в рамках одного подхода, основанного на кинетическом уравнении для плотности дислокаций, сосредоточенных в кристалле, главным образом, в критических длинах однополюсных дислокационных источников.

Список литературы

[1] M.D. Uchic, P.A. Shade, D.M. Dimiduk. Annu. Rev. Matter. Res. **39**, 361 (2009).
[2] J.R. Greer, J.T. De Hosson. Progr. Mater. Sci. **56**, 654 (2011).
[3] Г.А. Малыгин. УФН **181**, 1129 (2011).
[4] S.I. Rao, D.M. Dimiduk, M. Tang, M.D. Uchic, T.A. Parthasarathy, C. Woodward. Phil. Mag. **87**, 4777 (2007).
[5] C.P. Frick, B.G. Clark, S. Orso, A.S. Schneider, E. Arzt. Mater. Sci. Eng. A **489**, 319 (2008).
[6] D. Mordehai, S.-W. Lee, B. Backes, D. Srolovitz, W. Nix, Eu. Rabkin. Acta Mater. **59**, 5202 (2011).
[7] S. Ogata, J. Li, N. Hirosaki, Y. Shibotani, S. Yip. Phys. Rev. B **70**, 104 104 (2004).
[8] H. Bei, S. Shim, G.M. Pharr, E.P. George. Acta Mater. **56**, 4762 (2008).
[9] G. Richter, K. Hillerich, D.S. Gianola, R. Mönig, O. Kraft, C.A. Volkert. NanoLett. **9**, 3048 (2009).
[10] M.B. Lowry, D. Kiener, M.M. Le Blank, C. Chisholm, J.N. Florando, J.W. Morris, A.M. Minor. Acta Mater. **58**, 5160 (2010).
[11] D. Kiener, W. Grosinger, G. Dehm, R. Rippan. Acta Mater. **56**, 580 (2008).
[12] K.S. Ng, A.H.W. Ngan. Acta Mater. **57** 4902 (2009).
[13] Г.А. Малыгин. ФТТ **35**, 1698 (1993).
[14] Г.А. Малыгин. ФТТ **52**, 48 (2010).
[15] Г.А. Малыгин. ФТТ **54**, 523 (2012).
[16] Г.А. Малыгин. ФТТ **54**, 1148 (2012).
[17] C. Zhou, S. Biner, R. LeSar. Scripta Mater. **63**, 1096 (2010).
[18] C. Zhou, S. Biner, R. LeSar. Asta Mater. **58**, 1565 (2010).
[19] S.H. Oh, M. Legros, D. Kiener, G. Dehm. Nature Mater. **8**, 95 (2009).
[20] R. Maaß, S. Pedegem, D. Ma, J. Zimmermann, D. Grolimund, F. Robers, H. Van Swygenhoven, D. Raabe. Acta Mater. **57**, 5996 (2009).
[21] D. Kiener, A.M. Minor. Acta Mater. **59**, 1328 (2011).