

ПОВЕРХНОСТНАЯ СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ПЛАСТИЧНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Ю.И. Бойко, В.Ф. Коршак

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

E-mail: Vera.F.Korshak@univer.kharkov.ua

Описан эффект повышенной пластичности нанокристаллов, т. е. кристаллов, размер которых составляет от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. Предложен механизм этого явления, связанный с поверхностной структурной релаксацией, сопровождающей процесс формирования нанокристалла уже на самой ранней стадии. Сделаны количественные оценки скорости пластической деформации нанокристаллов в режиме предлагаемого механизма. Они хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию физических свойств нанокристаллов, т. е. кристаллов, характерный размер которых L находится в пределах от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров [1, 2]. Как свидетельствуют экспериментальные и теоретические исследования, физические свойства нанокристаллов кардинально отличаются от физических свойств кристаллов размером $L \geq 1$ мкм. Уникальность физических свойств нанокристаллов обусловлена тем, что их линейный размер оказывается соизмеримым с характерным корреляционным масштабом, определяющим возможность проявления того или иного свойства. Именно поэтому в нанокристаллах реализуются разнообразные размерные эффекты как на атомном уровне, так и на уровне электронной подсистемы (квантовые размерные эффекты). Кроме того, в нанокристаллах, из-за малости их размеров, атомы в приповерхностной области имеют меньшее по сравнению с объемом число ближайших и последующих соседей, которые к тому же расположены по одну сторону от поверхности. Так, например, для кристалла размером $L \approx 10$ нм почти половина атомов «чувствует» отсутствие половины кристаллического пространства. В связи с этим, атомы, расположенные в приповерхностном слое, смещаются в новые положения, изменяются параметры их колебаний, силы взаимодействия, нарушается симметрия и кристаллографический порядок в расположении атомов. Это явление известно как поверхностная структурная релаксация, сопровождающая процесс формирования кристалла нанометрового размера. Изменение порядка в расположении атомов в приповерхностном слое нанокристалла, как правило, сопровождается увеличением энтропии, так как происходит своеобразное «разрыхление» или разупорядочение структуры. В свою очередь, увеличение энтропии вместе с увеличением вклада поверхностной энергии приводит к изменению свободной энергии кристалла, минимальное значение которой определяет границы области существования той или иной фазы. Иными словами, структурная релаксация может обусловить существование в приповерхностном слое

нанокристалла такой фазовой модификации, которая отличается от фазы, характерной для массивного кристалла, или вообще не наблюдается в кристаллах обычного макроскопического размера. В частности, может реализоваться фаза, характеризующаяся потерей дальнего порядка в расположении атомов, т. е. возникает аморфная фаза [3]. Экспериментально появление аморфной фазы наблюдали в наночастицах Cd, Se [4], Fe, Cr [5].

Очевидно, что аморфизация приповерхностного слоя нанокристалла может существенно сказаться на его физических, в том числе и на механических, свойствах. Именно с этим явлением мы связываем наблюдавшуюся в работе [6] повышенную пластичность нанокристалла кварца (SiO_2). В обычном массивном состоянии кварц является весьма хрупким веществом и практически не поддается пластической деформации.

Как отмечается в [7], изучение механических свойств нанокристаллов и наноструктурированных поликристаллов исключительно важно для решения таких проблем ядерной энергетики, как получение материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками и разработка новейших технологий при создании энергетического оборудования.

В данной работе проведен анализ аморфизации приповерхностного слоя как возможной причины эффекта пластификации нанокристаллов. Сделанные количественные оценки свидетельствуют о реальности развиваемых физических представлений о рассматриваемом эффекте.

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПЛАСТИЧНОСТЬ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ МЕХАНИЗМОМ КОНСЕРВАТИВНОГО СКОЛЬЖЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ

Известно, что консервативное скольжение дислокаций является основным определяющим механизмом транспорта вещества в процессе пластической деформации кристаллов при низких и комнатных температурах [8, 9]. Этот механизм реализуется при превышении некоторого порогового значения напряжения (барьера

Пайерлса) $\sigma^* \approx 10^7 \dots 10^8$ Па. Скорость этого процесса описывается соотношением:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \rho b v_\partial, \quad (1)$$

где $\varepsilon = \Delta L/L$ – безразмерная (относительная) деформация кристалла, характерный размер которого равен L ; ρ – плотность дислокаций; b – вектор Бюргерса, а v_∂ – скорость перемещения дислокаций.

Покажем, что эффективность действия рассматриваемого механизма пластической деформации применительно к нанокристаллам весьма низкая. Это связано с тем, что плотность дислокаций в нанокристаллах уже в процессе их формирования стремится к нулевому значению, т. е. нанокристаллы практически не содержат дислокаций, способных перемещаться в режиме консервативного скольжения. Действительно, в силу малости размера наночастицы, дислокации в таком кристалле «чувствуют» наличие свободной поверхности. Это обусловлено действием на каждую дислокацию так называемой силы «зеркального отображения» F , стремящейся вытолкнуть дислокацию на поверхность кристалла [9]:

$$F = \frac{Gb^2}{r}. \quad (2)$$

В записанной формуле G – модуль сдвига, а r – расстояние от дислокации до поверхности кристалла. Полагая $r \approx L/2 \approx 5$ нм, а также используя типичные значения $b \approx 3 \cdot 10^{-10}$ м и $G \approx 10^{10}$ Па, можно оценить величину эффективного напряжения $\sigma = F/b$, действующего на дислокацию со стороны поверхности: $\sigma \approx 10^9$ Па. Это напряжение значительно превышает предельное значение напряжения σ^* (барьер Пайерлса), при достижении которого становится возможным движение дислокаций в режиме консервативного скольжения (см. выше).

Под влиянием описанного выше напряжения дислокации вынуждены двигаться к поверхности со скоростью v_∂ . Величину этой скорости можно оценить, пользуясь следующими соображениями. Поскольку движение дислокаций в режиме консервативного скольжения связано с колебаниями атомов, то ее реальное значение ограничивается скоростью перемещения фононов, т. е. $v_\partial \approx v_\phi$, значение которой, в свою очередь, можно оценить с помощью соотношения: $v_\phi \approx (2\kappa T_d/m)^{1/2}$, где κ – константа Больцмана; T_d – температура Дебая, а m – масса атома. При разумных значениях $T_d \approx 300$ К, $m \approx 10^{-27}$ кг имеем $v_\partial \approx 3 \cdot 10^3$ м/с. Следовательно, время, в течение которого происходит процесс удаления дислокации из нанокристалла в результате действия силы «зеркального отображения», т. е. силы, выталкивающей дислокацию из объема нанокристалла на его поверхность, оценивается значением: $t \approx L/2v_\partial \approx 10^{-12}$ с. Таким образом, приведенные оценки свидетельствуют о том, что уже в процессе формирования происходит

самоочищение нанокристалла от дислокаций, т. е. он становится бездислокационным. На основании этого заключения можно сделать вывод о том, что пластическая деформация нанокристалла механизмом консервативного скольжения дислокаций не может реализоваться. Экспериментальные доказательства правильности этого вывода содержатся во многих исследованиях, в частности, в работах [10, 11].

МЕХАНИЗМ ДИФфуЗИОННОЙ ПЛАСТИЧНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛОВ

В связи с тем, что описанный выше механизм дислокационной пластичности в нанокристаллах не реализуется, обсудим возможность действия иного механизма деформации. Альтернативой является действие поатомного диффузионного механизма переноса вещества в процессе пластической деформации. В этом случае скорость деформации описывается формулой Набарро-Херринга:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma \omega D}{kT d^2}, \quad (3)$$

где σ – действующее напряжение; ω – объем атома; D – коэффициент диффузии, а d – расстояние между источниками и стоками вакансий [12]. Очевидно, что в случае нанокристаллов в связи с отсутствием дислокаций роль источника и стока вакансий выполняет поверхность кристалла, т. е. можно полагать, что $d \approx L$. Скорость пластической деформации кристалла диффузионным механизмом при низких и комнатных температурах значительно меньше по величине, чем скорость деформации в режиме консервативного движения дислокаций. Однако при увеличении действующего напряжения σ и при повышении температуры, что влечет за собой увеличение коэффициента диффузии D , действие рассматриваемого механизма является вполне реальным. О правильности этого вывода свидетельствуют эксперименты с наноструктурированными материалами, т. е. с поликристаллами, состоящими из зерен – нанокристаллов [10, 13].

ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛА С УЧЕТОМ ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Как уже указывалось во вводной части данной статьи, в приповерхностном слое нанокристалла с размером $L \approx 10$ нм значительная часть атомов (более 50%) может находиться в аморфной фазе в связи со структурной релаксацией и потерей дальнего порядка в расположении атомов. В этом случае пластическая деформация кристалла может реализоваться в режиме кооперативного перемещения части приповерхностных атомов относительно другой (объемной) части атомов без нарушения связи между ними. Такой механизм деформации – «вязкое течение» материала, теоретически описан в работе [14]. Скорость пластической деформации нанокристалла этим механизмом описывается формулой:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{6\pi Da\sigma}{kT}, \quad (4)$$

где a – параметр кристаллической решетки. Остальные величины, входящие в соотношение (4), уже определены ранее. Если теперь сравнить формулы (3) и (4), то легко можно убедиться в том, что скорость пластической деформации нанокристалла при наличии аморфизированного приповерхностного слоя значительно превосходит скорость деформации в режиме поатомного диффузионного переноса вещества. Действительно, эффективность действия этого механизма можно описать, используя безразмерный параметр χ – отношение скоростей пластической деформации применительно к двум рассмотренным выше механизмам:

$$\chi = \frac{6\pi aL^2}{\omega}. \quad (5)$$

Подставив в соотношение (5) $L \approx 10$ нм (нанокристалл), $a \approx 3 \cdot 10^{-10}$ м, $\omega \approx 3 \cdot 10^{-29}$ м³, имеем $\chi \approx 2 \cdot 10^4$. Таким образом, пластическая деформация нанокристалла при наличии аморфной фазы в приповерхностной области может реализоваться со скоростью, в десятки тысяч раз большей по сравнению со скоростью деформации в режиме одноатомного диффузионного транспорта вещества, характерного для нанокристаллов, не содержащих дислокации. По нашему мнению, именно такая ситуация экспериментально наблюдалась в работе [6].

Отметим также, что пластификация нанокристаллов, связанная с поверхностной структурной релаксацией, может играть важную роль в возникновении эффекта сверхпластичности нанокристаллов и наноструктурированных материалов, связанной с протеканием структурно-фазовых превращений. Подтверждением этому могут служить, в частности, данные о наличии рентгеноаморфной составляющей в структуре метастабильных эвтектических сплавов, проявляющих сверхпластические свойства. Такие данные описаны в работах [15, 16].

ВЫВОДЫ

В данной работе приведена физическая интерпретация эффекта пластификации нанокристаллов, т.е. кристаллов с характерным размером приблизительно 1...10 нм. Указанный эффект связан с явлением поверхностной структурной релаксации, сопровождающей процесс формирования наномасштабного кристалла на самой ранней стадии. Поскольку структурная релаксация обуславливает «разрыхление» в расположении атомов вплоть до потери дальнего порядка, то процесс пластической деформации нанокристаллов может реализоваться механизмом вязкого течения вещества, т.е. механизмом кооперативного перемещения атомов без нарушения связи между ними.

Сделанные количественные оценки скорости пластической деформации нанокристаллов указанным механизмом совпадают с имеющимися экспериментальными результатами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок. *Физические явления в ультрадисперсных средах*. М.: «Энергоатомиздат», 1984, 224 с.
2. С.А. Непийко. *Физические свойства малых металлических частиц*. Киев: «Наукова думка», 1985, 246 с.
3. Ю.И. Бойко. Структурная релаксация и фазообразование в нанокристаллах // *Вісник ХНУ. Серія «Фізика»*. 2011, №962, в. 15, с. 21-24.
4. A. Hori. Properties and expected applications of ultrafine metal powders // *Chem. Econ. and Eng. Rev.* 1975, v.7, N 6, p. 28-33.
5. S. Fujime. Electron diffraction at low temperature. 4. Amorphous films of iron and chromium prepared by low temperature condensation // *J. Appl. Phys.* 1966, v.5, N 11, p. 1029-1035.
6. *Информ. источник «Letter @ computerra.ru»*. 2008, №728.
7. Н.А. Азаренков, В.Н. Воеводин, В.Г. Кириченко, Г.П. Ковтун. Наноструктурные материалы в ядерной технике // *Вісник ХНУ. Серія фізична «Ядра, частинки, поля»*. 2010, №887, в. 1(45), с. 4-24.
8. R. Friedel. *Dislocations*. Frankfurt am Mein: «Pergamon Press», 1964, 504 p.
9. А.М. Косевич. *Дислокации в теории упругости*. Киев: «Наукова думка», 1978, 219 с.
10. H. Gleiter. Nanostructured materials: Basis concepts and microstructure // *Acta Mater.* 2000, v. 48, p. 1-29.
11. D. Wolf, V. Yamakov, S. Phillpot, A. Mukherjee. Deformation mechanism and inverse Hall – Petch behavior in nanocrystalline materials // *Z. Metallkd.* 2003, v. 94, p. 1091-1097.
12. C. Herring. Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solids // *J. Appl. Phys.* 1950, v. 21, p. 437-445.
13. H. Swygenhoven, P. Derlet, Z. Budrovic, A. Hasnaoui. Unconventional deformation mechanism in nanocrystalline metals // *Z. Metallkd.* 2003, v. 94, p. 1106-1110.
14. Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. Л.: «Наука», 1975, 453 с.
15. В.Ф. Коршак, Р.А. Чушкина, Ю.А. Шаповалов, П.В. Матейченко. Фазовое состояние сверхпластичного сплава Вi-43вес.% Sn и его изменения в условиях действия внешних напряжений и старения // *ФММ*. 2011, т. 112, №1, с. 75-84.
16. В.Ф. Коршак, Ю.А. Шаповалов, А.Л. Самсоник, П.В. Матейченко. Рентгенографическое исследование структурно-фазового состояния сверхпластичного сплава Sn-38вес.% Pb и его изменений в условиях действия внешних механических напряжений и старения // *ФММ*. 2012, т. 113, №2, с. 201-211.

Статья поступила в редакцию 15.07.2015 г.

ПОВЕРХНЕВА СТРУКТУРНА РЕЛАКСАЦІЯ І ПЛАСТИЧНІСТЬ НАНОКРИСТАЛІВ

Ю.І. Бойко, В.Ф. Коршак

Описано ефект підвищеної пластичності нанокристалів, тобто кристалів, розмір яких вимірюється від декількох нанометрів до декількох десятків нанометрів. Запропоновано механізм цього явища, пов'язаний з поверхневою структурною релаксацією, яка супроводжує процес формування нанокристала вже на самій ранній стадії. Зроблені кількісні оцінки швидкості пластичної деформації нанокристалів у режимі запропонованого механізму. Вони добре узгоджуються з наявними експериментальними даними.

SURFACE STRUCTURAL RELAXATION AND PLASTICITY OF NANOCRYSTALS

Yu.I. Boyko, V.F. Korshak

The effect of increased plasticity of nanocrystals which size varies from several nanometers to several tens of nanometers is described. We suggest the mechanism of this phenomenon which is related to the surface structural relaxation that accompanies the formation of nanocrystal starting from a very early stage. The velocity of plastic deformation of nanocrystals in the mode of the proposed mechanism was estimated quantitatively. They are in good agreement with the available experimental data.