

ЗЕРНОГРАНИЧНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ НЕСООТВЕТСТВИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ И ПОКРЫТИЯХ

Н.В. Скиба^{1,2,3}

¹Институт проблем машиноведения Российской академии наук

Санкт-Петербург 199178, Россия

²Математико-механический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет

Санкт-Петербург 198504, Россия

³Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Санкт-Петербург 195215, Россия

e-mail: nikolay,skiba@gmail.com

Аннотация. Представлен обзор теоретических моделей, которые описывают специфические механизмы релаксации напряжений несоответствия в нанокристаллических пленках и покрытиях. При этом особое внимание уделяется таким механизмам как межзеренное скольжение, миграция границ зерен и ускоренный диффузионный массоперенос по границам зерен. Показано, что действие этих специфических механизмов релаксации способно эффективно снижать напряжения несоответствия в нанокристаллических пленках и покрытиях.

1. Введение

Твердотельные пленки и покрытия представляют собой предмет интенсивных экспериментальных и теоретических исследований фундаментального характера (например, [1-5]), что мотивируется их широким применением в современных технологиях. В последнее время особенный интерес вызывают нанокристаллические пленки, состоящие из зерен наноскопического размера (меньше 100 nm), которые проявляют высокие физические и механические свойства. Такие нанокристаллические пленки могут быть разделены на тонкие пленки и толстые пленки, которые называются нанокристаллическими покрытиями. Стабильность физических и механических свойств пленок и покрытий, имеющая первостепенную важность для их технологического использования, существенно зависит от присутствия в них дефектов и полей напряжений. Так, различия между параметрами кристаллических решеток, упругими модулями, коэффициентами термического расширения, пластическими свойствами различных контактирующих фаз в пленке и подложке обуславливают возникновение в пленках (покрытиях) внутренних напряжений – напряжений несоответствия [1-6]. Понижение уровня внутренних напряжений, возникающих в системах пленка/подложка, является важной задачей, так как эти напряжения способны инициировать зарождение трещин и/или вызывать структурные трансформации, которые ответственны за деградацию высоких функциональных свойств нанокристаллических пленок и покрытий. На данный момент, существуют

экспериментальные данные, где указывается, что релаксация напряжений несоответствия в нанокристаллических пленках (покрытиях) осуществляется более эффективно по сравнению с обычными монокристаллическими и поликристаллическими пленками (покрытиями) [7], а уровень остаточных напряжений уменьшается с уменьшением размера зерна в наноскопическом диапазоне [8]. Например, низкий уровень остаточных напряжений в ряде нанокристаллических металлокерамических покрытий позволяет производить покрытия с толщиной до 0.65 см и больше [7], в то время как в обычных крупнозернистых поликристаллических покрытиях высокий уровень остаточных напряжений ограничивает их толщину в пределах 500-800 мкм. Данные различия в поведении нанокристаллических и крупнозернистых пленок (покрытий) может быть связано с наличием большого числа границ зерен в нанокристаллических пленках, которые имеют свойства, существенно отличающиеся от свойств объемной кристаллической фазы. Это обуславливает их способность задавать специфические для нанокристаллического состояния микромеханизмы релаксации напряжений несоответствия, которые не действуют и/или их действие затруднено в крупнозернистых пленках (покрытиях). В частности, такими специфическими механизмами релаксации являются межзеренное скольжение, миграция границ зерен, ротационная деформация и диффузия по границам зерен [9-11].

Таким образом, в настоящем обзоре будут рассмотрены теоретические модели специфических микромеханизмов релаксации напряжений несоответствия в нанокристаллических пленках и покрытиях, а именно механизмы релаксации напряжений несоответствия посредством межзеренного скольжения, миграции границ зерен и ускоренного диффузионного массопереноса по границам зерен.

2. Механизм релаксации внутренних напряжений за счет межзеренного скольжения в нанокристаллических пленках

Согласно экспериментальным данным, компьютерному моделированию и результатам теоретических работ [9-16] межзеренное скольжение является одним из основных специфических механизмов пластической деформации в нанокристаллических твердых телах. Предполагается, что межзеренное скольжение может эффективно действовать в нанокристаллических пленках, снижая напряжения несоответствия. Известно, что межзеренное скольжение сопровождается образованием диполей клиновых дисклинаций (ротационных дефектов) на границах зерен и межфазных границах [17, 18]. Такие диполи создают поля упругих напряжений, которые частично компенсируют напряжения несоответствия в нанокристаллических пленках и покрытиях.

Рассмотрим геометрические характеристики образования диполей зернограницных дисклинаций в результате действия межзеренного скольжения. Согласно результатам теоретических работ [17, 18], межзеренное скольжение через тройные стыки границ зерен приводит к образованию дисклинационных диполей на границах зерен, вдоль которых осуществлялся сдвиг тройного стыка (рис. 1). Таким образом, межзеренное скольжение вдоль границы AC приводит к смещению тройного стыка A и границы зерна AF в новые положения B и BF' , соответственно (рис. 1b). Предполагается, что граница зерна AF является симметричной границей наклона, характеризуемая параметром разориентировки ω . Межзеренное скольжение частично аккомодируется испусканием решеточных дислокаций в тело зерна (рис. 1b). При смещении тройного стыка A возникают новые некомпенсированные стыки границ зерен A и B , которые характеризуются величиной невязки $-\omega$ и ω , соответственно (рис. 1b). Согласно теории дефектов в твердых телах [19] стыки A и B могут быть представлены в виде клиновых дисклинаций с мощностью $-\omega$ и ω , соответственно

(рис. 1b). Эти дисклинации с мощностью $\pm\omega$ образуют дипольную конфигурацию (диполей $\pm\omega$ -дисклинаций), поля напряжения которой способны частично компенсировать напряжения несоответствия в нанокристаллических пленках.

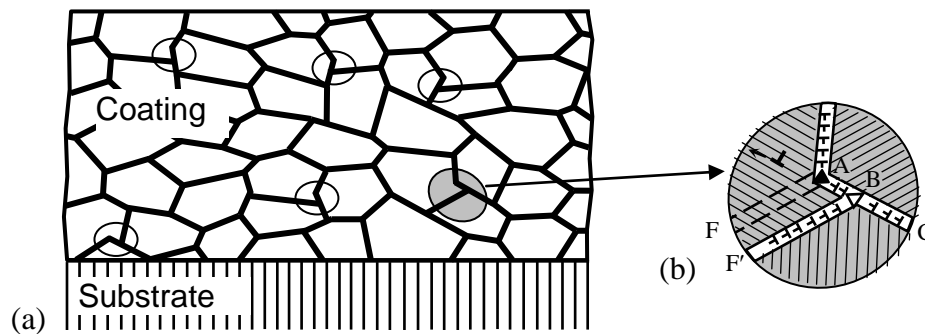


Рис. 1. Межзеренное скольжение приводит к образованию диполей дисклинаций (треугольники). Эти дисклинации являются источниками напряжений, частично компенсирующих напряжения несоответствия в нанокристаллических пленках. (a) Нанокристаллическая пленка на подложке (схематично). (b) Увеличенная вставка образования диполя зернограничных дисклинаций AB в результате действия межзеренного скольжения.

Отметим, что диполи и квадрупольные дисклинаций зарождаются на тройных стыках границ зерен при межзеренном скольжении и миграции границ зерен. Поэтому именно нанокристаллическое состояние пленки (покрытия), характеризующееся очень высокой плотностью тройных стыков границ зерен, обуславливает эффективное зарождение дисклинаций и действие их дипольных и квадрупольных конфигураций в качестве дефектов, обеспечивающих частичную релаксацию напряжений несоответствия. В обычных поликристаллических пленках плотность тройных стыков мала, что задает малую плотность дисклинационных конфигураций и их неэффективность при релаксации напряжений несоответствия. В монокристаллических пленках границы зерен и их тройные стыки отсутствуют вообще. Как следствие, дисклинационные конфигурации способны вносить существенный вклад в релаксацию напряжений несоответствия только в нанокристаллических пленках и покрытиях.

Для определения эффективности релаксации напряжений несоответствия при межзеренном скольжении, рассмотрим энергетические характеристики зарождения ансамбля дисклинационных диполей в модельной системе пленка/подложка, представленной на рис. 1. Систему пленка/подложка состоит из нанокристаллической пленки толщиной H и полубесконечной кристаллической подложки (рис. 2). Предполагается, что пленка и подложка являются упругоизотропными твердыми телами с одинаковыми модулями упругости G и ν .

В общем случае поля внутренних напряжений в нанокристаллической пленке задаются многими факторами, в частности, ориентацией зерен относительно кристаллической решетки подложки, дилатационным параметром несоответствия f , различием коэффициентов термического расширения материалов пленки и подложки и др. Учет всех таких факторов представляется весьма трудоемкой отдельной задачей, которая выходит за рамки настоящей работы, посвященной теоретическому исследованию особого микромеханизма релаксации внутренних напряжений в нанокристаллических пленках и покрытиях (а не детальному описанию этих напряжений). Для целей настоящей работы мы воспользуемся приближенным описанием внутренних напряжений, как напряжений несоответствия, задаваемых дилатационным параметром несоответствия f .

Вследствие различия между параметрами кристаллических решеток подложки и пленки в пленке присутствуют напряжения несоответствия, которые характеризуется дилатационным параметром несоответствия $f = (a_f - a_s)/a_f$, где a_f и a_s – параметры кристаллической решетки пленки и подложки, соответственно.

В рамках модели предполагается, что в результате действия межзеренного скольжения зарождается ряд диполей зернограницных дисклинаций, распределенных в пленке с периодом p (рис. 2). Все диполи предполагаются одинаковыми с мощностью $\pm\omega$ и расстоянием между дисклинациями L (рис. 2). Угол α задает ориентацию каждого диполя $\pm\omega$ -дисклинаций относительно границы раздела системы пленка/подложка (рис. 2). Несмотря на то, что эта модельная конфигурация достаточно проста, она позволяет уловить основные моменты процесса релаксации напряжений несоответствия при межзеренном скольжении.

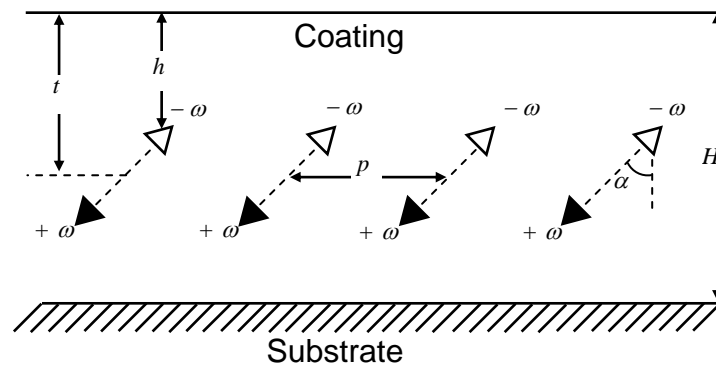


Рис. 2. Модель системы пленка–подложка с периодически распределенными диполями клиновых $\pm\omega$ -дисклинаций.

Образование модельной дисклинационной конфигурации (рис. 2) в результате действия межзеренного скольжения характеризуется разностью энергий ΔW (на единицу площади сечения пленки, параллельного поверхности пленки) между конечным (рис. 2) и начальным (бездефектным) состояниями системы. Образование диполей $\pm\omega$ -дисклинаций энергетически выгодно при выполнении условия $\Delta W < 0$. Разность полных энергий ΔW системы пленка/подложка определяется следующей формулой:

$$\Delta W = \frac{1}{p} (E_{self}^{\Delta} + E_{int}^{\Delta-f} + E_{int}^{\Delta-\Delta}), \quad (1)$$

где E_{self}^{Δ} – собственная энергия диполя $\pm\omega$ -дисклинаций (на единицу длины дисклинации), а $E_{int}^{\Delta-f}$ – энергия взаимодействия диполя $\pm\omega$ -дисклинаций с полем несоответствия (на единицу длины дисклинации), а $E_{int}^{\Delta-\Delta}$ – энергия взаимодействия между диполями $\pm\omega$ -дисклинаций (на один диполь и на единицу длины дисклинации).

Собственная энергия E_{self}^{Δ} дисклинационного диполя (на единицу длины дисклинации) задается известной формулой [19]:

$$E_{self}^{\Delta} = \frac{D\omega^2 L^2}{2} \left(\cos^2 \alpha + \frac{1}{2} \ln \frac{L^2 \sin^2 \alpha + 4t^2}{L^2} \right), \quad (2)$$

где $D = G/[2\pi(1-\nu)]$, $t = h + (L/2)\cos \alpha$ – расстояние от свободной поверхности до

центра дисклинационного диполя (рис. 2).

Энергия взаимодействия дисклинационного диполя с полем напряжений несоответствия определяется формулой [20]:

$$E_{\text{int}}^{\Delta-f} = -4\pi D(1+\nu)f\omega L t \cos \alpha \quad (3)$$

Энергия $E_{\text{int}}^{\Delta-\Delta}$ рассчитывается с помощью известной формулы [19] парного взаимодействия между дисклинациями. В результате получаем:

$$E_{\text{int}}^{\Delta-\Delta} = D\omega^2 \sum_{i=1}^4 \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^{i-1} \left(h_i h'_i + \frac{(h_i - h'_i)^2 + (jp + p_i)}{4} \ln \frac{(h_i - h'_i)^2 + (jp + p_i)}{(h_i + h'_i)^2 + (jp + p_i)} \right), \quad (4)$$

где $h_1 = h_2 = h'_1 = h'_4 = h$; $h_3 = h_4 = h'_2 = h'_3 = h + L \cos \alpha$; $p_1 = p_3 = 0$; $p_{2,4} = \pm L \sin \alpha$.
Формулы (1)-(4) позволяют рассчитать разность ΔW полных энергий дефектной системы.

Проведем численный расчет зависимостей разности энергий ΔW от основных параметров дефектной структуры на примере систем пленка/подложка типа AlN/6H-SiC, GaN/6H-SiC, 3C-SiC и Ni/Cu. Отметим, в модели предполагается, что дисклинационные диполи образуются в пленке далеко от границы раздела пленка/подложка. В этом случае, модули упругости подложки слабо влияют на энергии, связанные с образованием дисклинационных диполей. Таким образом, в первом приближении, мы можем использовать упругие модули пленки, как эффективные упругие модули системы пленка/подложка. С учетом этого предположения, системы пленка/подложка характеризуются следующими материальными константами: $G = 131$ GPa, $\nu = 0.287$ [21], $f = 0.009$ [22] для AlN/6H-SiC; $G = 67$ GPa, $\nu = 0.352$ [21], $f = -0.0357$ [23] для GaN/6H-SiC; $G = 217$ GPa, $\nu = 0.23$ [24], $f = -0.2$ [25] для 3C-SiC/Si; $G = 73$ GPa, $\nu = 0.4$ [26], $f = 0.026$ [27], для Ni/Cu.

Используя эти материальные константы и формулы (1)-(4), рассчитает зависимость разности энергий ΔW от различных параметров системы. На рис. 3 представлены зависимости разности энергий ΔW от плеча L дисклинационного диполя, для AlN/6H-SiC (рис. 3а), GaN/6H-SiC (рис. 3б), 3C-SiC/Si (рис. 3с) и Ni/Cu (рис. 3д), при различных значениях мощности ω дисклинаций. Также в наших вычислениях мы использовали следующие параметры дефектной системы (рис. 2): $\alpha = 0^\circ$, $p = 30$ nm, $H = 30$ nm, and $h = H/2$. Как следует из рис. 3а, б и д, в случае AlN/6H-SiC, GaN/6H-SiC и Ni/Cu, зависимости $\Delta W(L)$ имеют минимумы, которые соответствуют равновесному значению плеча $L = L_e$ дисклинационных диполей. В случае системы пленка/подложка 3C-SiC/Si разность энергий ΔW монотонно убывает с увеличением L , что говорит о возможности расширения плеча дисклинационного диполя, пока ода из дисклинаций не достигнет границы зерна.

Рассмотрим зависимости $\Delta W(L)$ в случае достаточно толстых пленок при значении остальных параметров, как в предыдущем случае. На рис. 4 изображены зависимости $\Delta W(L)$ для пленки толщиной $H = 500$ nm. Как видно из рис. 4 качественные характеристики зависимостей $\Delta W(L)$ аналогичны зависимостям $\Delta W(L)$ для случая тонких пленок $H = 30$ nm (рис. 3) за исключением системы пленка/подложка 3C-SiC/Si. С увеличением толщины пленки в системе пленка/подложка 3C-SiC/Si также появляется равновесные значения плеча дисклинационного диполя (рис. 4с).

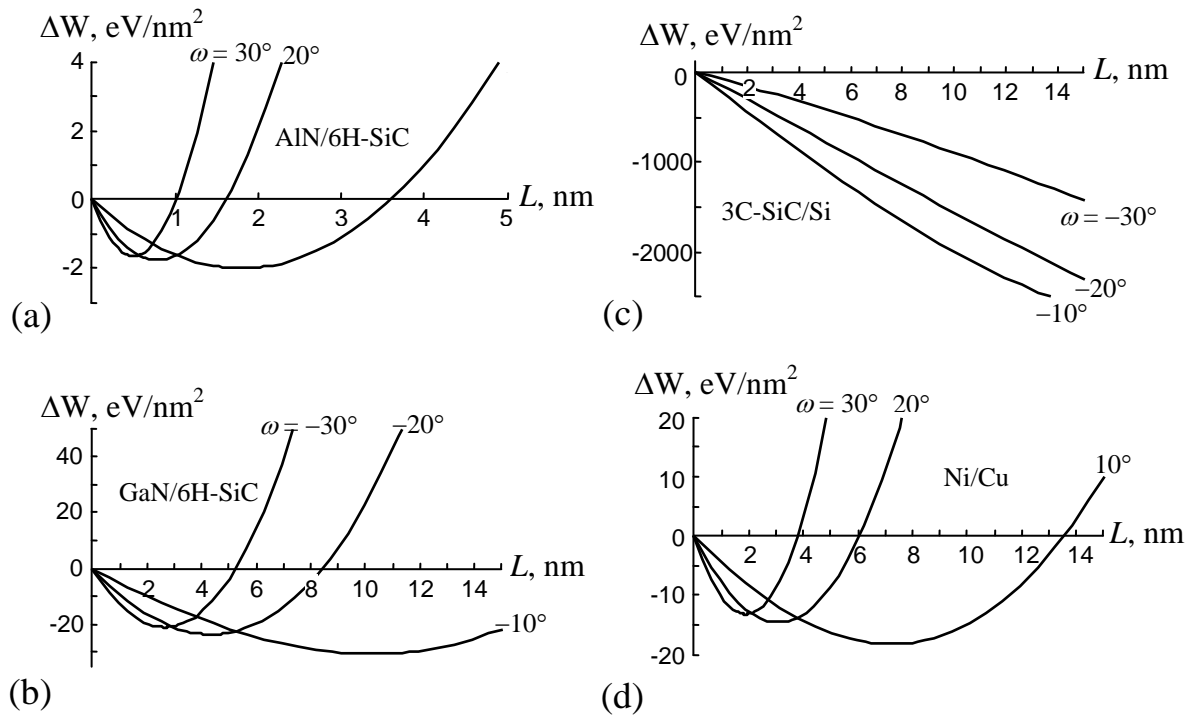


Рис. 3. Зависимости энергии ΔW от его плеча L при значении толщины пленки $H = 30 \text{ nm}$ и различных значениях мощности ω дисклинационного диполя в системах пленка/подложка AlN/6H-SiC (a), GaN/6H-SiC (b), 3C-SiC (c) и Ni/Cu (d).

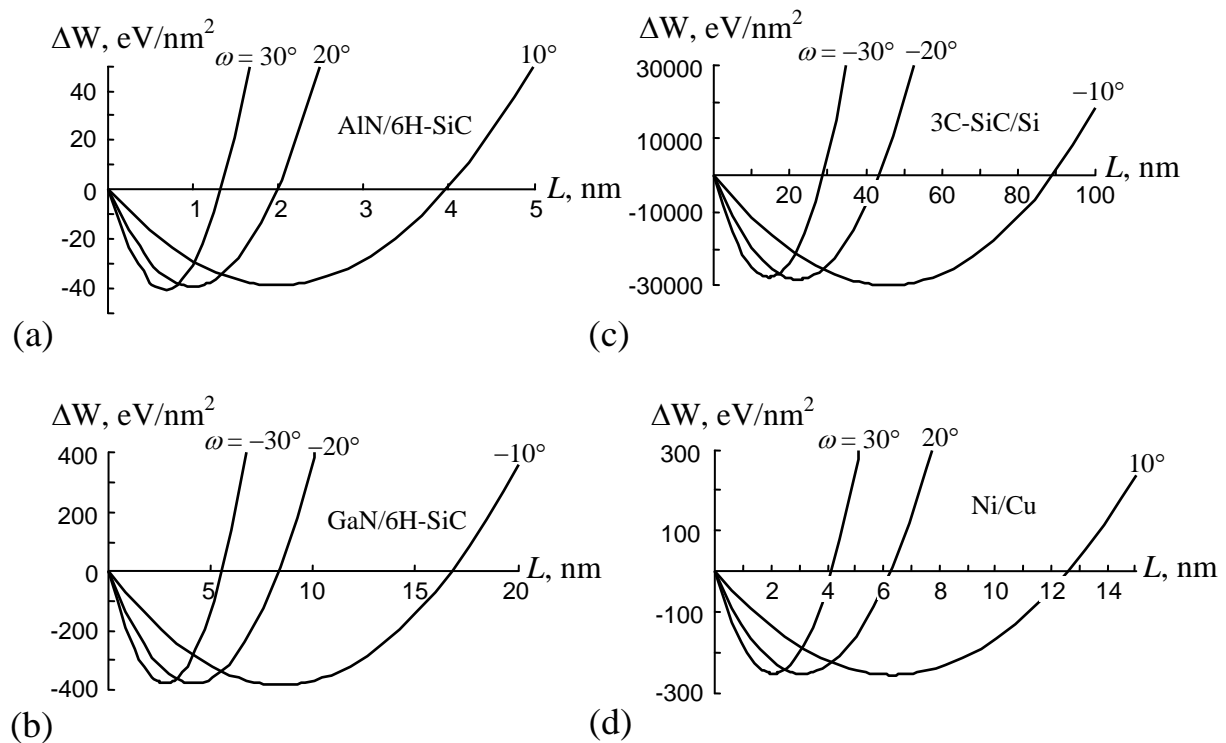


Рис. 4. Зависимости энергии ΔW от его плеча L при значении толщины пленки $H = 500 \text{ nm}$ и различных значениях мощности ω дисклинационного диполя в системах пленка/подложка AlN/6H-SiC (a), GaN/6H-SiC (b), 3C-SiC (c) и Ni/Cu (d).

На рис. 5 представлены зависимости разности энергий ΔW от угла α , для систем пленка/подложка AlN/6H-SiC (рис. 5a), GaN/6H-SiC (рис. 5b), 3C-SiC/Si (рис. 5c) и Ni/Cu (рис. 5d), при значениях плеча дисклинационных диполей: $L = 1$ nm, 1.5 nm and 2 nm. Остальные параметры дефектной структуры выбраны следующими: $p = 30$ nm, $H = 30$ nm, $h = H/2$; $\omega = 10^\circ$ для AlN/6H-SiC; -20° для GaN/6H-SiC и 3C-SiC/Si; и 20° для Ni/Cu. Как следует из рис. 5, зарождение дисклинационных диполей при межзеренном скольжении наиболее энергетически выгодно на границах зерен ориентированных перпендикулярно плоскости границы пленки и подложки ($\alpha = 0^\circ$).

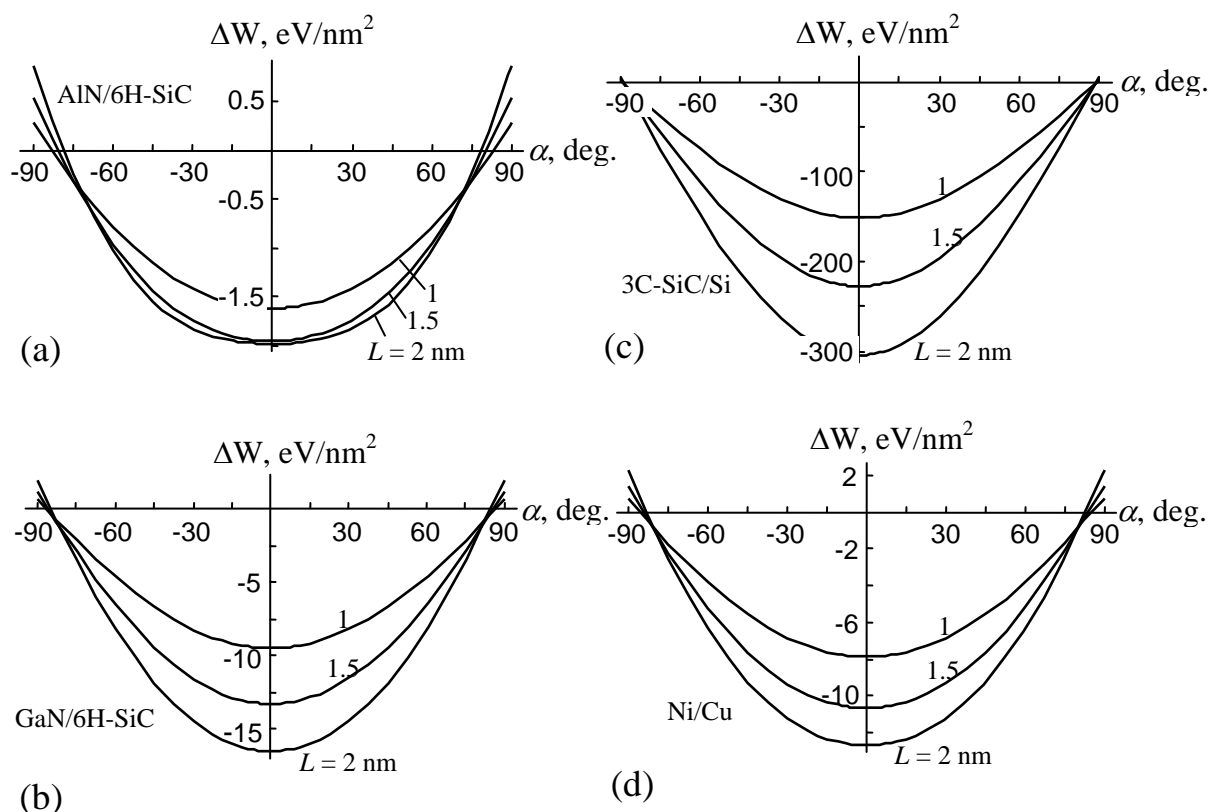


Рис. 5. Зависимости изменения энергии системы ΔW от угла α (который задает направление межзеренного скольжения) при различных значениях плеча L дисклинационных диполей в системах пленка/подложка AlN/6H-SiC (a), GaN/6H-SiC (b), 3C-SiC (c) и Ni/Cu (d).

На рис. 6 изображены зависимости равновесного плеча $L_e^{ar}(\alpha)$ (которые были определены из зависимостей на рис. 3) дисклинационных диполей от угла α , в случае систем пленка/подложка AlN/6H-SiC (рис. 6a), GaN/6H-SiC (рис. 6b), Ni/Cu (рис. 6c), для значений параметров $p = 30$ nm, $H = 30$ nm, $h = H/2$ и различных величин мощности ω дисклинаций. Поскольку дефектная конфигурация симметрична относительно плоскости с $\alpha = 0^\circ$, то на Рис. 6 рассматривается интервал углов $0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$. Из зависимостей $L_e^{ar}(\alpha)$ (Рис. 6) следует, что уменьшение мощности ω дисклинационных диполей увеличивает значение равновесного плеча L_e^{ar} дисклинационных диполей. Для системы пленка/подложка 3C-SiC/Si, в случае толщины пленки $H = 30$ nm равновесное значение плеча L_e^{ar} дисклинационного диполя не определено, что объясняется очень высоким параметром дилатационного

несоответствия ($|f|=20\%$) этой системы, который многократно превосходит параметры несоответствия ($|f|=0.9 \div 2.6\%$) систем пленка/подложка AlN/6H-SiC, GaN/6H-SiC и Ni/Cu.

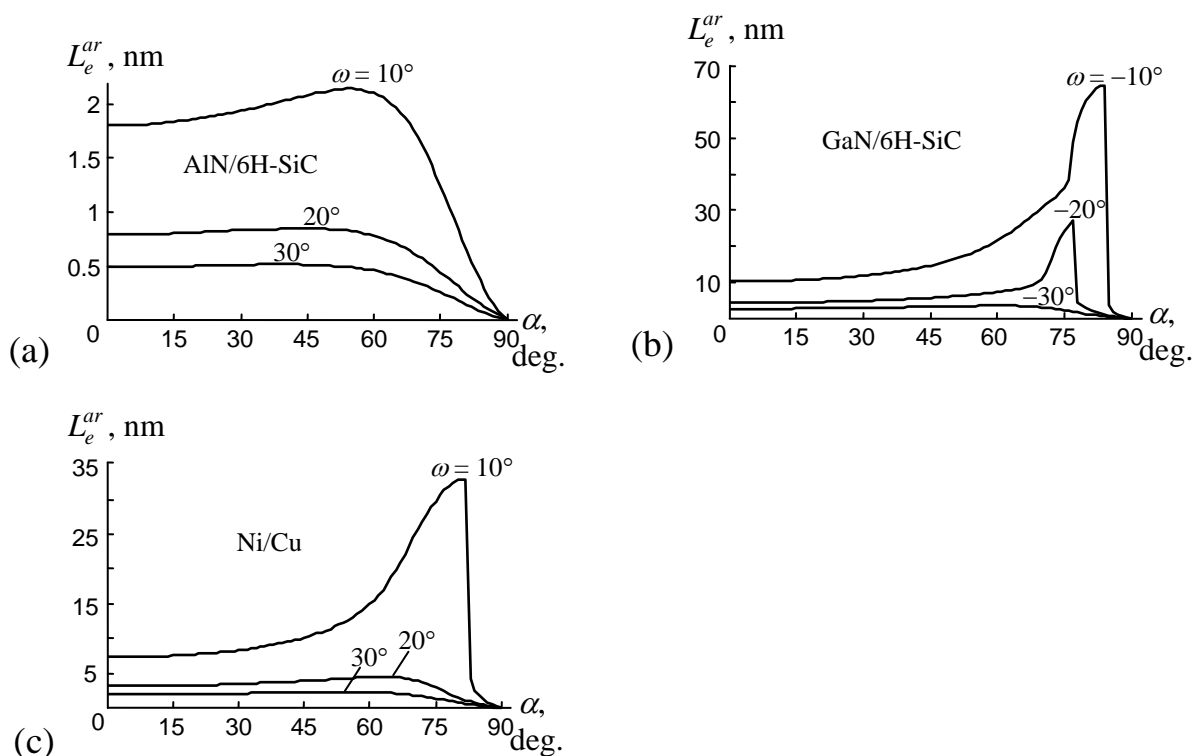


Рис. 6. Равновесное плечо L_e^{ar} дисклинационных диполей как функция угла α при различных значениях мощности ω дисклинационных диполей для систем пленка/подложка AlN/6H-SiC (a), GaN/6H-SiC (b) и Ni/Cu (c).

Результаты наших расчетов, на примере нанокристаллических систем пленка/подложка AlN/6H-SiC, GaN/6H-SiC, 3C-SiC и Ni/Cu, показали, что образование диполей зернограницных дисклинаций в результате действия межзеренного скольжения является энергетически выгодным процессом а широком диапазоне параметров рассмотренной дефектной структуры (рис. 2). Таким образом, межзеренное скольжение может выступать в роли эффективного механизма релаксации напряжений несоответствия в нанокристаллических пленках и покрытиях. В тоже время, другие механизмы релаксации внутренних напряжений, также могут эффективно действовать в нанокристаллических пленках и покрытиях.

3. Механизм релаксации внутренних напряжений за счет локальной миграции границ зерен в нанокристаллических пленках

Известно, что во многих случаях дефекты, зарождающиеся в пленках, могут значительно снижать напряжения несоответствия, которые, в первую очередь, возникают из-за различия параметров кристаллической решетки пленки и подложки, значительно сужая круг практического использования таких материалов. Наиболее распространенным механизмом релаксации напряжений несоответствия в пленках является образование дислокаций несоответствия. Однако, как было показано в предыдущем разделе обзора, дисклинации несоответствия и их различные дипольные конфигурации также способны эффективно снижать напряжения несоответствия.

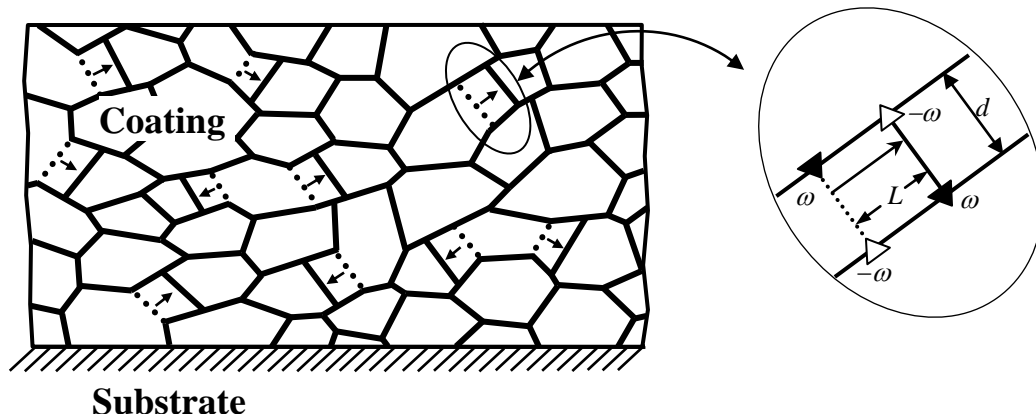


Рис. 7. Миграция границ зерен в нанокристаллической пленке, сопровождаемая образованием квадруполей клиновых $\pm \omega$ -дисклинаций (схематично).

В этой части обзора рассмотрим другой специфический механизм релаксации внутренних напряжений в нанокристаллических пленках (покрытиях) за счет температурно-независимой локальной миграции границ зерен, которая приводит к формированию нового типа дефектов несоответствия, а именно квадруполей клиновых дисклинаций (рис. 7). Согласно экспериментальным и теоретическим работам [10, 28-35] температурно-независимая миграция границ зерен является эффективным механизмом пластической деформации в нанокристаллических твердых телах. Механизм зарождения дисклинационных квадруполей схематично показан на рис. 7. Эти квадруполи дисклинаций являются источниками полей напряжений, которые способны эффективно снижать напряжения несоответствия в нанокристаллических пленках и подложках.

Для анализа влияния локальной миграции границ зерен на релаксацию напряжений несоответствия рассмотрим модельную систему пленка/подложка, которая состоит из кристаллической пленки толщиной H и полубесконечной кристаллической подложки. Предполагается, что пленка и подложка являются упруго-изотропными и имеют одинаковые значения упругих модулей: модуля сдвига G и коэффициента Пуассона ν . Граница между пленкой и подложкой характеризуется параметром несоответствия $f = (a_f - a_s) / a_f$, где a_f и a_s – параметры кристаллической решетки пленки и подложки, соответственно.

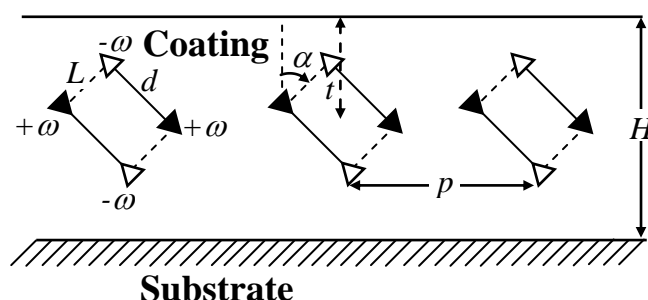


Рис. 8. Модель бесконечного ряда квадруполей клиновых $\pm \omega$ -дисклинаций с периодом p , который образуется в пленке в результате миграции границ зерен на расстояние L .

В модели рассматривается зарождение в пленке ряда квадруполей клиновых дисклинаций, обладающих мощностью $\pm \omega$ и образующих периодическую структуру с

периодом p (рис. 8). Дисклинационные диполи, формирующие квадруполь имеют плечо длиной L и расположены на расстоянии d друг от друга (рис. 8). В рамках модели расстояние d считается равным среднему размеру зерна. Центры дисклинационных квадруполей расположены на расстоянии t от поверхности пленки, а их плечи ориентированы под углом α относительно нормали к поверхности подложки (рис. 8).

Зарождение ряда квадруполей дисклинаций несоответствия, характеризуется разностью ΔW энергий (на единицу длины дисклинации и на единицу длины ряда дисклинационных диполей) между состояниями системы пленка/подложка с периодическим рядом дисклинационных квадруполей и в бездефектном состоянии. Зарождение ряда квадруполей является энергетически выгодным в случае $\Delta W < 0$.

Разность полных энергий системы пленка/подложка определяется следующей формулой:

$$\Delta W = E_{self}^{\Delta} + E_{int}^{\Delta-f} + E_{int}^{\Delta-\Delta}, \quad (5)$$

где E_{self}^{Δ} – собственная энергия ряда дисклинационных квадруполей, $E_{int}^{\Delta-f}$ – энергия взаимодействия ряда дисклинационных квадруполей с полем несоответствия, $E_{int}^{\Delta-\Delta}$ – энергия взаимодействия между квадруполями дисклинаций.

Собственная энергия дисклинационных квадруполей может быть записана, как собственная энергия дисклинационных диполей и энергия их парного взаимодействия [19,20]:

$$E_{self}^{\Delta} = \frac{D\omega^2}{2p} \left(2L^2 \cos^2 \alpha + \frac{L^2}{2} \ln \frac{L^2 \sin^2 \alpha + 4t_1^2}{L^2} + \frac{L^2}{2} \ln \frac{L^2 \sin^2 \alpha + 4t_2^2}{L^2} \right) - D\omega^2 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=3}^4 (-1)^{i+j} \left(h_i h_j + \frac{l_{ij}^2 + (h_i - h_j)^2}{4} \ln \frac{l_{ij}^2 + (h_i - h_j)^2}{l_{ij}^2 + (h_i + h_j)^2} \right), \quad (6)$$

где $D = G/[2\pi(1-\nu)]$, $l_1 = L \cos[\alpha]$, $l_2 = L \sin[\alpha]$, $d_1 = d \cos[\alpha]$, $d_2 = d \sin[\alpha]$, $t_1 = t - d_2/2$, $t_2 = t + d_2/2$, $h_1 = t_1 - l_1/2$, $h_2 = t_1 + l_1/2$, $h_3 = t_2 - l_1/2$, $h_4 = t_2 + l_1/2$, $l_{13} = d_1$, $l_{14} = d_1 - l_2$, $l_{23} = d_1 + l_2$ и $l_{24} = d_1$.

Энергия взаимодействия дисклинационных квадруполей с полем несоответствия дается стандартной формулой [20]:

$$E_{int}^{\Delta-f} = \frac{2\pi D}{p} (1+\nu) f\omega (h_2^2 - h_1^2 + h_3^2 - h_4^2). \quad (7)$$

Энергия $E_{int}^{\Delta-\Delta}$ взаимодействия между дисклинационными квадруполями рассчитывается, используя известную формулу парного взаимодействия между дисклинациями [19], и может быть записана в следующем виде:

$$E_{int}^{\Delta-\Delta} = \frac{D\omega^2}{p} \left(\frac{2\pi}{p} \left[\int_0^{h_1} h^2 \coth \frac{2\pi h}{p} dh + \int_0^{h_2} h^2 \coth \frac{2\pi h}{p} dh + \int_0^{h_3} h^2 \coth \frac{2\pi h}{p} dh + \int_0^{h_4} h^2 \coth \frac{2\pi h}{p} dh \right] - \frac{2\pi}{p+l_2} \left[\int_0^{h_1} h(h+l_1) \coth \frac{\pi(2h+l_1)}{p+l_2} dh + \int_0^{h_3} h(h+l_1) \coth \frac{\pi(2h+l_1)}{p+l_2} dh \right] \right)$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{2\pi}{p+d_1} \left[\int_0^{h_1} h(h+d_2) \coth \frac{\pi(2h+d_2)}{p+d_1} dh + \int_0^{h_2} h(h+d_2) \coth \frac{\pi(2h+d_2)}{p+d_1} dh \right] \\
& -\frac{2\pi}{p-l_2} \left(\int_0^{h_1} h(h+l_1) \coth \frac{\pi(2h+l_1)}{p+l_2} dh + \int_0^{h_3} h(h+l_1) \coth \frac{\pi(2h+l_1)}{p+l_2} dh \right) \\
& -\frac{2\pi}{p-d_1} \left[\int_0^{h_1} h(h+d_2) \coth \frac{\pi(2h+d_2)}{p-d_1} dh + \int_0^{h_2} h(h+d_2) \coth \frac{\pi(2h+d_2)}{p-d_1} dh \right] \\
& +\frac{2\pi}{p+d_1-l_2} \int_0^{h_1} h(h+d_2+l_1) \coth \frac{\pi(2h+d_2+l_1)}{p+d_1-l_2} dh \\
& +\frac{2\pi}{p+d_1+l_2} \int_0^{h_2} h(h-d_2+l_1) \coth \frac{\pi(2h-d_2+l_1)}{p+d_1+l_2} dh \\
& +\frac{2\pi}{p-d_1+l_2} \int_0^{h_1} h(h+d_2+l_1) \coth \frac{\pi(2h+d_2+l_1)}{p-d_1+l_2} dh \\
& +\frac{2\pi}{p-d_1-l_2} \int_0^{h_2} h(h-d_2+l_1) \coth \frac{\pi(2h-d_2+l_1)}{p-d_1-l_2} dh. \tag{8}
\end{aligned}$$

С помощью формул (5)-(8) составим разность энергий ΔW . Построим зависимость разности энергий ΔW от угла α при различных значениях плеча L дисклинационных диполей. Расчет произведем на примере нанокристаллических систем пленка/подложка GaN/6H-SiC ($G=67$ GPa, $\nu=0.352$ [21], $f=-0.0357$ [23]) и AlN/6H-SiC ($G=131$ GPa, $\nu=0.287$ [21], $f=0.009$ [22]). При расчете использовались следующие параметры дефектной структуры: $\omega=20^\circ$, $p=30$ nm, $H=30$ nm, $t=H/2$ и $d=10$ nm. Численный расчет зависимостей $\Delta W(\alpha)$ представлен на рис. 9 при значении плеча $L=1$ nm, 2 nm и 3 nm. Из рис. 9 видно, что наиболее выгодное, с энергетической точки зрения ($\Delta W < 0$), направление миграции границы зерна (которая приводит к образованию дисклинационного квадруполя) ориентировано под углом $\alpha=\pi/4$ относительно нормали к поверхности пленки. Также, можно отметить, что при углах α близких к $\pi/4$ увеличение плеча L дисклинационных диполей приводит к увеличению выигрыша ΔW в полной энергии дефектной системы в случае системы пленка/подложка GaN/6H-SiC (рис. 9a). В случае же системы AlN/6H-SiC увеличение плеча L снижает выигрыш ΔW при углах α близких к $\pi/4$ (рис. 9b).

Аналогичным образом были построены зависимости $\Delta W(d)$ для различных мощностей дисклинационных квадруполей $\omega=10^\circ$, $\omega=20^\circ$ и $\omega=30^\circ$, и $\alpha=45^\circ$, которые представлены на рис. 10. Из зависимостей $\Delta W(d)$, изображенных на рис. 3 следует, что при значениях размера зерна $d < 20$ nm увеличение мощности ω дисклинационных квадруполей повышает полную энергию дефектной системы, затрудняя образование дисклинационных квадруполей с такими параметрами (ω и d). При значениях $d > 20$ nm наблюдается обратная картина, при больших значениях мощности ω дисклинационных квадруполей выигрыш ΔW в полной энергии дефектной системы больше, чем для малых значений мощности ω (рис. 10).

Из результатов, представленных на рис. 9 и рис. 10, следует, что зарождение

дисклинационных квадруполей в пленке способно значительно понизить полную энергию системы пленка/подложка в широком интервале параметров системы.

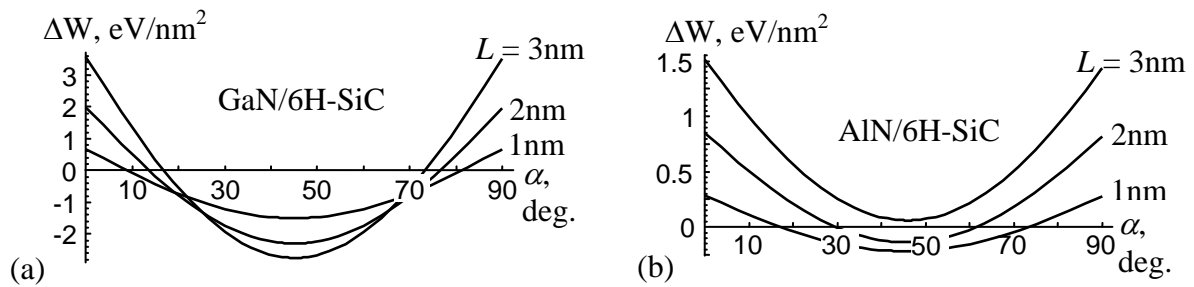


Рис. 9. Зависимость изменения энергии системы ΔW от угла α , который задает направление миграции границ зерен, при различных значениях расстояния L , на которое мигрируют границы зерен в системах пленка/подложка GaN/6H-Si (a) и AlN/6H-SiC (b).

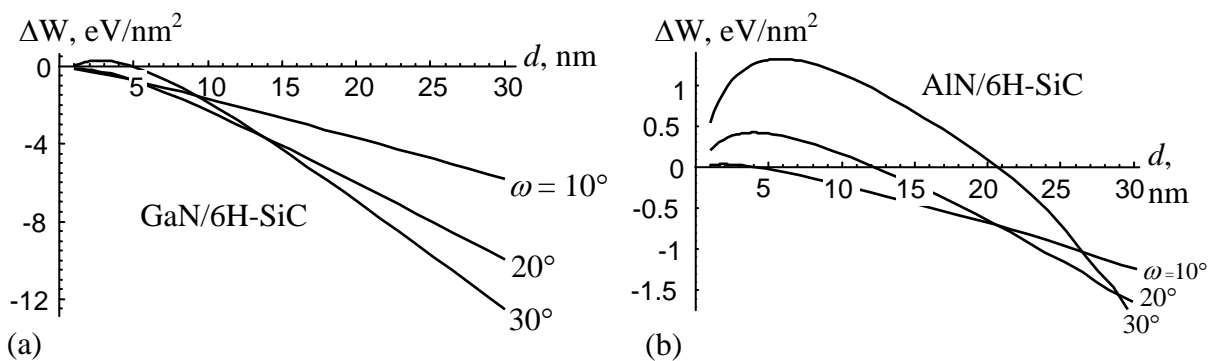


Рис. 10. Зависимость изменения энергии системы ΔW от среднего размера зерна d , при различных значениях мощности ω дисклинационных квадруполей в системах пленка/подложка GaN/6H-Si (a) и AlN/6H-SiC (b).

Таким образом, миграция границ зерен в пленке, приводящая к образованию специфической квадруполевой структуры, может служить эффективным механизмом релаксации напряжений несоответствия, возникающих на границе пленки с подложкой.

4. Механизм релаксации внутренних напряжений за счет диффузии по границам зерен в нанокристаллических пленках

Согласно экспериментальным и теоретическим данным [36-39] еще одним механизмом деформации, который при определенных условиях способен вносить значимый вклад в пластическую деформацию нанокристаллических твердых тел, является ускоренная диффузия по границам зерен. Таким образом, в этой части настоящего обзора предлагается теоретическая модель нового, специфического для нанокристаллического состояния микромеханизма релаксации внутренних напряжений в нанокристаллических пленках и покрытиях, а именно релаксацию напряжений несоответствия посредством ускоренного диффузионного массопереноса по границам зерен.

Как и предыдущих случаях, для оценки вклада диффузии по границам зерен в релаксацию внутренних напряжений в нанокристаллических пленках, рассмотрим модельную систему пленка/подложка, которая состоит из нанокристаллической пленки толщиной H и полубесконечной монокристаллической подложки (рис. 11a). Вследствие различия между параметрами кристаллических решеток подложки и пленки

в пленке присутствуют напряжения несоответствия. Предполагается, что пленка и подложка являются упругоизотропными твердыми телами. Граница между пленкой и подложкой характеризуется дилатационным несоответствием $f = (a_s - a_f) / a_f$, где a_f и a_s – параметры кристаллической решетки пленки и подложки соответственно. Как уже отмечалось раньше, в общем случае поля внутренних напряжений в нанокристаллической пленке задаются многими факторами, в частности, ориентацией зерен относительно кристаллической решетки подложки, дилатационным несоответствием f , различием коэффициентов термического расширения материалов пленки и подложки [40-42]. Учет всех таких факторов представляется весьма трудоемкой отдельной задачей, которая выходит за рамки настоящей работы. В рамках предлагаемой модели мы воспользуемся приближенным описанием внутренних напряжений в нанокристаллической пленке. Будем предполагать, что внутренние растягивающие или сжимающие напряжения σ_f в пленке действуют в плоскости, параллельной ее свободной поверхности, и складываются из напряжений несоответствия и дополнительных напряжений, возникающих в пленке в результате пластической деформации. В первом приближении напряжения σ_f можно представить в виде [40,41]:

$$\sigma_f = \frac{2G(1+\nu)}{(1-\nu)}(f - \varepsilon_c). \quad (9)$$

В формуле (9) G и ν – модуль сдвига и коэффициент Пуассона материала пленки соответственно, а ε_c – усредненная пластическая деформация растяжения или сжатия в плоскости, параллельной свободной поверхности пленки.

В монокристаллических и поликристаллических пленках пластическая деформация, обеспечивающая релаксацию напряжений несоответствия, обычно осуществляется посредством зарождения решеточных дислокаций на свободной поверхности пленки и их перемещения на межфазную границу пленка/подложка [40–42]. Это соответствует доминирующей моде пластической деформации в монокристаллических и поликристаллических материалах – решеточному дислокационному скольжению. В нанокристаллических материалах моды деформации, реализуемые в границах зерен, вносят существенный (нередко определяющий) вклад в пластическую деформацию. В частности, пластическая деформация посредством диффузионного массопереноса по границам зерен (называемая деформацией Кобла) вносит значимый вклад в пластическую деформацию массивных нанокристаллических образцов, особенно при низких скоростях пластического деформирования и повышенных температурах [36–39]. Будем предполагать, что пластическая деформация посредством диффузионного массопереноса по границам зерен происходит также и в нанокристаллических пленках и покрытиях под действием напряжений несоответствия (рис. 1). В случае $f < 0$, изображенном на рис. 11, рассматриваемая деформация (деформация Кобла) приводит к удлинению зерен в вертикальном направлении (перпендикулярном межфазной границе пленка/подложка) за счет типичного для деформации Кобла массопереноса с боковых вертикальных граней зерен на горизонтальные грани (параллельные межфазной границе пленка/подложка). Такой массоперенос фактически приводит к зарождению зернограницных дислокаций несоответствия, которые вызывают, по меньшей мере, частичную релаксацию напряжений несоответствия в нанокристаллических пленках и покрытиях. Оставляя за рамками настоящей работы аспекты, связанные с детализацией геометрии зернограницных дислокаций несоответствия и их энергетическими характеристиками,

мы рассмотрим далее кинетику релаксации напряжений несоответствия посредством деформации Кобла в нанокристаллических пленках. (В частности, мы предполагаем, что толщина H пленки или покрытия достаточно велика, чтобы обеспечить энергетическую выгодность зарождения большого числа зернограничных дислокаций несоответствия, а именно числа, достаточного для практически полной релаксации напряжений несоответствия.)

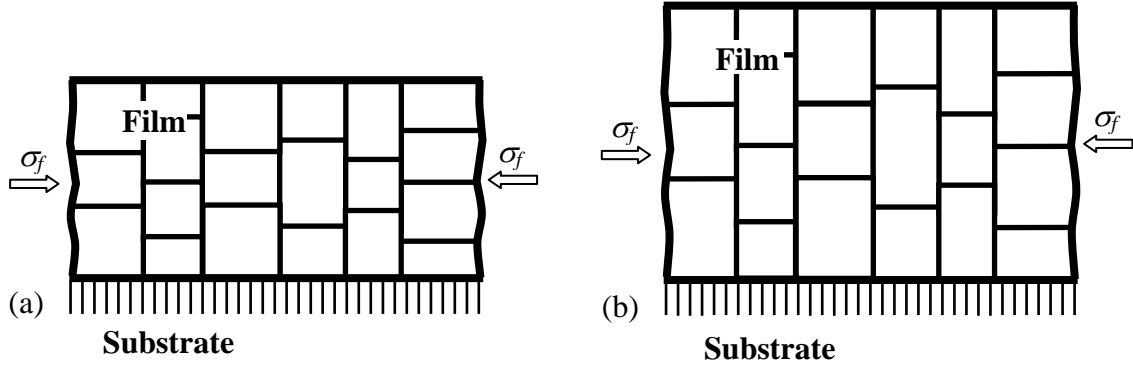


Рис. 11. Релаксация напряжений несоответствия в нанокристаллической пленке посредством ускоренного диффузионного массопереноса по границам зерен (схематично). (а) Исходная конфигурация модельной системы «нанокристаллическая пленка/подложка». Нанокристаллическая пленка состоит из зерен с прямоугольным сечением. (б) Пластическая деформация посредством диффузионного массопереноса по границам зерен приводит к удлинению зерен в вертикальном направлении (перпендикулярном межфазной границе пленка/подложка) за счет массопереноса с боковых вертикальных граней зерен нанокристаллической пленки на горизонтальные грани (параллельные межфазной границе пленка/подложка).

В рассматриваемом случае в соответствии с теорией деформации Кобла в нанокристаллических материалах [36–38, 43] выражение для скорости деформации Кобла $\dot{\varepsilon}_c$ имеет следующий вид:

$$\dot{\varepsilon}_c = \alpha \frac{\Omega \pi \delta}{k_B T} D_{gb} d^{-3} \sigma_f, \quad (10)$$

где k_B – постоянная Больцмана, D_{gb} – коэффициент зернограничной диффузии в нанокристаллической пленке, Ω – объем атома пленки, δ – толщина границы зерен в пленке, T – температура, d – размер зерна, α – коэффициент, который в общем случае зависит от типа напряженного состояния в образце. В первом приближении для оценки α мы используем характерное значение [43] этого коэффициента для случая одноосного растяжения или сжатия массивного поликристаллического образца и положим $\alpha = 14$. Подставляя выражение (9) в формулу (10), получаем дифференциальное уравнение относительно ε_c :

$$\frac{d\varepsilon_c}{dt} = A(f - \varepsilon_c), \quad (11)$$

где $A = \frac{28G\pi(1+\nu)}{k_B T(1-\nu)V} D_{gb}$, $V = d^3$ – объем зерна, t – время. Разделив переменные и проинтегрировав уравнение (11) с учетом начального условия $\varepsilon_c(t=0) = 0$, получаем

формулу для деформации, вызванной диффузией по границам зерен (диффузией по Коблу):

$$\varepsilon_c(V) = f[1 - \exp(-At)]. \quad (12)$$

В нанокристаллических материалах распределение по размерам зерен носит статистический характер. Следуя работе [38], полагаем, что объем зерен V подчиняется логнормальному распределению:

$$f(V) = \frac{1}{V\sqrt{2\pi s^2}} \exp\left[-\frac{(\ln V - m_{\ln V})^2}{2s^2}\right], \quad (13)$$

где $m_{\ln V}$ и s – соответственно средние значение и среднеквадратичное отклонение $\ln V$. Среднее значение объема зерна m_v определяется выражением [38]

$$m_v = \int_0^{\infty} Vf(V)dV = \exp\left[m_{\ln V} + \frac{s^2}{2}\right]. \quad (14)$$

Среднее значение объема зерна m_v также может быть представлено в виде [38], где \bar{d} – средний размер зерна, k – геометрический фактор, который в нашем случае полагается равным 1. Подставляя формулу (14) и выражение $m_v = \bar{d}^3$ в формулу (13), получаем:

$$f(V) = \frac{1}{V\sqrt{2\pi s^2}} \exp\left[-\frac{(\ln(V/\bar{d}^3) + s^2/2)^2}{2s^2}\right]. \quad (15)$$

Применим теперь процедуру усреднения к выражению (12) для деформации по Коблу. Средняя деформация $\bar{\varepsilon}_c$ в нанокристаллической пленке определяется деформацией $\varepsilon_c(V)$ в каждом отдельном зерне и распределением $f(V)$ зерен по размерам и рассчитывается по формуле:

$$\bar{\varepsilon}_c = \frac{1}{m_v} \int_0^{\infty} \varepsilon_c(V)Vf(V)dV. \quad (16)$$

В рамках нашей модели диффузионный массоперенос по границам зерен приводит к релаксации напряжений несоответствия. Количественно это выражается в уменьшении абсолютного значения эффективного несоответствия $f_{eff} = f - \bar{\varepsilon}_c$. С помощью формул (12), (15) и (16) построим зависимость модуля $|f_{eff}|$ эффективного несоответствия от времени t для металлических систем Ni/Cu и Cu/Ag при различных значениях среднего размера \bar{d} зерен. На рис. 12 представлены зависимости $|f_{eff}(t)|$ для систем нанокристаллическая пленка/подложка Ni/Cu (рис. 2a) и Cu/Ag (рис. 12b) при значениях среднего размера зерен $\bar{d} = 10, 20$ и 30 nm (кривые 1,2 и 3 соответственно). Зависимости $|f_{eff}(t)|$ были построены при следующих значениях параметров. Для системы Ni/Cu: $G = 73$ GPa, $\nu = 0.31$, $\Omega = 1.094 \cdot 10^{-29}$ m³ [44], $\delta = 0.5$ nm, $D_{gb} = 9.2 \cdot 10^{-21}$ m²/sec [45], $T = 290$ K, $f = -0.026$ [27]. Для системы Cu/Ag:

$G = 46$ GPa, $\nu = 0.38$, $\Omega = 1.181 \cdot 10^{-29}$ m³ [44], $\delta = 0.5$ nm, $D_{gb} = 2 \cdot 10^{-20}$ m²/sec [45], $T = 290$ K, $f = -0.14$ [46]. Исходя из результатов работы [38], величина среднеквадратичного отклонения s была взята равной 1.

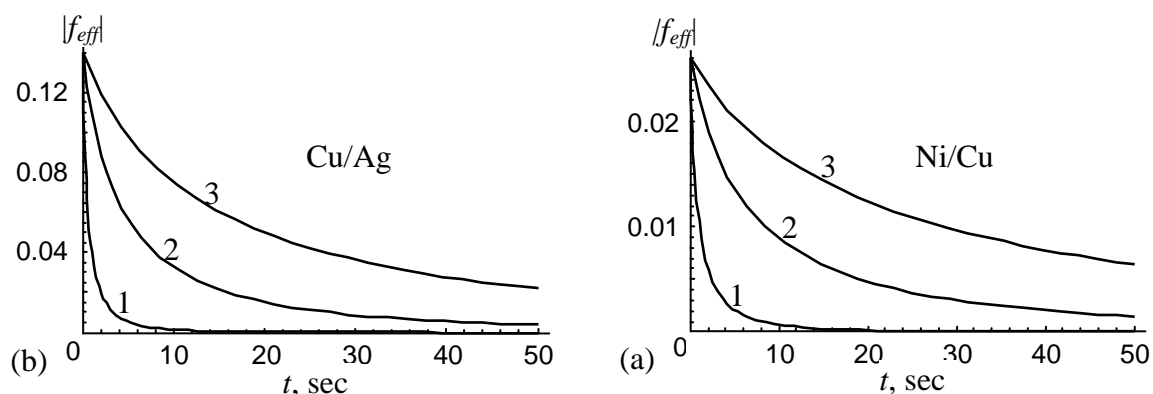


Рис. 12. Зависимости абсолютной величины $|f_{eff}|$ эффективного несоответствия от времени t для нанокристаллических систем Ni/Cu (a) и Cu/Ag (b) при различных значениях среднего размера зерна $\bar{d} = 10, 20$ и 30 nm (кривые 1, 2 и 3 соответственно).

Как следует из рис. 12, в системе Ni/Cu со средними размерами зерен нанокристаллической пленки Ni, равными 10–30 nm, зернограничная диффузия в никелевой пленке при комнатной температуре может практически полностью снять напряжения несоответствия уже в течение нескольких минут или даже секунд. В частности при $d = 10$ nm исходное эффективное несоответствие уменьшается в 5 раз уже через 20 секунд, а при $d = 30$ nm – через 10 минут после начала диффузии. Аналогичная ситуация имеет место и в системе Cu/Ag, где при $d = 10$ nm исходное эффективное несоответствие уменьшается в 5 раз через 15 секунд, а при $d = 30$ nm – через 6.5 минут после начала диффузии.

Таким образом, согласно результатам настоящей работы, ускоренный диффузионный массоперенос по границам зерен является эффективным микромеханизмом релаксации напряжений несоответствия в нанокристаллических пленках и покрытиях. Действие такого микромеханизма эффективно именно в нанокристаллических пленках, в которых высока объемная доля, занимаемая границами зерен, и малоэффективно в поликристаллических пленках.

5. Заключение

Таким образом, согласно результатам представленным в п.2 и п.3, процессы зарождения диполей и квадруполей клиновых дисклинаций (ротационных дефектов) при межзеренном скольжении и локальной миграции границ зерен, соответственно, в нанокристаллических пленках и покрытиях в определенных условиях способны существенно уменьшить упругую энергию композита пленка/подложка. Снижение уровня внутренних напряжений уменьшает вероятность зарождения трещин и/или структурных трансформаций, которые ответственны за деградацию физических и механических свойств нанокристаллических пленок и покрытий. Как следствие, межзеренное скольжение и локальная миграция границ, сопровождаемые образованием различных конфигураций дисклинаций несоответствия, могут выступать в роли эффективных механизмов релаксации напряжений несоответствия в нанокристаллических пленках и покрытиях.

В п. 4 настоящего обзора показано, что, аналогично процессам зарождения

дисклинационных диполей и квадруполей, ускоренный диффузионный массоперенос по границам зерен также является эффективным микромеханизмом релаксации напряжений несоответствия в нанокристаллических пленках и покрытиях.

Следует отметить, что действие, рассмотренных в обзоре специфических механизмов релаксации внутренних напряжений, эффективно именно в нанокристаллических пленках и покрытиях, в которых высока объемная доля, занимаемая границами зерен, и малоэффективно в крупнозернистых поликристаллических и монокристаллических пленках.

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант 6.37.671.2013) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-01-00291-а).

Литература

- [1] S.C. Tjong, H. Chen // *Materials Science and Engineering: R: Reports* **45** (2004) 1.
- [2] *Nanostructured Coatings*, ed. by A. Cavaleiro and J.Th.M. De Hosson (Springer Science and Business Media LLC, New York, 2006).
- [3] C.J. Tang, A.J. Neves, A.J.S. Fernandes, J. Gracio, M.C. Carmo // *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (2007) 386236.
- [4] Q.J. Cheng, J.D. Long, Z. Chen, S. Xu // *Journal of Physics D: Applied Physics* **40** (2007) 2304.
- [5] K.U.M. Kumar, R. Brahma, M.G. Krishna, A.K. Bhatnagar, G. Dalba // *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (2007) 496208.
- [6] K. Sadananda, R.L. Holz, In: *Nanostructured Films and Coatings*, ed. by G.-M. Chow, I.A. Ovid'ko and T. Tsakalakos (Dordrecht, Kluwer, 2000), p. 283.
- [7] L.T. Kabacoff, In: *Nanostructured Films and Coatings*, ed. by G.-M. Chow, I.A. Ovid'ko and T. Tsakalakos (Dordrecht, Kluwer, 2000), p. 373.
- [8] A. Akbari, J.P. Riviere, C. Templier, E. Le Bourhis, G. Abadias // *Reviews on Advanced Materials Science* **15** (2007) 111.
- [9] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson // *Progress in Materials Science* **51** (2006) 427.
- [10] M. Dao, L. Lu, R.J. Asaro, J.T.M. De Hosson, E. Ma // *Acta Materialia* **55** (2007) 4041.
- [11] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [12] A.K. Mukherjee // *Materials Science and Engineering: A* **322** (2002) 1.
- [13] H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet // *Physical Review B* **64** (2001) 224105.
- [14] K.A. Padmanabhan, H. Gleiter // *Materials Science and Engineering: A* **381** (2004) 28.
- [15] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba // *Acta Materialia* **52** (2004) 1711.
- [16] X. Xu, T. Nishimura, N. Hirosaki, R.J. Xie, Y. Yamamoto, H. Tanaka // *Acta Materialia* **54** (2006) 255.
- [17] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Applied Physics Letters* **90** (2007) 171927.
- [18] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Physical Review B* **77** (2008) 054109.
- [19] В.И. Владимиров, А.Е. Романов. *Дисклинации в кристаллах*, (Наука, Ленинград, 1986).
- [20] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, N.V. Skiba // *Journal of Physics: Condensed Matter* **15** (2003) 1173.
- [21] A.F. Wright // *Journal of Applied Physics* **82** (1997) 2833.
- [22] M. Kim, J. Ohta, A. Kobayashi, H. Fujioka, M. Oshima // *Physica Status Solidi (RRL)* **2** (2008) 13.
- [23] C.J. Rawn, J. Chaudhuri // *JCPDS-International Central for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis* **43** (2000) 338.

- [24] Z. Ding, S. Zhou, Y. Zhao Y // *Physical Review B* **70** (2007) 184117.
- [25] A. Shoji, M. Nakamura, K. Mitikami, T. Isshiki, S. Ohshima, S. Nishino S // *Materials Science Forum* **483-485** (2005) 221.
- [26] Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций*, (Атомиздат, Москва, 1974).
- [27] R.J. Asaro, S. Suresh // *Acta Materialia* **53** (2005) 3369.
- [28] M. Jin, A. M. Minor, E.A. Stach, J.W. Morris Jr. // *Acta Materialia* **52** (2004) 5381.
- [29] K. Zhang, J. R. Weertman, J.A. Eastman // *Applied Physics Letters* **85** (2004) 5197.
- [30] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko // *Applied Physics Letters* **87** (2005) 251916.
- [31] P.L. Gai, K. Zhang, J. Weertman // *Scripta Materialia* **56** (2007) 25.
- [32] D. Pan, T.G. Nieh, M.W. Chen // *Applied Physics Letters* **88** (2006) 161922.
- [33] D. Pan, S. Kuwano, T. Fujita, M.W. Chen // *Nano Letters* **7** (2007) 2108.
- [34] D.S. Gianola, S. Van Petegem, M. Legros, S. Brandstetter, H. Van Swygenhoven, K.J. Hemker // *Acta Materialia* **54** (2006) 2253.
- [35] D.S. Gianola, D.H. Warner, J. F. Molinari, K. J. Hemker // *Scripta Materialia* **55** (2006) 649.
- [36] R.L. Coble // *Journal of Applied Physics* **34** (1963) 1679.
- [37] М.Ю. Гуткин, И.А.Овидько, *Физическая механика деформируемых наноструктур. Т.1. Нанокристаллические материалы* (Янус, СПб, 2003).
- [38] R.A. Masumura, P.M. Hazzledine, C.S. Pande // *Acta Materialia* **46** (1998) 4527.
- [39] I.A. Ovid'ko // *International Materials Reviews* **50** (2005) 65.
- [40] M.F. Doerner, D.W. Nix // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **14** (1988) 225.
- [41] F. Spaepen // *Acta Materialia* **48** (2000) 31.
- [42] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Advances in Physics* **55** (2006) 627.
- [43] H.S. Kim, Y. Estrin, M.B. Bush // *Materials Science and Engineering: A* **315** (2001) 195.
- [44] C.J. Smithells, E.A. Brands, *Metals Reference Book* (Butterworth, London, 1976).
- [45] Yu.R. Kolobov, R.Z. Valiev, et al., *Grain Boundary Diffusion and Properties of Nanostructured Materials* (Cambridge Int. Science Publishing, Cambridge, 2007).
- [46] S. Labat, F. Bocquet, T. Bigault, L. Roussel, G. Mikaelian, C. Alfonso, A. Charai, O. Thomas // *MRS Proceedings* **791** (2003) Q5.32.

GRAIN BOUNDARY MECHANISMS OF MISFIT STRESS

RELAXATION

IN NANOCRYSTALLINE FILMS AND COATINGS

N.V. Skiba^{1,2,3}

¹Department of Mathematics and Mechanics, St. Petersburg State University, St. Petersburg 198504, Russia

²Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg 199178, Russia

³Research Laboratory for Mechanics of New Nanomaterials,

St. Petersburg State Polytechnical University, St. Petersburg 195251, Russia

e-mail: nikolay.skiba@gmail.com

Abstract. An overview of theoretical models is presented which describe specific mechanisms of internal stress relaxation in nanocrystalline films and coatings. A particular attention is devoted to such mechanisms as interfacial sliding, athermal grain boundary

migration and grain boundary diffusional creep. It is shown that these specific relaxation mechanisms can effectively release, in part, misfit stresses in nanocrystalline films and coatings.

Acknowledgements

This work was supported by Saint Petersburg State University research grant 6.37.671.2013 and the Russian Foundation of Basic Research (Grant 12-01-00291-a).

References

- [1] S.C. Tjong, H. Chen // *Materials Science and Engineering: R: Reports* **45** (2004) 1.
- [2] *Nanostructured Coatings*, ed. by A. Cavaleiro and J.Th.M. De Hosson (Springer Science and Business Media LLC, New York, 2006).
- [3] C.J. Tang, A.J. Neves, A.J.S. Fernandes, J. Gracio, M.C. Carmo // *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (2007) 386236.
- [4] Q.J. Cheng, J.D. Long, Z. Chen, S. Xu // *Journal of Physics D: Applied Physics* **40** (2007) 2304.
- [5] K.U.M. Kumar, R. Brahma, M.G. Krishna, A.K. Bhatnagar, G. Dalba // *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (2007) 496208.
- [6] K. Sadananda, R.L. Holz, In: *Nanostructured Films and Coatings*, ed. by G.-M. Chow, I.A. Ovid'ko and T. Tsakalakos (Dordrecht, Kluwer, 2000), p. 283.
- [7] L.T. Kabacoff, In: *Nanostructured Films and Coatings*, ed. by G.-M. Chow, I.A. Ovid'ko and T. Tsakalakos (Dordrecht, Kluwer, 2000), p. 373.
- [8] A. Akbari, J.P. Riviere, C. Templier, E. Le Bourhis, G. Abadias // *Reviews on Advanced Materials Science* **15** (2007) 111.
- [9] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson // *Progress in Materials Science* **51** (2006) 427.
- [10] M. Dao, L. Lu, R.J. Asaro, J.T.M. De Hosson, E. Ma // *Acta Materialia* **55** (2007) 4041.
- [11] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [12] A.K. Mukherjee // *Materials Science and Engineering: A* **322** (2002) 1.
- [13] H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet // *Physical Review B* **64** (2001) 224105.
- [14] K.A. Padmanabhan, H. Gleiter // *Materials Science and Engineering: A* **381** (2004) 28.
- [15] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba // *Acta Materialia* **52** (2004) 1711.
- [16] X. Xu, T. Nishimura, N. Hirosaki, R.J. Xie, Y. Yamamoto, H. Tanaka // *Acta Materialia* **54** (2006) 255.
- [17] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Applied Physics Letters* **90** (2007) 171927.
- [18] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Physical Review B* **77** (2008) 054109.
- [19] A.E. Romanov, V.I. Vladimorov, In: *Dislocation in Solids*, ed. by F R N Nabarro (Amsterdam, North-Holland, 1992), Vol. 9, p. 191.
- [20] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, N.V. Skiba // *Journal of Physics: Condensed Matter* **15** (2003) 1173.
- [21] A.F. Wright // *Journal of Applied Physics* **82** (1997) 2833.
- [22] M. Kim, J. Ohta, A. Kobayashi, H. Fujioka, M. Oshima // *Physica Status Solidi (RRL)* **2** (2008) 13.
- [23] C.J. Rawn, J. Chaudhuri // *JCPDS-International Central for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis* **43** (2000) 338.
- [24] Z. Ding, S. Zhou, Y. Zhao // *Physical Review B* **70** (2007) 184117.
- [25] A. Shoji, M. Nakamura, K. Mitikami, T. Isshiki, S. Ohshima, S. Nishino // *Materials Science Forum* **483-485** (2005) 221.
- [26] J.P. Hirth, J. Lothe, *Theory of Dislocation* (Wiley, New York, 1982).
- [27] R.J. Asaro, S. Suresh // *Acta Materialia* **53** (2005) 3369.

- [28] M. Jin, A. M. Minor, E.A. Stach, J.W. Morris Jr. // *Acta Materialia* **52** (2004) 5381.
- [29] K. Zhang, J. R. Weertman, J.A. Eastman // *Applied Physics Letters* **85** (2004) 5197.
- [30] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko // *Applied Physics Letters* **87** (2005) 251916.
- [31] P.L. Gai, K. Zhang, J. Weertman // *Scripta Materialia* **56** (2007) 25.
- [32] D. Pan, T.G. Nieh, M.W. Chen // *Applied Physics Letters* **88** (2006) 161922.
- [33] D. Pan, S. Kuwano, T. Fujita, M.W. Chen // *Nano Letters* **7** (2007) 2108.
- [34] D.S. Gianola, S. Van Petegem, M. Legros, S. Brandstetter, H. Van Swygenhoven, K.J. Hemker // *Acta Materialia* **54** (2006) 2253.
- [35] D.S. Gianola, D.H. Warner, J. F. Molinari, K. J. Hemker // *Scripta Materialia* **55** (2006) 649.
- [36] R.L. Coble // *Journal of Applied Physics* **34** (1963) 1679.
- [37] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko. *Plastic Deformation in Nanocrystalline Materials*. (Springer, Berlin - Heidelberg - N.Y., 2004).
- [38] R.A. Masumura, P.M. Hazzledine, C.S. Pande // *Acta Materialia* **46** (1998) 4527.
- [39] I.A. Ovid'ko // *International Materials Reviews* **50** (2005) 65.
- [40] M.F. Doerner, D.W. Nix // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **14** (1988) 225.
- [41] F. Spaepen // *Acta Materialia* **48** (2000) 31.
- [42] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Advances in Physics* **55** (2006) 627.
- [43] H.S. Kim, Y. Estrin, M.B. Bush // *Materials Science and Engineering: A* **315** (2001) 195.
- [44] C.J. Smithells, E.A. Brands, *Metals Reference Book* (Butterworth, London, 1976).
- [45] Yu.R. Kolobov, R.Z. Valiev, *et al.*, *Grain Boundary Diffusion and Properties of Nanostructured Materials* (Cambridge Int. Science Publishing, Cambridge, 2007).
- [46] S. Labat, F. Bocquet, T. Bigault, L. Roussel, G. Mikaelian, C. Alfonso, A. Charai, O. Thomas // *MRS Proceedings* **791** (2003) Q5.32.