

РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ НЕСООТВЕТСТВИЯ ПУТЕМ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

И.А. Овидько, Н.В. Скиба*, А.Г. Шейнерман

Институт проблем машиноведения Российской Академии наук,

Большой пр. В.О., 61, Санкт-Петербург 199178, Россия

* email: skiba_n@mail.ru

Аннотация. Предложена теоретическая модель, описывающая особый (обусловленный нанокристаллическостью) микромеханизм релаксации напряжений несоответствия в нанокристаллических пленках, а именно релаксацию путем ускоренного диффузионного массопереноса по границам зерен. В рамках предлагаемой модели произведена оценка характерного времени релаксации напряжений несоответствия путем зернограничной диффузии в композитах типа «нанокристаллическая пленка – монокристаллическая подложка» для металлических систем Ni/Cu и Cu/Ag.

Ключевые слова: нанокристаллические материалы, диффузия, пленки

Функциональные свойства твердотельных пленок, имеющие первостепенную важность для широкого круга высоких технологий, существенно зависят от присутствия в пленках дефектов и полей напряжений (см., например, [1–3]). Так, возникающее в силу структурных и других факторов различие между параметрами кристаллических решеток в кристаллической структуре материалов подложек и пленок обуславливает возникновение в пленках внутренних напряжений – напряжений несоответствия, которые существенно влияют на эволюцию структуры и функциональных характеристик пленок [1–3]. В последние годы особое внимание уделяется изучению структуры и поведения нанокристаллических пленок и покрытий [4–7]. При этом отмечается, что уровень напряжений несоответствия в нанокристаллических пленках и покрытиях существенно ниже по сравнению с таковым в обычных монокристаллических и поликристаллических пленках (покрытиях) [8,9]. Данный экспериментально установленный факт может быть связан с наличием большого числа границ зерен в нанокристаллических пленках, поскольку такие границы имеют свойства, которые существенно отличаются от свойств объемной кристаллической фазы, и способны задавать специфические для нанокристаллического состояния микромеханизмы релаксации напряжений несоответствия [7,10]. Основная цель настоящей работы – разработка теоретической модели, которая описывает новый, специфический для нанокристаллического состояния микромеханизм релаксации напряжений несоответствия в нанокристаллических пленках, а именно релаксацию напряжений несоответствия посредством ускоренного диффузионного массопереноса по границам зерен.

Рассмотрим систему «пленка–подложка», которая состоит из нанокристаллической пленки толщиной H и полубесконечной монокристаллической подложки (рис. 1а). 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. 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 (например, [1–3]). 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 [1,2]:

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

В формуле (1) 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» [1–3]. 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 [11–14]. 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. 1, 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 характе-

ристиками, 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 выгоду зарождения большого числа зернограничных дислокаций несоответствия, а именно числа, достаточного для практически полной релаксации напряжений несоответствия.)

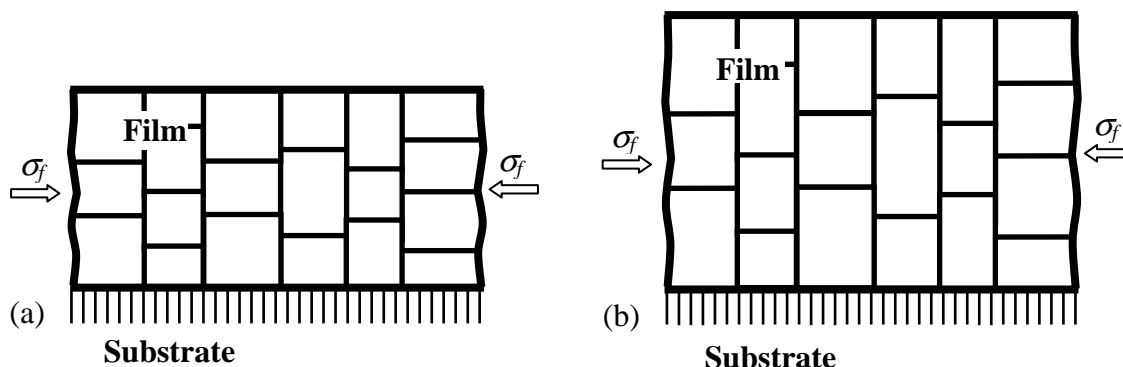


Рис. 1. Релаксация напряжений несоответствия в нанокристаллической пленке посредством ускоренного диффузионного массопереноса по границам зерен (схематично). (а) Исходная конфигурация модельной системы «нанокристаллическая пленка/подложка». Нанокристаллическая пленка состоит из зерен с прямоугольным 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 [11–13, 15] выражение для скорости деформации Кобла $\dot{\epsilon}_c$ имеет следующий вид:

$$\dot{\epsilon}_c = \alpha \frac{\Omega \pi \delta}{k_B T} D_{gb} d^{-3} \sigma_f, \quad (2)$$

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 [15] этого коэффициента для случая одноосного растяжения или сжатия массивного поликристаллического образца и положим $\alpha = 14$. Подставляя выражение (1) в формулу (2), получаем дифференциальное уравнение относительно ϵ_c :

$$\frac{d\epsilon_c}{dt} = A(f - \epsilon_c), \quad (3)$$

где $A = \frac{28G\pi(1+\nu)\Omega\delta}{k_B T(1-\nu)V} D_{gb}$, $V = d^3$ – объем зерна, t – время. Разделив переменные и

проинтегрировав уравнение (3) с учетом начального условия $\epsilon_c(t=0) = 0$, получаем формулу для деформации, вызванной диффузией по границам зерен (диффузией по Коблу):

$$\varepsilon_c(V) = f[1 - \exp(-At)]. \quad (4)$$

В нанокристаллических материалах распределение по размерам зерен носит статистический характер. Следуя работе [13], полагаем, что объем зерен V подчиняется логнормальному распределению:

$$f(V) = \frac{1}{V\sqrt{2\pi s^2}} \exp\left[-\frac{(\ln V - m_{\ln V})^2}{2s^2}\right], \quad (5)$$

где $m_{\ln V}$ и s – соответственно среднее значение и среднеквадратичное отклонение $\ln V$. Среднее значение объема зерна m_V определяется выражением [13]

$$m_V = \int_0^{\infty} Vf(V)dV = \exp\left[m_{\ln V} + \frac{s^2}{2}\right]. \quad (6)$$

Среднее значение объема зерна m_V также может быть представлено в виде [13] $m_V = k\bar{d}^3$, где \bar{d} – средний размер зерна, k – геометрический фактор, который в нашем случае полагается равным 1. Подставляя формулу (6) и выражение $m_V = \bar{d}^3$ в формулу (5), получаем:

$$f(V) = \frac{1}{V\sqrt{2\pi s^2}} \exp\left[-\frac{(\ln(V/\bar{d}^3) + s^2/2)^2}{2s^2}\right]. \quad (7)$$

Применим теперь процедуру усреднения к выражению (4) 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

$$\bar{\varepsilon}_c = \frac{1}{m_V} \int_0^{\infty} \varepsilon_c(V) V f(V) dV. \quad (8)$$

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 (4), (7) и (8) 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. 2 представлены зависимости $|f_{eff}(t)|$ для систем «нанокристаллическая пленка/подложка» Ni/Cu (рис. 2a) и Cu/Ag (рис. 2b) 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, $\nu = 0.31$, $\Omega = 1.094 \cdot 10^{-29}$ m⁻³ [16], $\delta = 0.5$ nm, $D_{gb} = 9.2 \cdot 10^{-21}$ m²/sec [17], $T = 290$ K, $f = -0.026$ [18]. Для системы Cu/Ag: $G = 46$ GPa, $\nu = 0.38$, $\Omega = 1.181 \cdot 10^{-29}$ m⁻³ [16], $\delta = 0.5$ nm, $D_{gb} = 2 \cdot 10^{-20}$ m²/sec [17], $T = 290$ K, $f = -0.14$ [19]. Исходя из результатов работы [13], величина среднеквадратичного отклонения s была взята равной 1.

Как следует из рис. 2, 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.

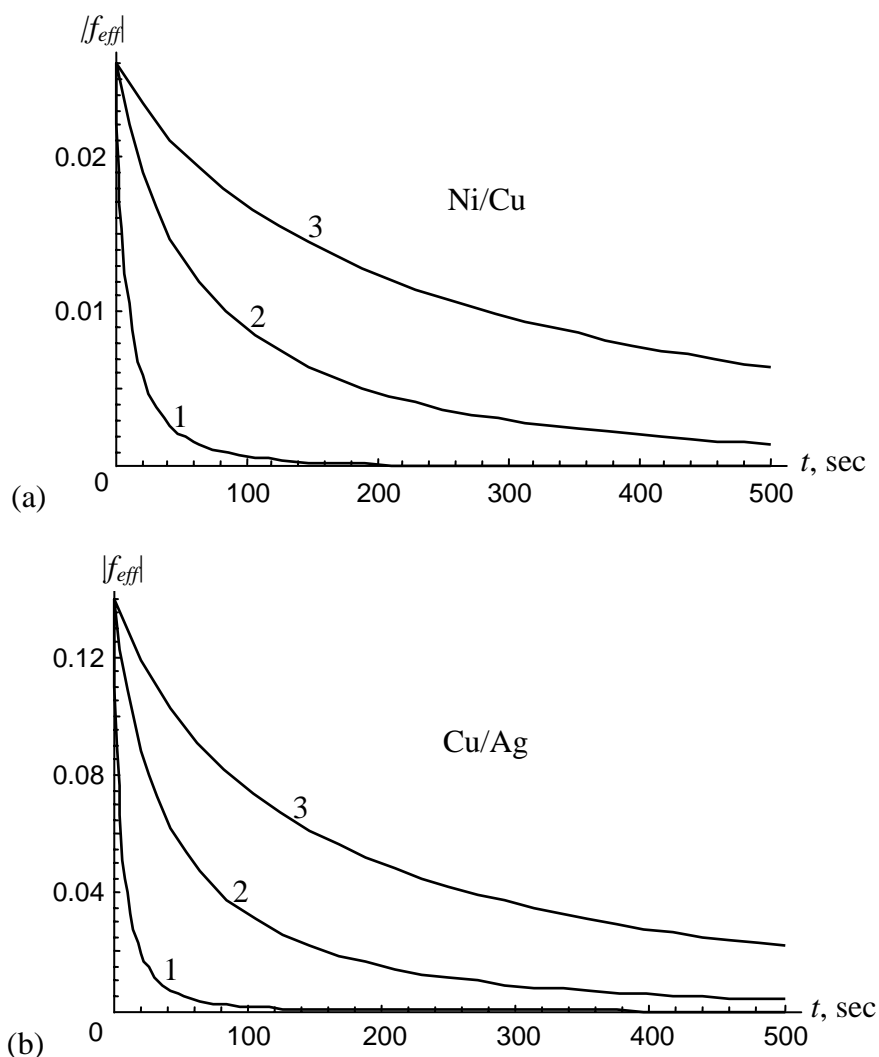


Рис. 2. Зависимости абсолютной величины $|f_{eff}|$ эффективного несоответствия от времени t для нанокристаллических систем Ni/Cu (a) и Cu/Ag (b) при различных значениях среднего размера зерна $\bar{d} = 10$, 20 и 30 nm (кривые 1, 2 и 3 соответственно).

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.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН “Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов” и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-01-00225-а).

Литература

- [1] M.F. Doerner, D.W. Nix // *Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci.* **14** (1988) 225.
- [2] F. Spaepen // *Acta Mater.* **48** (2000) 31.
- [3] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Adv. Phys.* **55** (2006) 627.
- [4] *Nanostructured Films and Coatings*, ed. by G.-M. Chow, I.A. Ovid'ko, T. Tsakalacos (Kluwer, Dordrecht, 2000).
- [5] S.C. Tjong, H. Chen // *Mater. Sci. Eng. R* **45** (2004) 1.
- [6] *Nanostructured Coatings*, ed. by A. de Cavaleiro, J. Th.M. De Hosson (Springer Science + Business Media LLC, New York, 2006).
- [7] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько // *Физ. Мех. Матер.* **8** (2009) 108.
- [8] L. Kabacoff, In: *Nanostructured Films and Coatings*, ed. by G.-M. Chow, I.A. Ovid'ko, T. Tsakalacos (Kluwer, Dordrecht, 2000), p. 373.
- [9] A. Akbari, J.P. Riviere, C. Templier, E. Le Bourhis, G. Abadias // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **15** (2007) 111.
- [10] I.A. Ovid'ko // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **1** (2000) 61.
- [11] R.L. Coble // *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1679.
- [12] М.Ю.Гуткин, И.А.Овидько, *Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. 1. Нанокристаллические материалы* (Янус, СПб, 2003).
- [13] R.A. Masumura, P.M. Hazzledine, C.S. Pande // *Acta Mater.* **46** (1998) 4527.
- [14] I.A. Ovid'ko // *Int.Mater.Rev.* **50** (2005) 65.
- [15] H.S. Kim, Y. Estrin, M.B. Bush // *Mater. Sci. Eng. A* **315** (2001) 195.
- [16] C.J. Smithells, E.A. Brands, *Metals Reference Book* (Butterworth, London, 1976).
- [17] Yu.R. Kolobov, R.Z. Valiev, M.B. Ivanov, *et al.*, *Grain Boundary Diffusion and Properties of Nanostructured Materials* (Cambridge Int. Science Publishing, Cambridge, 2007).
- [18] R.J. Asaro and S. Suresh // *Acta Mater.* **53** (2005) 3369.
- [19] S. Labat, F. Bocquet, T. Bigault, L. Roussel, G. Mikaelian, C. Alfonso, A. Charai, O. Thomas // *MRS Proceedings* **791** (2003) Q5.32.