

## Глава 11. ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУР, САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИОННЫХ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

<sup>1</sup>Класен Н.В., <sup>2,3</sup>Клубович В.В., <sup>2</sup>Кулак М.М., <sup>1,4</sup>Мышляев М.М.

<sup>1</sup>ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Россия,

<sup>2</sup>ИТА НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь

<sup>3</sup>БНТУ, г. Минск, Беларусь

<sup>4</sup>ИМЕТ РАН, г. Москва, Россия

В данной работе рассмотрены примеры экспериментальных и теоретических результатов по процессам самоорганизации твердых и жидких наноструктур, различающихся физическими и физико-химическими свойствами и образующихся под влиянием различных видов деформационных и электромагнитных воздействий.

Набор рассматриваемых веществ (монокристаллы, полупроводники, металлы, диэлектрики, наночастицы этих материалов в виде агломератов и включений в твердые тела, водные суспензии этих наночастиц) и способов воздействия на них (одноосные нагрузки, шариковая и роликовая обкатка, виброударная и акустическая обработки, облучения импульсными и непрерывными лазерами, воздействия электрическими полями и токами и т.д.) весьма обширны. Но их объединяет процесс динамической самоорганизации, возникающей при таких интенсивностях внешних воздействий, когда в поведении перечисленных выше систем становятся существенными нелинейные факторы, задающие взаимовлияние материалов и воздействий друг на друга. Важно подчеркнуть общность математических подходов к анализу поведения столь разнородных систем, когда математические результаты, полученные при рассмотрении одного варианта материалов и воздействий, оказываются применимы ко многим другим комбинациям. Например, структурные процессы дендритной кристаллизации или деформирования путем распространения полос скольжения, с одной стороны, и процессы лазерной самофокусировки или электрического стримерного пробоя описываются практически очень похожими нелинейными уравнениями солитонного типа [1-3]. В такого рода нелинейных уравнениях наряду с солитонными вариантами при определенных сочетаниях параметров возникают периодические волновые решения с характерными законами дисперсии (т.е. взаимосвязью частоты осцилляций во времени с пространственной периодичностью).

Весьма подробно изучены электромагнитные примеры такой взаимосвязи – поляритоны в полупроводниковых и диэлектрических кристаллах и также плазмоны в металлах. Здесь участвуют поляризующиеся электрические заряды, с одной стороны (электроны в полупроводниках и металлах, ионы в диэлектриках), и электромагнитные волны – с другой. Переменное электрическое поле волны раскачивает электрические заряды, которые тоже начинают излучать свои поля. Если плотность раскачиваемых зарядов достаточно велика, излученные ими поля становятся сравнимы по амплитуде с падающим полем и при совпадении пространственно-временных параметров внешнего поля и колебаний зарядов эти компоненты среды оказываются связаны в возбужденное состояние среды, которое и называется поляритоном [4,5]. Поляритоны, образованные вынужденными колебаниями электронов, имеют более высокие резонансные частоты и наблюдаются в областях, близких к видимому диапазону. За счет тяжелой массы ионов кристалла их поляритоны существуют в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах. Следует отметить, что такого рода связанные состояния колебаний материальных компонентов среды и действующих в ней энергетических полей проявляются и в других комбинациях компонентов и полей – например, электромеханических волнах в пьезоэлектриках, когда механическая деформация индуцирует электрическую поляризацию среды, а та, в свою очередь, изменяет величину деформации [6]. В данной работе более подробно будут изложены результаты по связи между динамикой и пространственными распределениями структурных неоднородностей вещества (дислокаций в кристаллах, наночастиц в жидких суспензиях) с полями упругих и акустических деформаций, а также световых

потоков, которые имеют определенную методологическую общность с хорошо изученными поляритонными состояниями.

Взаимосвязь между динамикой перераспределения структурных неоднородностей и действующими в кристаллах упругими и акустическими полями детально изучается на протяжении почти столетия. Начало этим исследованиям было положено в середине 20-х годов работами А.Ф. Иоффе и его ученицы М.В. Классен-Неклюдовой, когда впервые были обнаружены акустическое излучение («щелчки») при деформационном двойниковании кристаллов и значительное упрочнение кристалла, подвергаемого растяжению, после химического полирования его боковых сторон [7,8]. В середине 30-х годов М.В. Классен-Неклюдова и ее аспирант А.В. Степанов впервые на основе изучения влияния структурных дефектов на прочность кристаллов сформулировали понятие «незавершенного сдвига», который спустя почти 20 лет стал именоваться дислокацией. К этому моменту начала интенсивно исследоваться роль дислокаций в формировании прочностных характеристик кристаллов и было доказано экспериментально их определяющее значение. Количество публикаций о взаимосвязи между условиями получения и обработки кристаллов, их дислокационной структурой и механическими свойствами быстро возрастало. В частности, были получены экспериментальные подтверждения, что прочность бездислокационных кристаллов (которые удавалось получить в нитевидной форме – так называемых «усов») приближается к теоретическому пределу, который в несколько сотен раз выше прочности обычных кристаллов [9].

Исследования дислокационных структур, образующихся при различных способах деформирования кристаллов, с помощью оптической и электронной микроскопии в ряде случаев обнаруживали формирование регулярных систем с хорошей степенью периодичности микро- и нано-размерных масштабов. Например, на рисунке 1 показана оптическая микрофотография пластически деформированного монокристалла сульфида кадмия, снятая в скрещенных поляризаторах, которая показывает периодически расположенные полосы упругих напряжений, соответствующие группировке дислокаций, введенных в кристалл деформированием, в систему с периодическим распределением плотности, модуляция которой происходит в направлении, перпендикулярном полосам скольжения и, соответственно, направлению сдвига кристаллической решетки при деформировании [10,11] (наблюдаемый период порядка 4 мкм).

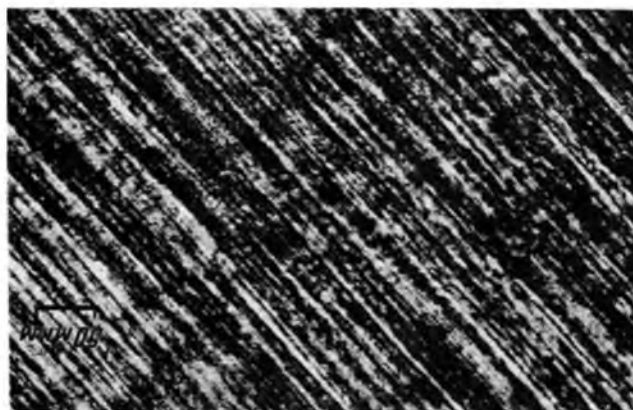
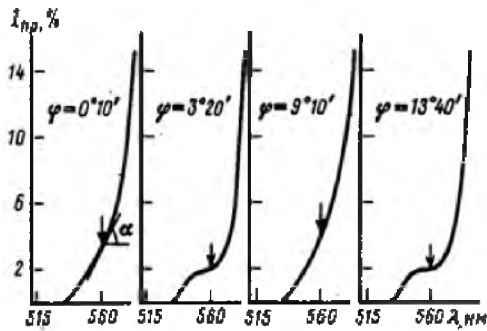


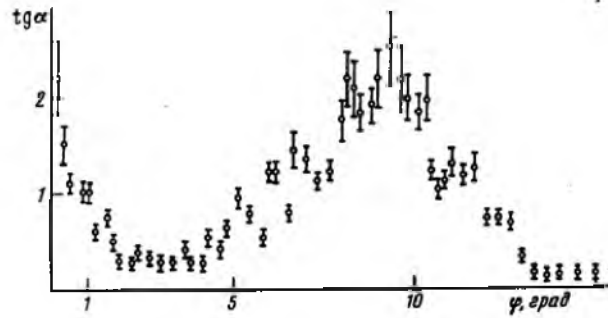
Рисунок 1 – Распределение напряжений в пластически деформированном сульфиде кадмия (поляризационно-оптическая микроскопия). Горизонтальный размер кадра 300 мкм

Формирование периодической сверхструктуры при однородном нагружении кристалла – результат самоорганизации, происходящей в системе дислокаций, вводимых в кристалл при деформировании. О достаточно высоком качестве периодичности свидетельствует наблюдение в пластически деформированных кристаллах сульфида кадмия оптических дифракционных явлений, аналогичных дифракции рентгеновского излучения на периодической атомарной решетке кристалла [10,11,12] (рис.2,3).



а)

Рисунок 2, а – Изменения спектра пропускания сульфида кадмия при изменении угла между световым потоком и полосами скольжения



б)

Рисунок 2, б – Угловая зависимость наклона спектра пропускания в максимуме дислокационного поглощения

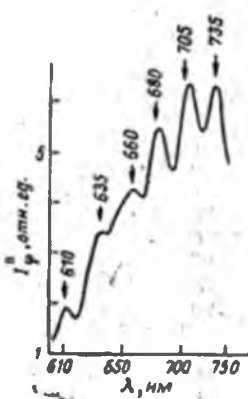


Рисунок 3 – Спектральные осцилляции интенсивности светового луча, отклоненного при пересечении полос скольжения в сульфиде кадмия

На рисунке 2 представлены осцилляции спектра пропускания света дислокациями в монокристалле сульфида кадмия, деформированного сжатием по призматической системе скольжения при освещении кристалла параллельным монохроматическим световым потоком. Когда угол между плоскостями скольжения и волновым вектором света удовлетворяет условию Вульфа-Брэгга ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ), в кристалле формируется показанное на рис. 1 периодическое распределение света, а в спектре пропускания практически исчезает полоса, вызванная поглощением света дислокациями. Это происходит аналогично эффекту аномального прохождения рентгеновских волн (эффект Бормана [13]), когда основная часть потока энергии концентрируется в волне, максимум поля которой находится между максимумами плотности поглотителей излучения (для рентгеновских лучей – атомарных плоскостей, для дислокаций – середин полос скольжения). На рисунке 2, б показаны угловые осцилляции спектра пропускания в максимуме дислокационного поглощения (при выполнении Брэгговского условия

совпадения фаз волн, отраженных от соседних полос скольжения, поглощение минимально). Еще одно проявление периодичности дислокационной структуры в пластически деформированном сульфиде кадмия показано на рисунке 3. Здесь представлены спектральные осцилляции интенсивности вторичного светового пучка, отклоненного на небольшой угол при пересечении первичным пучком полосы скольжения. Вторичный пучок образуется за счет того, что в полосе скольжения присутствуют винтовые компоненты дислокаций одного знака, которые вызывают разворот кристаллографических осей по разные стороны от полосы скольжения на угол, пропорциональный плотности винтовых компонент. Так как сульфид кадмия оптически анизотропен, показатели преломления для поляризаций света перпендикулярно гексагональной оси (оси С) и параллельно ей различаются на несколько процентов. За счет разворота осей поляризация света, на входе в полосу скольжения параллельная оси С, на выходе оказывается слегка повернутой и поэтому часть световой энергии далее идет в поляризации, перпендикулярной оси. Но из-за этого ее показатель преломления оказывается измененным и поэтому соответствующий поток отклоняется от первоначального направления на угол, пропорциональный разности показателей преломления для двух указанных поляризаций. На следующих по ходу луча полосах скольжения происходят аналогичные процессы, т.е. каждая из полос генерирует дополнительную компоненту в отклоненный луч. Лучи, генерированные разными плоскостями, интерферируют между

собой и интенсивность суммарного пучка определяется фазовыми соотношениями между ними. При оптимальном соотношении между этими фазами наблюдается максимум. Так как указанные разности фаз зависят от длины волны света, при отклонении длины волны от положения максимума интенсивность падает. При дальнейшем изменении длины волны возникает максимум следующего порядка и т.д. Для того, чтобы такие максимумы выглядели четко, степень периодичности расстояний между соседними полосами скольжения должна быть достаточно высокой. Наш анализ результатов, приведенных на рисунках 2 и 3, показал, что в данном случае отклонение периода между полосами от средней величины (составляющей около 4 мкм) не превышает 3 %.

Сам факт наблюдения отклоненных лучей в пластически деформированных оптически анизотропных кристаллах дает важную информацию о процессе образования полос скольжения. Для того, чтобы происходил указанный выше разворот осей на полосах скольжения, необходимо преобладание в данной полосе дислокационных винтовых компонент определенного знака. Так как при одноосном сжатии интегрального разворота осей нет, полосы скольжения с винтовыми компонентами разных знаков должны чередоваться. Поляризационно-оптический анализ упругих напряжений в окрестности полос скольжения показал, что и краевые компоненты в соседних полосах имеют противоположные знаки. Такое чередование представляется естественным с точки зрения экранирования напряжений одних дислокаций другими. Отчетливый вид спектральных осцилляций (рис.3) отклоненного луча указывает на то, что общая длина деформированной области кристалла, в которой происходит интерференция, составляет несколько сотен микрон. То есть эта область представляет собой оптический резонатор, в котором периодическая структура полос скольжения обеспечивает распределенную обратную связь. Оцененная по ширине спектрального максимума добротность этого резонатора составляет около 50. Это на несколько порядков ниже, чем добротности лазерных резонаторов [13], но на оптические свойства кристаллов (в частности, интенсивность и направленность люминесценции) может оказать заметное влияние. Далее будет показано, как можно заметно улучшить качество периодичности и, соответственно, добротность дислокационного резонатора.

Приведенные выше периодические дислокационные структуры самоорганизуются путем перераспределения плотности дислокаций. обстоятельный обзор теоретических работ по дислокационной самоорганизации такого рода подготовлен Г.А. Малыгиным [14]. На основе анализа кинетических уравнений плотностей подвижных и неподвижных дислокаций сформулированы условия возникновения неустойчивостей в пространственном распределении их плотностей. Базовые процессы формирования пространственной неоднородности – двойное поперечное скольжение (ДПС) винтовых компонент, рождающее новые дислокационные источники Франка – Рида, и взаимный обмен между системами подвижных и неподвижных дислокаций. На основе анализа ДПС установлено, что средние расстояния между соседними полосами скольжения должны быть обратно пропорционально внешнему деформирующему напряжению, что подтверждается данными экспериментов. Показано, что расслоение дислокационной системы – кинетический процесс, обусловленный динамикой деформирования. Это расслоение, вообще говоря, следует также из базового положения неравновесной термодинамики брюссельской школы Пригожина – принципа минимума производства энтропии, заменившего для динамических систем принцип минимума свободной энергии, действующий в равновесной термодинамике [15-17]. Минимум производства энтропии для движущейся системы означает минимум теплообразования и, соответственно, минимум трения. Выстраивание движущихся дислокаций в ряды параллельно направлению скольжения понижает сопротивление среды их движению и, соответственно, выгодно с точки зрения понижения производства энтропии. Выбрасывание винтовых компонент перпендикулярно направлению скольжения по механизму ДПС с генерацией новых дислокаций увеличивает деформационный массоперенос в данной полосе скольжения, ускоряя достижение системой нового

положения равновесия, но, с другой стороны, создает препятствия для движения дислокаций в соседней полосе. Поэтому дислокационная система посредством самоорганизации находит в конечном итоге оптимум между как можно большим отношением скорости массопереноса к энергозатратам на трение в отдельно взятой полосе скольжения и минимальным трением между соседними полосами.

Приведенные выше экспериментальные и теоретические данные об упорядочивающей самоорганизации системы движущихся дислокаций относятся к случаю коллективных взаимодействий внутри большого количества объектов, анализируемых посредством статистического усреднения и кинетических уравнений. Но, кроме этого, опубликован и значительный объем экспериментальных результатов, касающихся упорядочения системы индивидуальных дислокаций. В основном они получены с помощью просвечивающей электронной микроскопии полупроводниковых и металлических кристаллов. Ниже приведены примеры полученных таким образом микрофотографий периодических структур, выстроенных из отдельных дислокаций, для нескольких видов пластически деформированных полупроводников и металлов (эти примеры взяты из работ М.М. Мышляева с сотрудниками [18–21]).

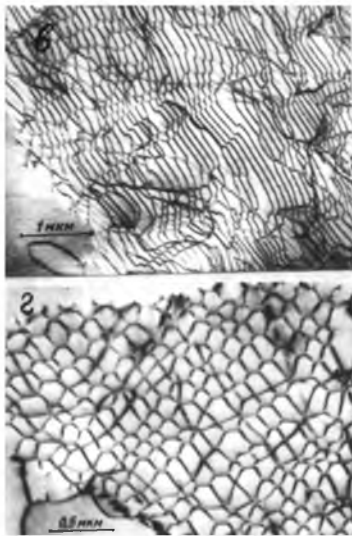


Рисунок 3 – Границы блоков на стационарной стадии ползучести в кристалле германия



Рисунок 4 – Межблочная граница из чередующихся гексагональных и 4-угольных сеток и стенок дислокаций в германии

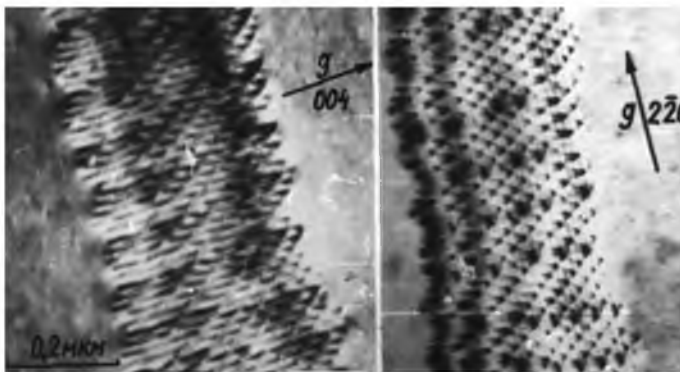


Рисунок 5 – Дислокационная сетка – граница кручения – и муаровые картины в германии

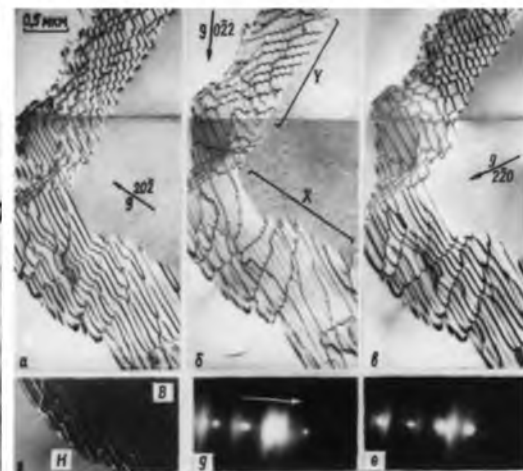


Рисунок 6 – Граница блоков в германии, включающая сидячие дислокации

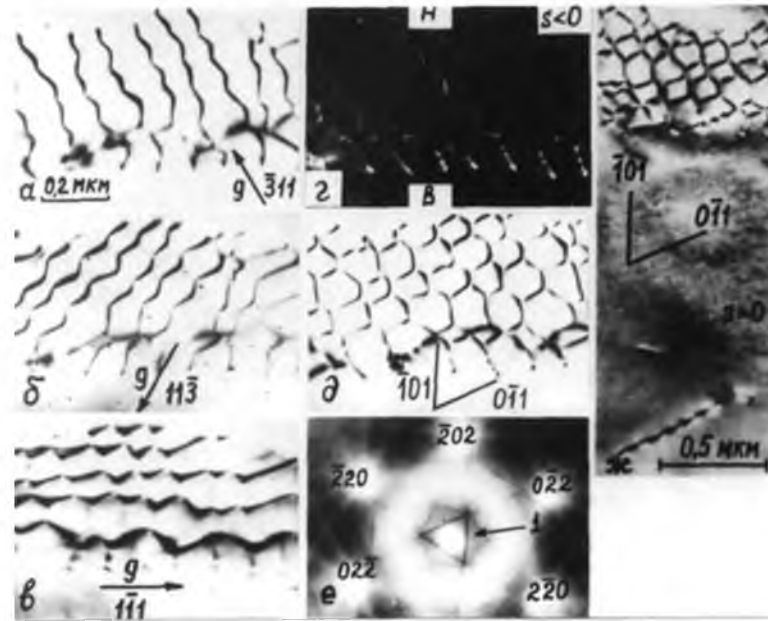


Рисунок 7 – Светлопольные (а,б,в,д,ж) и темнопольный (г) снимки гексагональной сетки дислокаций в германии и электронограмма горизонтально расположенного образца (е)

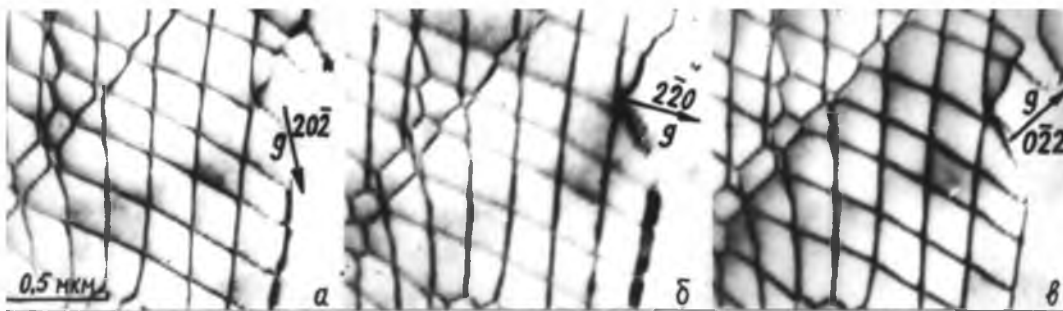


Рисунок 8 – 4-угольная сетка в плоскости (715) из сидячих и скользящих дислокаций в германии

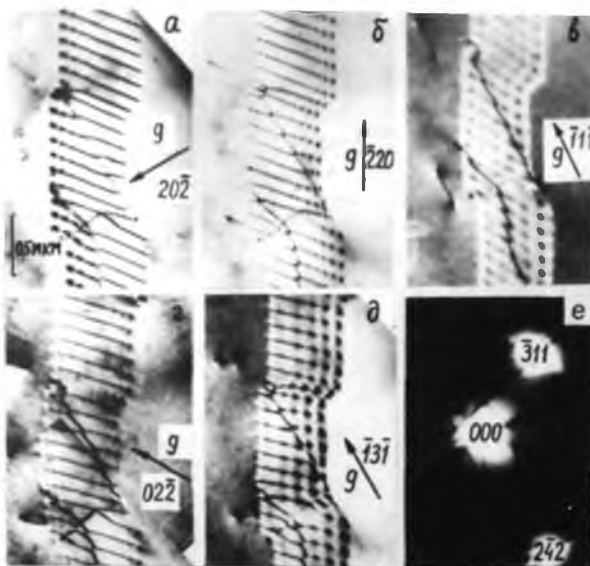


Рисунок 9 – Снимки (светлопольные – а, б, г, д и темнопольный – в) и электронограмма (е) стенки 30-градусных дислокаций в германии

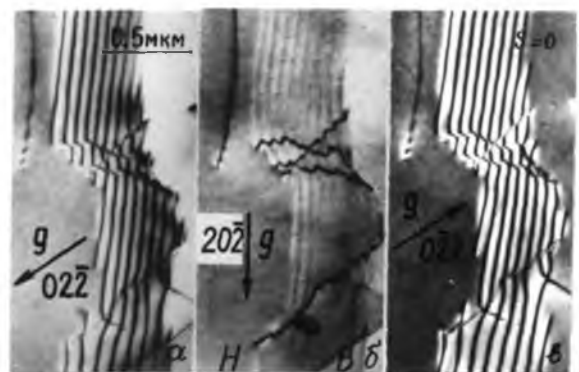


Рисунок 10 – Снимки стенки краевых дислокаций в германии (в – темнопольный)

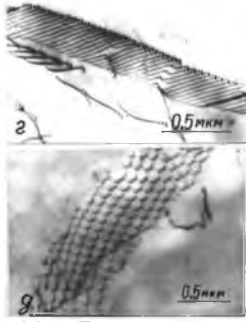


Рисунок 11 – Дислокационная стенка (вверху) и сетка (внизу) при стационарной ползучести алюминия (растяжение)

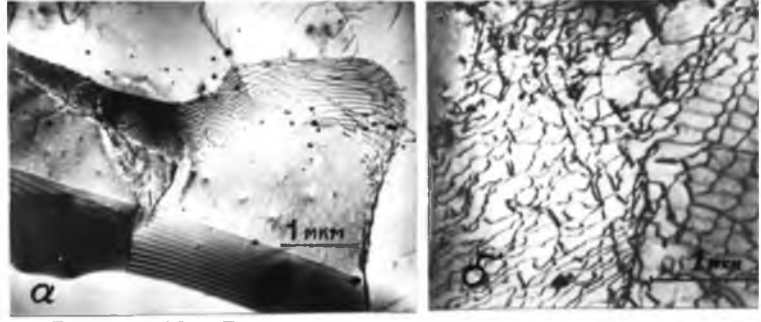


Рисунок 12 – Дислокационная структура исходного состояния (слева) и граница блоков – сетка дислокаций при стационарной ползучести алюминия (справа) – кручение

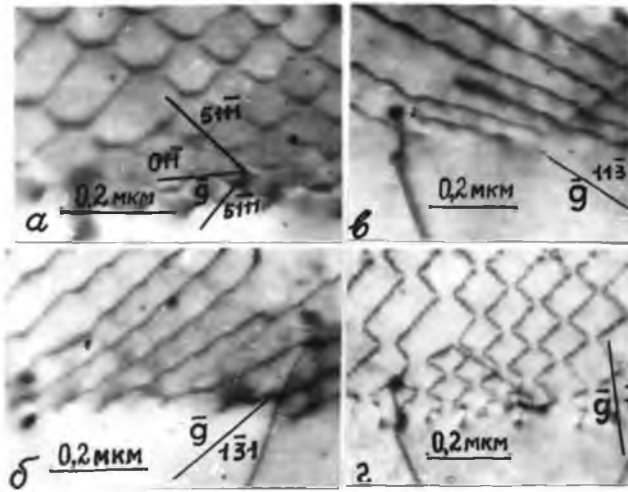


Рисунок 13 – Гексагональная сетка из одной серии винтовых и одной серии 23-градусных дислокаций в алюминии

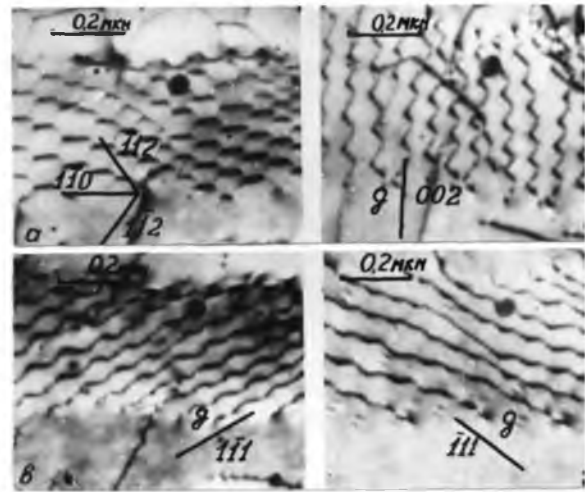


Рисунок 14 – Гексагональная сетка винтовых дислокаций в алюминии



Рисунок 15 – Граница блоков из 30-градусных дислокаций в алюминии

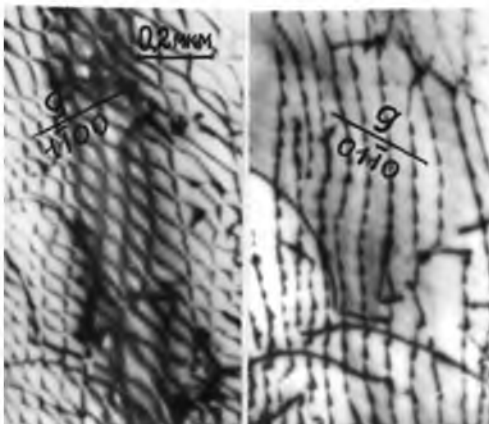


Рисунок 16 – Сетка смешанных дислокаций в рении

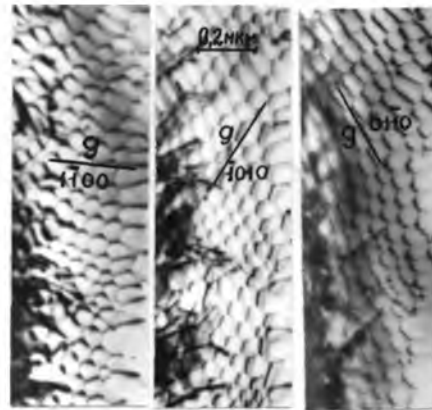


Рисунок 17 – Сетка практически краевых дислокаций в рении

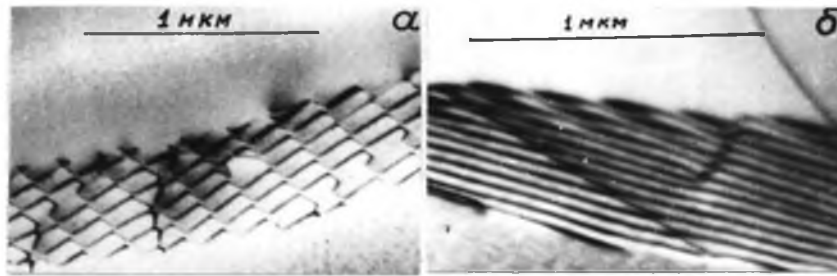


Рисунок 18 – Дислокационные сетка (а) и стенка(б) – на стационарной стадии высокотемпературного растяжения фольги молибдена

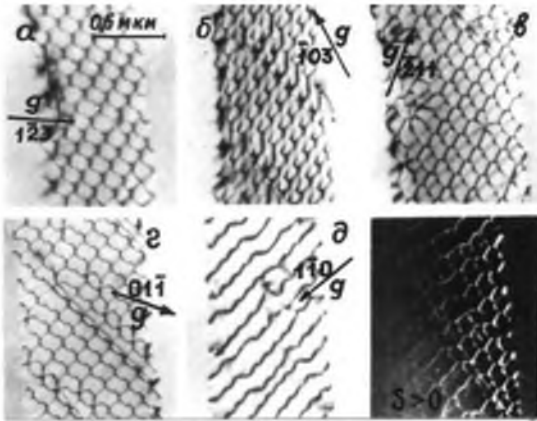


Рисунок 19 – Сетка из дислокаций пяти типов с разными векторами Бюргера в молибдене

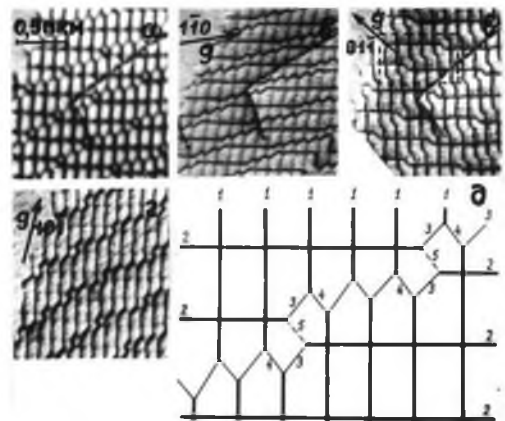


Рисунок 20 – Сложная сетка на основе 4-угольной из дислокаций двух типов в молибдене

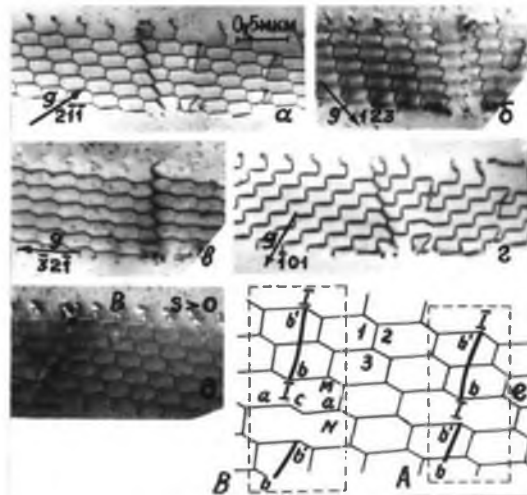


Рисунок 21 – Граница в молибдене, основа которой – сетка трех дислокаций с разными векторами Бюргера

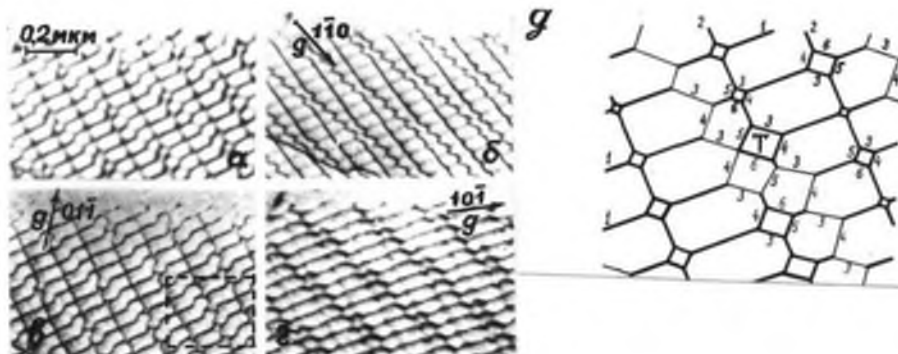


Рисунок 22 – Граница в молибдене, выстроенная из конфигураций дислокаций шести видов



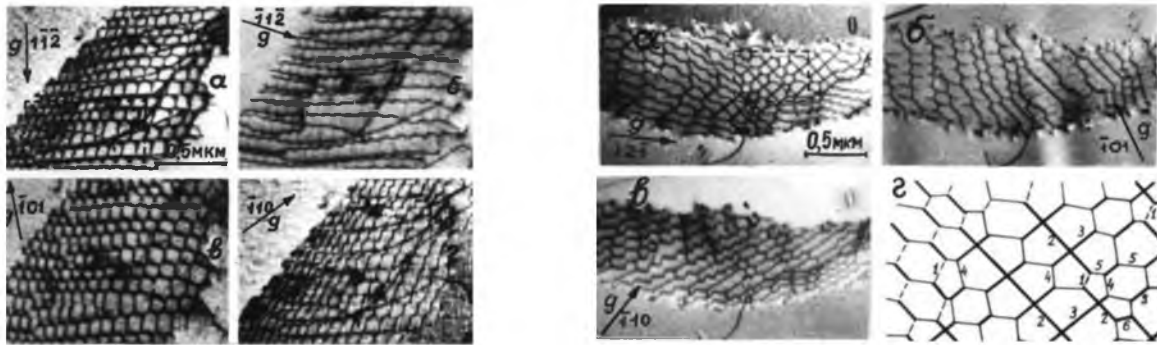


Рисунок 23 – Сетки из дислокаций с шестью разными векторами Бюргерса в вольфрамe

Рассмотрение приведенных выше микрофотографий позволяет заключить, что дислокации, вводимые в кристаллы при пластическом деформировании, образуют самоорганизующиеся периодические сверхструктуры не только на микро- и мезоуровнях, где самоорганизация проявляется в пространственной модуляции плотности дислокаций, но и на уровне наноструктур, где происходит выстраивание в периодические системы индивидуальных дислокаций. Причем образование периодических наноструктур из отдельных дислокаций – явление универсальное, присущее разнообразным видам кристаллов – полупроводникам, металлам пластичным и твердым, легкоплавким и тугоплавким, с ГЦК и ГПУ решетками. На основе доказываемой представленными снимками высокой степени периодичности дислокационных наноструктур можно ожидать выявления многих новых особенностей во взаимодействии дислокаций с электронными, фононными, фотонными подсистемами кристаллов – отчасти потому, что пространственные характеристики этих систем хорошо коррелируют с периодическим характером показанных выше дислокационных наноструктур. Например, хорошо известное и широко применяемое на практике явление гигантского комбинационного рассеяния света [22], наблюдаемое на наноструктурированных поверхностях металлов, обусловлено тем, что длины волн плазмонов, возбуждаемых светом в приповерхностном слое, коррелируют с размерами нановыступов на поверхности и за счет возникающего по этой причине пространственного резонанса происходит многократное усиление электрического поля световой волны. Так как глубина проникновения света в металлы составляет несколько десятков нанометров, подобные резонансные взаимодействия плазмонов с кристаллом могут происходить не только на выступах поверхности, но и на расположенных в приповерхностном слое периодических дислокационных системах. Например, нами было установлено, что в результате шариковой обкатки алюминия и меди коэффициент отражения света заметно возрастает – потери световой энергии при отражении уменьшаются в полтора раза [23]. Этот факт можно объяснить тем, что амплитуды колебаний плазмонов, генерирующих отраженную световую волну, возрастают за счет резонанса на периодических дислокационных сетках и границах, сформированных при обкатке. В подтверждение существенного усиления взаимодействия дислокаций с электронами за счет их периодического выстраивания можно привести факт многократного усиления экспериментального сечения рассеяния электронов дислокациями в металлах по сравнению с полученными теоретически для отдельных дислокаций [24]. С другой стороны, теоретически показано [25], что волновые характеристики электронов проводимости в полупроводниках при формировании в них периодической сверхструктуры могут заметным образом перестроиться и такая перестройка способна привести к усилению ряда эксплуатационных параметров кристалла – например, квантового выхода люминесценции (что важно, например, в полупроводниковых лазерах и светодиодах). Так что образовавшееся за последние полвека представление о том, что дислокации как дефекты структуры только ухудшают эксплуатационные параметры кристаллов, не всегда правильно.

Формирование хорошо периодических дислокационных наноструктур в малоугловых границах теоретически давно обосновано минимизацией внутренней

энергии дислокационной подсистемы при выстраивании дислокаций в такого рода стенки, где отношение вектора Бюргерса дислокации в расстоянию между ними определяется углом разориентации на данной границе – в этой ситуации кристалл приходит в метастабильное состояние равновесия, т.е. здесь проявляется равновесная термодинамика. Таким образом, происходит, например, полигонизация пластически деформированных кристаллов [26]. С другой стороны, непосредственно в процессе деформирования идет динамическое формирование периодических дислокационных структур – как микромасштабных [14], так и наномасштабных. Микрофотографии, представленные выше, получены, как правило, одноосным деформированием тонких фольг. В последние двадцать лет широкое развитие получило формирование нанокристаллических структур методами интенсивной пластической деформации – ИПД. К ним относятся равноканальное угловое прессование (РКУП), кручение с прессованием, роликовая и шариковая обкатка [23,27,32]. Электронно-микроскопические наблюдения получаемых дислокационных структур показали, что при ИПД также возникают дислокационные наноструктуры с высокой степенью периодичности [28].

В этой ситуации основное значение имеет не достижение минимума свободной энергии, как в равновесных системах, а сформулированный школой Пригожина принцип минимума производства энтропии. Для случая показанных выше наноструктур описанные в обзоре [14] подходы не применимы, т.к. они основаны на статистическом усреднении по дислокационным системам, в данном случае дислокации выступают как отдельные объекты. В этих ситуациях существенную роль играют взаимодействия дислокаций не только друг с другом, но и с фононной и электронной подсистемами.

Анализ динамических процессов, происходящих при статических, акустических, импульсных деформационных воздействиях на кристаллы, и возникающих при этом периодических дислокационных наносистем, позволяет предположить существование плотной взаимосвязи между акустическими полями, излучаемыми движущимися дислокациями, и их группированием в наноструктуры. В условиях интенсивной пластической деформации плотность движущихся дислокаций возрастает до уровня  $10^{10}$ – $10^{11}$  см<sup>-2</sup>, когда столкновения между дислокациями становятся настолько частыми, что интервалы между ними уменьшаются до наносекунд [29-31]. При каждом таком столкновении излучаются акустические колебания, частота которых определяется длиной сегмента излучающей дислокации между соседними точками закрепления (по аналогии с упругой струной). Эти колебания воспринимаются сегментами соседних дислокаций и раскачивают их. Амплитуды раскачки определяются степенью совпадения резонансных частот дислокационных сегментов, участвующих в этом процессе. Например, в идеализированной ситуации, когда дислокации, определяющие процесс деформирования, образуют строго периодическую сетку, резонансные частоты всех сегментов будут совпадать. Поэтому такая дислокационная сетка может быть представлена взаимосвязанным состоянием движущихся дислокаций и излучаемых ими акустических колебаний подобно тому, как поляритон есть связанное состояние колебаний зарядов и излучаемых ими электромагнитных полей. Так что приведенные выше экспериментальные факты о формировании нанопериодических дислокационных систем как типичном для ИКД процессе можно считать косвенным свидетельством того, что в процессе деформирования между отдельными дислокациями происходят активные взаимодействия через акустические колебания и фононы. Хотя взаимодействию дислокаций с фононами посвящено значительное количество статей [29-31], рассмотрение роли этих взаимодействий в формировании периодических дислокационных наноструктур в известной нам литературе не встречалось. С другой стороны, при движении периодической системы дислокаций фононы, излученные одной дислокацией при преодолении ею препятствия, будут резонансно поглощаться другими дислокациями из той же системы и ускорять их движение. Если фононы, излученные дислокацией при отрыве от препятствия, переходят в окончательном итоге в тепло, это означает расход энергии деформирующего механизма на трение. Если же за счет строго периодической дислокационной структуры эти фононы поглощаются другими дислокациями,

способствуя ускорению деформационного массопереноса, потери энергии на трение уменьшаются. Тем самым, формирование при деформировании периодической системы движущихся дислокаций соответствует пригожинскому принципу минимизации производства энтропии и поэтому многочисленные факты образования нанопериодических структур можно считать естественным атрибутом неравновесной термодинамики деформационных процессов.

Представленные выше экспериментальные факты и их трактовки через минимизацию производства энтропии в деформируемых кристаллах путем самоорганизующегося формирования в них периодических дислокационных структур позволяет ожидать от обработки кристаллов интенсивным деформированием не только традиционного улучшения механических характеристик, но и появления существенно новых физических и химических свойств. Подтверждение этому – описанное выше повышение отражения света металлами, подвергнутыми шариковой обкатке. Интересен факт существенного повышения коррозионной стойкости стали в результате шариковой обкатки [32]. Этот факт можно истолковать как результат образования в приповерхностном слое упорядоченной наноструктуры, которая находится в метастабильном минимуме свободной энергии. Поэтому образование в этом слое инородных молекул (например, окислов железа) является термодинамически не выгодным. В данном случае важно подчеркнуть, что термодинамические характеристики границ между нанозернами и обычных межзеренных границ существенно различны. Границы между нанозернами имеют, как показали приведенные выше примеры, упорядоченную наноструктуру. В обычных же межзеренных границах определенная структура отсутствует и поэтому именно межзеренные границы являются слабыми местами поликристаллов в отношении химических и механических воздействий. Ранее нами было обнаружено возникающее в результате обкатки поликристаллической меди кажущееся уменьшение упругих модулей при одновременном увеличении микротвердости и затухания ультразвука, что поначалу показалось противоречивым [32]. Но если предположить, что в приповерхностном слое существует метастабильно равновесная регулярная дислокационная наноструктура, то она под действием внешних воздействий может «прогибаться» с перемещением дислокаций, а после снятия нагрузки возвращаться в прежнее положение. Такое квазиобратимое деформирование на нанорасстояния будет восприниматься как уменьшение упругого модуля. С другой стороны, измерения затухания ультразвука и микротвердости с перемещениями материала на микрорасстояния покажут обычное увеличение.

В сопоставлении с другими способами интенсивного пластического деформирования шариковая и роликовая обкатка поверхности имеет важное преимущество методической простоты и доступности, т.к. не требует специального оборудования и заводских условий. Нами получены результаты по шариковой обкатке алюминия и меди, показывающие, что характеристики образуемых в кристаллах сверхструктур сопоставимы с характеристиками металлов, обработанных РКУП [32].

В описанных ниже экспериментах обкатка алюминия и меди производилась шариками из закаленной стали диаметрами от 3 до 20 мм. Основная часть результатов соответствует однократным прокатам шарика по поверхности металла с регулируемыми нагрузками. Оптическая микроскопия дорожек, образованных такими прокатами на алюминии, выявила на краях и торцах дорожек образования, по форме напоминающие застывшие потеки жидкости (рис. 24).

Далее дорожки проката исследовались в сканирующем электронном микроскопе. Эти наблюдения показали, что пластическое течение металла под шариком происходит по кристаллическому механизму, но возникающие при этом сверхструктуры имеют наноскопический масштаб. Поэтому при наблюдениях в оптическом микроскопе с 2-микронным разрешением изображения нановыступов «размывались» и рельеф воспринимался как жидкоподобный.

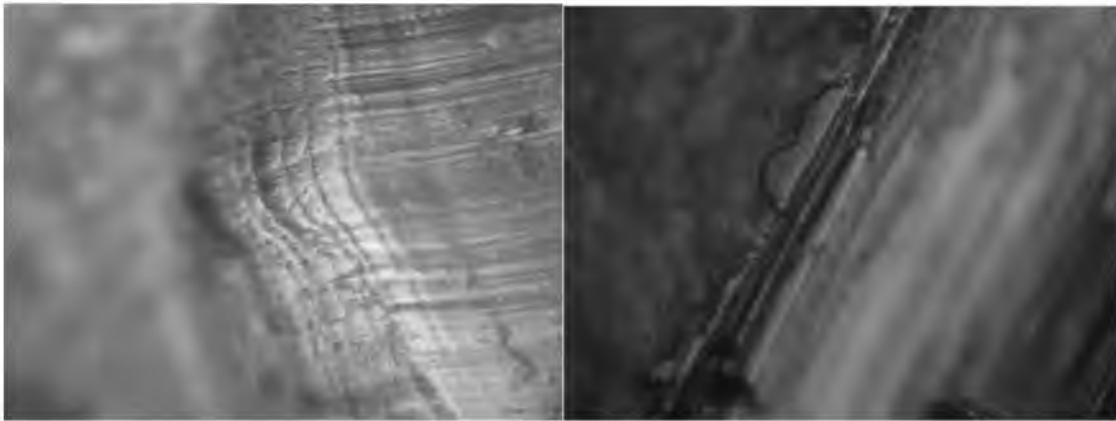


Рисунок 24 – Оптические микрофотографии жидкоподобных потоков в конце дорожки проката шарика. Размер кадра по горизонтали 0,05 см

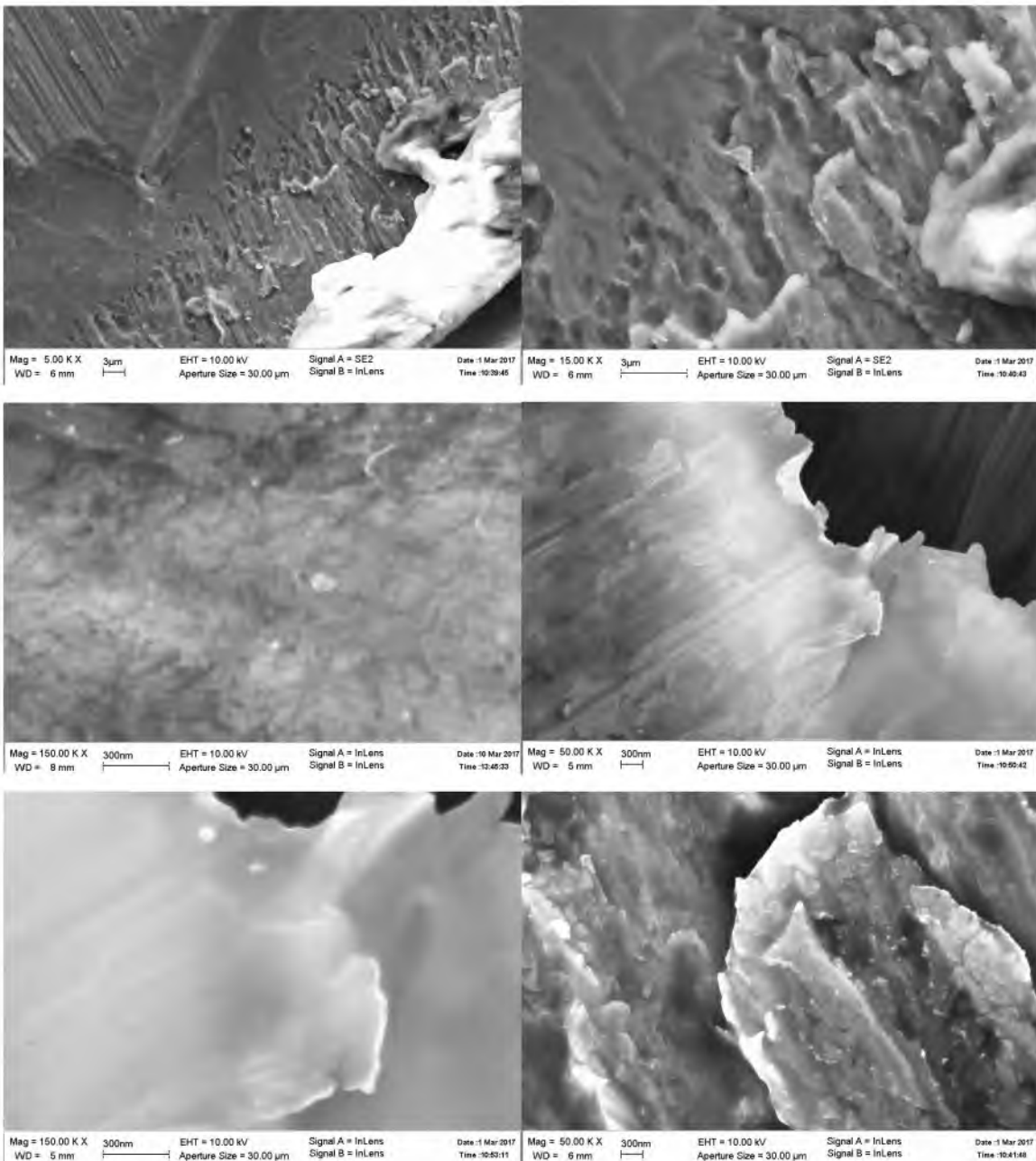


Рисунок 25 – Сканирующая электронная микроскопия дорожки проката алюминия с последовательно возрастающими увеличениями

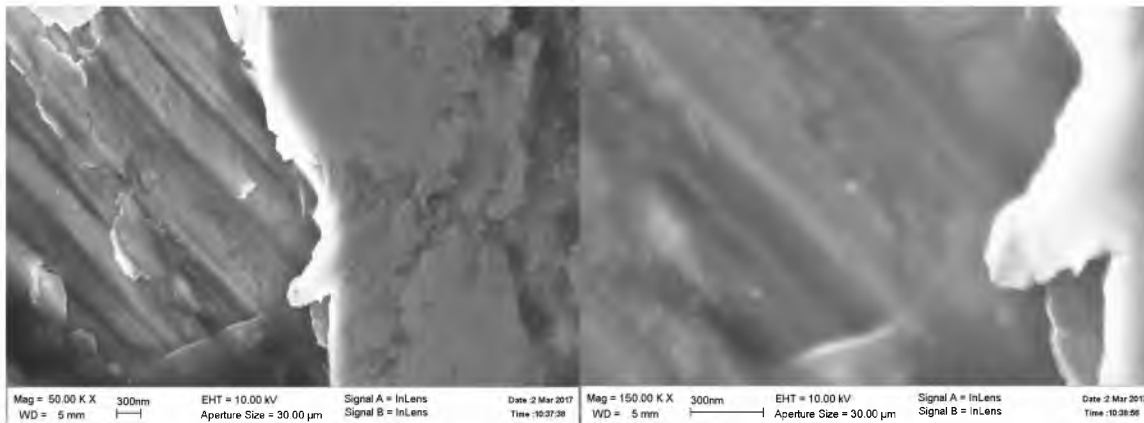


Рисунок 26 – Сканирующая электронная микроскопия торца дорожки проката меди

Кристаллический механизм пластической деформации подтверждается наличием ограниченных наноразмерных выступов. Наблюдаются деформационные полосы, параллельные направлению проката. При этом картина полос существенно не изменяется при варьировании увеличения в 30 раз, т.е. имеется определенная масштабная инвариантность. Минимальный наблюдаемый масштаб структуры на алюминии и на меди составляет величину порядка 30 нм. Фурье-анализ изображений показал наличие усредненной периодичности деформационных полос с минимальным периодом порядка 30 нм. В некоторых участках наблюдаются кольцевые и дуговые образования с размерами порядка 100 нм, что может свидетельствовать о вихревых деформационных процессах. На поверхности наблюдаются трехмерные квазиизотропные зерна размерами от 30 до 100 нм.

При анализе полученных результатов необходимо учитывать существенно неоднородный характер деформирования при шариковой обкатке, который радикально отличается от объемных вариантов наличием сильных радиальных и тангенциальных градиентов деформации и напряжения. Это обуславливает дополнительную запутанность дислокационной системы, т.к. наряду с дислокациями, индуцированными скольжением, возникают дислокации за счет геометрических искажений. Учитывая наноразмерность возникающей структуры, можно предположить, что наблюдаемые 30 нм – это минимально приемлемый для движения дислокаций масштаб, т.е. внутрь зерен меньших размеров дислокации при использованных величинах напряжений войти не могут [33]. В такой ситуации можно предположить, что наблюдаемые деформационные полосы шириной 30 нм образованы двумя механизмами: обычным дислокационным скольжением и коллективным движением нанозерен типа качения, где дислокации формируют границы между зернами. Возможность перехода от дислокационного скольжения к качению нанозерен при наноструктурировании теоретически проанализирована в работе [34]. Более определенные выводы будут сделаны после проведения просвечивающей электронной микроскопии приповерхностных слоев обкатанных металлов, которая даст возможность определить вклад каждого из двух указанных механизмов в процесс массопереноса.

В пользу механизма массопереноса «качением» нанозерен может служить возможность «плавления» межзеренных границ за счет повышения их энтропии в твердой фазе из-за высокой плотности дислокаций, на которую указывалось в теоретической работе [35]. Кроме того, имеется серия экспериментальных статей о фазовом переходе типа плавления в межзеренных границах [36-38]. При плавлении границы, т.е. локальном уменьшении модуля сдвига до нуля, относительное вращение нанозерен должно сильно облегчиться, соответствуя принципу уменьшения трения для минимизации производства энтропии.

Приведенные выше экспериментальные факты показывают, что при пластическом деформировании кристаллов возможно формирование дислокационных микро- и наноструктур с достаточно высокой степенью периодичности. Такое упорядочение приводит ко многим особенностям в оптических, акустических, упругих, электронных, химических характеристиках кристаллов. Причем в ряде случаев

подобная дислокационная самоорганизация способна дать существенное улучшение требуемых на практике технических параметров. Например, микронных масштабов модуляция плотности дислокаций формирует систему с оптическими характеристиками фотонных кристаллов, которые востребованы в солнечной энергетике, технике светодиодов, сцинтилляторов, полупроводниковых лазеров, оптоволоконной связи. Представленные выше характеристики периодичности пока не достаточно высоки, но они могут быть улучшены внесением относительно простых модификаций процесса введения дислокаций деформированием. Речь идет о фотопластическом эффекте, когда пластичность полупроводниковых кристаллов их освещением в процессе деформирования может изменяться на десятки процентов [39-41]. Поэтому, если требуется образовать в кристалле периодическую систему полос с микронным периодом, задачу можно решить в два этапа. Сначала подобрать такие условия деформирования, когда в кристалле самопроизвольно образуется дислокационная система с требуемым периодом модуляции, а затем производить деформирование с облучением кристалла световым потоком, пространственно промодулированным соответствующим образом. Совпадение периодов спонтанной модуляции дислокационной плотности и задаваемой извне модуляции пластичности светом должно значительно улучшить качество получаемой периодичности. Кроме того, локальная модуляция показателя преломления кристалла, возникающая при перераспределении дислокационной плотности, будет усиливать глубину модуляции распространяющегося по кристаллу светового потока за счет дифракционных процессов. Возникнет связанное состояние светового потока и движущихся дислокаций, отчасти напоминающее электронные поляритоны и плазмоны, но с другими пространственными (крупнее) и кинетическими (медленнее) характеристиками. То, что такого рода взаимосвязь между световым потоком, воздействующим на материальные объекты, и пространственным перераспределением этого потока достижима в реальных условиях, наглядно иллюстрируется образованием периодических структур из наночастиц в водной суспензии, возникающих при ее освещении относительно слабым лазерным лучом с плотностью мощности  $0,0003 \text{ Вт/см}^2$  [42] (рис.27). Образование такой структуры обусловлено тем, что под давлением света наночастицы перемещаются, а их перемещения приводят, в свою очередь, к перераспределению светового потока [43]. Например, наночастицы металла (на рис. 27 показана дифрактограмма от суспензии с наночастицами никеля) выталкиваются светом в область его минимальной интенсивности. Но при этом свет за счет рассеяния наночастицами сам выталкивается туда, где их концентрация меньше. Усиление концентрации света в области, обедненной наночастицами, приводит к дальнейшему выталкиванию дополнительного их числа в зону меньшей интенсивности и т.д. – т.е процесс развивается лавинообразно. Стационарное распределение светового потока возникнет, когда поток наночастиц, обусловленный давлением света, будет уравновешен их диффузионным оттоком. Поэтому, чем больше интенсивность света, тем большего градиента распределения плотности наночастиц можно добиться и, соответственно, тем меньший период структуры можно получить [43]. Так как вода хорошо прозрачна в ультрафиолете до 300 нм, при необходимой интенсивности света такие периоды фотонно-кристаллических структур из наночастиц достижимы. Важно отметить, что в этом случае нет необходимости в высоком вакууме, литографических и других дорогостоящих процедурах, поэтому технология получения фотонных кристаллов посредством самоорганизации системы свет-наночастицы весьма экономична.

Если для перераспределения наночастиц в фотонный кристалл достаточно относительно слабого светового потока, для получения такого рода структуры путем самоорганизации дислокаций к световой энергии требуется добавить значительную энергию пластического деформирования, но зато получаемая в этом случае структура гораздо прочнее и, как показывает наш опыт, сохраняет стабильность десятки лет.



Рисунок 27 – Дифракционная картина на периодическом распределении наночастиц никеля размерами 60 нм в водной суспензии под действием зеленого лазера с длиной волны 532 нм и плотностью мощности  $0,0003 \text{ Вт/см}^2$  (период структуры – 25 микрон)

Для регулирования наноструктур в дислокационных сетках и границах, показанных на рисунках 3–23, могут быть эффективны модулированные воздействия наномасштабных длин волн – например, гига- и терагерцовые акустические колебания.

Таким образом, при определенных деформационных и электромагнитных воздействиях в конденсированных средах образуются периодические микро- и наноструктуры, которые придают материалам ряд новых физических и химических свойств. Их использование позволяет создавать устройства с улучшенными оптическими, электронными и механическими характеристиками.

*Данная работа частично поддерживалась грантами Российского фонда фундаментальных исследований №№ 16-58-00132 Бел\_а, 16-29-11702 офи\_м, а также Белорусского фонда фундаментальных исследований № Т16Р-190.*

#### Список литературы:

1. П.Додд и др. «Солитоны и нелинейные волновые уравнения», Москва, Мир, 1988, 694 с.
2. Флемингс М, «Процессы затвердевания», Москва, Мир, 1977, 424 с.
3. Н.В. Карлов. «Лекции по квантовой электронике», 1988, Москва, Наука, 336 с.
4. В.Б. Тимофеев «Оптическая спектроскопия объемных полупроводников и наноструктур», СПб, «Лань», 2014, 512 с.
5. В.Б. Тимофеев. «Возбуждения в двумерных сильно коррелированных электронных и электронно-дырочных системах: курс лекций», Москва, Изд. Дом МЭИ, 2014, 168 с.
6. Красильников В.А., Крылов В.В. Введение в физическую акустику. Москва: Наука, 1984. - 403 с.
7. Классен-Неклюдова М.В., «Механическое двойникование кристаллов», Москва, Изд-во Академии наук СССР, 1960, 261 с.
8. В.Я. Френкель, УФН, 1980, т. 132, в. 1, с. 11 - 20
9. Э.М. Надгорный, Ю.А. Осипьян и др. УФН, 1959, т. 67, с. 625-640
10. В.Я. Емелин, Н.В. Классен, Ю.А. Осипьян, Письма ЖЭТФ, 1981, т. 33, с. 329-332.
11. Н.В. Классен, Ю.А. Осипьян, Кристаллография, 1981, т. 26, с. 1106 – 1114.
12. В.Я. Емелин, Н.В. Классен, Ю.А. Осипьян. ФТТ, 1982, т. 24, с. 3305-3310
13. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. «Теория рассеяния рентгеновских лучей», 1978, Москва, Изд-во МГУ, 280 с.
14. Г.А. Малыгин. УФН, т. 169, № 9, с. 979, 1999

15. И. Пригожин, Д. Кондепуди. «Современная термодинамика», М., «МИР», 2002, 462 с.,
16. Зубарев Д.Н., «Неравновесная статистическая термодинамика», Москва, Физматлит, 1971, 469 с.
17. В. Эбелинг. «Образование структур при необратимых процессах», Москва, Мир, 1979.
18. М.М. Мышляев. Закономерности эволюции дислокационной структуры и пластической деформации при ползучести однофазных кристаллических тел. Диссертация д.ф.-м.н., Черноголовка, 1981.
19. Мышляев М.М., Романов Ю.А., Ильин А.И., Ходос И.И. Физ. хим. обраб. материалов, 1980, №6, с.112-118.
20. Мышляев М.М., Ходос И.И. Физ.хим.об.матер., 1980, №3, с.87-90
21. Глебовский В.Г. Копецкий Ч.В., Мышляев М.М., Романов Ю.А. ФММ, 1976, т.41, в.3, с.621-629.
22. И.Р. Набиев, Р.Г. Ефремов, Г.Д. Чуманов, УФН, т. 154, №3, с. 459-480, 1988
23. Классен Н.В., Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.И. Орлов, И.М. Шмытько, В.В. Клубович, М.М. Кулак, Материаловедение, 2013, в. 11, с. 51-57
24. В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон. «Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках», М., Наука, 1984, 350 с.
25. Р.Ф. Казаринов, Р.А. Сурис, ФТП, т.8, № 4, с. 707, 1971
26. Д. Хирт, И. Лоте. Теория дислокаций, Москва, Атомиздат, 1972, 540 с.
27. Кайбышев О.А., Утяшев Ф.З. «Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов», 2002, Москва, Наука, 438 с.
28. В.Е. Панин, Н.С. Сурикова, Т.Ф. Елсукова, В.Е. Егорушкин, Ю.И. Почивалов. Физическая мезомеханика, 2009, т. 12, в.6, с. 5 – 15.
29. В.И. Альшиц, В.Л. Инденбом, УФН, 1975, т. 115, с. 3 – 39
30. О.М. Petchenko, G.O. Petchenko, J.Phys.,2010, v. 55, No 6, p. 716-721
31. G.O. Petchenko, Ukr.J.Phys., 2011, v. 56, No 4, p. 339-343
32. Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Классен Н.В., Клубович В.В., Кулак М.М., Хина Б.Б. Материалы международной конференции по технической акустике, Витебск, сентябрь 2016, с. 112-114, 143-145
33. Г.А. Малыгин, УФН, 2011, т.181, в. 11, с. 1129-1150
34. М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько, Н.В. Скиба. ActaMaterials, 2003, v.51, p.4059 – 4071
35. Л.С. Метлов, М.М. Мышляев, А.В. Хоменко, Я.А. Ляшенко, Письма ЖТФ, 2012, т. 38, в. 21, с. 28 – 33.
36. В.В. Straumal, А.А. Mazilkin, В. Baretzky, Current Opinion in Solid State & Materials Science 20 (2016) 247–256
37. В.В. Straumal, В. Baretzky, Interf. Sci. 12 (2004) 147–155
38. E. I. Rabkin, L. S. Shvindlerman, В. В. Straumal, Int. J. Mod. Phys. B5 (1991) 2989–3028
39. Ю.А. Осипьян, И.Б. Савченко, Письма ЖЭТФ, 1968, т. 130, с. 7
40. Н.В. Классен, Ю.А. Осипьян, М.Ш. Шихсаидов, ФТТ,1976, т. 18, в. 6, с.1587
41. Ф.Х. Мирзоев, В.Я. Панченко,Л.А. Шелепин, УФН, 1996, т. 166, в. 1, с. 3 - 32
42. Классен Н.В., Полянин К.А. Сб. тезисов 8-й конф. нанотехнологического общества России. Март 2017, Москва, РХТУ им. Менделеева, с. 55.
43. P.J. Reese, E.M. Wright, K. Dholakia, Phys. Rev. Let., 2007, v. 98, p. 203902