

Энергетический критерий формирования рельефа деформируемой поверхности

© Н.Н. Горобей, В.Е. Корсуков*, А.С. Лукьяненко*

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Vjacheslav.Korsukov@pop.ioffe.rssi.ru

Обсуждается эффект образования деформационной шероховатости на поверхности упруго деформируемых кристаллов Ge(111) и фольг из аморфного сплава Fe₇₀Cr₁₅V₁₅, который был обнаружен с использованием метода сканирующей туннельной микроскопии. Показано, что образование деформационной шероховатости является одним из каналов понижения упругой энергии деформируемой поверхности. Предложен и обосновывается диффузионный механизм формирования рельефа деформируемой поверхности Ge(111).

Физической основой кинетической концепции разрушения С.Н. Журкова следует считать представление о ведущей роли разрушающих флуктуаций тепловой энергии в механически нагруженном твердом теле на атомном уровне [1]. Поэтому одним из важных направлений исследований в обосновании термофлуктуационного механизма сам С.Н. Журков всегда считал поиск этих самых термофлуктуаций и их „последствий“ с использованием новейших методов анализа структуры и атомной динамики кристаллической решетки. Такие возможности, в частности, представляет мощный арсенал аналитических методов физики поверхности. В то же время поверхность представляет интерес как возможное место интенсивного дефектообразования и по физическим „показаниям“. Сам факт наличия свободной границы ведет к понижению термодинамической и механической устойчивости поверхности. Все это явилось причиной того, что практически сразу после появления нового метода — сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) — С.Н. Журков инициировал исследования динамики рельефа механически деформируемой поверхности на нанометровом уровне с использованием СТМ и сам принимал в этих исследованиях активное участие.

В [2] методом СТМ впервые изучалась динамика рельефа поверхности Ge(111) при двухосном латеральном растяжении. Было обнаружено формирование деформационного рельефа при относительно малых нагрузках порядка 0.1 GPa. Деформационный рельеф представляет собой шероховатость с латеральными размерами „бугорков“ порядка сотен нанометров и вертикальными (перпендикулярными плоскости поверхности) порядка десятков нанометров. Процесс формирования бугорков детально прослежен во времени. До указанных размеров при постоянной приложенной нагрузке они вырастают примерно за час и стабилизируются на этом уровне. Указанный процесс формирования шероховатости обратим. При снятии нагрузки за время порядка десяти часов шероховатость релаксирует практически до исходного уровня. Позже аналогичные процессы формирования деформационного рельефа были обнаружены и

на поверхности фольг из аморфного сплава на основе железа Fe₇₀Cr₁₅V₁₅ при их одноосном растяжении [3,4]. Здесь в зависимости от уровня приложенной нагрузки наблюдаются различные сценарии формирования деформационного рельефа вплоть до того, что отсутствует стабилизация этого процесса при достижении микронного уровня вертикальных размеров шероховатости (при нагрузке порядка 1 GPa).

Изучаемые в настоящей работе материалы — германий и аморфные сплавы — характеризуются упругим поведением в широкой области нагрузок. По крайней мере в объеме образца при уровне нагрузок порядка 0.1 GPa мы не ожидаем заметного вклада пластической деформации. Таким образом, наблюдаемая динамика рельефа — это чисто поверхностный эффект и его объяснение также следует искать в особенностях структуры и физических свойств поверхности, связанных с наличием свободной границы.

Переходя к обсуждению обнаруженного эффекта формирования деформационной шероховатости, прежде всего констатируем следующее. Действительно, рельеф поверхности деформируемого твердого тела испытывает флуктуации на нанометровом уровне, и эти флуктуации рельефа при любой их трактовке так или иначе — суть проявления флуктуаций тепловой энергии, о которых говорилось в самом начале. Но следует признать, что эти флуктуации тепловой энергии в данном случае являются не разрушающими, а напротив ведут в ряде случаев (при относительно малых нагрузках) к формированию стабильных пространственных образований в структуре рельефа поверхности. Это не должно удивлять: процессы разрушения и восстановления, формирования структуры всегода идут „рука об руку“, и весь вопрос в том, какой из них при данных условиях является более существенным.

Обнаруженное явление — формирование рельефа на упруго деформируемой поверхности Ge(111) во многом аналогично явлению островковой эпитаксии, которое в последнее время интенсивно изучается экспериментально и теоретически [5,6]. Интерес к явлению островковой

эпитаксии вызван тем, что, с одной стороны, этот процесс нарушает гомогенный характер гетероструктуры там, где он необходим, а с другой — при определенных режимах эпитаксии этот процесс может быть использован для целенаправленного формирования поверхностного рельефа, скажем, в виде квантовых точек. Таким образом, несколько неожиданно задача, поставленная в рамках механики деформируемого твердого тела, приводит нас к проблемам микроэлектроники.

Аналогия процессов формирования деформационной шероховатости и островковой эпитаксии, очевидно, указывает на их общую физическую природу. Предложенная в предыдущих работах и развиваемая здесь трактовка деформационной шероховатости основана на принципе минимума энергии деформируемой поверхности. Она в общих чертах согласуется с общепринятым теоретическим объяснением явления островковой эпитаксии. Вся разница в природе механических напряжений на поверхности, вызывающих нуклеацию бугорков. В случае гетероструктур — это напряжения, возникающие в эпитаксиальном слое за счет несоответствия постоянных решеток слоя и подложки. В наших опытах деформация поверхностных слоев возникает в результате прямого механического нагружения образца *in situ*.

Наше объяснение процесса нуклеации бугорков на деформированной поверхности разделим на две части, которые условно обозначим словами „энергетика“ и „кинетика“. Первая, „энергетическая“, часть дает обоснование направлению процесса в сторону увеличения размеров шероховатости. Сам процесс при этом является одним из каналов понижения (свободной) энергии деформированной поверхности. Во второй, „кинетической“, части рассматриваются конкретные физические механизмы массопереноса, которые в принципе способны объяснить наблюдаемые пространственно-временные характеристики деформационной шероховатости.

1. Энергетика шероховатости

Здесь мы получим грубую оценку энергетического баланса в формировании деформационной шероховатости. Оставаясь в рамках механического рассмотрения, по аналогии с гриффитсовским анализом упругой трещины [7] мы оцениваем только механическую энергию, пренебрегая энтропийным вкладом. В качестве первого шага к анализу энергетике деформационной шероховатости обсудим простой пример, в котором баланс энергии служит основанием для „запуска“ вполне определенного механизма трансформации структуры твердого тела, а именно обычной пластической деформации механически нагруженного образца. Рассмотрим экспериментальную ситуацию, в которой образец цилиндрической формы подвергнут одноосному растяжению после подвешивания к нему груза P . Результатом пластической деформации является удлинение образца при неизменном объеме: $V = S \cdot l = \text{const}$, так что сечение образца

(в среднем) уменьшается. Изменение энергии системы (образец + груз) складывается из понижения потенциальной энергии груза и изменения упругой энергии образца за счет изменения площади его сечения

$$\Delta W = -P \cdot \Delta l + \Delta W_{\text{el}}, \quad (1)$$

где с учетом неизменности объема и соотношения $\sigma = P/S$ имеем

$$\Delta W_{\text{el}} = \Delta \left(\frac{\sigma^2}{2E} \right) \cdot V \cong \frac{P^2}{ES} \Delta l. \quad (2)$$

Здесь E — модуль Юнга. Итоговый баланс энергии всегда является отрицательным

$$\Delta W \cong P \Delta l \left(-1 + \frac{\sigma}{E} \right) < 0, \quad (3)$$

поскольку всегда $\sigma < E$. Таким образом, приходим к очевидному заключению, что удлинение образца при его механическом нагружении ведет к понижению энергии всей системы. Следующий вопрос — вопрос кинетики: какой механизм и сколь эффективно позволяет достичь результата. Мы знаем, что основным физическим механизмом реализации такого сценария понижения энергии является пластическая деформация образца. Однако для рассматриваемых здесь материалов — германия и аморфного сплава на основе железа — канал понижения энергии, обусловленный пластической деформацией, закрыт в широком интервале нагрузок. В наших опытах именно так и обстоит дело: объем образца находится в упругодеформированном состоянии и каких-либо изменений кристаллической структуры можно ожидать лишь в поверхностных слоях.

Если структурные изменения в объеме образца „заморожены“ и он находится в упругодеформированном состоянии, будем рассматривать объем как „подложку“ для поверхностных атомных слоев и считать, что деформация подложки задана и фиксирована. Границу подложки и поверхностного слоя проводим пока условно: ее положение зависит от того, каков физический механизм трансформации структуры поверхности. Нас сейчас интересует лишь один результат трансформации структуры поверхности, который выражается в изменении ее рельефа. Будем сравнивать механическую энергию исходно плоского деформированного поверхностного слоя и энергию поверхностного слоя того же самого объема, но „переформатированного“ в набор бугорков. Для простоты рассматриваем более или менее регулярную структуру с бугорками пирамидальной формы.

Далее пользуемся рядом упрощающих предположений, которые сформулируем явно. Прежде всего мы считаем, что при формировании рельефа пирамидальной формы весь материал, заключенный в пирамидах, оказывается в разгруженном, недеформированном состоянии. Иначе говоря, после „переформатирования“ рельефа во всем рассматриваемом поверхностном слое сбрасывается упругая энергия. Конечно, основания пирамид,

соприкасающиеся с латерально деформированной подложкой, также деформированы, и деформация передается вышележащим атомным слоям. Однако далее будет показано, что такая межслоевая „передача“ латеральной деформации достаточно быстро затухает, и поэтому ею пренебрегаем. В этом суть нашего первого приближения. Таким образом, возникает выигрыш в упругой энергии, который в расчете на одну пирамиду составляет

$$\Delta W_{el} \cong -\frac{\sigma^2}{2E} \cdot V, \quad (4)$$

где V — объем пирамиды.

Теперь рассмотрим другую сторону этого процесса, связанную с энергозатратами. Затраты энергии обусловлены увеличением площади поверхности после образования шероховатости. Увеличение площади поверхности в процессе роста шероховатости имеет несколько иную физическую природу по сравнению с тем, что происходит при образовании трещины в теории Гриффитса. Механический разрыв химических связей в объеме кристалла является, очевидно, более „энергоемким“, чем отрыв и перемещение атомов на поверхности. Оставаясь, однако, по-прежнему в рамках чисто механического подхода, будем ориентироваться на механическую оценку поверхностной энергии [8]

$$\gamma \sim \frac{Ea}{5}, \quad (5)$$

где a — постоянная решетки. При этом мы пренебрегаем также возможной зависимостью поверхностной энергии от кристаллографической ориентации рассматриваемого участка поверхности. В этом состоит наше второе упрощающее предположение. С учетом этого для проигрыша в энергии при формировании пирамиды получаем оценку

$$\Delta W_{surf} = \gamma \left(4 \cdot \frac{1}{2} A \sqrt{h^2 + \frac{A^2}{4}} - A^2 \right), \quad (6)$$

где A — линейный размер основания пирамиды, h — ее высота. Итоговый баланс энергии при формировании деформационной шероховатости (в расчете на одну пирамиду) запишем в приближении малой высоты пирамиды ($h \ll A$)

$$\Delta W \cong -\frac{\sigma^2}{6E} A^2 h + 2\gamma h^2. \quad (7)$$

Из (7) видно, что выигрыш в энергии ($\Delta W < 0$) достигается при условии, что вертикальный размер шероховатости (при фиксированных ее латеральных размерах и заданной нагрузке) не превышает критического значения

$$h_m \cong 10 \left(\frac{\sigma}{E} \right)^2 \frac{A^2}{a}, \quad (8)$$

где учтена оценка (6) для поверхностной энергии.

Латеральный размер A шероховатости в предыдущем рассмотрении считается фиксированным, но он пока остается неопределенным. Теоретические основания для его определения рассмотрим в следующем разделе, а здесь для ориентировки возьмем эту величину из эксперимента: на поверхности Ge(111) $A_{av} \sim 300$ nm. Пользуясь формулой (8), оценим максимальный размер шероховатости, допускаемый энергетическим балансом на этой поверхности при $\sigma = 0.1$ GPa ($a \sim 0.3$ nm): $h_m \sim 3$ nm. Напомним, средний вертикальный размер деформационной шероховатости, полученный экспериментально на поверхности Ge(111), составляет несколько десятков нанометров, что на порядок превышает полученную здесь теоретическую оценку. Мы не считаем это расхождение чересчур драматичным. Оно просто подтверждает наше заключение о том, что сделанная выше в рамках механического рассмотрения оценка поверхностной энергии (5) является завышенной. В главном мы не ошиблись: имеется область значений геометрических параметров деформационной шероховатости, которая ведет к понижению энергии поверхности. Здесь же заметим, что если фактический размер шероховатости h на данный момент превышает тот, который допускается принципом энергетической выгоды, должен происходить обратный процесс — сглаживание шероховатости. Именно это наблюдается в эксперименте на поверхности Ge(111) при относительно малых нагрузках.

Завершая рассмотрение энергетического баланса, выйдем за рамки приближения малости вертикального размера шероховатости и приведем точное выражение для его критической величины

$$h_m \cong \frac{A^2}{a} \frac{10 \left(\frac{\sigma}{E} \right)^2}{1 - \left(\frac{A}{4a} \right)^2 \left(\frac{\sigma}{E} \right)^4}. \quad (9)$$

При малых нагрузках и соответственно при малых вертикальных размерах шероховатости возвращаемся к выражению (8). Однако обратим внимание на критическую зависимость от нагрузки в выражении (9). А именно, при достижении критического значения нагрузки

$$\sigma_* \sim E \sqrt{\frac{a}{4A}} \quad (10)$$

рост вертикальных размеров шероховатости ничем не ограничен сверху. Для тех же значений параметров a , A и E ($E_{Ge} \cong 1.3 \cdot 10^2$ GPa) критическая нагрузка оказывается равной $\sigma_* \cong 1.5$ GPa. На поверхности фольги из аморфного сплава Fe₇₀Cr₁₅B₁₅ именно при нагрузке порядка 1 GPa наблюдался ускоренный рост шероховатости до микронных размеров без заметной тенденции к стабилизации. Этот режим формирования деформационной шероховатости в принципе ведет к разрушению образца, причем это разрушение зарождается на поверхности.

2. Диффузионная кинетика

Рассмотренный в предыдущем разделе энергетический критерий формирования деформационной шероховатости указывает лишь на возможность понижения энергии поверхности за счет изменения ее рельефа. Решение вопроса о реализации этой возможности лежит вне рамок простого энергетического баланса — это, как было указано, вопрос кинетики. Здесь мы должны конкретизировать рассмотрение, поэтому будем обсуждать прежде всего результаты, полученные на грани Ge(111). Полагаем, что ведущим механизмом формирования деформационной шероховатости в этом случае является поверхностная диффузия, усиленная действием внешней нагрузки. Таким образом, теперь нужно ответить на два вопроса. Является ли достаточно эффективным диффузионный механизм массопереноса на поверхности, чтобы обеспечить наблюдаемые на опыте пространственно-временные характеристики деформационной шероховатости, и какова роль механической нагрузки в „запуске“ диффузионного механизма? Ведь известно, что в отсутствие нагрузки при комнатной температуре на поверхности практически ничего не меняется, так что поверхностная диффузия „заморожена“.

При уровне нагрузок, который был реализован в наших опытах на поверхности Ge(111), $\sigma \sim 0.1$ GPa, деформация решетки (в объеме кристалла) оказывается порядка $\varepsilon \sim 10^{-3}$. Это слишком малая деформация по сравнению с той, которая необходима для разрыва химической связи. Если ориентироваться на этот уровень объемной деформации, остается непонятной роль нагрузки в активизации диффузионного процесса на поверхности. Мы приходим к выводу, что на поверхности следует ожидать наличие источников локальной концентрации деформаций. Такими концентраторами могут служить края уже имеющихся особенностей рельефа поверхности. Причиной усиления деформации в данном случае является эффект несоответствия длин химических связей в двух слоях, расположенных друг над другом, возникающий в том случае, если нижележащий слой (условно подложка) имеет однородную деформацию ε_b , а вышележащий (условно адслой) представляет собой латерально ограниченный в размерах островок. Расчет показывает, что локальная деформация ε_i у края адслоя может быть на два порядка выше деформации подложки, если латеральный размер островка $A \sim 10^2$ nm. Этой оценкой обосновывается латеральный размер основания пирамиды, использованный в предыдущем разделе. При этом деформация вышележащих адслоев экспоненциально затухает при удалении от подложки. Таким образом, если исходная поверхность не является идеально плоской (а это всегда так), включается механизм усиления деформации на краях уже имеющихся бугорков. Кроме того, в поверхностных слоях полупроводников (толщиной порядка единиц и десятков микрон) при том же уровне нагрузок при комнатной температуре обнаружена значительная пластическая де-

формация (микропластика) [9], которая также ведет к образованию концентраторов деформации. Ожидаем, что микропластика проявляется и в наших опытах.

Остается ответить на последний вопрос, каким образом концентраторы деформации „запускают“ диффузионный механизм массопереноса. Диффузионное перемещение атома по поверхности лимитируется процессом его отрыва, при котором образуется пара вакансия-адатом (адатом — относительно слабо связанный с самой поверхностью атом). Для оценки скорости процесса активации пары вакансия-адатом будем ориентироваться на реальные параметры поверхностной диффузии для грани Ge(111). Согласно [10], энергия активации поверхностной диффузии для грани Ge(111) при комнатной температуре равна $Q_0 \cong 1$ eV. Последующее диффузионное перемещение адатома по поверхности характеризуется относительно малой энергией активации, так что активационный барьер ~ 1 eV должен быть приписан именно стадии образования адатома. Более конкретно эту энергию активации мы должны сопоставлять атомам, расположенным на краях атомных террас, поскольку параметры диффузии реально измеряются для шероховатой поверхности по скорости сглаживания шероховатости.

Оценим сначала время ожидания отрыва такого краевого атома на исходной поверхности в отсутствие внешней нагрузки (температура здесь и далее всегда комнатная). Для этого воспользуемся формулой

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{Q_0}{kT}}, \quad (11)$$

где τ_0 — период атомных колебаний. Физический смысл этой формулы понятен: предэкспоненциальный множитель определяет частоту „попыток“ преодоления барьера за единицу времени, тогда как экспонента связана с больцмановской вероятностью благоприятного исхода попытки. Для периода атомных колебаний возьмем оценку $\tau_0 \sim 10^{-12}$ s. Тогда время ожидания активации пары вакансия-адатом на исходной поверхности в отсутствие внешней нагрузки оказывается порядка 10^5 s, т.е. порядка суток. При таком времени ожидания рельеф поверхности стабилен. Однако при уменьшении энергии активации Q_0 всего лишь на 10% время ожидания снижается до 10^3 s, т.е. до одного часа, а при уменьшении энергии активации на 25% время ожидания снижается до 10 s. Такого порядка эффекты, согласно представленной выше оценке ε_i , можно ожидать у оснований бугорков уже имеющейся шероховатости. Простые оценки также показывают, что этого достаточно для обеспечения тех масштабов массопереноса, которые обнаружены на поверхности Ge(111) методом СТМ. Таким образом, поверхностная диффузия в данном случае является эффективным механизмом формирования деформационной шероховатости.

Обращаясь к результатам, полученным на поверхности одноосно деформируемых фольг из аморфного сплава железа [3,4], обнаруживаем много общего с тем,

что наблюдается на поверхности Ge(111). Очевидно, и трактовка у них также должна быть общей. И здесь динамика рельефа инициируется внешней нагрузкой, и общим основанием для ее начала служит как раз энергетический критерий, обсуждавшийся выше. Однако, принимая во внимание широкий спектр масштабов наблюдаемого явления, которые включают в себя все уровни, начиная с нанометрового и кончая микронным, мы вынуждены отвергнуть одноатомную диффузию в качестве ведущего физического механизма массопереноса. С другой стороны, мы не можем полностью рассчитывать на объяснение этого явления, скажем в рамках теории пластической деформации. Наиболее приемлемым, на наш взгляд, является некий промежуточный вариант структурной динамики поверхности, который можно обозначить как кластерная диффузия. Под такой мы понимаем не только поверхностную диффузию островковых образований — кластеров, но и возможный массоперенос диффузионного типа внутри дефектного поверхностного слоя. Здесь один из основных вопросов — какова роль внешней нагрузки в инициации и ускорении этого процесса. В частности, имеет ли здесь значение фактор снижения энергии активации процесса за счет концентраторов деформаций? Все это требует дальнейших исследований.

Возвращаясь к идее о ведущей роли флуктуаций тепловой энергии в динамике структуры деформируемого твердого тела, можно констатировать, что эта роль не сводится только к инициации разрушения. Формирование деформационной шероховатости поверхности — процесс, который также запускается действием внешней нагрузки, явно имеет „созидательный“ характер. Как показывают наблюдения [2], в ряде случаев таким путем может быть сформирована квазипериодическая структура рельефа поверхности. В то же время ведущим физическим механизмом формирования этих структур, по крайней мере на поверхности Ge(111), является поверхностная диффузия — стохастический процесс, где элементарный акт (активация пары адатом–вакансия), очевидно, является активационным процессом, т.е. проявлением тех же самых флуктуаций тепловой энергии. Мы считаем глубоко символическим тот факт, что в представившейся возможности осознать и „созидательную“ сторону термических флуктуаций, велика роль Серафима Николаевича Журкова.

Список литературы

- [1] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
- [2] С.Н. Журков, В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, Б.А. Обидов, В.Н. Светлов, А.П. Смирнов. Письма в ЖЭТФ **51**, 6, 324 (1990).
- [3] В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, Б.А. Обидов, В.Н. Светлов. Письма в ЖЭТФ **55**, 10, 595 (1992).
- [4] В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, Б.А. Обидов, В.Н. Светлов, Е.В. Степин. Письма в ЖЭТФ **57**, 6, 343 (1993).
- [5] C.W. Snyder, B.G. Orr, D. Kessler, L.M. Sander. Phys. Rev. Lett. **66**, 23, 3032 (1991).
- [6] J.H. Van der Merwe. J. Appl. Phys. **34**, 117 (1963).
- [7] A.A. Griffith. Phyl. Trans. Roy. Soc. **221A**, 163 (1921).
- [8] В.И. Владимиров. Физическая теория пластичности и прочности. Ч. II. Изд-во Ленинградского ордена Ленина Политехнического института им. М.И. Калинина, Л. (1975). 151 с.
- [9] В.П. Алехин. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. Наука, М. (1983). 279 с.
- [10] С.З. Бокштейн. Диффузия и структура металлов. Металлургия, М. (1973). 206 с.