

01;05;12

©1994

ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ МИГРАЦИИ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

*Е.В.Благов, Г.Л.Климчицкая, В.М.Мостепаненко,
В.И.Панов, И.Ю.Соколов*

Исследование механизмов миграции точечных дефектов и определение параметров этого процесса, в частности, энергии активации миграции, является, как известно, одной из фундаментальных проблем физики радиационных повреждений [1]. Однако имеющаяся в настоящее время информация о характеристиках процесса диффузии явно недостаточна [2]. Хотя соответствующие расчеты методом машинного моделирования проводились достаточно давно (см., например, [3-5]), результаты таких расчетов оказались весьма чувствительными к выбору потенциала [2,6]. Таким образом, разработка методов прямого экспериментального определения энергии миграции для различных типов точечных дефектов является весьма актуальной задачей.

В случае дефектов, локализованных на поверхности образца, весьма плодотворным оказывается использование метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Этот метод при работе в режиме сил отталкивания, когда достигается наибольшее разрешение порядка единиц ангстрем, позволяет не только обнаружить точечные дефекты и их малые скопления [7], но, как показано ниже, оценить энергетические характеристики дефектов. Применение АСМ для определения энергетических характеристик дефектов требует изменения режима работы микроскопа. Вместо сканирования острия АСМ в области расположения дефекта [7], здесь следует использовать силовое воздействие острия микроскопа на атомы вблизи рассматриваемого дефекта, изменяющее их расположение. Такой режим работы АСМ называется модификацией поверхности острием микроскопа. Заметим, что в работе [8] экспериментально исследовалась горизонтальная составляющая силы взаимодействия между острием АСМ и атомами поверхности. Однако при выбранном значении силы энергия деформации, приходящаяся на один атом, была меньше энергии связи атомов решетки, так что модификация поверхности отсутствовала.

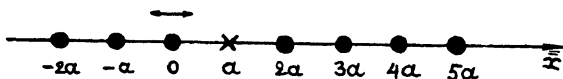


Рис. 1. Модельное изображение атомов и дефекта типа вакансии при расчете энергии миграции вакансии.

Рассмотрим, как можно определить энергию миграции точечного дефекта по данным АСМ на примере вакансии. При этом будем полагать, что движение острья АСМ происходит вдоль оси x (см. рис. 1). Тогда искомая энергия соответствует той энергии, которую необходимо затратить, чтобы сдвинуть соседний по отношению к вакансии атом (лежащий слева от нее на оси x) на место самой вакансии. При этом эффективно получится, что вакансия сдвинется (мигрирует) налево. Очевидно, что при расчете следует учитывать только взаимодействие атомов, расположенных вдоль оси x , поскольку для достаточно большой поверхности образца воздействие со стороны атомов, расположенных выше и ниже данной оси, уравниваются. При надлежащем выборе значения параметра решетки a можно, как показано ниже, пренебрегать и релаксацией, возникающей за счет наличия вакансии.

Силы, действующие между отдельными атомами поверхности, будем описывать, как обычно, с помощью потенциала Леннард-Джонса:

$$V = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6}, \quad (1)$$

где α, β — постоянные, r — расстояние между атомами.

Тогда энергия $U(x)$ атома, ближайшего к вакансии слева (координату которого при смещении из положения равновесия обозначим x), будет складываться из энергии обменного взаимодействия α/r^{12} с атомом в точке $x = -a$ (обменных взаимодействий с другими атомами мы не учитываем в силу короткодействия обменных сил) и энергий ван-дер-ваальсова взаимодействия $-\beta/r^6$ со всеми остальными атомами на оси x . Это может быть записано в следующем виде:

$$U(x) = \frac{\alpha}{(a+x)^{12}} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta}{(na+x)^6} - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\beta}{(na-x)^6}. \quad (2)$$

Острие АСМ, передвигая ближайший слева от вакансии атом вправо, будет испытывать сопротивление вплоть до

такого значения $x = x_0$, когда

$$\left. \frac{\partial U(x)}{\partial x} \right|_{x=x_0} = 0. \quad (3)$$

Этому значению $x = x_0$ соответствует нулевая сила сопротивления. Затем атом уже сам сможет достигнуть вакансии и занять положение с $x = a$. Таким образом, вакансия сдвинется влево, а необходимая для этого сдвига энергия окажется равной

$$E_a = U(x_0) - U(x = 0). \quad (4)$$

Чтобы вычислить энергию миграции E_a из (4), необходимо найти значение x_0 из (3), на которое надо сдвинуть ближайший соседний атом с вакансией атом по направлению к ней для отрыва данного атома от его левых соседей. Расчет x_0 , а следовательно и E_a , требует знания параметров α , β , a .

Значение константы решетки a может быть непосредственно определено по данным АСМ-микроскопии. Значения же α и β можно найти только с помощью применения специальных экспериментальных методик, дополненных соответствующими расчетами. Здесь мы предлагаем две такие методики.

Первая из них относится к наиболее общему случаю, когда острие АСМ и исследуемый образец изготовлены из разных материалов. При работе АСМ в режиме сил отталкивания, постепенно опуская острие и при каждой высоте сканируя над дефектом, можно зафиксировать максимальное значение начальной высоты d_{\max} , при котором острие уже сдвинет левый соседний с вакансией атом на ее место. Условие возникновения такого сдвига записывается в виде:

$$\max |F^{\text{сопр}}| = \max |F_x^{\text{АСМ}}|, \quad (5)$$

где $F^{\text{сопр}}$ — сила сопротивления левого от вакансии атома сдвигу в направлении к вакансии, $F_x^{\text{АСМ}}$ — проекция на ось x силы, с которой острие АСМ действует на левый от вакансии атом.

Максимальное значение $|F_x^{\text{АСМ}}|$, отвечающее данной d_{\max} , известно из эксперимента, а $F^{\text{сопр}}$ определяется согласно

$$F^{\text{сопр}} = -\frac{\partial U(x)}{\partial x}, \quad (6)$$

где $U(x)$ энергия левого от вакансии атом (2).

Точку x_1 , в которой $F^{\text{сопр}}$ достигает максимума, можно найти из условия

$$\frac{\partial F^{\text{сопр}}}{\partial x} = 0. \quad (7)$$

Рассматривая теперь (5) совместно с (2), (6), (7), получаем одно уравнение вида:

$$f(\alpha, \beta) = \max |F_x^{\text{АСМ}}| \quad (8)$$

для двух неизвестных констант α и β .

Фигурирующую в (8) константу β можно определить по данным АСМ разработанными ранее методами. Так, в работе [9] путем измерения зависимости силы от расстояния над определенным участком образца получено значение константы Гамакера [10] для данной пары материалов острия и образца. Тогда по известному значению константы Гамакера для материала острия (лейкосапфир [9]) устанавливается константа Гамакера материала образца. Связь же последней с β определяется в рамках метода аддитивного суммирования [11,12], т.е. с погрешностью $\sim 10\%$. Тем самым удастся найти константу β , а затем из уравнения (8), и α .

Вторая методика определения α и β с помощью АСМ позволяет найти значения этих констант с большей точностью, но предполагает, что острие АСМ изготовлено из того же материала, что и исследуемый образец. Схема проведения измерений и рассуждения, приводящие к уравнению (8), сохраняются здесь без изменения. Кроме того, принимается во внимание, что проекция на ось x силы, с которой острие действует на лежащий слева от вакансии атом, равна

$$F_x^{\text{АСМ}} = \sum_{\substack{\text{по атомам} \\ \text{острия}}} \left(\frac{12\alpha}{r^{13}} \frac{x}{r} - \frac{6\beta}{r^7} \frac{x}{r} \right), \quad (9)$$

где r — расстояния от атомов острия АСМ до указанного атома (здесь и использовано предположение о совпадении материалов образца и острия).

Из условия

$$\frac{\partial F_x^{\text{АСМ}}}{\partial x} = 0 \quad (10)$$

находим точку x_2 , в которой $F_x^{\text{АСМ}}$ достигает максимума. Вычисляя затем (9) в точке x_2 и используя известное из эксперимента значение $\max |F_x^{\text{АСМ}}|$, получаем соотношение вида:

$$g(\alpha, \beta) = \max |F_x^{\text{АСМ}}|. \quad (11)$$

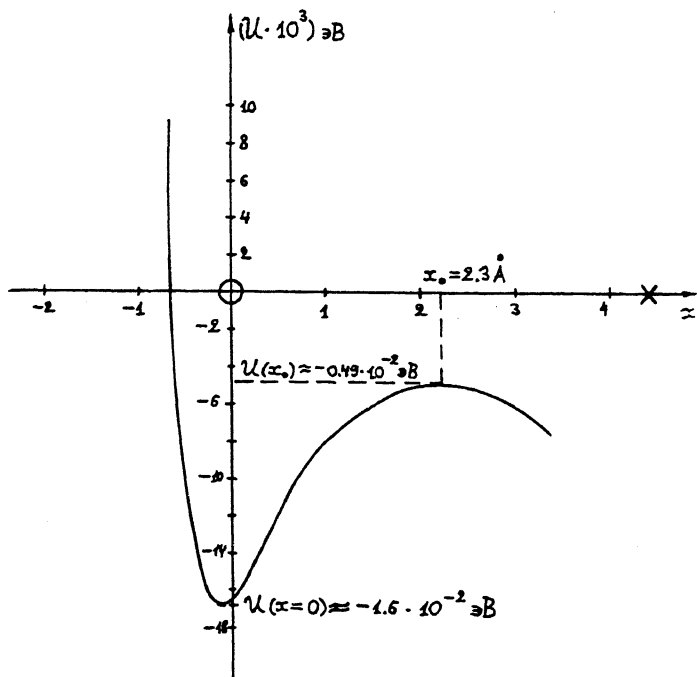


Рис. 2. Зависимость от x энергии атома, ближайшего к вакансии слева.

Уравнения (8), (11), рассматриваемые совместно, позволяют установить значения обеих констант α и β .

Рассмотрим для примера следующую модельную ситуацию, иллюстрирующую вторую методику определения α и β . Пусть при сканировании острия АСМ над поверхностью образца было установлено, что постоянная решетки $a = 4.5 \text{ \AA}$, а при сканировании над дефектом (вакансия) найдено, что дефект начинает двигаться, если начальное расстояние между острием АСМ и образцом $d_{\max} = 3 \text{ \AA}$ (при этом характерное значение $\max |F_x^{\text{АСМ}}| = 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$).

Сразу отметим, что разрешение АСМ, позволяющее устанавливать значение постоянной решетки порядка нескольких ангстрем, может быть достигнуто только при работе в режиме сил отталкивания. Именно из этих соображений взяты величины d_{\max} и $\max |F_x^{\text{АСМ}}|$ как характерные для этого диапазона.

Потенциальная энергия левого от вакансии атома задается формулой (2) с подлежащими определению постоянными α , β . Суммы, входящие в (2), можно вычислить, пользу-

ясь следующей формулой [13]:

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(k+b)^n} = (-1)^{n-1} \frac{\pi}{(n-1)!} \frac{d^{n-1}}{db^{n-1}} \operatorname{ctg} b\pi. \quad (12)$$

Затем легко получить по (6) выражение для $F^{\text{сопр}}$ и, находя точку экстремума из (7), $\max |F^{\text{сопр}}|$. Приравнивая полученный результат к $\max |F_x^{\text{АСМ}}|$, явно записываем уравнение (8) для определения α и β . Используя выражение (9) для $F_x^{\text{АСМ}}$ и вычисляя его в точке x_2 , определяемой согласно (10), получаем второе уравнение (11) для неизвестных α, β . Решая данную систему численно, найдем: $\alpha \approx 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{Å}^{13}$, $\beta \approx 3.6 \cdot 10^{-77} \text{ Дж} \cdot \text{м}^6$.

Подставляя эти значения констант в (2), получим зависимость от x энергии атома, ближайшего к вакансии слева, приведенную на рис. 2. Как видно из рис. 2, минимум указанной зависимости имеет место при $|x| = 0.15 \text{ Å} \ll a = 4.5 \text{ Å}$, что оправдывает пренебрежение процессами релаксации решетки, сделанное при построении использованной модели.

Теперь можно определить расстояние x_0 , на которое надо необратимо переместить левый от вакансии атом. Решая численно уравнение (3), найдем, что $x_0 \approx 2.3 \text{ Å}$. Подставляя это значение в уравнение (4), получим, что энергия активации миграции дефекта $E_a \approx 1.8 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$.

Аналогичным образом по данным АСМ можно оценивать и энергетические характеристики скоплений точечных дефектов, например энергию отрыва вакансии от петли.

Список литературы

- [1] Конобеев Ю.В., Голубов С.И. Радиационное материаловедение. Харьков. 1991. Т. 10. С. 142–171.
- [2] Орлов А.Н., Инденбом В.Л. // ФММ. 1989. Т. 67. № 3. С. 421–431.
- [3] Бокштейн С.З. Процессы диффузии, структура и свойства металлов. М., 1964. С. 5–14.
- [4] Plishkin Yu.M., Podchinenov I.E. // Phys. Stat. Sol. A. 1976. V. 38. N 1. P. 51–55.
- [5] Vatra I.P., Abraham F.F. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 18. P. 9552–9558.
- [6] Плишкин Ю.М. Фазовые превращения и структура металлов и сплавов. Свердловск: 1982. С. 77–83.
- [7] Благоев Е.В., Климчицкая Г.Л., Мостепаненко В.М., Панов В.И., Соколов И.Ю. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 8. С. 73–77.
- [8] Моисеев Ю.Н., Панов В.И., Савинов С.В. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 10. С. 24–28.
- [9] Моисеев Ю.Н., Мостепаненко В.М., Панов В.И., Соколов И.Ю. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 20. С. 5–10.
- [10] Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.

- [11] *Moiseev Yu.N., Vostepanenko V.M., Panov V.I., Sokolov I.Yu.* // Phys. Lett. A. 1988. V. 132. N 6,7. P. 354-358.
- [12] *Мостепаненко В.М., Соколов И.Ю.* // ДАН СССР. 1988. Т. 298. № 6. С. 1380-1383.
- [13] *Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И.* Интегралы и ряды. М.: Наука, 1981. 800 с.

Поступило в Редакцию
15 мая 1993 г.

Санкт-Петербургский
технологический институт
Северо-западный
политехнический институт
Московский государственный
университет им. М.В.Ломоносова
Исследовательско-внедренческое
предприятие "Модус"
