

01;11
©1994 г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНЫХ МЕХАНИЗМОВ РЕЛАКСАЦИИ ЛОКАЛЬНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА

А.М.Добротворский, В.К.Адамчук

Научно-исследовательский институт физики, Санкт-Петербургский
государственный университет, 198904
(Поступило в Редакцию 12 января 1994 г.)

В рамках метода многоцентровых атом-атомных потенциалов вычислены энергии образования и миграции вакансий и адатомов на деформированных участках поверхности золота. Показано, что значения этих величин даже для углублений и бугорков с линейными размерами в несколько постоянных решетки являются линейными функциями средних кривизин поверхностей. Это позволяет описать динамику процесса релаксации деформированных поверхностей с помощью уравнений, используемых в макроскопической теории. Получены и исследованы решения этих уравнений для углублений и бугорков с осевой симметрией в кинетическом и диффузионном пределах. Рассчитаны времена заплывания углублений с диаметром от 20 до 100 Å для различных граней монокристалла.

Введение

Одним из перспективных направлений нанотехнологии является создание сверхъёмких накопителей информации, кодирование которой осуществляется путем воздействия острия сканирующего туннельного микроскопа, изготовленного из тугоплавкого металла, на поверхность твердого тела [1,2]. Происходящее при этом изменение рельефа поверхности (возникновение бугорка или углубления) может быть сопоставлено биту информации. Недостатком, ограничивающим использование таких накопителей, считается относительная недолговечность бита информации, обусловленная постепенным сглаживанием рельефа поверхности за счет самодиффузии материала носителя [1,3]. Исследование механизма и динамики релаксации поверхностных структур представляет интерес для прогнозирования срока службы устройств памяти, определения условий их надежной эксплуатации, выбора материала носителя.

Цель настоящей работы состояла в теоретическом исследовании элементарных процессов зарождения и миграции дефектов на поверхности металла посредством их моделирования методом многоцентрового атом-атомного потенциала, вычислении энергетических параметров, определяющих динамику массопереноса, и их зависимостей от кривизны поверхностей и, наконец, в оценке на этой основе времен релаксации локальных деформаций на поверхности металла. Решение последней из перечисленных задач включало разработку динамических моделей выравнивания микрорельефа, сформированного воздействием острия на поверхность металла, для кинетического и диффузионного режимов процесса. В качестве модельного объекта было выбрано золото, с которым проводилось наибольшее число экспериментальных работ по модифицированию поверхности металла с целью создания поверхностных структур нанометровых размеров.

Расчет энергетических параметров

Вычисления энергетических параметров, определяющих динамику массопереноса, проводились посредством моделирования поверхностных дефектов с помощью многоцентровых атом-атомных потенциалов, применявшихся ранее для исследования механических свойств собственных дефектов и диффузии в металлах и сплавах [4-6]. Метод расчета основан на квазифермионном приближении [7], которое позволяет получить следующее приближенное выражение для полной картифоксовской энергии многоатомной системы:

$$E = u_0 + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} u_{AB} - \eta \sqrt{w_0 + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} w_{AB}^2}, \quad (1)$$

где u_0 и w_0 — вклады, характеризующие суммарную энергию невзаимодействующих атомов и дисперсию одноэлектронных энергий атомов системы; $u_{A,B}$ и $w_{A,B}$ — парные потенциалы, выражающиеся через двухцентровые интегралы; η — коэффициент, зависящий от степени заполнения электронами валентных орбиталей атомов.

Расчеты одноцентровых и парных потенциалов для золота выполнялись в *sp*-базисе по схеме, описанной в [6,7]. Валентная электронная конфигурация атома и единственный полуэмпирический параметр (коэффициент в приближенной формуле для недиагональных матричных элементов оператора энергии) подбирались таким образом, чтобы расчет воспроизводил экспериментальные значения постоянной решетки и объемного модуля упругости металла.

Параметры, характеризующие образование вакансий и сферических полостей в объеме золота, рассчитывались в модели встроенного кластера [7]. Кластер включая 249 узлов гранецентрированной решетки металла. При вычислении полной энергии (1) для атомов встроенного кластера учитывались все парные взаимодействия на расстояниях до $(3/2)a$ (a — постоянная решетки) как внутри кластера, так и с атомами, лежащими за его пределами.

Вакансионные комплексы V_n моделировались путем удаления n атомов из центральной части кластера. Образующиеся при этом полости

Таблица 1. Свойства вакансий и вакансионных комплексов в золоте

Моделируемый объект	$H, \text{ \AA}^{-1}$	Номер КС	Число атомов в КС	Относительное смещение	$E_r, \text{ эВ}$	$\nu_{\perp}, 10^{13} \text{ с}$
Идеальный кристалл	-	1	12	0	0	0.339
		2	6	0	0	0.274
		3	24	0	0	0.294
		4	8	-0.020	0.263	0.287
V	1.255	1	12	-0.045	0.858	0.332
		2	6	0.007	0.016	0.270
		3	24	0.004	0.028	0.292
V ₁₃	0.534	2	6	-0.202	4.642	0.173
		3	24	-0.030	2.183	0.277
		4	8	-0.015	0.219	0.248
V ₁₉	0.470	3	24	-0.060	4.060	0.217
		4	8	-0.005	0.012	0.232
V ^a	-	1	4	0.005	0.802	0.310
		2	4	-0.016	0.034	0.273
		3	8	-0.027	0.028	0.270
		4	2	-0.051	0.224	0.237
V ^b	-	1a	4	-0.084	0.289	0.175
		1b	4	0.047	0.144	0.219

могут быть охарактеризованы средними кривизнами их поверхностей $H_n = 2/R_n$, где R_n — радиус полости, который полагается равным радиусу шара с суммарным объемом удаленных атомов

$$R_n = \left(\frac{3n}{16\pi} \right)^{1/3} a. \quad (2)$$

Результаты расчетов релаксационных сдвигов, вкладов в суммарную энергию релаксации и частот нормальных колебаний атомов решетки, формирующих своды полостей, приведены в табл. 1. Там же приведены данные расчетов для перевального положения вакансии, мигрирующей в объеме металла (V^a), и для моновакансии на грани (100) золота (V^s). В последнем случае встроенный кластер состоял из 8 атомов, а смещение рассчитывалось отдельно для атомов, лежащих в верхнем атомном слое 1a и атомов следующего за ним слоя 1b.

Рассчитанные равновесные смещения атомов для моновакансии как по знаку, так и по абсолютным величинам хорошо согласуются с результатами машинного моделирования методом парных потенциалов [8,9]. Основной вклад в энергию релаксации в случае вакансий и их комплексов вносят атомы первой координационной сферы (КС), для которых релаксационный сдвиг максимален. Отношение энергии релаксации для моновакансии на поверхности E_r^s к ее значению в объеме E_r^b приблизительно равно доле сферы с центром в вакантном узле, отсеченной поверхностью. Для плоскости эта доля равна 1/2, а для

Таблица 2. Свойства кластеров и кристаллических граней золота

Моделируемый объект	$H, \text{Å}^{-1}$	Номер КС	Число атомов в КС	Смещение a	$E_r, \text{эВ}$	$\nu_{\perp}, 10^{13} \text{с}$
Au ₁₃	-0.534	1	12	-0.036	1.030	0.334
Au ₄₃	-0.358	1	12	-0.025	0.615	0.249
		2	6	0.077	0.081	0.198
		3	24	0.038	2.024	0.442
Au ₂₄₉	-0.199	1	24	0.048	0.428	0.192
		2	24	0.031	1.060	0.205
		3	24	0.046	0.876	0.179
		4	24	0.051	2.024	0.224
Грань (111)	-	1	1	0.018	0.031*	0.214
Грань (100)	-	1	1	0.038	0.045*	0.211
Грань (110)	-	1	1	0.051	-	0.190

* Для граней кристалла приведены энергии релаксации, приходящиеся на один атом.

произвольной поверхности является линейной функцией средней кривизны.

$$E_r^s = \frac{1}{2} E_r^b (1 - \rho_s H), \quad (3)$$

где $\rho_s = a/4\sqrt{2}$.

Для золота $\rho_s = 0.721 \text{Å}$.

С целью оценки параметров равновесной структуры поверхности золота в области отрицательных значений кривизны проведены расчеты смещений атомов поверхностных слоев кластеров сферической формы, являющихся фрагментами идеальной решетки (табл. 2). Аналогичные расчеты выполнены для трех кристаллических граней. При переходе от 43- к 249-атомному кластеру изменяется направление смещения атомов поверхностного слоя. В случае малых кластеров их сдвиг соответствует сжатию. Для больших кластеров смещение происходит в противоположном направлении, т.е. начинает проявляться та же тенденция, которая характерна для плоских и вогнутых поверхностей.

Таблица 3. Энергетические характеристики (эВ) вакансий и адатомов на поверхностях различной кривизны

Тип поверхности	$H, \text{Å}^{-1}$	ΔE_v	ΔE_a	ΔE_p	ΔE_r	E_p^f
V	1.255	-2.886	4.408	-0.064	0.043	0
V ₁₃	0.530	-1.596	2.690	-0.364	0.278	0.086
Грань (100)	0	0	1.458	1.458	0.450	1.008
Au ₄₃	-0.380	1.791	-2.168	2.419	2.567	1.852
Ребро куба	-	1.691	-	-	-	-
Угол куба	-	2.719	-	-	-	-

Вычисленные для поверхностей различной кривизны энергии связи вакансий ΔE_v и собственных атомов ΔE_a , отсчитанные от принятых за нулевые энергий связи этих дефектов с поверхностью (100) золота, а также энергии образования пар вакансия-адамом, определенные без учета релаксации, ΔE_p и с поправкой на релаксацию решетки E_p^f , приведены в табл. 3. Энергия релаксации для моновакансии рассчитывалась по формуле (3). Полученные результаты имеют ясный физический смысл: адатомы стремятся занять углубления, где энергия их связи с поверхностью максимальна, а вакансии стекают в области с отрицательной кривизной — к бугоркам на поверхности металла, на ребра и углы кристаллитов. В силу этого происходит постепенное выравнивание рельефа поверхности металла.

Наиболее интересный результат связан с характером изменения энергии образования пары дефектов в зависимости от кривизны поверхности. Ее величина в случае золота оказалась минимальной для вогнутых поверхностей и максимальной для выпуклых. В области малых кривизн зависимость $E_p^f(H)$ близка к линейной.

Для оценки коэффициентов диффузии и констант скоростей образования точечных дефектов были вычислены энергии миграции и частоты колебаний атомов в объеме и на поверхности металла. Расчеты проводились в модели жесткой решетки, т.е. все атомы, кроме перемещаемого, считались неподвижными. Поправка на релаксацию в равновесном и перевальном положениях учитывалась исходя из данных табл. 1. Вычисленная таким образом энергия миграции вакансии $E_v^m = 0.738$ эВ находится в хорошем согласии с экспериментом (0.62–0.94 эВ) [10]. Равновесными положениями на гранях (100) и (111), согласно расчету, являются позиции, в которых адатомы связаны с максимальным числом соседей. Расстояния адатомов до поверхностей в этих позициях с отклонением не более 3 соответствуют узлам недостроенных кристаллографических плоскостей. Точки перевала при миграции по обоим граням расположены над центрами межатомных связей. Вычисленная энергия миграции E_a^m для грани (100) составляет 0.4 эВ, а для грани (111) — 0.06 эВ. Это означает, что атомы на плотноупакованных гранях металла совершают движение, близкое к свободному. Рассчитанные на основе полученных результатов в рамках статистической теории твердого тела [11] параметры поверхностной самодиффузии для золота приведены в табл. 4. Там же приведены имеющиеся экспериментальные данные [12], которые относятся к повы-

Таблица 4. Параметры поверхностной самодиффузии для золота

Метод	Грань	T, K	$D_0, \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	$E_a, \text{эВ}$	$D, \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$ ($T = 293^\circ \text{K}$)
Расчет	(100)	—	$1.98 \cdot 10^{-3}$	1.41	$9.98 \cdot 10^{-28}$
	(111)	—	$0.21 \cdot 10^{-3}$	1.06	$1.01 \cdot 10^{-22}$
Эксперимент [12]	(100)	1130–1170	$4 \cdot 10^{-3}$	0.99	$3.5 \cdot 10^{-20}$
	—	1140–1330	10^6	2.35	$3.3 \cdot 10^{-35}$
	—	1200–1300	$8 \cdot 10^6$	2.82	$2.6 \cdot 10^{-42}$
	—	670	7.6	0.68	$1.3 \cdot 10^{-11}$

шенным температурам и характеризуются большим разбросом значений, что затрудняет их сопоставление с расчетом.

Поскольку активированное состояние реакции образования пары вакансия-адатом соответствует положению адатома над центром ближайшей к вакантному узлу межатомной связи, т.е. той же позиции, что и при миграции атома по поверхности, то рассчитанные энергии миграции можно использовать для вычисления энергии активации процесса: $E_p^a = E_p^f + E_a^m$. Принимая во внимание зависимость $E_p^f(H)$ (табл. 4) и предположив, что энергия миграции слабо зависит от кривизны поверхности, для энергии активации имеем

$$E_p^a = E_{p0}^a(1 - \rho_a H). \quad (4)$$

Параметры этой зависимости E_{p0}^a и ρ_a для грани (100) равны 1.411 эВ и 1.022 Å соответственно, а для грани (111) — 1.063 эВ и 1.344 Å.

Если характер изменения энергии связи вакансий и адатомов с поверхностью в зависимости от ее кривизны определяет направление массопереноса, то аналогичная зависимость для энергии активации (4) позволяет судить о динамике процесса. Она показывает, что зарождения дефектов с наибольшей скоростью будет происходить в углублениях на поверхности металла. Образовавшиеся адатомы останутся локализованными в этих областях, являющихся для них ловушками, а вакансии будут мигрировать к участкам поверхности с отрицательной кривизной.

Кинетическая модель

Кинетический режим реализуется при высоких скоростях диффузии, когда концентрация вакансий во всем объеме металла, включая приповерхностные зоны, постоянна и равна ее равновесному значению при данной температуре. Общая скорость процесса в этом случае определяется постоянной скорости образования дефектов на поверхности W_p , которая для поверхностей малой кривизны с учетом (11) может быть представлена в следующем виде:

$$W_p = \left(1 + \frac{E_{p0}^a \rho_a H}{kT} \right) W, \quad (5)$$

где

$$W = W_0 \exp \left(-\frac{E_{p0}^a}{kT} \right). \quad (6)$$

Скорость образования вакансий зависит от кривизны поверхности. Скорость же их исчезновения в результате захвата поверхностью не зависит от ее кривизны, а определяется равновесной концентрацией вакансий в объеме металла. На идеальной плоскости поверхности в условиях термического равновесия абсолютные значения этих скоростей равны. Отсюда следует, что суммарная скорость испускания или захвата вакансий единицей площади произвольной поверхности пропорциональна ее кривизне

$$\frac{\partial n_v}{\partial t} = -\rho_a H W \frac{E_{p0}^a}{kT}. \quad (7)$$

Если рельеф описывается функцией $f(x, y)$, то изменение его уровня за счет стока вакансий или накопления адатомов определяется суммарным объемом испущенных или захваченных вакансий $\Delta f = -\Omega_A \Delta n_v$, где Ω_A — атомный объем металла. Это позволяет связать динамику образования вакансий с изменением формы поверхности и получить уравнение, описывающее процесс выравнивания рельефа поверхности в кинетическом режиме,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = kH, \quad (8)$$

где

$$k = -\Omega_A \rho_a W \frac{E_{p0}^a}{kT}. \quad (9)$$

При воздействии острия на поверхность металла образуется единичное углубление с осевой симметрией. В этом случае средняя кривизна поверхности является производной от $f(r)$ функцией расстояния r от центра углубления [13], с учетом операторного представления которой уравнение (8) принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = k \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r f_r}{\sqrt{1 + f_r^2}} \right). \quad (10)$$

В ряде частных случаев, допускающих линеаризацию полученного уравнения, оно может быть решено аналитически. В частности, для "пологого" рельефа, когда на любом расстоянии от центра углубления абсолютные значения производной f_r малы, (10) преобразуется к уравнению, типа уравнения диффузии

$$\frac{\partial f}{\partial t} = k \Delta_r f, \quad (11)$$

Δ_r — радиальная часть оператора Лапласа.

Полученное уравнение аналогично описывающему динамику изменения формы твердой поверхности по испарительно-конденсационному механизму [14,15] при повышенных температурах. Смысл этой аналогии становится ясным, если систему подвижных атомов или вакансий на поверхности интерпретировать как двумерный газ этих частиц.

Решение (11) может быть представлено интегралом Фурье–Бесселя [16] и определяется формулой рельефа. Далее будем предполагать, что исходный профиль углубления на поверхности металла описывается функцией Гаусса

$$f_0(r) = -b_0 \exp\left(-\frac{\pi b_0 r^2}{V_0}\right), \quad (12)$$

параметрами которой являются исходная глубина ямки b_0 и ее объем V_0 . Выбранная двухпараметрическая функция позволяет моделировать углубления с различными соотношениями глубин и радиусов, варьирующимися в реальных условиях в зависимости от формы острия и

режима создания углубления. Решение уравнения (11) для углубления такой формы имеет вид

$$f(r, t) = -b_0 \exp\left(-\frac{\pi b(t)r^2}{V_0}\right), \quad (13)$$

где $b(t)$ — текущая глубина ямки

$$b(t) = b_0 \left(1 + \frac{4\pi k b_0 t}{V_0}\right)^{-1}. \quad (14)$$

Исходя из (14), можно определить время, за которое произойдет заплывание ямки до глубины ξb_0 ,

$$t = \frac{\mu^2 b_0^2}{4k} \left(\frac{1}{\xi} - 1\right), \quad (15)$$

где ξ — степень сохранности углубления; μ — параметр, характеризующий форму углубления и представляющий собой отношение среднего радиуса к глубине ямки,

$$\mu = \frac{1}{b_0} \sqrt{\frac{V_0}{\pi b_0}}. \quad (16)$$

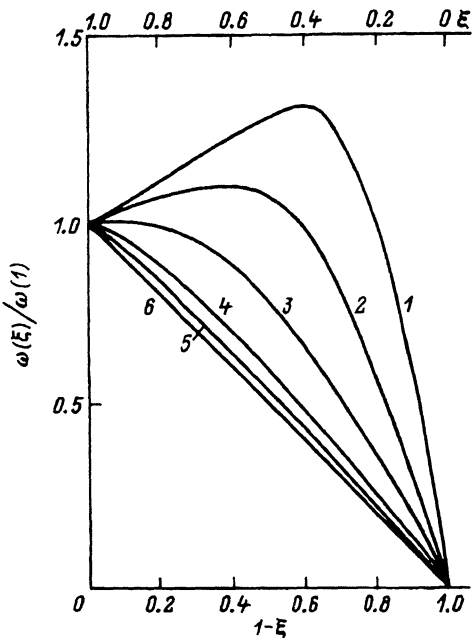
Другое приближенное решение уравнения (10) может быть получено, если допустить, что скорость массопереноса определяется частью поверхности, на которую приходится наибольшая доля объема углубления. В этом случае производную под радикалом в правой части уравнения можно заменить на ее усредненное по объему значение. В результате такой замены (10) приобретает форму уравнения диффузии с зависящим от времени коэффициентом, которое удается проинтегрировать в двух предельных случаях: при большом и малом отношении радиуса углубления к его глубине. Для мелкого углубления это приводит к найденному ранее значению времени выравнивания (15). Для глубокого — зависимость степени сохранности от времени носит иной характер. В этом случае в первом приближении имеем

$$t = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\mu^2 b_0^2}{k} (1 - \sqrt{\xi}). \quad (17)$$

Полученное решение позволяет определить зависимость скорости выравнивания, которая определяется суммарным числом атомов N , перемещаемых на дно углубления за единицу времени, от степени заплывания

$$w(\xi) = \frac{dN}{dt} = \frac{4\pi b_0 k \xi}{e \Omega_A} \left(1 + \frac{\pi \xi^3}{8 \mu^2}\right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (18)$$

В случае чашеобразных ямок при больших значениях μ скорость массопереноса убывает по мере выравнивания рельефа. Для колодецеобразных углублений при малых значениях μ ее изменение носит более сложный характер: на начальном этапе скорость процесса возрастает, при отношении среднего радиуса к текущей глубине, равном



Зависимость относительной скорости выравнивания углубления от степени сохранности при различных отношениях среднего радиуса к глубине.
 1 — $\sqrt{\pi}/16$; 2 — $\sqrt{\pi}/8$; 3 — $\sqrt{\pi}/4$;
 4 — $\sqrt{\pi}/2$; 5 — $\sqrt{\pi}$; 6 — $2\sqrt{\pi}$.

$\sqrt{\pi}/4 = 0.443$, достигает максимума и затем начинает уменьшаться (см. рисунок).

На основе полученных соотношений для золота были вычислены времена и скорости заплывания углублений с исходными глубинами 20 и 100 Å и объемами, равными объемам полусферических ямок с теми

Таблица 5. Динамика заплывания углублений на поверхности золота в кинетическом режиме

Температура, °C	$k, \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	$b_0 = 20 \text{ \AA}$			$b_0 = 100 \text{ \AA}$		
		$\omega\left(\frac{1}{2}\right),$ <small>АТОМ МИН</small>	$t_{0.5}, \text{ с}$		$\omega\left(\frac{1}{2}\right),$ <small>АТОМ МИН</small>	$t_{0.5}, \text{ с}$	
			1	2		1	2
20	$9.1 \cdot 10^{-21}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$7.3 \cdot 10^5$	$3.3 \cdot 10^5$	$7.4 \cdot 10^2$	$1.8 \cdot 10^7$	$8.2 \cdot 10^6$
30	$3.5 \cdot 10^{-20}$	$5.7 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^5$	$8.5 \cdot 10^4$	$2.8 \cdot 10^{-1}$	$4.7 \cdot 10^6$	$2.2 \cdot 10^5$
40	$1.3 \cdot 10^{-19}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$5.3 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^4$	1.0	$1.3 \cdot 10^6$	$6.0 \cdot 10^5$
50	$4.1 \cdot 10^{-19}$	$6.6 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^4$	$7.2 \cdot 10^3$	3.3	$4.0 \cdot 10^5$	$1.8 \cdot 10^5$
60	$1.7 \cdot 10^{-18}$	2.8	$3.8 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^1$	$9.6 \cdot 10^4$	$4.3 \cdot 10^4$
70	$3.6 \cdot 10^{-18}$	5.8	$1.8 \cdot 10^3$	$8.3 \cdot 10^2$	$2.9 \cdot 10^1$	$4.6 \cdot 10^4$	$2.1 \cdot 10^3$
80	$9.2 \cdot 10^{-18}$	$1.5 \cdot 10^1$	$7.3 \cdot 10^2$	$3.3 \cdot 10^2$	$7.4 \cdot 10^1$	$1.8 \cdot 10^4$	$8.2 \cdot 10^3$
90	$2.5 \cdot 10^{-17}$	$4.0 \cdot 10^1$	$2.7 \cdot 10^2$	$1.2 \cdot 10^2$	$2.0 \cdot 10^2$	$6.7 \cdot 10^3$	$3.0 \cdot 10^3$
100	$6.0 \cdot 10^{-17}$	$9.6 \cdot 10^1$	$1.1 \cdot 10^2$	$5.0 \cdot 10^1$	$4.8 \cdot 10^2$	$2.8 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$
110	$1.4 \cdot 10^{-16}$	$2.2 \cdot 10^2$	$4.8 \cdot 10^1$	$2.2 \cdot 10^1$	$1.1 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$	$5.4 \cdot 10^2$
120	$3.1 \cdot 10^{-16}$	$4.9 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^1$	9.8	$2.5 \cdot 10^3$	$5.4 \cdot 10^2$	$2.4 \cdot 10^2$
200	$5.1 \cdot 10^{-14}$	$8.2 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$5.8 \cdot 10^{-2}$	$4.1 \cdot 10^5$	3.2	1.5

же глубинами ($\mu = \sqrt{2/3}$). Поскольку экспериментальные данные о константе скорости образования пар вакансия-адатом на поверхности металла отсутствуют, то она оценивалась исходя из известного в теории гетерогенных процессов выражения для скорости недиффузионного растворения [17]. При этом для частот колебаний, параметров E_{p0}^a и ρ_a были использованы значения, рассчитанные для грани (111). Время заплывания ямок на половину их глубины $t_{0.5}$ оценивалось по обеим формулам (15) и (17) (варианты 1 и 2 в табл. 5).

Как показывают выполненные расчеты, образование вакансий и адатомов является быстрым процессом. Если бы эта стадия выравнивания рельефа оказалась лимитирующей, то стабильность микроуглублений на поверхности золота была бы невелика и быстро падала с ростом температуры. Времена заплывания, рассчитанные по двум вариантам, различаются незначительно. Это означает, что модель пологого рельефа применима для оценки долговечности углублений и бугорков в широком диапазоне их линейных размеров.

Диффузионная модель

В диффузионном режиме результирующая скорость массопереноса лимитируется миграцией вакансий и адатомов. Скорости их образования и взаимозахвата в рассматриваемом случае велики и обеспечивают быстрое установление локальных равновесных концентраций дефектов на каждом участке поверхности. Концентрации зависят от кривизны поверхности и определяются локальным значением химического потенциала. В этом случае динамика изменения рельефа поверхности описывается нелинейным уравнением четвертой степени в частных производных [14]. При наличии осевой симметрии у искривленной поверхности оно принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\lambda \Delta_r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r f_r}{\sqrt{1 + f_r^2}} \right), \quad (19)$$

где

$$\lambda = -\frac{\Omega_A^2 \gamma_0 D_s}{\sigma_A k T}, \quad (20)$$

γ_0 — поверхностная энергия металла и D_s — коэффициент поверхностной самодиффузии для плоской поверхности.

Так же как и для уравнения (10), описывающего кинетический режим выравнивания, аналитическое решение уравнения (19) может быть получено в случаях, допускающих его линеаризацию, в частности, для пологого рельефа, когда оно сводится к линейному уравнению четвертого порядка

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\lambda \Delta_r^2 f. \quad (21)$$

Далее будет рассмотрен только этот случай, соответствующий заплыванию углублений, диаметр которых многократно превышает глубину, т.е. именно таких кратеров, которые возникают на поверхности металлов в результате взаимодействия с острием туннельного микроскопа [2,3].

Учитывая, что операторы Δ_r и Δ_r^2 имеют общую систему собственных функций, решение уравнения (21), как и в случае уравнения диффузии, может быть представлено интегралом Фурье–Бесселя. Для углубления с начальным профилем (12) оно имеет следующий вид:

$$f(r, t) = \int_0^\infty J_0(qr) \exp\left(-\frac{V_0 q^2}{4\pi b_0} - \lambda q^4 t\right) q dq. \quad (22)$$

Для произвольного расстояния от центра углубления значение интеграла (22) может быть определено численным интегрированием. Аналитическое выражение для него существует при $r = 0$. Это позволяет установить функциональную зависимость текущей глубины ямки от времени

$$b(t) = \psi\left(\frac{V_0}{8\pi b_0 \sqrt{\lambda z}}\right), \quad (23)$$

$$\psi(z) = \sqrt{\pi z} \exp(z) \operatorname{Erfc}(\sqrt{z}). \quad (24)$$

Обращая полученную зависимость, находим выражение для времени, за которое глубина ямки сократится до величины ξb_0 ,

$$t = \frac{\mu^4 b_0^4}{96z(\xi)\lambda}, \quad (25)$$

где параметры μ и ξ имеют тот же смысл, что и в (15); z — корень уравнения $\xi = \psi(z)$, который в пределе почти полного выравнивания рельефа при $\xi \rightarrow 0$ имеет значение $z = \xi/\pi$.

Соотношение (25) с точностью до коэффициента, характеризующего форму поверхности, совпадает с известным в теории диффузии выражением для времени сглаживания единичной царапины или состоящего из параллельных канавок гофра [14,15]. Оно было использовано нами для оценки времени выравнивания ямок с теми же геометрическими характеристиками, что и в случае кинетического режима (табл. 6).

При вычислении коэффициента λ исходили из экспериментального значения $\gamma_0 = 1350 \text{ мДж/м}^2$ [18]. Имеющиеся экспериментальные данные о коэффициентах поверхностной самодиффузии для золота, как было отмечено, характеризуются большим разбросом. Поэтому для расчетов были взяты их теоретические значения, приведенные в табл. 4. Это позволяет сопоставить динамику выравнивания микрорельефа в кинетическом и диффузионном режимах, так как вычисления в обоих случаях проводились в рамках одних и тех же допущений.

Важнейшей характеристикой материала, определяющей стабильность углублений, является энергия активации самодиффузии. Так, различие в ее значениях для граней (100) и (111) золота, составляющее около 0.3 эВ, приводит к расхождению во временах запыливания на 3–5 порядков. Это предъявляет повышенные требования к достоверности значений активационных барьеров. К сожалению, в настоящее время ни экспериментальные, ни теоретические методы не позволяют обеспечить достаточной точности их определения. Решение проблемы осложняется тем, что морфология углублений, создаваемых острием,

изучена не в достаточной степени. Использование для деформированных поверхностей параметров самодиффузии, относящихся к идеальным граням кристаллов, следует рассматривать как упрощенную физическую модель.

Помимо физических характеристик металла догловечность углублений в существенной мере определяется их линейными размерами. В кинетическом режиме время жизни углубления, как это следует из (15) и (17), пропорционально квадрату среднего радиуса, а в диффузионном — его четвертой степени (25).

Энергии активации образования пары адатом-вакансия и поверхностной самодиффузии имеют близкие значения. Поэтому отношение времен заплывания ямок в кинетическом (15) и диффузионном режимах (25), относящихся к одним и тем же граням монокристалла, слабо зависит от температуры и определяется только физическими свойствами металла и формой углубления $t_{\text{dif}}/t_{\text{kin}} \simeq 0.16R^2$. Для ямок с радиусами, превышающими $\sim 2.5 \text{ \AA}$, это отношение превосходит единицу. Следовательно, диффузия является более медленным процессом, чем зарождение дефектов, что подтверждается данными табл. 5 и 6. Это позволяет сделать вывод о том, что в широком диапазоне физических условий выравнивание рельефа металла протекает в диффузионном режиме.

Выполненные оценки свидетельствуют об относительной устойчивости при комнатных температурах углублений с глубинами свыше 100 \AA . Рассчитанные времена жизни могут однако оказаться завышенными. Вычисления с экспериментальными коэффициентами самодиффузии для грани (110) (табл. 4) приводят к более низким их значениям (табл. 6). В любом случае углубления рассматриваемых размеров оказываются чувствительными даже к небольшому повышению температуры, увеличение которой на $10\text{--}15^\circ \text{C}$ приводит к сокращению времени их жизни на порядок.

Таблица 6. Динамика заплывания углублений на поверхности золота в диффузионном режиме

Температура, °C	Расчет				Эксперимент	
	(111)		(100)		(110)	
	$b_0=20 \text{ \AA}$	$b_0=100 \text{ \AA}$	$b_0=20 \text{ \AA}$	$b_0=100 \text{ \AA}$	$b_0=20 \text{ \AA}$	$b_0=100 \text{ \AA}$
20	$3.9 \cdot 10^7$	$2.5 \cdot 10^{10}$	$3.8 \cdot 10^{12}$	$2.4 \cdot 10^{15}$	$1.2 \cdot 10^5$	$7.2 \cdot 10^7$
30	$1.0 \cdot 10^7$	$6.3 \cdot 10^9$	$6.3 \cdot 10^{11}$	$3.9 \cdot 10^{14}$	$3.3 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^7$
40	$2.9 \cdot 10^6$	$1.8 \cdot 10^9$	$1.2 \cdot 10^{11}$	$7.2 \cdot 10^{13}$	$1.0 \cdot 10^4$	$6.2 \cdot 10^6$
50	$8.7 \cdot 10^5$	$5.4 \cdot 10^8$	$2.4 \cdot 10^{10}$	$1.5 \cdot 10^{13}$	$2.8 \cdot 10^3$	$2.1 \cdot 10^6$
60	$2.8 \cdot 10^5$	$1.8 \cdot 10^8$	$5.3 \cdot 10^{10}$	$3.3 \cdot 10^{12}$	$1.2 \cdot 10^3$	$7.3 \cdot 10^5$
70	$1.0 \cdot 10^5$	$6.2 \cdot 10^7$	$1.3 \cdot 10^9$	$8.2 \cdot 10^{11}$	$4.5 \cdot 10^2$	$2.7 \cdot 10^5$
80	$3.7 \cdot 10^4$	$2.3 \cdot 10^7$	$3.5 \cdot 10^8$	$2.2 \cdot 10^{11}$	$1.8 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^5$
90	$1.5 \cdot 10^4$	$9.1 \cdot 10^6$	$1.0 \cdot 10^8$	$6.3 \cdot 10^{10}$	$7.5 \cdot 10^1$	$4.6 \cdot 10^4$
100	$6.0 \cdot 10^3$	$3.8 \cdot 10^6$	$3.1 \cdot 10^7$	$1.9 \cdot 10^{10}$	$3.3 \cdot 10^1$	$2.0 \cdot 10^4$
110	$2.6 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^6$	$1.0 \cdot 10^7$	$6.3 \cdot 10^9$	$1.5 \cdot 10^1$	$9.2 \cdot 10^3$
120	$1.2 \cdot 10^3$	$7.4 \cdot 10^5$	$3.5 \cdot 10^6$	$2.2 \cdot 10^9$	7.2	$4.4 \cdot 10^3$
200	7.0	$4.4 \cdot 10^3$	$3.7 \cdot 10^3$	$2.3 \cdot 10^6$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	$3.8 \cdot 10^1$

Расчеты методом многоцентрового атом-атомного потенциала показывают, что в широком диапазоне радиусов кривизны поверхности вплоть до нескольких постоянных решетки энергетические параметры вакансий и атомов являются линейными функциями средней кривизны. Это позволяет использовать для построения динамической модели релаксации уравнения макроскопической теории диффузии на реальных поверхностях.

Как в кинетическом, так и в диффузионном режимах аналитические решения, описывающие динамику выравнивания, могут быть получены для случая пологого рельефа, когда перепады его уровня относительно малы. Сопоставление результатов, полученных в рамках альтернативных моделей, позволяет сделать вывод о том, что в случае золота процесс лимитируется диффузией. Вероятнее всего, сделанный вывод справедлив и для других металлов.

Теоретические оценки свидетельствуют об относительной устойчивости при комнатной температуре ямок глубиной 100 Å и более, для которых время жизни составляет свыше 10^{10} с. Повышение температуры резко ускоряет их заплывание. Это предъявляет особые требования к хранению и эксплуатации накопителей информации, создаваемых на базе нанотехнологии.

Список литературы

- [1] *Адамчук В.К., Ермаков А.В., Федосеев С.И.* // Электронная пром-сть. 1991. Т. 3. Вып. 3. С. 14–25.
- [2] *Adamchuk V.K., Ermakov A.V.* // Ultramicroscopy. 1992. Vol. 45. P. 1–14.
- [3] *Jaklevic R.C., Elie L.* // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 60. N 2. P. 120–123.
- [4] *Добротворский А.М., Арчаков Ю.И.* // ФХММ. 1989. Т. 25. № 8. С. 32–36.
- [5] *Добротворский А.М., Арчаков Ю.И.* // ФХММ. 1990. Т. 26. № 6. С. 42–46.
- [6] *Добротворский А.М., Афанасьева О.В., Арчаков Ю.И.* // ФХММ. 1993. Т. 29. № 1. С. 45–48.
- [7] *Dobrotvorskiĭ A.M., Afanasjeva O.V.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. Vol. 5. P. 8839–8848.
- [8] *Курсанов В.В., Орлов А.И.* // УФН. 1984. Т. 142. № 2. С. 219–264.
- [9] *Carlsson A.E., Ashcroft N.W.* // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27. N 47. P. 2101–2110.
- [10] *Волленберг Г.И.* // Точечные дефекты. Физическое металловедение / Под ред. Р.У.Кана и П.Хаазена. М.: Мир, 1987. С. 5–74.
- [11] *Bonzel H.P.* Surface Diffusion of Metals. Structure and Properties of Metal Surfaces. Tokyo, 1973. P. 248–328.
- [12] *Лариков Л.И., Исаичев В.И.* Структура и свойства металлов и сплавов. Диффузия в металлах и сплавах. Киев: Наукова думка, 1987. 510 с.
- [13] *Новиков С.П., Фоменко А.Т.* Элементы дифференциальной геометрии и топологии. М.: Наука, 1987.
- [14] *Mullins W.W.* // J. Appl. Phys. 1959. Vol. 30. N 1. P. 77–83.
- [15] *Гегузин Я.Е.* Диффузия по реальной кристаллической поверхности. Поверхностная диффузия и растекание. М.: Наука, 1969. С. 11–17.
- [16] *Райченко А.И.* Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова думка, 1981.
- [17] *Барам И.И.* Макрокинетика гетерогенных процессов. Алма-Ата: Наука, 1986.
- [18] *Макмиллан Н.* // Идеальная прочность твердых тел. Атомистика разрушения / Под ред. Р.В.Гольдштейна. М.: Мир, 1987. С. 35–103.