

## Механизм образования нанодефектов на поверхностях нагруженных металлов

© В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, С.Ш. Рахимов, В.Н. Светлов

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

(Поступила в Редакцию 9 октября 1997 г.)

При помощи туннельной профилометрии исследованы форма и ориентация дефектов, образующихся на поверхностях Cu, Au, Mo и Pd под нагрузкой. Дефекты имеют вид отпечатка призмы. Величина углов при вершине дефектов совпала с углами между плоскостями скольжения, а ориентация стенок — с ориентацией таких плоскостей. На краях дефектов существуют "вспучивания", обусловленные выносом материала на поверхность. На основании этих результатов образование дефектов объяснено выходом дислокаций при прорыве барьеров, образующихся в пересекающихся плоскостях скольжения.

В работах [1,2] при помощи туннельной и интерференционной микроскопии были начаты систематические исследования дефектов, образующихся под нагрузкой, на поверхностях Cu, Mo, Au и Pd. Обнаружено, что самые мелкие из них имеют вид отпечатка призмы нанометровых размеров. С течением времени размеры дефектов растут и перед разрушением достигают нескольких  $\mu\text{m}$ . Этот процесс имеет скачкообразный вид: в течение некоторого времени  $\Delta t$  размеры дефектов практически неизменны, а затем, за время  $\approx 0.1\Delta t$ , изменяются на несколько десятков nm. Это позволило разделить все дефекты на две группы: в первую были отнесены квазистационарные, т.е. длительно живущие дефекты, а во вторую — короткоживущие. Оказалось, что "глубина"  $H$  квазистационарных дефектов кратна глубине  $H_0$  дефектов, которые для удобства будем называть "первичными дефектами":  $H = nH_0$ . Нас заинтересовал вопрос: каков механизм образования первичных дефектов?

Чтобы ответить на него, были проведены детальные исследования формы, ориентации и размеров первичных дефектов.

Использовался растровый туннельный профилометр РТП-1, разработанный в Институте физики Санкт-Петербургского государственного университета [3] и изготовленный производственным кооперативом "Эра".

Изучалась поверхность прокатанных фольг Au чистотой 99.99%, Cu, Mo и Pd чистотой 99.96%. Их толщина составляла от 30 до 60  $\mu\text{m}$ . Образцы вырубались вдоль направления прокатки при помощи фигурных ножей. Чтобы локализовать место разрушения, на краях полосок шириной 6 mm делались полукруглые вырезы радиусом 1.5 mm. Длина рабочей части образца составляла 12 mm. Образцы полировались при помощи пасты ГОИ и промывались в ацетоне и спирте. Для нагружения образцов использовалось пружинное устройство [1], сконструированное в лаборатории.

Химическое строение поверхности до и после измерения контролировалось при помощи Оже-спектроскопии. Спектры записывались на спектрометре LH-10. Оказалось, что поверхности Cu, Mo и Pd покрыты слоем окислов и углерода толщиной 1–2 nm, а на поверхностях

образцов Au присутствуют атомы углерода и кислорода, оставшиеся после промывания ацетоном и спиртом.

На топограммах поверхностей Cu, Au и Pd две стенки дефектов ( $ABG$  и  $CDF$ , рис. 1, а) параллельны оси растяжения и перпендикулярны поверхности образца. Двухгранный угол при вершине дефектов (угол между плоскостями  $ACFG$  и  $DBGF$ , рис. 1, а) равен  $70 \pm 10^\circ$ , а угол между их осью (линией  $FG$ , рис. 1, а) и направлением растяжения образца  $\approx 60^\circ$ .

Дефекты можно разбить на две группы. Для первой одна из стенок ( $DBFG$ , рис. 1, а) составляет угол  $\approx 90^\circ$ , а противоположная ( $ACFG$ , рис. 1, а) — угол  $\approx 20^\circ$  с плоскостью поверхности. Для другой группы дефектов соответствующие углы равны  $\approx 70$  и  $\approx 40^\circ$ .

На поверхностях нагруженных фольг Mo также наблюдались две группы дефектов с двухгранными углами при вершине  $\approx 50$  и  $\approx 90^\circ$ . В отличие от Cu, Au и Pd на поверхности Mo не удалось обнаружить преимущественной ориентации стенок дефектов по отношению к оси растяжения образца.

Длины (расстояния между стенками  $AGB$  и  $CDF$ , рис. 1, а), ширины (расстояния между линиями  $AC$  и  $BD$ )

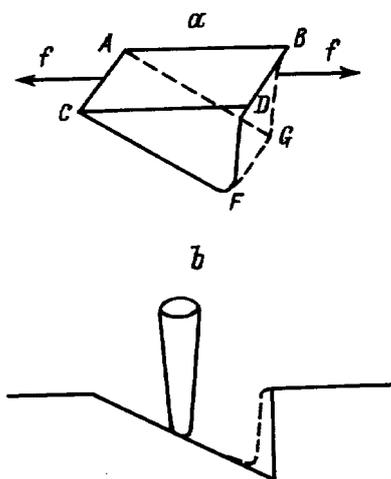


Рис. 1. Схематическое изображение дефекта (а) и искажения его формы (b), обусловленных формой измерительной иглы.

Размеры первичных дефектов в нагруженных металлах

Металл	Длина, nm	Ширина, nm	Глубина, nm
Cu	50 ± 10	50 ± 10	15 ± 3
Au	60 ± 10	100 ± 10	22 ± 3
Pg	≈ 20	≈ 10	5 ± 3
Mo	60 ± 10	50 ± 10	18 ± 3

и глубины (длина линий *DF* и *BG*) первичных дефектов приведены в таблице.

Ранее аналогичные "треугольные" дефекты с размерами 60–100 nm были обнаружены на поверхностях разрушения монокристаллов MgO при помощи сканирующего туннельного микроскопа Ке [4], Адлером [5] и Ландфордом [6].

Известно, что форма и размеры дефектов на топограммах могут быть значительно искажены из-за формы и размеров измерительного острия [7]. Поэтому прежде чем продолжить обсуждение экспериментальных результатов, обсудим вопрос о том, насколько соответствуют геометрические параметры изображений на топограммах истинным параметрам первичных дефектов.

Для примера на рис. 1, *b* схематически показано изображение сечения отпечатка призмы, полученное при помощи острия, которое имеет вид конусообразного стержня с куполообразным концом. Видно, что на изображении геометрические размеры дефекта меньше истинных, угол в вершине дефекта сглажен, а вертикальная стенка превратилась в наклонную. Угол наклона последней равен углу раствора конуса — острия, а радиус кривизны линии, описанной около прямого угла на пересечении правой стенки дефекта и поверхности, равен радиусу кривизны купола измерительного острия [7].

К сожалению, форма острия зависит от неконтролируемых условий его изготовления [8,9] и непрерывно изменяется в течение опыта [1,10]. Поэтому заранее учесть искажения, обусловленные формой и размерами иглы, невозможно. Однако можно оценить эти параметры по форме и размерам дефектов на топограммах [7]. Для примера рассмотрим изображение первичного дефекта на поверхности Cu (рис. 2, *a*). Измеряя наклон правой стенки на изображении, ее высоту и радиус кривизны на пересечении дефекта с плоскостью поверхности, находим, что радиус кривизны острия ≈ 2–3 nm, угол раствора стержня — острия — меньше 10°, а длина острия больше 15 nm.

Используя найденные параметры, можно оценить истинные размеры дефекта по его изображению. Оказалось, что ширина и длина дефекта на поверхности Cu ≈ 60 nm, глубина ≈ 17 nm, а угол при вершине на ≈ 5° меньше, чем на топограмме.

Аналогичные расчеты показали, что истинные длина и ширина первичных дефектов на поверхностях других исследованных металлов на 5–10 nm, глубина на 2–3 nm больше, а угол при вершине приблизительно на 5° меньше, чем на изображениях. Эти величины меньше

случайного разброса размеров и углов при вершине на изображениях дефектов и в дальнейшем нами не будут учитываться.

С течением времени размеры дефектов увеличиваются [1,2] и перед разрушением на поверхности кроме мелких, первичных, наблюдаются "крупные" дефекты, которые для Cu, Au и Pd чаще всего похожи на "канавы" (рис. 3). Их длина превышает 10 μm, ширина ≈ 2 μm, глубина составляет 500–700 nm. В сечении, параллельном оси растяжения образца, форма "канав" подобна форме первичных дефектов и представляет собой треугольник с углом при вершине 70 ± 10°. Указанное подобие позволяет предположить, что механизм образования "крупных" и "мелких-первичных" дефектов идентичен.

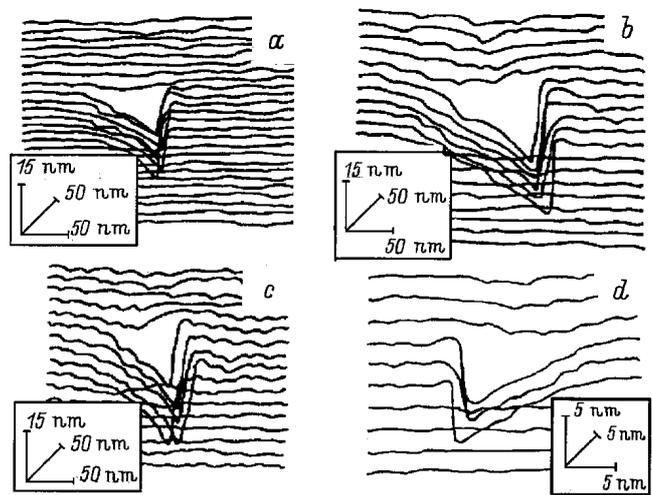


Рис. 2. Фрагменты топограмм с одиночными дефектами на поверхностях Cu (*a*), Au (*b*), Mo (*c*) и Pd (*d*).

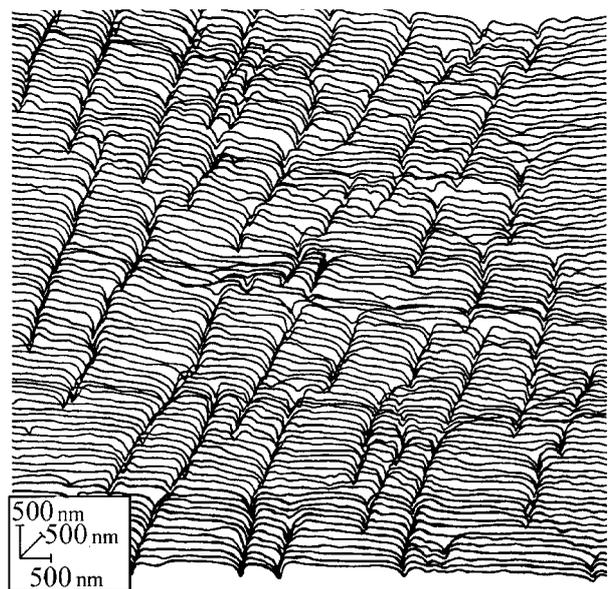
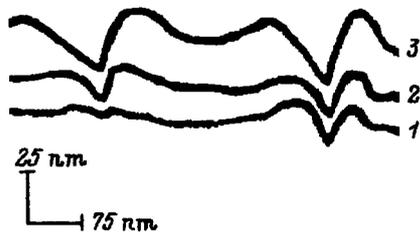


Рис. 3. Фрагмент топограммы с "канавами", образовавшимися на поверхности Au под нагрузкой 350 МПа.



**Рис. 4.** Сечение профиля поверхности Au в различные моменты времени под нагрузкой 350 МПа.  $t$  (s): 1 — 20, 2 — 600, 3 — 1400. Измерения начаты через 70 h после приложения нагрузки.

Чтобы выяснить его природу, обратимся к рис. 4, который демонстрирует эволюцию двух дефектов на поверхности образца Au под нагрузкой 350 МПа. Один из дефектов (левый) растет, а второй (правый) релаксирует. Видно что во время роста дефектов на их краях поверхность металла вспучивается, а при рассасывании "вспучивания" исчезают. Аналогичные "вспучивания" наблюдались на краях дефектов на поверхностях Cu, Mo и Pd. Их высота растет при увеличении глубины дефекта и уменьшается при его рассасывании. Следовательно, при образовании дефектов металл выносится из объема на поверхность, а при рассасывании — входит внутрь.

Как известно [11], Cu, Au и Pd имеют ГЦК-решетку, угол между плоскостями легкого скольжения (111) и (11 $\bar{1}$ ) в которой  $\approx 70.5^\circ$ . Такое же значение имеет угол при вершине дефектов, образующихся на поверхностях указанных металлов. Поэтому вынос материала на поверхность может быть объяснен выходом дислокаций по плоскостям легкого скольжения.

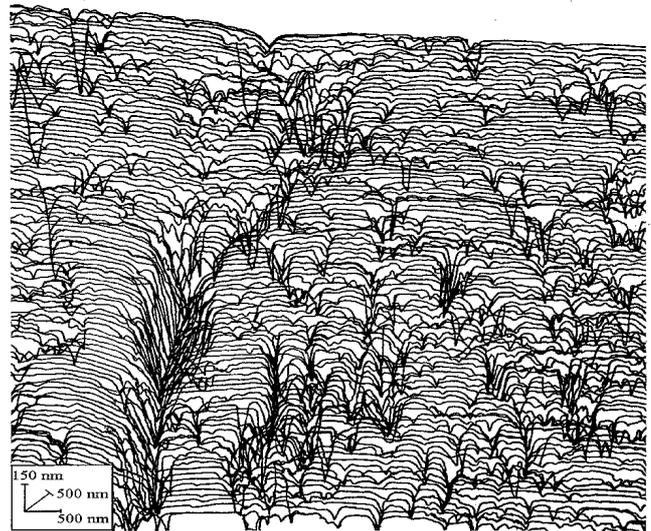
Это объяснение согласуется с ориентацией стенок дефектов по отношению к оси растяжения. Действительно, как уже отмечалось выше, исследуемые фольги металлов подвергались холодной прокатке, а затем нагружались вдоль направления прокатки. Из литературы [12] известно, что в холоднокатаных образцах металлов с ГЦК-решеткой образуется текстура, в которой направление  $\langle 112 \rangle$  параллельно направлению прокатки, а плоскости (110) параллельны плоскости прокатки. Углы между семействами плоскостей (111) и (110) составляют  $35.3$  и  $90^\circ$ . Измеренные нами значения углов между плоскостью поверхности и стенками дефектов ( $\approx 40$  и  $90^\circ$ , см. выше) близки к указанным. Угол между направлением  $\langle 112 \rangle$  и линией пересечения плоскостей (111) составляет  $54.7^\circ$ . Эта величина также близка к углу между осью двухгранного угла и направлением растяжения образца ( $\approx 60^\circ$ ).

Указанные совпадения показывают, что ориентация стенок дефектов задана ориентацией плоскостей легкого скольжения холоднокатаных образцов Cu, Au и Pd.

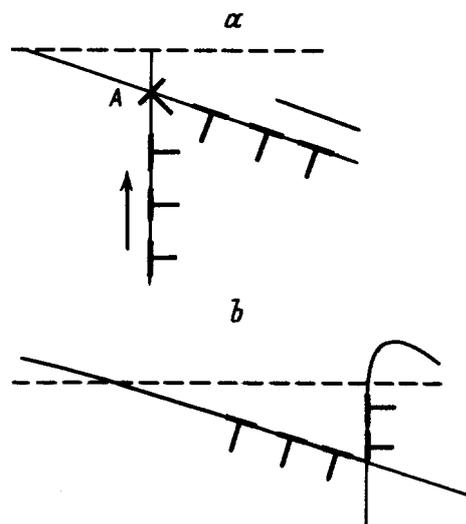
С другой стороны, в металлах с ОЦК-решеткой, представителем которых является Mo, плоскостями скольжения являются  $\{110\}$  и  $\{112\}$ . Углы между ними составляют  $\approx 48.2$ ,  $\approx 54.7$  и  $90^\circ$  [11]. Эти значения

также близки к углам при вершине первичных дефектов на поверхности Mo ( $\approx 50$  и  $\approx 90^\circ$ ). По-видимому, и в этом металле дефекты образуются путем выхода дислокаций.

Однако в металлах с таким типом кристаллической решетки отсутствуют выделенные плоскости легкого скольжения. Вероятно, по этой причине "крупные" дефекты на поверхности Mo имеют вид бесформенных кластеров (рис. 5) в отличие от "треугольных канав", ориентированных по отношению к оси растяжения на поверхностях Cu, Au и Pd.



**Рис. 5.** Фрагмент топограммы с кластерами из дефектов, образовавшихся на поверхности Mo через 80 h под нагрузкой 800 МПа.



**Рис. 6.** Схема механизма образования дефектов на поверхности металлов под нагрузкой.  $a$  — дислокации, движущиеся к поверхности,  $b$  — сечение дефекта. Штриховой линией показано положение поверхности до образования дефекта, стрелками — направление движения дислокаций.

Предлагаемая модель образования дефектов качественно проиллюстрирована на рис. 6. Дислокации под влиянием приложенного напряжения выходят на поверхность по пересекающимся плоскостям скольжения. В этом процессе при слиянии головных дислокаций образуется новая дислокация ( $A$ ) препятствующая движению остальных [11,13,14]. После ее прорыва на поверхности образуется первичный дефект. Эта модель аналогична моделям образования трещин, предложенным ранее Коттреллом [13], Владимировым [14] и Ке [4].

Энергетическая выгодность последнего механизма, по нашему мнению, обусловлена близостью очага образования дефектов к поверхности металла. Действительно, как следует из топограмм, расстояние от поверхности, на котором располагаются вершины первичных дефектов, составляет  $\approx 5-25$  nm, т.е.  $\approx (10-100)|b|$ , где  $|b|$  — величина вектора Бюргерса. Вблизи от поверхности в нагруженных металлах концентрация дислокаций значительно выше, чем в объеме [15]. Кроме того, на малых расстояниях  $x$  от поверхности на дислокации действуют силы изображения  $\approx Db^2/2x = D/20$  [14], притягивающие их поверхности и способствующие прорыву барьера, созданного "сидячей" дислокацией.

Известно также, что в поверхностном слое по сравнению с объемом повышены интенсивность теплового движения атомов и вероятность образования мощных термических флуктуаций [16–18], прорывающих потенциальный барьер.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-02-16874).

## Список литературы

- [1] В.И. Веттегрень, С.Ш. Рахимов, В.Н. Светлов. ФТТ **37**, 4, 913 (1995); **37**, 12, 3635 (1995); **38**, 2, 590 (1996); **38**, 4, 1142 (1996); **39**, 7, 2256 (1997).
- [2] В.И. Веттегрень, С.Ш. Рахимов, Е.А. Бакулин. ФТТ **37**, 12, 3630 (1995).
- [3] В.К. Адамчук. ПТЭ **5**, 4, 182 (1989).
- [4] A.S. Keh, J.C.M. Li, Y.T. Chou. Acta Met. **7**, 2, 694 (1959).
- [5] W.F. Adler, T.W. James. In: Fracture Mechanics for Ceramics, Rocks, and Concrete / Ed. S.F. Freiman and E.R. Fuller. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA (1981). P. 271–290.
- [6] S.C. Landford, Ma Zhenyi, I.C. Jensen, J.T. Dickinsen. J. Vac. Technol. **A8**, 3, 447 (1990).
- [7] J.E. Griffith, D.A. Grigg. J. Appl. Phys. **74**, 9, R83 (1993).
- [8] D.K. Biegeisen, F.A. Ponce, J.C. Tramontarna. Appl. Phys. Lett. **50**, 11, 696 (1987).
- [9] J.P. Ibe, P.P. Bey, S.L. Brandow, R.A. Brizzolara, N.A. Burnham, D.P. Dipsila, K.P. Lee, S.R.K. Marrian, R.J. Coftan. J. Vac. Technol. **A8**, 4, 3570 (1990).
- [10] J. Tersoff. Phys. Rev. **B39**, 2, 1052 (1989).
- [11] Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. Металлургия, М. (1975). 200 с.
- [12] M.C. Smith. Principles of Physical Metallurgy. Harper & Brother, N.Y. (1957). 453 p.
- [13] A.H. Cottrell. The Mechanical Properties of Matter. John Willey. N.Y.–London–Sidney (1958). 350 p.
- [14] В.И. Владимиров. Физическая природа разрушения металлов. Металлургия, М. (1984). 280 с.
- [15] В.П. Алехин. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. Наука, М. (1983). 283 с.
- [16] В.Е. Корсуков, С.А. Князев, А.С. Лукьяненко, Р.Р. Назаров, Б.А. Обидов, Е.В. Степин, В.Н. Светлов. ФТТ **38**, 1, 113 (1996).
- [17] В.Е. Корсуков. ФТТ **25**, 12, 3250 (1983).
- [18] Р.Р. Назаров, В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, М. Шерматов. Поверхность, 5, 27 (1987).