

УДК 538.971.01 : 537.533.8

ТРАНСФОРМАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ Ge (111) ВО ВНЕШНЕМ МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*В. Е. Корсуков, С. А. Князев, А. С. Лукьяненко, Р. Р. Назаров,
П. В. Патриевский, М. Шерматов*

Изучается воздействие внешнего механического поля на поверхностные атомные слои грани (111) германия. Обнаружено значительное разуплотнение приповерхностного слоя при двухосном растяжении в плоскости поверхности, в несколько раз превышающее разуплотнение в объеме кристалла.

Совместное использование двух методов — метода характеристических потерь энергий электронов на поверхностных плазмонах и метода дифракции медленных электронов — позволяет получить достаточно полную картину наблюдаемого явления. Обратимая относительно нагрузки часть разуплотнения связана с деформацией поверхностного слоя, значительная часть которой направлена перпендикулярно поверхности и приложенной нагрузке. Необратимая часть разуплотнения связана с интенсивным зарождением дефектов в приповерхностном слое. Делается вывод об ускоренном разрушении поверхностного слоя по сравнению с объемом кристалла.

Известно, что очень часто разрушение твердых тел начинается с поверхности. Обычным объяснением этого факта является то, что поверхностные слои содержат повышенное количество дефектов — концентраторов напряжений (поры, трещины, дислокации и т. д.) [1-3]. Однако в последнее время происходит осознание того, что даже идеальная граница является неустраняемым двумерным дефектом твердого тела.

На поверхности твердых тел многие физические характеристики имеют значения, отличающиеся от объемных, это касается и силовых постоянных [4, 5]. Наличие выделенного направления, перпендикулярного поверхности, приводит также к анизотропии атомных колебаний, наблюдаемой на опыте.

Основываясь на этих результатах, можно ожидать, что деформация поверхности под действием внешней нагрузки имеет особенности по сравнению с деформацией объема материала. Кроме того, в поверхностных слоях можно ожидать ускоренного зарождения дефектов.

1. Методика эксперимента

В данной работе изучается деформация поверхности Ge (111) под действием внешней нагрузки двумя методами — методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) и методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) [6-8].

Образцы вырезались из монокристаллической заготовки p - и n -типа в виде круглых шайб диаметром 30 и толщиной 0,3 мм, отклонение плоской поверхности от выбранной ориентации (111) не превышало 1° . Методика обработки поверхности Ge описана в [9]. Специальное устройство, описанное в работе [10], обеспечивало двухосное плосконапряженное состояние образца. Согласно расчетам, напряжение в образце достигало значения $8 \cdot 10^8$ Па [9]. Независимая оценка напряжения производилась по сдвигу фонового спектра под нагрузкой методом комбинационного

рассеяния света [11]. Напряжения, оцененные по методикам [9, 11], практически совпадают.

Эксперименты в вакууме проводились в спектрометре ЛН-10 с полусферическим электростатическим энергоанализатором. Измерения производились при давлении остаточных газов в камере 10^{-8} – 10^{-9} Па. Контроль химической чистоты поверхности осуществлялся методом электронной Оже-спектроскопии. Запись спектра ХПЭЭ в области потерь на объемных и поверхностных плазмонах велась в интервале энергий первичных электронов 500–1800 эВ при токе пучка $I_p = 5 \div 30$ мкА.

Методом ДМЭ измерения проводились на тех же образцах, при той же методике нагружения. Дифракционная картина соответствовала симметрии грани (111). К сожалению, четкость дифракционной картины была невысока (что связано с трудностью эффективного отжига образца в нагружающем устройстве) и о характере реконструкции поверхности судить невозможно. Изучалось энергетическое положение максимума $E_p = 240$ эВ рефлекса (20) в зависимости от приложенной нагрузки.

2. Результаты эксперимента

Экспериментальные результаты по ХПЭЭ приведены на рис. 1, 2. На рис. 1 показаны спектры вторичных электронов в области ХПЭЭ на плазмонах для ненагруженного образца и образца под нагрузкой. Видно,

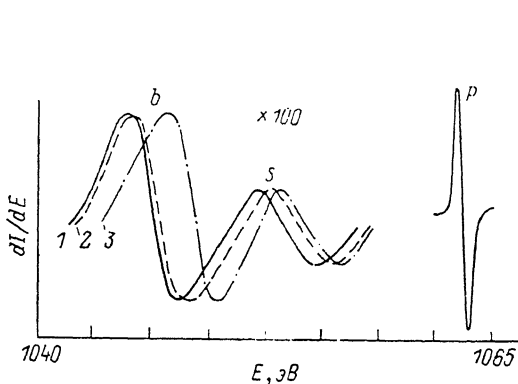


Рис. 1. Спектры ХПЭЭ на плазмонах в дифференциальной форме.

b — объемный, s — поверхностный плазменные пики, p — пик упругоотраженных электронов. 1 — $\sigma=0$, 2 — $5 \cdot 10^8$, 3 — $9 \cdot 10^8$ Па.

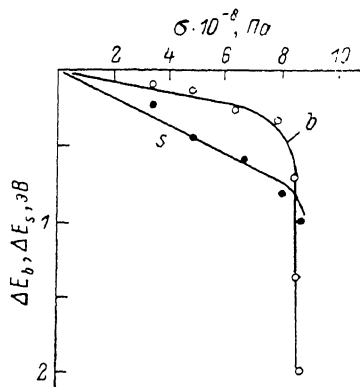


Рис. 2. Энергетические сдвиги объемного (b) и поверхностного (s) плазмонов в зависимости от нагрузки σ .

что при приложении нагрузки энергетическое положение и полуширина плазменных пиков меняются. В данной работе будут рассматриваться сдвиги энергетического положения пиков в зависимости от приложенной к образцу нагрузки (рис. 2). При напряжениях, меньших $4 \cdot 10^8$ Па, наблюдается линейное обратимое уменьшение энергии плазмонов с ростом нагрузки, причем для поверхностного плазмона более значительное. При дальнейшем повышении нагрузки до $6 \cdot 10^8$ Па характер зависимостей усложняется, однако наблюдаемые эффекты обратимы, т. е. при снятии нагрузки энергетическое положение пиков восстанавливается. Начинает наблюдаться и частичный гистерезис (сначала для поверхностного плазмона). При нагрузках выше $6 \cdot 10^8$ Па на кривых ΔE_s (\circ), ΔE_b (\square) наблюдается гистерезис, усиливающийся с повышением нагрузки. Наконец, при $\sigma = 9 \cdot 10^8$ Па энергия объемного плазмона резко уменьшается на величину порядка 2 эВ, в этом случае эффект необратим. Энергетическое положение плазменных пиков можно восстановить либо путем нагрева образца до температуры около 600 К, либо путем бомбардировки его поверхности ионами Ag^+ в течение нескольких минут.

Экспериментальные результаты по ДМЭ приведены на рис. 3, 4. На рис. 3, *a*, *б* приведены дифракционные картины от поверхности ненагруженного и нагруженного образца. Из этих картин дифракции видно, что они изменяются. Под нагрузкой увеличивается интенсивность диффузного рассеяния и меняются интенсивности рефлексов. Расшифровка дифракционных картин, подобных приведенным на рис. 3, и идентификация рефлексов проводились по схеме двумерной дифракции.

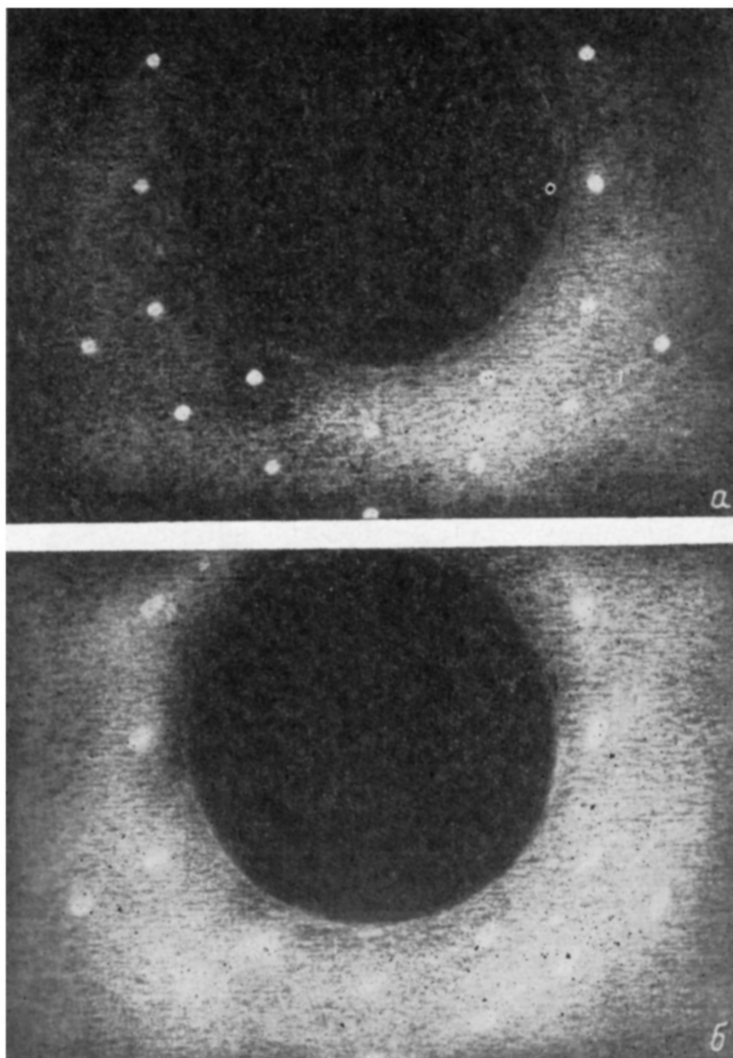


Рис. 3. Картины ДМЭ от поверхности Ge (111).

a — ненагруженный образец, *б* — образец под нагрузкой $2.5 \cdot 10^8$ Па.

Обработка нескольких десятков дифракционных картин, снятых при различных нагрузках и энергиях первичных электронов, позволила обнаружить два типа эффектов. Первый эффект, о котором уже упоминалось выше, заключался в ухудшении контрастности дифракционных картин с повышением нагрузки, что проявлялось в повышении диффузного рассеяния и падении интенсивности в максимуме рефлексов. Этот эффект необратим относительно нагрузки.

Второй эффект заключается в уменьшении энергии максимумов дифракционных рефлексов в нагруженном образце. Второй эффект обратим относительно нагрузки, т. е. энергетическое положение максимума вос-

становливалось при разгрузке образца. Контрастность же дифракционной картины при снятии нагрузки восстанавливалась лишь частично, и только последующий отжиг восстанавливал контрастность полностью.

3. Обсуждение результатов

Рассмотрим область малых нагрузок, где эффекты имеют простой вид и в основном обратимы. В этом случае они могут быть просто связаны с деформацией кристаллической решетки. Действительно, в ленгмюровском приближении энергия объемного плазмона связана с плотностью электронов n , участвующих в плазменном колебании соотношением

$$E_b = \hbar\omega_b = \hbar(4\pi e^2 n/m)^{1/2}, \quad (1)$$

где \hbar — постоянная Планка; e , m — заряд и эффективная масса электрона. В германии, согласно [12], рассматриваемый плазменный пик $E = 17$ эВ связан с коллективными колебаниями электронов из валентной зоны. Если не учитывать изменения заселенности валентной зоны за счет термоактивированного возбуждения электронов в зону проводимости и на примесные уровни (константа равновесия этого процесса может изменяться с изменением ширины запрещенной зоны при приложении нагрузки), то разуплотнение кристаллической решетки вызовет уменьшение электронной плотности: $\Delta n/n = -\Delta V/V$, где $\Delta V/V$ — изменение объема кристалла и соответственно уменьшение энергии плазмона

$$\epsilon = \frac{\Delta V}{V} = 2 \frac{\Delta E}{E}. \quad (2)$$

Это уменьшение и наблюдается, по нашему мнению, на опыте в области малых нагрузок. Впрочем, следует указать еще на один фактор, который дает вклад в энергетический сдвиг плазмона, — это вариация эффективной массы с деформацией. Однако, согласно [13], эта вариация имеет второй порядок малости по ϵ и ею можно пренебречь.

Зависимость энергии поверхностного плазмона (с точностью до постоянного множителя) от электронной плотности такая же, как и в (1), однако в отличие от объемного поверхностный плазмон локализован в узкой поверхностной области (толщиной порядка 10 \AA). Поэтому соответствующая электронная плотность вместе с наблюдаемыми ее изменениями должна быть отнесена к этой области. Соотношение (2) остается справедливым и для поверхностного плазмона, отличие лишь в том, что теперь вариация объема также относится к поверхностной области (области локализации поверхностного плазмона) — это, например, вариация объема элементарной ячейки на поверхности.

Пользуясь соотношением (2), по экспериментальным результатам (рис. 2) оценим разуплотнение в объеме и на поверхности кристалла, вызываемое внешней нагрузкой (рис. 4). При напряжении $\sigma = 5 \cdot 10^8$ Па это разуплотнение в объеме составляет $\Delta V/V = 1\%$. В то же время разуплотнение на поверхности, оцененное по энергетическому сдвигу поверхностного плазмона, составляет 5% . Что касается объемного разуплотнения, то полученный результат согласуется с величиной деформации, рассчитанной для данного напряжения по известному упругому модулю германия. Повышенное значение разуплотнения поверхности, если предположить постоянное напряжение во всем сечении образца ($\sigma_s = \sigma_b$), можно объяснить не только большей деформацией поверхностных слоев за счет пониженного значения упругих постоянных на поверхности, но и образованием на ней дефектов.

Обратимся к результатам, полученным методом ДМЭ. Вначале обсудим эффект уменьшения энергетического положения рефлексов под нагрузкой. На рис. 5 показана величина этого уменьшения от нагрузки. Видно, что в пределах нагрузки от 0 до $3.1 \cdot 10^8$ Па энергия дифракционного максимума падает от 240 до 236 эВ. Поскольку данный эффект обра-

тим относительно нагрузки, то мы связываем его с упругой деформацией кристаллической решетки поверхностных слоев. Рассмотрим это более подробно. Смещение энергетического положения максимумов интенсивности на $I(E_p)$ — кривой для рефлекса (20), поскольку он близок к зеркальному (угловое расстояние от центра дифракционной картины равно 28°), — определяется деформацией решетки в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности. Вклад латеральной деформации в энергетический сдвиг не превышает 5 % от ее величины. Из условия Вульфа—Брэгга для деформации, пренебрегая латеральным вкладом, имеем

$$\epsilon_{\perp} = \frac{\Delta a_{\perp}}{a_{\perp}} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta E_m}{E_m}, \quad (3)$$

где a_{\perp} — межплоскостное расстояние, Δa_{\perp} — изменение межплоскостного расстояния, E_m — энергия в максимуме пика в ненагруженном образце, ΔE_m — изменение энергии пика в образце под нагрузкой. Взяв значения

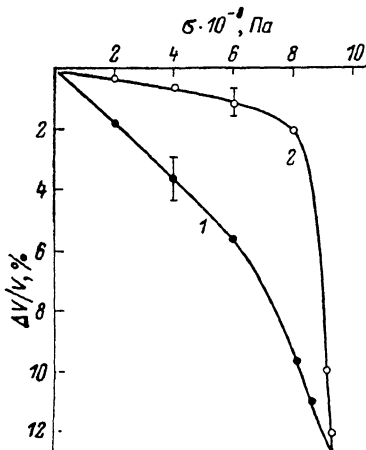


Рис. 4. Разуплотнение поверхности $\Delta V_s/V_s$ (1) и объема $\Delta V_b/V_b$ (2) от нагрузки в Ge.

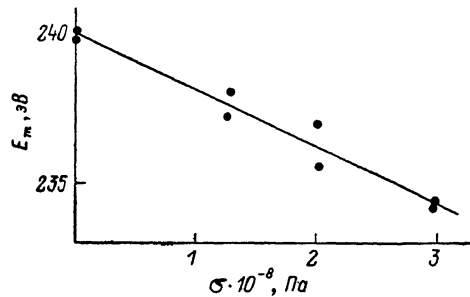


Рис. 5. Зависимость энергетического положения дифракционного максимума от нагрузки с.

параметров из рис. 5, получим для нагрузки $(0 \div 3) \cdot 10^8$ Па деформацию ϵ_{\perp} порядка 0—1 %.

На языке механики сплошных сред деформация растяжения на поверхности в перпендикулярном направлении означает аномальный эффект Пуассона и в рамках механики трудно объяснить.

При рассмотрении потенциала парного взаимодействия необходимо допустить большой вклад во взаимодействие дальних соседей, а также перестройку электронной структуры на поверхности и рассмотрение в связи с этим более сложных многочастных потенциалов взаимодействия [14].

К сожалению, оценить величину латеральной (в плоскости поверхности) деформации по угловому сдвигу рефлексов от нагрузки не удалось из-за недостаточной точности. Можно только утверждать, что она менее 1 % при $\sigma = 3 \cdot 10^8$ Па. Если считать, что деформация в плоскости поверхности по величине совпадает с деформацией в объеме, то оценка дает величину $\epsilon_x = \epsilon_y = 0.15$. Тогда общая деформация по всем трем направлениям в поверхностном слое $\Delta V_s/V_s$ составит величину 1.3 %. Если сравнить эту деформацию с разуплотнением поверхностного слоя, измеренным методом ХПЭЭ (рис. 4), то она намного меньше. Это означает, что существует еще вклад в разуплотнение поверхности. Таким вкладом, как указывалось выше, являются образующиеся в поверхностном слое дефекты типа вакансий, дислокаций.

На такую интерпретацию разуплотнения указывает и частичный гистерезис разуплотнения $\Delta V_s/V_s$, измеренного по сдвигу поверхностного плаз-

мона. Этот гистерезис начинает наблюдаться при нагрузках $\sigma \geq 3 \cdot 10^8$ Па, и его величина увеличивается с ростом нагрузки (рис. 4). Интересно отметить, что гистерезис разуплотнения в объеме (кривая 2) происходит только в области $\sigma \geq 8 \cdot 10^8$ Па, т. е. также при разуплотнении порядка 2 %. Это заставляет предположить, что в объемных слоях зарождение дефектов происходит при больших внешних нагрузках.

Обратимся снова к результатам, полученным методом ДМЭ. Рассмотрим эффект возрастания фона и падения интенсивностей дифракционных максимумов. Поскольку он необратим относительно нагрузки, мы связываем его с возрастанием вклада диффузного рассеяния на дефектах, которые образуются на поверхности при ее растяжении. Оценим величину повреждения поверхности, связанного с этими дефектами. Воспользуемся найденной эмпирически зависимостью [13] между интенсивностью дифракционного максимума и удельной площадью поврежденной поверхности

$$I_m(\sigma) = I_{0m} e^{-2\alpha C(\sigma)}, \quad (4)$$

где I_{0m} — интенсивность рефлекса в отсутствие нагрузки; α — удельная площадь повреждений, приходящаяся на один дефект; $C(\sigma)$ — концентрация дефектов под нагрузкой. Отсюда для указанной площади образовавшихся дефектов при $\sigma = 3 \cdot 10^8$ Па получим величину порядка 0.1.

В настоящее время мы не можем точно сказать, сколько и каких дефектов образуется в поверхностном слое. Это могут быть вакансии, кластеры вакансий, выходы дислокаций, атомарные ступеньки и т. д. Можно только уверенно сказать, что это не примесные атомы, на что указывает контроль чистоты поверхности методом Оже-спектроскопии. По-видимому, обнаруженные дефекты дают вклад в разуплотнение поверхностного слоя, которое фиксируется методом ХПЭЭ (рис. 5).

Полученные результаты являются дополнением к совокупности экспериментальных фактов по структуре и атомной динамике поверхности Ge (111), полученных методом ДМЭ из температурных зависимостей интенсивности и положения дифракционных максимумов. Механическое нагружение является альтернативным способом непосредственного воздействия на образец и изучения его физических свойств. В этом случае для измерения разуплотнения поверхности, вызываемого внешней нагрузкой, удобным является метод ХПЭЭ, который малочувствителен к степени совершенства поверхности и в то же время имеет высокую чувствительность.

Разуплотнение поверхности Ge (111), вызываемое внешней нагрузкой, примерно в 3—5 раз больше, чем в объеме образца. Часть этой деформации связана с аномальным эффектом Пуассона и направлена перпендикулярно плоскости поверхности. Другая часть, особенно при больших нагрузках, обязана интенсивному зарождению дефектов.

Отметим связь данного исследования с вопросами механической прочности, поскольку, как показывает опыт, разрушение нагруженных твердых тел во многих случаях начинается с поверхности. Полученные результаты указывают на то, что нагрузка приводит к большей деформации поверхности, тем самым к большему снижению энергии связи атомов на поверхности. Последнее приводит к ускоренному образованию дефектов в поверхностном слое, которое можно рассматривать как начало ее разрушения в поле механических сил.

В заключение хотелось бы поблагодарить С. Н. Журкова за постоянный интерес к работе, а также Б. А. Нестеренко и В. Л. Гилярова за полезные обсуждения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Griffin A. A. Roy. Soc., 1921, vol. 221, A, p. 163—181.
- [2] Бережкова Г. В. Нитевидные кристаллы. М., 1969. 251 с.
- [3] Пух В. П. Прочность и разрушение стекол. Л., 1973. 270 с.

- [4] *Нестеренко Б. А., Снитко О. В.* Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников. Киев: Наукова думка, 1983. 263 с.
- [5] *Tabor D., Wilson J. M., Bastow T. J.* Surf. Sci., 1971, vol. 26, N 2, p. 471—480.
- [6] *Корсуков В. Е.* ФТТ, 1983, т. 25, № 11, с. 3250—3257.
- [7] *Корсуков В. Е., Лукьяненко А. С., Светлов В. И.* Поверхность, 1983, № 11, с. 28—38.
- [8] *Корсуков В. Е., Лукьяненко А. С., Патриевский П. В., Светлов В. И.* Поверхность, 1987, № 5, с. 27—31.
- [9] *Корнишин М. С., Исанбаева Ф. С.* Гибкие пластины и панели. М.: Наука, 1968. 290 с.
- [10] *Баптизманский В. В.* Автореф. канд. дис. Л., ФТИ, 1980. 251 с.
- [11] *Корсуков В. Е., Лукьяненко А. С., Назаров Р. Р.* и др. Поверхность, 1988, № 2, с. 69—76.
- [12] *Martin B. G., Wallis R. F.* Sol. St. Commun., 1977, vol. 21, N 4, p. 385—387.
- [13] *Полякова А. Л.* Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1979. 215 с.
- [14] *Pearson E., Halicioğlu T., Tuller W. A.* Surf. Sci., 1986, vol. 168, N 1, p. 46—51.
- [15] *Jacobson K. L., Whener G. K.* J. Appl. Phys., 1965, vol. 36, N 9, p. 2674—2682.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
31 декабря 1987 г.
В окончательной редакции
2 марта 1988 г.