

ЗАРОЖДЕНИЕ РАЗРУШЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МОНОКРИСТАЛЛОВ Ge И Si

© В.Е.Корсуков, С.А.Князев, А.С.Лукьяненко, Р.Р.Назаров,
Б.А.Обидов, Е.В.Степин, В.Н.Светлов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 23 мая 1995 г.)

Методами спектроскопии плазменных потерь (СПП), дифракции быстрых и медленных электронов исследовались поверхностные слои образцов Ge(111) и Si(111) в процессе их нагружения. При средних и больших напряжениях, приложенных к образцам, обнаружено сильное необратимое изменение картин дифракции. Из анализа картин дифракции и их сопоставления со спектрами СПП нагруженных образцов сделаны следующие выводы. Под нагрузкой поверхностные слои толщиной 1 нм, а затем и 10 нм на порядки быстрее накапливают дефекты, чем объем. Перед разрывом поверхностные слои переходят в дифракционно неупорядоченное состояние. Обсуждены возможные механизмы этого явления.

Систематические исследования чистых поверхностей в сверхвысоком вакууме показали, что поверхность обладает отличной от объема структурой и атомно-динамическими свойствами [1-6]. В частности, среднеквадратичные амплитуды колебаний атомов и коэффициенты термического расширения на поверхности в несколько раз больше, чем в объеме. Это означает, что потенциал межатомного взаимодействия на поверхности ослаблен по сравнению с объемом [1,6]. Типичное изменение потенциала межатомного взаимодействия на поверхности таково, что глубина потенциальной ямы меньше, а асимметрия ее больше по сравнению с объемом, т. е. он более ангармоничен. Все это должно приводить к особому поведению поверхностных слоев при деформировании твердых тел. Для понимания механизма зарождения разрушения в твердом теле очень важны исследования прямого воздействия механического поля на трансформацию структуры поверхности [7-14]. Однако до начала наших работ прямых исследований по влиянию механических полей на поведение чистых поверхностей не проводилось.

1. Методика эксперимента

В данной работе изучается деформация поверхности Ge (111) и Si (111) под воздействием внешней нагрузки несколькими методами (in situ): дифракции быстрых и медленных электронов (ДБЭ, ДМЭ) при отражении под скользящими углами и спектроскопии плазменных потерь (СПП).

К образцам, вырезанным в виде тонких шайб, прикладывалась ступенчато увеличивающаяся нагрузка (образцы находились в двухосно плоскосимметричном напряженном состоянии). Методика нагружения и подготовки чистой поверхности для проведения экспериментов описана в [3,7,15,16]. Контроль химической чистоты поверхности осуществлялся методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Дифракционные измерения проводились на тех же образцах, что и исследования методом СПП.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Экспериментальные результаты по СПП для германия приведены на рис. 1-3. На рис. 1 показаны спектры плазменных потерь для ненагруженного образца и образца под нагрузкой. Видно, что при приложении нагрузки энергетическое положение и полуширина плазменных пиков меняются. В данной работе мы обратим внимание на сдвиги в энергетическом положении плазменных пиков от нагрузки. Как показали наши предыдущие исследования [7], энергетический сдвиг поверхностного и объемного плазмонов увеличивается с нагрузкой. Эффект обратим при малых нагрузках, при увеличении нагрузки начинается гистерезис вначале для поверхностного плазмона, а затем для объемного. Наконец, при $\sigma = 1$ GPa для Ge и при $\sigma = 2$ GPa для Si энергия объемного плазмона резко уменьшается на величину порядка 1 eV, в этом случае эффект необратим. Энергетическое положение плазменных пиков можно полностью восстановить путем отжига при температуре 600 K, а частично при помощи ионного распыления поверхности ионами Ar^+ .

Согласно [3,4,7], энергетические сдвиги плазменных пиков $\Delta E/E$ пропорциональны относительному изменению плотности электронов, участвующих в плазменном колебании $\Delta n/n$. При сохранении электронейтральности элементарной кристаллической ячейки это изменение пропорционально относительному изменению плотности атомного

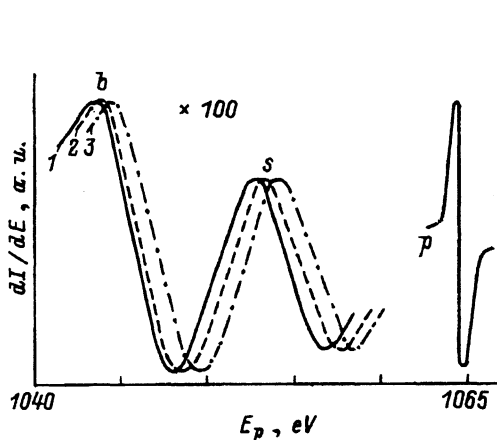


Рис. 1. Спектры характеристических потерь энергий электронов на плазмонах в Ge (111), дифференциальная форма.

b — объемный плазмон, s — поверхностный плазмон, p — пик упругоотраженных электронов. σ (Па): 1 — 0, 2 — $5 \cdot 10^8$, 3 — $9 \cdot 10^8$.

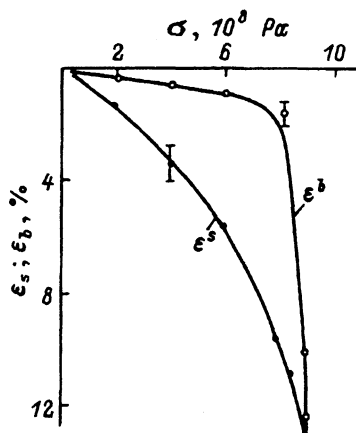


Рис. 2. Зависимость общего разуплотнения поверхностного слоя толщиной 10 нм ϵ^b и слоя толщиной 1 нм ϵ^s от внешнего напряжения σ в Ge.

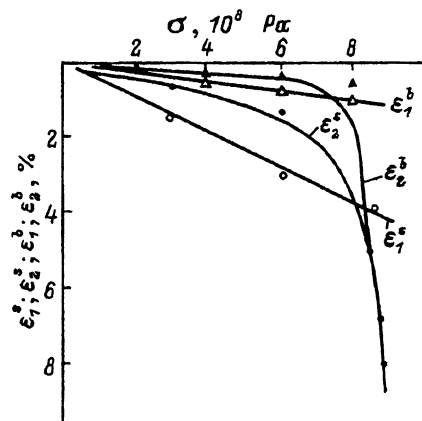


Рис. 3. Влияние внешнего напряжения на обратимую ($\epsilon_1^s, \epsilon_1^b$) и необратимую ($\epsilon_2^s, \epsilon_2^b$) части разуплотнения для слоев толщиной 1 и 10 нм в Ge (111).

остова $\Delta N/N$ и уменьшению объема кристалла $\Delta V/V$ в месте локализации объемного или поверхностного плазмона.

$$2\Delta E/E = \Delta n/n = \Delta N/N = -\Delta V/V = \epsilon. \quad (1)$$

На рис. 2 изображена зависимость наблюдаемого общего разуплотнения ϵ от приложенного внешнего напряжения σ . Это разуплотнение двух типов: ϵ_1 — линейное и обратимое относительно внешней нагрузки (рис. 3) и ϵ_2 — нелинейное и необратимое относительно нагрузки. Обратимое линейное разуплотнение мы связываем с упругой деформацией [7], причем разуплотнение, извлеченное из сдвига поверхностного плазмона ϵ^s , относится к слою толщиной порядка 1 нм (область локализации поверхностного плазмона), а разуплотнение, извлеченное из сдвига объемного плазмона ϵ^b , относится к слою толщиной порядка 10 нм. Из анализа рис. 3 видно, что упругая деформация в слое 1 нм примерно в 4 раза превосходит деформацию в слое 10 нм. Интересно отметить, что упругий модуль для слоя 10 нм (тангенс угла наклона на рис. 3) близок к упругому модулю для объема кристалла и превосходит упругий модуль для слоя 1 нм в 4 раза. Это хорошо согласуется с различием среднеквадратичных колебаний атомов на поверхности и в объеме германия [1].

Обратимся снова к рис. 3. Нелинейное, необратимое разуплотнение мы связываем с образованием дефектов в поверхностных слоях, изменением атомной структуры и микропластичностью в них. Интересно отметить, что необратимое разуплотнение ϵ_2^b для слоя 1 нм больше разуплотнения ϵ_2^b для слоя 10 нм кроме предразрывного состояния образца, где они сравниваются. Необратимое разуплотнение в предразрывном состоянии достигает величины порядка 5–10%, такое разуплотнение характерно для аморфного и нанокристаллического состояния германия [17]. Поэтому мы можем предположить, что под действием внешнего растягивающего растяжения на поверхности германия происходит фазовый переход порядок–беспорядок.

Обратимся к результатам, полученным методом ДМЭ для германия. Экспериментальные результаты приведены на рис. 4, 5. На рис. 4, а, б показаны дифракционные картины от поверхностей ненагруженного и нагруженного образцов. Из этих рисунков видно, что они

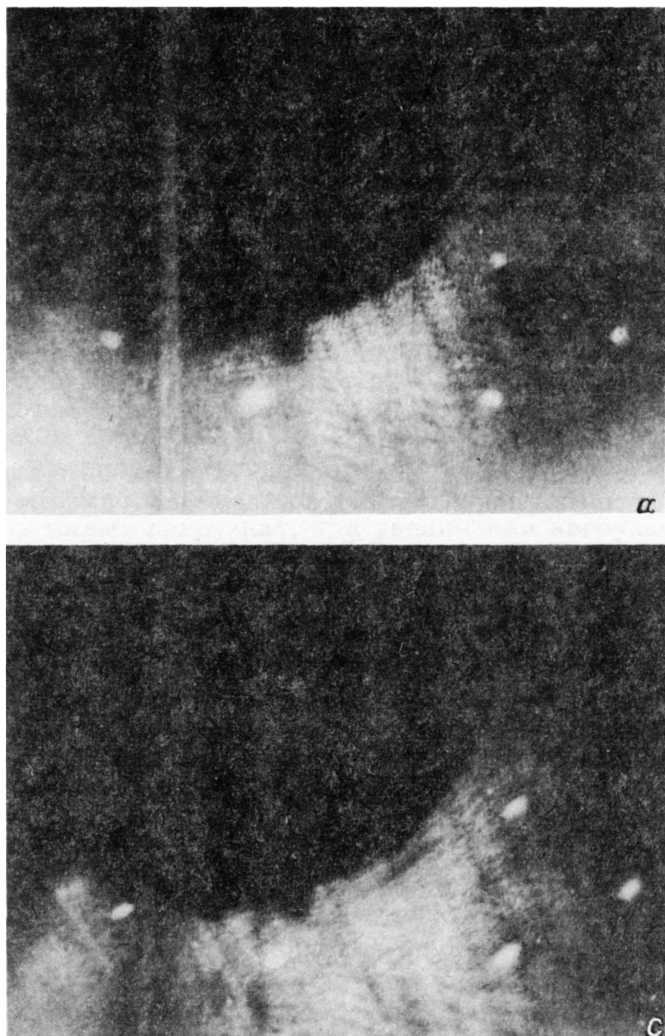


Рис. 4. Картины ДМЭ от поверхности Ge(111).

a — ненагруженный образец, *b* — образец под нагрузкой $\sigma = 3.1 \cdot 10^8$ Па.

изменяются. Обработка нескольких десятков дифракционных картин, снятых при различных нагрузках и энергиях первичных электронов, позволила обнаружить ряд эффектов. Во-первых, при приложении нагрузки порядка 100 МПа и более дифракционная картина частично расфокусируется (это на приведенных рисунках не показано), а появляется она снова при измененной энергии первичных электронов (сдвиг на 1–5 eV) в зависимости от приложенной нагрузки. Именно это и приведено на рис. 4, *a, b*. Обнаруженный сдвиг в I–V-кривых обратим относительно приложенной нагрузки. Как показано в [7], он связан с упругой деформацией поверхности в направлении [111], именно с этой деформацией связано большее упругое разуплотнение, наблюдаемое методом СПП.

Второй эффект заключается в ухудшении контрастности дифракционных картин с повышением нагрузки, что проявляется в увеличении диффузного рассеяния и падении интенсивности в максимуме рефлексов (сравниваются картины с учетом сдвига в I-V-кривых). Этот эффект необратим относительно нагрузки. Подобный эффект для поверхности кремния наблюдался в [13]. Контрастность картины восстанавливается лишь частично при снятии нагрузки, и только последующий отжиг образца в сверхвысоком вакууме приводил ее к исходному состоянию.

Третий эффект заключается в изменении формы рефлексов в азимутальном направлении (рис. 4, б). Более подробно остановимся на втором и третьем эффектах. Второй эффект в силу его необратимости и способности увеличиваться при повторении циклов нагрузка-разгрузка (без отжига) естественно объяснить накоплением дефектов в поверхностном слое. Таким образом, увеличение диффузного рассеяния и падение интенсивности дифракционных максимумов (рис. 4) мы связываем с возрастанием вклада диффузного рассеяния на дефектах, которые образуются на поверхности при ее растяжении.

Воспользуемся найденной эмпирической зависимостью [18] между интенсивностью дифракционного максимума I и удельной площадью поврежденной поверхности

$$I_m(\sigma) = I_{0m} \exp[-2\alpha C(\sigma)], \quad (2)$$

где I_{0m} — интенсивность рефлекса в отсутствие нагрузки, α — удельная площадь повреждения, приходящаяся на один дефект, $C(\sigma)$ — концентрация дефектов под нагрузкой. В [7] мы предположили, что дефекты имеют точечную природу; взяв $\alpha = 10$, получили, что при $\sigma = 3 \cdot 10^8$ Па относительная площадь повреждений составляет величину порядка 0.17.

В настоящее время мы не можем точно сказать, сколько и каких дефектов образуется в поверхностном слое. Это могут быть вакансии, межузельные атомы, их кластеры, выходы дислокаций на поверхности, атомарные ступеньки, дисклинации, разрывы сплошности. По-видимому, эти дефекты дают вклад в разуплотнение поверхностного слоя толщиной 1 нм.

Интересно отметить, что в предразрывном состоянии необратимое разуплотнение поверхностного слоя толщиной 1 и 10 нм составляет величину порядка 5–10%, что близко к разуплотнению при переходе монокристалл-аморфный германий. Сам характер сдвига плазменных пиков при больших нагрузках наводит на мысль о переходе поверхностного слоя в аморфное и нанокристаллическое состояние.

Третий эффект, обнаруженный в картинах ДМЭ, как было сказано выше, заключается в вытягивании рефлексов в направлении [21]. На рис. 5 приведены результаты фотометрирования рефлекса (21) в продольном [21] и поперечном [21] направлениях для ненагруженного и нагруженного образцов. Из рисунков видно, что в нагруженном состоянии полуширина рефлексов в направлении [21] примерно в 2 раза больше, чем в направлении [21], в то время как в ненагруженном состоянии полуширины рефлексов в этих направлениях примерно равны.

Анализ результатов фотометрирования показал, что наблюдаемое изменение формы рефлексов под нагрузкой связано с образованием на поверхности системы ступенек атомного размера с расстоянием между ступеньками порядка 1 нм [19].

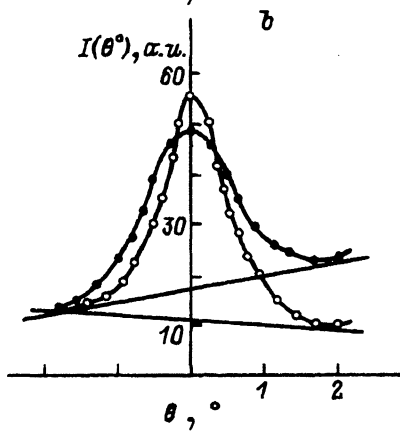
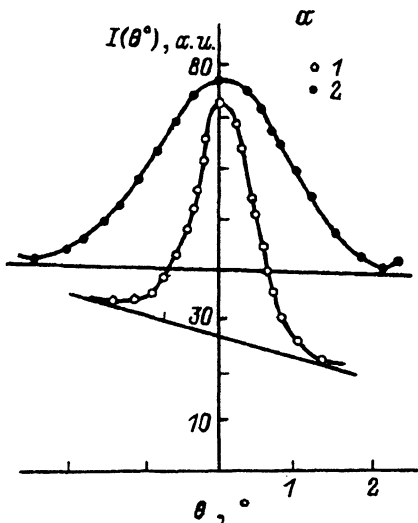


Рис. 5. Влияние внешней нагрузки на форму рефлекса (21) в картинах ДМЭ от Ge (111). а — направление [21], б — направление $\bar{[21]}$. σ (Pa): 1 — 0, 2 — $3.1 \cdot 10^8$.



Рис. 6. Изображение поверхности Ge (111) в сканирующем электронном микроскопе после разрушения образца напряжением $\sigma = 10^9$ Pa.

По-видимому, обнаруженная нами система атомных ступенек аналогична той, которая обнаружена авторами работы [12] на поверхности Si (001). В цитируемой работе с помощью методов ДМЭ и туннельной микроскопии (ТМ) показано, что атомные ступеньки служат границами доменов с чередующимися суперструктурами (21) и (12). Под влиянием приложенной нагрузки величиной от 10 до 100 МПа (растяжение или сжатие поверхности с помощью изгиба исследуемого образца) наблюдается переход суперструктур (12) \rightleftharpoons (21) в зависимости от знака приложенной нагрузки. Причем этот переход происходит за счет сдвигов границ доменов. При исчезновении одной из суперструктур ширина террас удваивается, а граница между ними преобразуется из одноатомной в двухатомную ступеньку. Так же как и в нашем случае, эти террасы квазиобратимы относительно нагрузки.

Следует отметить, что описанная система атомных ступенек (террас) не является выходом на поверхность плоскостей скольжения, которые мы видим с помощью сканирующего электронного микроскопа при больших нагрузках (рис. 6). Во-первых, показанные на рис. 6 выходы плоскостей скольжения необратимы относительно нагрузки. Во-вторых, из этого рисунка видно, что плоскости скольжения располагаются на расстояниях порядка 100 nm друг от друга. Поскольку длина когеренции ДМЭ составляет величину порядка 10 nm, то в картинах дифракции они проявились бы в тонкой структуре рефлексов и в увеличении доли некогерентного рассеяния, а не в вытягивании рефлексов. Однако мы не исключаем того, что атомные ступеньки-террасы по происхождению генетически связаны.

Обратимся к экспериментам методом ДБЭ на отражение при скольжащих углах падения пучка к поверхности; энергия первичного пучка составляла величину 100 KeV. Исследовались поверхности (111) Ge и Si. Дифрактограммы для Ge помещены на рис. 7, *a-d*. Из этого рисунка видно, что монокристаллическая поверхность при приложении нагрузки переходит в поликристаллическую. С увеличением нагрузки размеры разориентированных кристаллов на поверхности уменьшаются (уширение колец текстуры) так, что после разрыва образца (рис. 7, *d*) видно дифракционно неупорядоченное состояние.

Оценка размеров разориентированных кристаллитов, проведенная нами из данных рис. 7, *c*, дает размер 10 nm и менее. Такой размер характерен для нанокристаллической структуры германия [17].

Аналогичные результаты получены нами для поверхности Si. Таким образом, действительно, в процессе увеличения приложенной нагрузки монокристаллическая поверхность, слой толщиной порядка 10 nm (информация, даваемая картинами ДБЭ), через поликристаллическую фазу переходит в нанокристаллическое и аморфное состояние. Наблюдаемое явление в дифракции согласуется с тем разуплотнением, которое дает нам информация по сдвигу объемного плазмона. Интересно отметить, что замеченный фазовый переход решетки порядок-беспорядок при тех же примерно нагрузках сопровождается изменением топографии поверхности, измеряемой методом ТМ [9-11,14]. Под воздействием нагрузки поверхность из гладкой становится шероховатой. В предразрывном состоянии образуются трещинообразные углубления, которые можно рассматривать как зародышевые трещины.

В настоящее время не ясен механизм этого перехода. Возможно, это происходит за счет быстрой генерации в поверхностном слое точечных дефектов, атомных ступеней, дислокаций [20], дисклинаций [21], явлений массопереноса. Ясно одно: разупорядоченность начинается со слоя 1 nm, потом охватывает более глубокие слои порядка 10 nm, однако объем кристалла даже к моменту разрушения образца остается в монокристаллическом состоянии.

Необходимо отметить, что появление аморфной фазы при воздействии механической нагрузки фиксировалось ранее методом ЭПР при дроблении образцов Si [22,23]. Кроме того, методом комбинационного рассеяния света при шлифовке поверхности кремния абразивом также было обнаружено образование аморфной фракции в поверхностном слое [11].

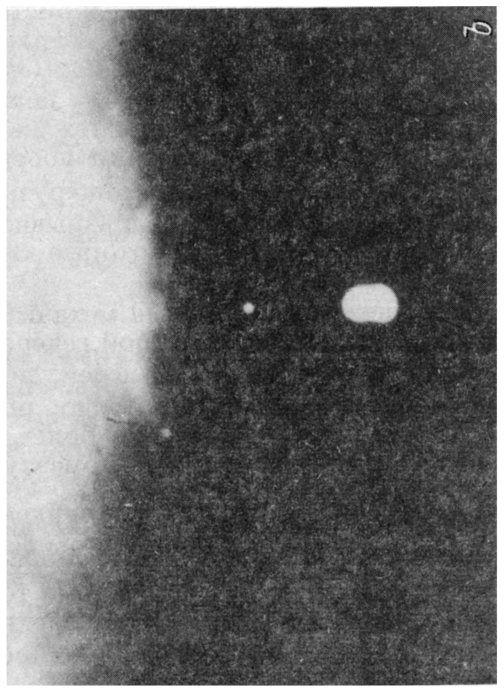
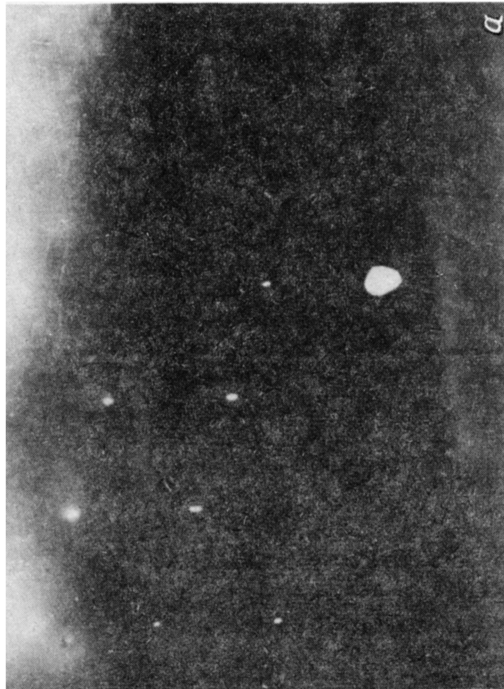
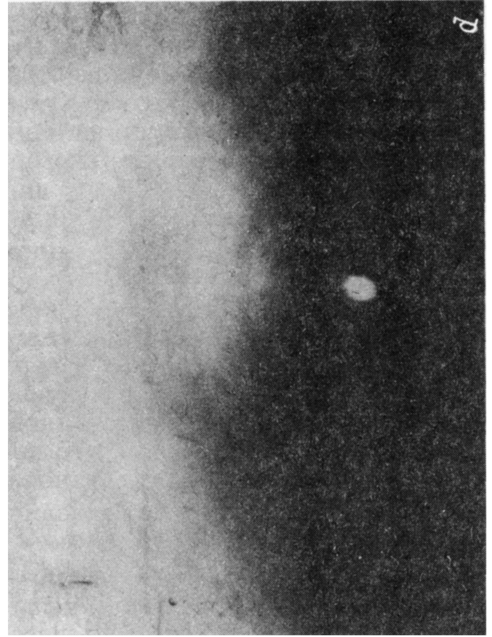
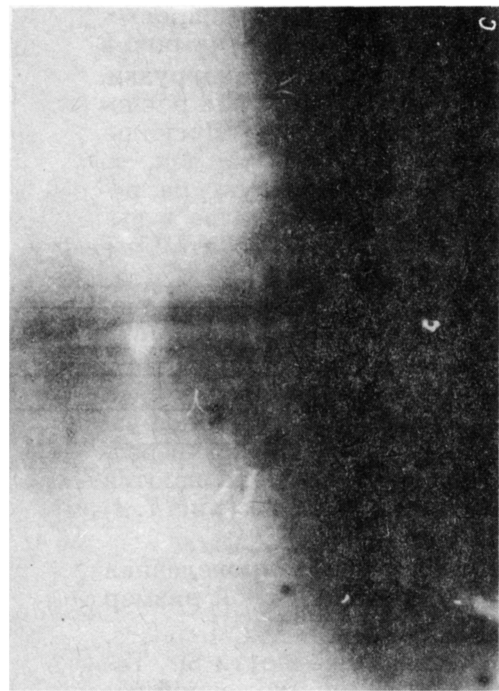


Рис. 7. Картины ДБЭ от поверхности Ge (111).
 σ (Рэ): а — 0, б — $5 \cdot 10^8$, в — $8 \cdot 10^8$, д — 10^9 .

Необходимо отметить, что положение плазменных пиков Ge (111) в предразрывном состоянии и после разрыва образца хотя и близко к положению их в аморфном германии, но меньше на несколько десятых eV [24]. Наблюдаемый факт можно объяснить двумя причинами. Во-первых, кроме аморфизации в поверхностном слое образуются границы типа доменов, зародышевые трещины, которые дают дополнительный вклад в разуплотнение. Во-вторых, кроме разуплотнения за счет перечисленных выше причин (дефекты, аморфизация, наноструктура) под нагрузкой происходит перестройка электронной структуры (например, сближение и перекрытие валентной зоны с зоной проводимости), что может сказываться на положении плазменных пиков.

В заключение авторы выражают благодарность С.Н. Журкову, В.Л. Гилярову, А.И. Слуцкеру и Б.Л. Баскину за полезное обсуждение результатов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (тема 5В.16.5).

Список литературы

- [1] Нестеренко Б.А., Снитко О.В. Физические свойства атомарно-чистой поверхности. Киев (1983). 263 с.
- [2] Tabor D., Wilson J.M., Bastov T.J. Surf. Sci. **26**, 2, 471 (1977).
- [3] Корсуков В.Е. ФТТ **25**, 11, 3250 (1983).
- [4] Назаров Р.Р., Корсуков В.Е., Лукьяненко В.Н., Шерматов М. Поверхность, **1**, 97 (1990).
- [5] Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Патриевский П.В., Светлов В.Н. Поверхность, **5**, 27 (1987).
- [6] Корсуков В.Е. В сб. Физика прочности и пластичности / Под ред. С.Н.Журкова. Л. (1986). С. 28–35.
- [7] Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Назаров Р.Р., Патриевский П.В., Чивыкшин Я.Е. Поверхность, **2**, 69 (1988).
- [8] Корсуков В.Е., Князев С.А., Лукьяненко А.С., Назаров Р.Р., Патриевский П.В., Шерматов М. ФТТ **30**, 8, 2380 (1988).
- [9] Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Обидов Б.А., Светлов В.Н. Письма в ЖЭТФ **55**, 10, 595 (1992).
- [10] Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Обидов Б.А., Светлов В.Н., Степин Е.В. Письма в ЖЭТФ **57**, 6, 343 (1993).
- [11] Бакулин Е.А., Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Обидов Б.А., Степин Е.В. Письма в ЖТФ **20**, 17, 91 (1994).
- [12] Swartzentruber B.S., Mo Y.W., Webb M.B., Lagally M.G. J. Vac. Sci. Techn. Second Ser. **A 8**, 1, 210 (1990).
- [13] Нестеренко Б.А., Сороковых А.И., Ткаченко В.М., Ляпин В.Г. Поверхность, **1**, 60 (1990).
- [14] Журков С.Н., Корсуков В.Е., Лукьяненко А.С., Обидов Б.А., Светлов В.Н., Смирнов А.П. Письма в ЖЭТФ **51**, 6, 324 (1990).
- [15] Баптизмандский В.В. Автореф. канд. дис. Л. (1980). С. 251.
- [16] Корнишин М.С., Исанбаева Ф.С. Гибкие пластины и панели. М. (1968). С. 290.
- [17] Gaffet E. J. Mat. Sci. Eng. **A 136**, 161 (1991).
- [18] Pearson E., Halicioglu T., Tuller W.A. Surf. Sci. **168**, 1, 46 (1986).
- [19] Henzler M. Surf. Sci. **73**, 2, 240 (1978).
- [20] Алешин В.П. Физика прочности и пластичности. М. (1983). С. 280.
- [21] Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. Л. (1986). С. 224.
- [22] Haneman D., Chung M.F., Taloni A. Phys. Rev. **170**, 3, 719 (1968).
- [23] Brodsky M.N., Title R.S. Phys. Rev. Lett. **23**, 11, 581 (1969).
- [24] Aiyama T., Yada K. J. Phys. Soc. Jap. **36**, 6, 1554 (1974).