НЕОДНОРОДНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ У ПОВЕРХНОСТИ СКОЛА ВИСМУТА

А. М. Трояновский

Институт физики высоких давлений Российской академии наук 142092, Троицк, Московская обл., Россия

В. С. Эдельман*

Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук 117334, Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 декабря 1998 г.

На поверхности скола висмута с помощью сканирующей туннельной микроскопии обнаружены неоднородные электронные состояния, проявляющиеся в возникновении случайного рельефа с характерными размерами в плоскости порядка 1–2 нм и высотой в доли ангстрема. Показано, что этот рельеф обусловлен вариациями вольт-амперных характеристик (BAX) при смещениях острия в плоскости образца. Обнаружены особенности ВАХ при напряжениях от -0.4 до +0.4 В, связанные с состояниями вблизи поверхности. Высказывается предположение, что неоднородные состояния связаны с дефектами, рождающимися при раскалывании кристалла.

1. ВВЕДЕНИЕ

Поверхность скола хрупких кристаллов является популярным объектом исследования в сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей атомной микроскопии. Особенно интенсивно изучаются поверхности скола полупроводников, для которых удается наблюдать атомно-гладкую поверхность с хорошо разрешенной атомной структурой. Во многих случаях проявляются области с размерами в плоскости порядка нескольких межатомных расстояний и высотой в доли ангстрема. Их связывают с примесями, расположенными на некоторой глубине под самым верхним поверхностным слоем (см., например, [1–3]). Возможность того, что сам процесс раскалывания может приводить к появлению локальных дефектов, в этой связи не обсуждается. Возникнуть этот вопрос может, естественно, только при изучении чистых материалов. Описываемые ниже эксперименты по исследованию атомно-гладких поверхностей скола висмута показали, что их электронные свойства неоднородны на масштабах порядка единиц нанометров. Это заставляет внести коррективы в представления о процессах раскалывания кристаллов.

Висмут, исследование электронных свойств которого уже дало так много для физики металлов, продолжает привлекать неизменное внимание. Но если в семидесятыевосьмидесятые годы значительные усилия были потрачены на изучение объемных свойств (см., например, обзор [4]), то теперь речь идет почти исключительно о явлениях,

*E-mail: edelman@kapitza.ras.ru

так или иначе связанных с поверхностью. Причина очевидна: носители тока в висмуте имеют малую концентрацию порядка 10⁻⁵/атом, их длина волны и дебаевский радиус экранирования много больше межатомного расстояния и достигают величин в сотни ангстрем, так что на расстояниях такого порядка от поверхности должна происходить полная перестройка всей системы электронов проводимости. В этой связи, например, уже десятки лет обсуждаются размерные квантовые явления и переход в тонких пленках висмута в полупроводниковое состояние (см., например, [5,6]). Для интерпретации результатов экспериментов на тонких эпитаксиальных пленках, ориентированных в базисной тригональной плоскости, приходится предполагать наличие поверхностного заряда, величина и знак которого зависят от материала подложки и состояния поверхности и изменяются от $-2.5 \cdot 10^{12}$ [5] до $+8 \cdot 10^{12}$ зарядов электрона/см² [6]. Если пересчитать эти числа на объем, отнеся их к постоянной решетки вдоль тригональной оси ≈ 1.2 нм, то получим (2-6) $\cdot 10^{19}$ см⁻³, т.е. величину, по крайней мере на два порядка превышающую объемную концентрацию как электронов, так и дырок. Наличие приповерхностного изгиба зон порядка 0.1 эВ и появление поверхностного заряда приходится предполагать и при рассмотрении отражения носителей тока от поверхности при исследовании их поперечной фокусировки в магнитном поле [7].

Прямое подтверждение наличия поверхностных состояний либо резонансов с энергией на 0.4 эВ ниже уровня Ферми дают прецизионные исследования фотоэффекта ([8] — одна из последних работ в этой области). Но эти измерения не слишком точны разрешение метода составляет 0.25 эВ. К тому же, они дают результаты, усредненные по всей поверхности.

Поэтому представляется интересным исследование туннельных спектров висмута. Туннельные измерения на сэндвичевых структурах проводились еще при изучении объемного спектра висмута, когда роль поверхности не была столь ясно осознана, как теперь. Надо сказать, что разные авторы получили столь различающиеся результаты (обсуждение этих работ см. в [4]), что вряд ли их стоит сейчас рассматривать. Скорее всего, здесь решающую роль играет то, что свойства поверхности пленочных туннельных структур сильно зависят от технологии. Техника сканирующей туннельной спектроскопии, т.е. измерение локальных вольт-амперных характеристик с использованием сканирующего туннельного микроскопа, позволяет говорить об исследуемой поверхности вполне определенно, если образцы приготовлены в условиях глубокого вакуума их раскалыванием или, что значительно более сложно и дорого, путем осаждения эпитаксиальных пленок либо ионного травления поверхности кристалла с отжигом при контроле состава поверхности современными аналитическими методами. Достоинством метода является также то, что сканирующая туннельная спектроскопия позволяет исследовать спектр электронов с пространственным разрешением вплоть до атомного. Он естественно сочетается со сканирующей туннельной микроскопией, что дает возможность увязывать результаты с фактической структурой поверхности, в том числе с определенными структурными линейными или точечными дефектами.

Начало исследованиям с использованием сканирующей туннельной спектроскопии поверхности скола висмута было положено в работах [9, 10], в которых при комнатной и более высоких температурах изучалась структура биатомных ступеней, тепловое движение их границ, атомная гофрировка поверхности. В дальнейшем проведение исследований было перенесено в область низких температур, вплоть до температуры жидкого гелия. Это позволило обнаружить такие особенности, как появление линейной структуры террас с прямыми, почти атомно-гладкими, границами при низкотемпературном сколе [11] и двойниковые прослойки квантованной ширины с идеальными границами [12, 13]. Туннельная спектроскопия показала, что в области границ этих двойниковых прослоек возникают одномерные электронные состояния. Ниже описаны результаты исследования атомно-гладких участков поверхности скола висмута, показывающие, что электронные состояния при характерных энергиях порядка десятков миллиэлектронвольт от уровня Ферми неоднородны вдоль поверхности на масштабах порядка нескольких межатомных расстояний.

2. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований мы использовали образцы в форме длинных палочек, ориентированных вдоль направления [0001], с размерами примерно $1 \times 2 \times 5$ мм³. Они вырезались на электроискровом станке из монокристаллов, выращенных из расплава описанным в [14] методом из исходного материала чистотой 99.99999%. При такой чистоте на поверхности скола концентрация примесных атомов должна быть на уровне ≈ 1 атом/мкм². Плотность дислокаций на сколе кристалла, определенная по ямкам травления в разбавленной азотной кислоте, была порядка 0.05 мкм⁻². (Заметим, что ранее эти же или аналогичным образом приготовленные кристаллы использовались при исследовании циклотронного резонанса [4, 15] и квантовых осцилляций квазистатической проводимости [16]. Согласно этим экспериментам, длина свободного пробега электронов проводимости порядка миллиметра, так что высокое их исходное качество в объеме заведомо гарантировано.)

Посередине образца (на половине высоты) при его вырезании делался неглубокий надрез, задававший положение поверхности скола. Образцы протравливались в азотной кислоте для удаления поверхностного загрязненного слоя и промывались в дистиллированной воде. Непосредственно перед раскалыванием образец, установленный в сканирующий туннельный микроскоп, прогревался в условиях глубокого вакуума до 200–250°C для удаления с поверхности скола при последующем исследовании влияния нагрева на ее свойства.

В экспериментах использовался сканирующий туннельный микроскоп, описанный в [17]. Его основные характеристики: при управляющих напряжениях 0–200 В по x и y и ± 24 В по z область сканирования $1 \times 1 \times 0.05$ мкм³ при гелиевой температуре. При помощи трех пьезоинерционных двигателей иглу сканирующего туннельного микроскопа можно перемещать по всем трем направлениям шагами 0.1–1 мкм и выбирать исследуемый участок в пределах нескольких миллиметров. При подведении иглы к образцу остановка происходит автоматически в момент появления тока через иглу и образец. Образцы укреплялись в держателе сканирующего туннельного микроскопа [18] так, что наполовину выступали над ним, и их можно было ломать *in situ*, ударяя концом спускаемой пружины. После этого игла подводилась к участку, выбранному для исследования.

Низкотемпературные исследования проводились в криостате, описанном в [19]. В этом криостате при подаче в вакуумный объем газообразного гелия при давлении примерно 10^{-3} - 10^{-4} Торр сканирующий туннельный микроскоп и образец остывают до температуры примерно на 1 К выше гелиевой. Именно при такой температуре проводились описываемые измерения. Наличие гелия не сказывается на наблюдаемых изображениях. Образец и иглу сканирующего туннельного микроскопа можно наблюдать

2216

через оптическое окно, перекрываемое при необходимости магнитно-управляемой заслонкой. Образец можно нагревать *in situ*, пропуская ток через нагреватель, смонтированный в держателе [18]. Для того чтобы висмут нагреть до плавления даже в присутствии теплообменного газа достаточно подвести 1 Вт электрической мощности. Температура образца контролировалась с помощью медь-константановой термопары.

В сканирующем туннельном микроскопе использовались платиновые острия, изготовленные либо отрезанием от проволоки, либо электрохимическим травлением проволоки с последующим распылением поверхностного слоя ионами аргона с энергией 2.5 кВ. Острия прогревались до светло-красного каления *in situ* электронным пучком.

Сканирующий туннельный микроскоп работал под управлением компьютера с встроенными платами АЦП и ЦАП, позволяющими осуществить цифровую обратную связь, поддерживающую туннельный ток, и задание всех управляющих напряжений, необходимых для сканирующей микроскопии и спектроскопии. Использовались следующие режимы измерений.

1) Регистрация топограмм z(x, y) при сканировании острия в плоскости xy (x — строчная или кадровая, y — кадровая или строчная развертка по выбору) при работающей обратной связи и заданных туннельном токе I и напряжении U между острием и образцом.

2) Одновременная регистрация нескольких кадров при нескольких заданных значениях туннельного тока I_k . При этом каждая строка сканируется несколько раз с переключением в конце строки I_k на новое значение. После перебора всех заданных значений ток возвращается к исходному, и происходит переход на новую строку. Характерное время сканирования одной строки составляет около 0.1 с. Поэтому при временном дрейфе, не превышающем 0.1 Å/с, взаимного смещения кадров, отвечающих разным напряжениям, не происходит.

3) Одновременная регистрация нескольких изображений при нескольких заданных напряжениях U_i между острием и образцом, производимая аналогично предыдущему. Отметим, что эти два режима не только дают картины при разных условиях эксперимента, но и позволяют по взаимному смещению изображений по z оценить эффективную работу выхода W, усредненную по всем точкам кадра (обычно 128×128 или 256×256). Если W имеет значение примерно 4-4.5 B, то можно не сомневаться, что реализуется режим вакуумного туннелирования. При значительно меньших значениях W наверняка острие или/и поверхность образца загрязнены и имеют непроводящее покрытие и между ними есть механический контакт. В описываемых ниже экспериментах либо условие вакуумного туннелирования было выполнено, либо реализовывался «слабый» механический контакт ($W \approx 1-2$ эВ), не сказывающийся заметно на результатах. Поэтому ниже это не будет оговариваться, чтобы не перегружать изложение.

4) Одновременная регистрация топограммы при заданном напряжении U_1 и карты распределения тока при другом значении напряжения U_2 . В этом режиме в каждой точке развертки туннельный промежуток стабилизируется при напряжении U_1 , регистрируется соответствующее значение z, затем фиксируется напряжение, управляющее перемещением острия по координате z, напряжение между острием и образцом переключается на значение U_2 и после выдержки порядка 10 мс, необходимой для завершения переходных процессов, измеряется туннельный ток. Возвращается исходное значение U_1 , включается обратная связь, острие перемещается в следующую точку и процедура повторяется.

5) Измерение в заданной точке вольт-амперных характеристик в заданных пределах

с накоплением результатов нескольких измерений. При этом при исходном значении U_0 система обратной связи устанавливает заданный ток I_0 , затем фиксируется напряжение, управляющее перемещением острия по z-координате, регистрируется зависимость I(U) в заданных пределах изменения U, возвращается значение U_0 , и при необходимости цикл повторяется. Характерное время одного цикла порядка 0.1 с. При гелиевой температуре заметного дрейфа по z за это время не происходит.

6) Измерение в заданной точке дифференциальных вольт-амперных характеристик в заданных пределах с накоплением результатов нескольких измерений. Отличие от предыдущего режима заключается в том, что напряжение на туннельном промежутке U суммируется с модулирующим переменным напряжением частоты 20 кГц и регистрируется переменная составляющая туннельного тока, выделяемая узкополосным усилителем и синхронным детектором.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На сколе висмута формируются протяженные атомно-гладкие террасы с характерными размерами в доли микрона как на базисной тригональной плоскости, так и на поверхности двойниковой прослойки, симметрия которой отвечает оси второго порядка (рис. 1). На записях с высоким разрешением проявляется атомная структура, наложенная на непериодические вариации рельефа типа «лимонной корки» с характерными размерами в плоскости порядка нанометра, т. е. порядка нескольких межатомных расстояний (рис. 16, e). На поверхности тригональной плоскости «лимонная корка» изотропна в том смысле, что нет какого-то выделенного направления. Структура, возникающая на поверхности двойниковой прослойки, анизотропна — видны «ложбины» и «холмы», вытянутые вдоль направления двойниковой границы (рис. 16).

Ни структура изображения «лимонной корки», ни его «глубина» Δz не зависят от величины туннельного тока I (рис. 2). Поскольку изменение туннельного тока достигается изменением расстояния между острием и образцом, этот опыт свидетельствует о том, что Δz от этого расстояния не зависит, во всяком случае, в пределах его изменения на 0.1 нм, отвечающего изменению туннельного тока в 10 раз.

Размах Δz вариаций рельефа, наложенного на атомную структуру, при изменении напряжения U изменяется примерно как $\Delta z \propto 1/U$ (рис. 3a, e). При изменении знака U изображение становится инверсным, т.е. выступы сменяются впадинами. При напряжениях уже порядка десятка милливольт «лимонная корка» не видна на фоне шумов. Атомная структура, амплитуда которой изменяется сравнительно медленно [10], сохраняется до напряжений по крайней мере в сотни милливольт.

При совсем малых, порядка милливольта, напряжениях туннельный ток при сканировании острия по образцу становится весьма нестабильным и даже изменяет знак. Можно было бы предположить, что скачки тока связаны с тем, что при малых напряжениях острие приближается к образцу слишком близко и временами касается поверхности из-за ограниченного быстродействия обратной связи и шумов. Однако это не так, поскольку изменения знака тока можно наблюдать и в условиях, отвечающих стабильному току при сканировании. Для этого надо одновременно регистрировать топограмму при напряжении U_1 (рис. 3*a*) и карту тока (рис. 3*b*) при напряжении U_2 , подобранном так, чтобы в среднем по кадру ток был нулевым.

2218



Рнс. 1. Топограмма поверхности висмута в области, содержащей двойниковую прослойку (*a*). Топограммы участка *I* на поверхности прослойки с симметрией второго порядка (*б*) и участка 2, расположенного в базисной плоскости с тригональной симметрией (*θ*). Чтобы подчеркнуть атомы, математической обработкой амплитуда атомной гофрировки увеличена в четыре раза (умножены на 4 компоненты из областей двумерного фурьеспектра изображения, отвечающие атомной структуре). Условия измерений: I = 0.5 нА,

напряжение между острием и образцом U = 12 мB (a); 1 мB (б) и 3 мB (в)



Рис. 2. Сглаженные изображения одного и того же участка поверхности в тригональной плоскости, зарегистрированные при разных значениях туннельного тока. Напряжение $U = 3 \text{ мB}, \Delta z = 0.06 \text{ нм}$

Вариации тока и рельефа на масштабе большем межатомного расстояния при разных значениях U_1 , как видно из этих рисунков, хорошо коррелируют друг с другом. Зависимости ширины распределений уровней Δz и значений тока ΔI представлены на рис. 3. За эти величины принималась ширина соответствующих гистограмм (рис. 3*в*, *г*) на уровне 0.1, чтобы исключить выбросы. Впрочем, это слабо отражается на результате, состоящем в том, что и ΔI , и Δz изменяются обратно пропорционально U. Отметим также, что $\Delta I \propto I$ с точностью 10–20%.

Вариации тока, очевидно, свидетельствуют о присутствии дополнительного напряжения $\Delta U(x, y)$, действующего между острием и образцом, величина которого зависит от координат x, y острия в плоскости образца. Масштаб ΔU можно оценить, исходя из очевидного соотношения $\Delta U \approx \Delta I \cdot R$, где R — сопротивление туннельного промежутка, устанавливаемое при работе обратной связи сканирующего туннельного микроскопа. Для случая, представленного на рис. 3, получим $\Delta U \approx 0.6$ мВ.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что вариации рельсфа типа «лимонной корки» и тока при нулевом напряжении имеют общую природу. Более того, изменения z вторичны и являются следствием вариаций напряжения $U_1 + \Delta U(x, y)$, действующего между острием и образцом. Чем больше относительный вклад второго члена, тем сильнее надо сместить острие по z, чтобы сохранить заданное значение туннельного тока. Ясно также, что изменение знака U_1 должно приводить к инвертированию картины рельсфа. В то же время при фиксированном значении U_1 изменение стабилизируемого тока I не должно приводить к изменениям Δz , чему соответствует рис. 2. Численно изменениям тока около 0.2 нА (рис. 3) должно соответствовать значение $\Delta z \approx 0.04$ –0.07 нм, если для этой оценки воспользоваться результатами для взаимного смещения по z топограмм, зарегистрированных при получении рис. 3. Это значение близко к измеренному $\Delta z \approx 0.08$ нм, представленному на том же рисунке. С учетом как довольно высокой погрешности, так и того, что само значение ΔI может быть зна-

2220



Рис. 3. Исходные (слева) и сглаженные топограммы (*a*) и токовые изображения (*b*) одного и того же участка тригональной поверхности; *в*, *ε* — гистограммы для изображений *a* и *b* соответственно. Справа от гистограмм приведены зависимости от напряжения (указанного сверху над картинками) для Δ*z* и Δ*I* соответственно. Ток, при котором стабилизировался туннельный промежуток, равен 0.5 нА

чительно перенормировано из-за вариаций z, согласие чисел можно считать вполне удовлетворительным.

Весьма интересным является то обстоятельство, что точечные дефекты атомного масштаба не проявляются на токовом изображении. Так, на рельефе поверхности, пред-



Рис. 4. Топограммы поверхности для двух разных кристаллов, полученные после их нагрева до температуры около 240°С (*a*) и 200°С (*b*); *в* — токовое изображение, зарегистрированное одновременно с топограммой *б*. Условия эксперимента: *a* — *I* = 1 нА, *U* = -1.5 мВ; *б*, *в* — *I* = 1 нА, *U* = 17 мВ

ставленном на рис. 46, отчетливо видны два дефекта, имеющие вид отсутствующих атомов. «Лимонная корка» на этом рисунке практически не проявляется, так как значение U_1 довольно велико. Она видна на токовом изображении (рис. 4 θ), на котором, наоборот, точечные дефекты никак не выделены.

Из описанных выше результатов следует, что у, казалось бы, идеальной поверхности скола висмута, на которой отчетливо видна периодическая атомная структура, формируются неоднородные состояния с характерным масштабом порядка нанометра, проявляющиеся в возникновении дополнительного тока. Они наблюдались нами на десятках образцов, расколотых при низких температурах, и на образце, расколотом при комнатной температуре. (При температурах больших 350 К монокристаллы висмута становятся довольно пластичными, и раскалывать их *in situ* не удавалось.)

Механизм возникновения дополнительного напряжения позволяет понять тонкая структура дифференциальных вольт-амперных характеристик, снятых в разных произвольно выбранных точках на атомно-гладкой поверхности образца. Три такие характеристики представлены на рис. 5. Каждая из характеристик регистрировалась дважды, и видно, что они хорошо воспроизводимы. Характеристики, снятые в разных точках, в общих чертах похожи, однако при малых напряжениях различаются весьма отчетливо.

Изменение вольт-амперных характеристик при сканировании вдоль поверхности наводит на мысль, что появление дополнительного напряжения между острием и образцом обусловлено детектированием какого-то излучения на нелинейности туннельного промежутка. Чтобы проверить это предположение, мы провели несколько измерений на разных образцах токовых изображений одного и того же участка при подаче на острие сигналов на частоте 200 кГц с разными амплитудами U_{200} . Эта частота лежит далеко за полосой пропускания предусилителя туннельного тока, которая меньше 15–20 кГц. При регистрации этих изображений напряжение U_1 устанавливалось довольно большим, чтобы ослабить вариации Δz и исключить их возможное влияние на результаты измерения ΔI .



Рис. 5. Дифференциальные вольт-амперные характеристики (a) для трех разных участков на поверхности, отстоящих друг от друга на расстоянии ≈ 4 нм. Зависимости от напряжения второй производной от тока (b), полученные численным дифференцированием характеристик a. При измерении характеристик туннельный промежуток стабилизировался при I = 0.5 нA, U = 0.125 мВ

На рис. 66 представлены три токовых изображения при амплитудах высокочастотного сигнала $U_{200} = 30, 15$ и 0 мВ. Видно, что при некотором различии тонких деталей (обусловленном отчасти шумами) все три изображения по расположению особенностей в плоскости xy коррелируют друг с другом. В то же время, диапазон изменений тока существенно возрастает при увеличении амплитуды переменного напряжения, что видно из гистограмм распределения тока (рис. 6 θ).

Исходя из вольт-амперных характеристик, приведенных на рис. 5, можно оценить порядок ожидаемых вариаций тока. При малых напряжениях выпрямленный ток должен быть равен $(1/4)U_{200}^2 d^2I/dU^2$. Численное дифференцирование характеристик дает для d^2I/dU^2 при U = 0 значения от -10 до 20 нА/В² (рис. 56). Отсюда при $U_{200} = 30$ мВ для выпрямленного тока получим значения от -0.01 до +0.02 нА, т. е. можно ожидать $\Delta I \approx 0.03$ нА, что по порядку величины близко к измеренному. (В расчете учтено, что при регистрации картин, представленных на рис. 6, ток и напряжение при стабилизации туннельного промежутка были соответственно в два раза больше и в два раза меньше, чем при регистрации вольт-амперных характеристик (рис. 5). Поэтому значения для d^2I/dU^2 надо взять в четыре раза большими.)

На рис. 7 представлены зависимости ΔI от U_{200} и от U_{200}^2 . Как видно, точность измерений недостаточна, чтобы сделать однозначный выбор между $\Delta I \propto U_{200}$ и $\Delta I \propto U_{200}^2$. Последняя зависимость должна отвечать предложенному механизму, если считать, что наряду с напряжением частоты 200 кГц в промежутке между острием и образцом действует какое-то дополнительное переменное напряжение и мощности этих сигналов суммируются. Правда, амплитуда высокочастотного сигнала не мала по сравнению с характерными значениями напряжения, при которых нелинейность вольт-амперных характеристик существенно изменяется (рис. 5), так что отклонения от квадратичной



Рис. 6. Топограммы (a), токовые изображения (b) и гистограммы распределения тока (b), зарегистрированные при разных амплитудах переменного напряжения с частотой 200 кГц. Стабилизация туннельного промежутка при I = 2 нА, U₁ = 0.06 В

зависимости должны быть заметны.

Не до конца ясен вопрос об источнике дополнительного напряжения. Согласно рис. 7, его амплитуду можно оценить как примерно 10 мВ, а мощность, рассеиваемую на туннельном промежутке, — на уровне 10^{-10} – 10^{-12} Вт. Можно сказать, что приведенные ко входу шумы предусилителя сканирующего туннельного микроскопа, лежащие в мик-. ровольтовом диапазоне, не могут дать такого эффекта. Другой мыслимый источник — свет, попадающий через окно, — роли не играет, поскольку результаты не зависят от то-



Рис. 7. Зависимости вариаций тока от амплитуды (*a*) и квадрата амплитуды (*b*) напряжения частотой 200 кГц, приложенного между острием и образцом. Кружки и квадраты — разные образцы. (Значения *ΔI*, соответствующие квадратам, умножены на 3)

го, открыто окно или перекрыто шторкой из медной фольги, укрепленной на гелиевом экране сканирующего туннельного микроскопа со стороны вакуумного зазора. Осциллографирование напряжения на входе предусилителя показало, что источником этого сигнала, скорее всего, является наводка на телевизионной частоте примерно 200 МГц. Подчеркнем, однако, что в контексте настоящей статьи неопределенность в этом вопросе, после того как удалось усилить наблюдаемый эффект, прикладывая известное переменное напряжение, стала непринципиальной.

Исходя из изложенного, можно считать установленным механизм появления неоднородных рельефа и токового изображения: он связан с изменениями вольт-амперных характеристик вдоль образца, т.е. с неоднородностью электронных состояний. Очевидно, что в идеальной кристаллической решетке для этого нет причин. Поскольку исходные кристаллы имели весьма высокое качество [15, 16], остается предположить, что при раскалывании кристалла вблизи его поверхности рождаются дефекты. Чтобы получить дополнительную информацию об их природе, мы попытались отжечь кристаллы in situ. С разными образцами были проведены циклы нагрева до температур от комнатной приблизительно до 200-240°С (напомним, что температура плавления висмута 271°C) с выдержкой при высокой температуре около 1 мин. (Время пребывания образца при температурах выше комнатной около десяти минут.) Во всех случаях при проведении измерений после охлаждения неоднородные состояния сохранялись и наблюдаемые картины имели примерно такие же характеристики, как и на свежесколотом кристалле. Примеры изображений, полученных на двух разных образцах после нагрева, показаны на рис. 4. Таким образом, для разрушения дефектов надо преодолеть довольно высокий барьер. Если для частоты «падений» на барьер взять предельную частоту акустических фононов в висмуте $1.5 \cdot 10^{12}$ Гц [20], то получим, что высота барьера не менее 1.5-2 эВ.

Возможно, что более длительный отжиг и привел бы к исчезновению «лимонной корки», но это ведет к значительным усложнениям эксперимента, в частности к резкому росту расхода жидкого гелия. Кроме того, надо учитывать, что возможны изменение состава поверхности из-за сегрегации примесей из объема на поверхности, поверхностной диффузии посторонних атомов с боков образца и изменение структуры вблизи поверхности из-за диффузии террас, происходящей уже при комнатной температуре и резко активизирующейся при нагреве [9]. Поэтому измерение энергии активации этих дефектов представляет собой самостоятельную сложную задачу.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Динамике разрушения хрупких кристаллов посвящено очень большое число работ. Однако нам неизвестны публикации, в которых обсуждаются образование дефектов вблизи поверхности скола и их структура. Так как теория явления отсутствует, ниже мы ограничимся некоторыми качественными соображениями и оценками.

«Лимонная корка» сочетается с ненарушенным поверхностным слоем атомов. Поэтому можно утверждать, что она свидетельствует о дефектах кристалла, не связанных с изменением средней плотности. Такими дефектами могут быть, например, вакансии и междоузлия, локализованные вблизи поверхности на расстояниях порядка нанометра, сопоставимыми с характерными размерами наблюдаемой структуры в плоскости *xy*. Эти дефекты, возможно, возникают из-за выбивания атомов из их позиций в процессе раскалывания. Энергии образования и релаксации вакансий и междоузлий составляют единицы электронвольт. (Именно поэтому они не отжигаются при нагреве приблизительно до 500 К.) Поверхностная плотность наблюдавшихся нами дефектов, которая в десятки раз ниже поверхностной плотности атомов, и случайный характер их расположения говорят о том, что они образуются при случайных актах сложения на отдельных узлах решетки импульсов, передаваемых от атомов поверхности. Мы не беремся описать сценарий процесса. Укажем только, что вряд ли подходит описание на языке фононов, поскольку в висмуте их максимальная энергия составляет всего около 8 мэВ для акустических и почти 13 мэВ для оптических фононов [20].

В принципе возможны две причины появления «лимонной корки»: статистические вариации плотности дефектов, концентрация которых довольно высока, или редко расположенные слабо взаимодействующие дефекты. Рассмотрение вольт-амперных характеристик (рис. 5) показывает, что они различаются относительной амплитудой особенностей, расположенных при одних и тех же напряжениях, т.е. в спектре электронов есть всего нескольких дискретных особенностей. Это заставляет считать вторую причину более вероятной.

Особенность в электронном спектре, соответствующая напряжению -0.3 В, возможно, обязана уровню T_6^+ в объеме с энергией 0.38 эВ над уровнем Ферми, вычисленному в [21]. Из других особенностей объему, в принципе, могли бы отвечать пики на рис. 5, расположенные при -22 мВ и +33 мВ (потолок валентной зоны при 11 мэВ и уровни -27 и -40 мэВ, отвечающие электронам проводимости [4, 21]). Однако этим уровням отвечают размеры волновых функций в десятки нанометров, и их относительный вклад никак не может измениться при смещении в плоскости на существенно меньшие расстояния. Поэтому все особенности спектра при напряжениях между острием и образцом в пределах от -0.2 до +0.4 В отражают свойства поверхностных состояний.

Часть из них в принципе может отвечать поверхностным уровням двумерной решетки атомов. Исходя из оценки $pr \approx \hbar$, полагая размер r равным межатомному расстоянию на поверхности 0.45 нм, получим для этих состояний характерную энергию $p^2/2m \approx 0.1$ эВ. (Массу m считаем равной массе свободного электрона.) Особенности с меньшими энергиями должны соответствовать большим размерам, т.е. тому, что мы называем «лимонной коркой». Поскольку методы теоретического расчета электронных спектров хорошо развиты, можно надеяться, что теория со временем позволит выяснить действительную структуру наблюдаемых дефектов, если будет возможность сопоставить экспериментально измеренные значения с расчетными для разных моделей дефектов.

Приведенные оценки позволяют понять, почему особенности на поверхности атомного масштаба не видны на токовых картинах (рис. 46, е). Они могут проявиться только при достаточно больших амплитудах переменного напряжения на промежутке между острием и образцом. Как показали наши предварительные эксперименты, это действительно так, и при амплитуде высокочастотного напряжения больше 100 мВ в токовом изображении резко возрастает амплитуда атомной структуры и становится превалирующим вклад от поверхностных дефектов, имеющих атомный масштаб.

Подводя итог, подчеркнем еще раз: впервые удалось наблюдать существование неоднородного состояния поверхности скола кристалла. Возможно, это явление может быть подтверждено, и может быть получена информация о структуре соответствующих дефектов при исследовании поверхности такими методами, как рентгеноскопия в скользящем пучке или электронная дифракция. Весьма важно также теоретическое исследование как механизма возникновения неоднородного состояния, так и электронного спектра на поверхности скола, а также поиск аналогичных явлений на других материалах. Исследования в этом направлении будут нами продолжены.

Авторы признательны А. Ф. Андрееву за поддержку работы, А. П. Володину и И. Н. Хлюстикову за обсуждение результатов. Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-18991).

Литература

- 1. M. B. Johnson, O. Albrektsten, R. M. Feenstra, and H. W. M. Salemink, Appl. Phys. Lett. 63, 2923 (1993).
- 2. J. F. Zheng, X. Liu, N. Newman, E. R. Weber, D. F. Ogletree, and M. Salmeron, Phys. Rev. Lett. 72, 1490 (1994).
- 3. J. Chao, A. R. Smith, and C. K. Shih, Phys. Rev. B 53, 6935 (1996).
- 4. В. С. Эдельман, УФН 123, 257 (1977).
- 5. Ю. Ф. Комник, У. И. Бухштаб, Ю. В. Никитенко, В. В. Андриевский, ЖЭТФ 60, 669 (1971).
- 6. C. A. Hoffman, J. R. Meyer, and E. J. Bartoli, Phys. Rev. B 48, 11431 (1993).
- 7. В. С. Цой, И. И. Разгонов, Письма в ЖЭТФ 23, 107 (1975).
- 8. G. Jezequel, J. Thomas, and I. Pollini, Phys. Rev. B 56, 6620 (1997).
- 9. А. М. Трояновский, В. С. Эдельман, Письма в ЖЭТФ 60, 104 (1994).
- 10. А. М. Трояновский, В. С. Эдельман, Письма в ЖЭТФ 60, 285 (1994).
- 11. А. М. Трояновский, В. С. Эдельман, Кристаллография 44, № 2 (1999).
- 12. V. S. Edel'man, Phys. Lett. A 210, 105 (1996).
- 13. V. S. Edelman, D. Yu. Sharvin, I. N. Khlyustikov, and A. M. Troyanovskii, Europhys. Lett. 34, 115 (1996).
- 14. М. С. Хайкин, С. М. Черемисин, В. С. Эдельман, ПТЭ № 4, 225 (1970).
- 15. В. С. Эдельман, М. С. Хайкин, ЖЭТФ 49, 107 (1965).
- 16. В. С. Эдельман, ЖЭТФ 64, 1734 (1973).
- V. S. Edel'man, A. M. Troyanovskii, M. S. Khaikin, G. A. Stepanyan, and A. P. Volodin, J. Vac. Sci. Technol. B, Second ser. 9(2), pt. II, 618 (1991).
- 18. В. С. Эдельман, ПТЭ № 4, 203 (1994).
- 19. И. Н. Хлюстиков, В. С. Эдельман, ПТЭ № 1, 158 (1996).
- 20. J. L. Yarnell, J. L. Warren, R. G. Wenzel, and S. H. Koenig, IBM J. Res. Develop. 8, 234 (1964).
- 21. Y. Lin and R. E. Allen, Phys. Rev. B 52, 1566 (1995).

w