

О ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ

Б.З.Ольшанецкий, С.М.Репинский, А.А.Щуляев

На чистых поверхностях германия и кремния имеют место фазовые переходы первого рода типа порядок-порядок.

Известно, что чистые поверхности кристаллов германия и кремния, имеющих решетку алмаза, перестроены и расположение атомов на поверхностях характеризуется структурами, отличными от структур параллельных поверхности плоскостей в объеме или суперструктурами [1]. Ранее методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) было показано, что суперструктуры на поверхностях (100) германия и кремния — $\text{Ge}(100) - 4 \times 2$ и $\text{Si}(100) - 2 \times 1$ устойчивы в широком диапазоне температур [2]. На чистых поверхностях (111) германия и кремния наблюдаются обратимые переходы в суперструктурах, на что указывают изменения в картинах ДМЭ [3 – 6]. На поверхности германия (111) при 300°C происходит скачкообразное ухудшение дальнего порядка в суперструктуре, а после 550°C на картинах ДМЭ не остается никаких следов рефлексов от суперструктуры [6]. Соответствующий переход в суперструктуре $\text{Si}(111) - 7 \times 7$ на поверхности кремния имеет место около 880°C [2, 3, 5]. В настоящей статье сообщается о фазовых переходах первого рода, связанных со скачкообразными изменениями структуры при определенных температурах, наблюдавшихся нами с помощью ДМЭ на поверхностях однокомпонентных кристаллов, какими являются германий и кремний. Такие переходы наблюдались нами на чистых поверхностях (110) германия и кремния. К настоящему времени нами получены экспериментальные доказательства наличия таких переходов и на некоторых vicинальных поверхностях германия. Эти переходы происходят следующим образом.

Поверхности (110) германия при комнатной температуре свойственна суперструктура $\text{Ge}(110) - 8 \times 10$. При нагревании образца эта поверхность при температуре около 380°C перестраивается в поверхность, ограниченную фасетками, плоскости которых повернуты на $4^\circ 20'$ относительно плоскости (110). Размеры фасеток оставляют сотни ангстрем. Плоскости фасеток имеют индексы $(17, 15, 1)$, $(17, 15, \bar{1})$, $(15, 17, 1)$, $(15, 17, \bar{1})$. Такая поверхность устойчива до 430°C . При 430°C снова происходит перестройка в плоскую поверхность с суперструктурой $\text{Ge}(110) - 8 \times 10$. Эти переходы обратимы. Перестройка высокотемпературной структуры в низкотемпературную требует нескольких десятков минут. Если образец, на поверхности которого образовались фасеточные плоскости, быстро охладить, то перестройка не успевает произойти и сохраняется замороженной высокотемпературная поверхностная кристаллическая фаза.

Известно, что на чистой поверхности (110) кремния при комнатной температуре наблюдается ряд суперструктур [7, 8], однако до сих пор не удавалось установить однозначного соответствия между тепловой

обработкой образца и наблюдаемыми суперструктурами. Нами обнаружено, что на поверхности (110) кремния возможно существование ряда поверхностных кристаллических фаз. При температурах ниже 600°C поверхности свойственна суперструктура $\text{Si}(110) - 4 \times 5$, выше 600°C — $\text{Si}(110) - 2 \times 1$, которая при температуре около 750°C перестраивается в $\text{Si}(110) - 5 \times 1$. Эти переходы полностью обратимы. Перестройка от $\text{Si}(110) - 5 \times 1$ к $\text{Si}(110) - 2 \times 1$ и обратно растянута примерно на 30° ниже 750°C и осуществляется через промежуточные структуры $\text{Si}(110) - 7 \times 1$ и $\text{Si}(110) - 9 \times 1$. Точно определить температуру переходов между этими промежуточными структурами не удалось. Причиной того, что каждую из этих структур можно иногда наблюдать и при комнатной температуре, является то, что и в этом случае перестройка высокотемпературной структуры в низкотемпературную требует времени в одну-две минуты, которое может превышать время охлаждения образца. Исследованные до сих пор высокоиндексные поверхности разных кристаллов, ориентированные под углами $5 - 15^{\circ}$ к низкоиндексным граням, оказывались ограниченными низкоиндексными плоскостями, соединенными ступенями обычно моноатомной высоты. Это дало возможность сделать вывод [9], что такая структура высокоиндексных поверхностей является их общим структурным свойством, независимо от типа химической связи в кристалле. Результаты наших исследований поверхностей, ориентированных под малыми углами к плоскостям (100) и (111) германия, согласуются с этим утверждением. Однако при исследовании поверхностей, ориентированных под малыми углами к плоскости (110), оказалось, что при комнатной температуре для поверхностей, повернутых вокруг направлений $[\bar{1}\bar{1}0]$ и $[001]$, совпадающих с направлениями атомных рядов на поверхности (110), равновесной является поверхность, ограниченная фасеточными плоскостями. В первом случае это плоскости $(17\ 15\ 1)$ и $(15\ 17\ 1)$, во втором — $(10\ 9\ 2)$ и $(10\ 9\ \bar{2})$. Исследовались поверхности германия с углами поворота вокруг направления $[\bar{1}\bar{1}0] - 3^{\circ} 30'$ и вокруг направления $[001] - 6^{\circ} 40'$ и $13^{\circ} 20'$. При высоких температурах эти поверхности перестраиваются в ступенчатые с террасами (110). Переход имеет место при 480 и 770°C соответственно. Переход при 770°C происходит быстро, всегда успевая за охлаждением образца. Поэтому при комнатной температуре на поверхностях, повернутых к плоскости (110) вокруг направления $[001]$, всегда наблюдаются фасеточные плоскости $(10\ 9\ 2)$ и $(10\ 9\ \bar{2})$. Переход же на поверхностях, повернутых относительно плоскости (110) вокруг $[\bar{1}\bar{1}0]$, который имеет место при более низкой температуре, требует времени в несколько минут вблизи температуры перехода. Если образец охладить быстрее, перестройка не успевает завершиться, о чем свидетельствуют картины ДМЭ.

Институт физики полупроводников
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
17 января 1977 г.

Литература

- [1] В.Ф.Дворянкин, А.Ю.Митягин. Кристаллография, 12, 1112, 1967.
[2] Б.З.Ольшанецкий, А.В.Ржанов, Ф.Л.Эдельман. ФТП, 7, 2312, 1973.

- [3] J.J.Lander. Surface Sci., 1, 125, 1964.
- [4] P.W.Palmberg. Surface Sci., 11, 153, 1968.
- [5] J.W.Florio, W.D.Robertson. Surface Sci., 22, 459, 1970.
- [6] Б.З.Ольшанецкий, Н.И.Макрушин, А.И.Волокитин. ФТТ, 14, 3175, 1972.
- [7] F. Jona. IBM Journ. of Res. and Developm., 9, 375, 1965.
- [8] Б.А.Нестеренко, Б.З.Ольшанецкий, В.А.Зражевский. ФТТ, 16, 1278, 1974.
- [9] G.A.Somorjai. Surface Sci., 34, 156, 1973.
-