

Асимметричный реконструкционный фазовый переход $c(4 \times 4) \rightarrow \gamma(2 \times 4)$ на поверхности (001) GaAs

Ю. Г. Галицын, Д. В. Дмитриев, В. Г. Мансуров, С. П. Мощенко¹⁾, А. И. Торопов

Институт физики полупроводников Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 26 сентября 2006 г.

Экспериментально исследован фазовый реконструкционный переход $c(4 \times 4) \rightarrow \gamma(2 \times 4)$ на поверхности (001)GaAs. Показано, что фазовый переход является переходом первого рода. Обнаружена сильная асимметрия гистерезиса фазового перехода. В рамках теории среднего поля фазового перехода, индуцированного адсорбцией, различия прямого и обратного хода гистерезиса объяснены существенным вкладом латерального многочастичного взаимодействия в адсорбате.

PACS: 64.60.-i, 68.35.Bs

На поверхности (001)GaAs реализуется широкий спектр реконструкционных переходов от As-стабилизированных структур до Ga-стабилизированных сверхструктур по мере изменения состава поверхности за счет десорбции мышьяка. Поверхностные реконструкции $\alpha, \beta, \gamma - (2 \times 4)$ и $c(4 \times 4) - (001)$ GaAs являются наиболее важными, так как широко используются при создании различных квантовых структур методом МЛЭ. Этим реконструкциям и переходам между ними посвящена обширная литература. К настоящему времени установлено, что степень покрытия в монослоях мышьяка (мс) в этих структурах последовательно увеличивается: 0.5 для $\alpha(2 \times 4)$, 0.75 – $\beta(2 \times 4)$, 1 – $\gamma(2 \times 4)$, 1.75 – $c(4 \times 4)$. Фазы $\beta(2 \times 4)$ и $c(4 \times 4)$ являются высокоупорядоченными, тогда как фазы $\alpha(2 \times 4)$ и $\gamma(2 \times 4)$ – неупорядоченные. Средний размер террас для $\beta - (2 \times 4)$ и $c(4 \times 4)$ 50–100 нм, а для фаз $\alpha(2 \times 4)$ и $\gamma(2 \times 4)$ – 5–6 нм [1, 2].

Фазовый переход $\beta(2 \times 4) \rightarrow \alpha(2 \times 4)$ или ФП порядок – беспорядок происходит в области температур 540–600 °С для давления тетрамера мышьяка 10^{-6} Торр, в то же время ФП $c(4 \times 4) \rightarrow \gamma(2 \times 4)$ при тех же давлениях мышьяка происходит в температурной области 450–520 °С. Это связано с тем обстоятельством, что переход $\beta(2 \times 4) \rightarrow \alpha(2 \times 4)$ обусловлен десорбцией мышьяка, более прочно связанного с поверхностью, то есть с разрывом связи As-Ga, тогда как переход $c(4 \times 4) \rightarrow \gamma(2 \times 4)$ является следствием десорбции мышьяка с фактически мышьяковой поверхности, то есть с разрывом связи As-As (степень заполнения поверхности мышьяком меняется от 1.75

до 1 мс). Однако в обоих случаях ФП индуцируется адсорбцией-десорбцией мышьяка на поверхность.

ФП $\beta(2 \times 4) \rightarrow \alpha(2 \times 4)$ мы исследовали в [3]. Было показано, что этот переход двумерный и в рамках теории среднего поля описывается трехпараметрическими изотермами с параметрами латерального взаимодействия: $E_{st} = -0.36$ эВ, $\Delta E = 0.18$ эВ и $E_i = 0.134$ эВ (см. ниже уравнение (1)).

В настоящее время существует повышенный интерес к исследованию ФП $c(4 \times 4) \rightarrow \gamma(2 \times 4)$. Это связано с возможностью создания ансамбля квантовых точек InAs на поверхности (001) GaAs с высокоупорядоченной реконструкцией $c(4 \times 4)$. Однако изучение этого ФП ограничивается локальными методами STM, RDS (см. [4–10] и ссылки в них). Эти методы хорошо подходят для исследования поведения так называемого ближнего порядка в ФП, но не в состоянии выявить статистические закономерности перехода или исследовать поведение дальнего порядка и, значит, определить тип перехода и движущие силы. В данной работе мы провели исследование этого перехода с помощью дифракции быстрых электронов на отражение.

Хорошо известно, что дифракционная картина от упорядоченной фазы $c(4 \times 4)$ яркая, контрастная, с точечными рефлексами, расположенными по Лауэ-кругу, хорошо просматриваются дробные Лауэ-зоны. В то же время рефлексы на дифракционной картине от неупорядоченной фазы $\gamma(2 \times 4)$ вытянуты по нормали к проекции края образца, рефлекс (0 1/2) фазы $c(4 \times 4)$ полностью погашен и наблюдается высокий некогерентный фон (рис.1). Отметим, что степень заполнения поверхности мышьяком в фазе $c(4 \times 4)$ 1.75 мс, тогда как в фазе $\gamma(2 \times 4)$ она равна 1 мс. Отсюда следует, что изменение интенсивности рефлек-

¹⁾e-mail: sergem@isp.nsc.ru

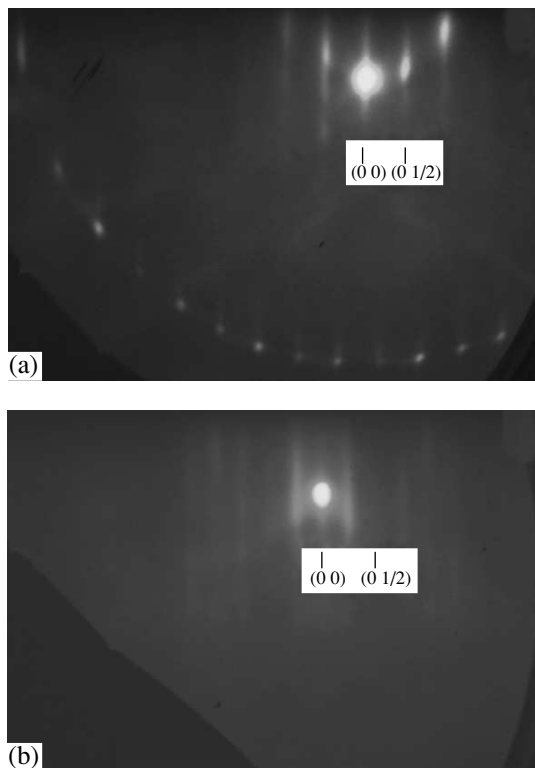


Рис.1. Картина дифракции быстрых электронов на отражение от фаз $c(4 \times 4)$ – (а) и $\gamma(2 \times 4)$ – (б). Видно, что рефлекс $(0 \ 1/2)$ в фазе $\gamma(2 \times 4)$ погашен

са $(0 \ 1/2)$ от температуры и/или давления As_4 в камере позволяет проследить за изменением количества адсорбированного мышьяка на поверхности (001) GaAs.

Напомним, что нормированная интенсивность дробного рефлекса $(0 \ 1/2)$ равна квадрату параметра дальнего порядка. В свою очередь, параметр порядка мы нормировали так, что при изменении на поверхности плотности атомов мышьяка от 1 до 1.75 мс он изменяется от 0 до 1.

Все эксперименты проводились в СВВ камере установки МЛЭ фирмы Riber, оснащенной дифрактометром быстрых электронов на отражение с энергией первичного пучка электронов 12 кэВ. Размер образца арсенида галлия с ориентацией $(001) \pm 0.5^\circ$ составлял $3 \times 3 \text{ мм}^2$, что обеспечивало достаточную однородность как температуры так и морфологического совершенства поверхности. Все детали эксперимента описаны в [3].

На рис.2 представлены экспериментальные результаты изменения нормированной интенсивности дробного рефлекса $(0 \ 1/2)$ от давления As_4 при раз-

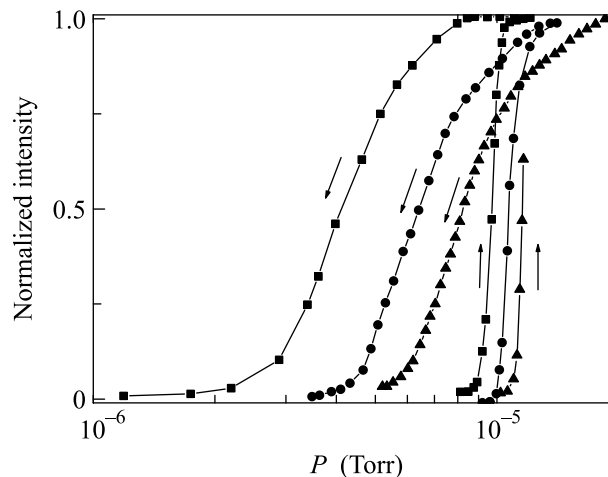


Рис.2. Изменение интенсивности рефлекса $(0 \ 1/2)$ от давления мышьяка при различных температурах поверхности: \blacksquare – 488 °С, \bullet – 498 °С, \blacktriangle – 513 °С. Стрелками указан прямой и обратный ходы

личных температурах поверхности (001) GaAs. При увеличении давления As_4 интенсивность рефлекса $(0 \ 1/2)$ увеличивается и достигает насыщения. Если температура поверхности образца увеличивается, нужно увеличивать и давление мышьяка над поверхностью, чтобы достичь насыщения сигнала. С увеличением давления увеличивается адсорбция мышьяка и происходит увеличение степени заполнения поверхности мышьяком от 1 до 1.75 мс в упорядоченной фазе $c(4 \times 4)$. Прямой и обратный ходы интенсивности рефлекса $(0 \ 1/2)$, то есть переход $\gamma(2 \times 4) \rightarrow c(4 \times 4)$ и переход $c(4 \times 4) \rightarrow \gamma(2 \times 4)$ не совпадают. Имеет место гистерезис, характерный для ФП первого рода.

Отметим существенный момент в ФП $c(4 \times 4) \rightarrow \gamma(2 \times 4)$. Если в прямом направлении (при увеличении давления As_4) ФП очень резкий, то обратный переход плавный (см. рис.2). Температурная зависимость обратного перехода, то есть зависимость давления As_4 над поверхностью от температуры при достижении одной и той же интенсивности рефлекса $(0 \ 1/2)$ сильнее, чем для прямого перехода (см. рис.2). ФП с такими характеристиками мы назвали асимметричным ФП первого рода. Для сравнения на рис.3 представлен симметричный переход $\alpha(2 \times 4) \rightarrow \beta(2 \times 4)$ на этой же поверхности (001) GaAs, исследованный нами в работе [3].

Как симметричный, так и асимметричный переходы являются ФП, индуцированными адсорбцией мышьяка на поверхность (001) GaAs. Поэтому в рам-

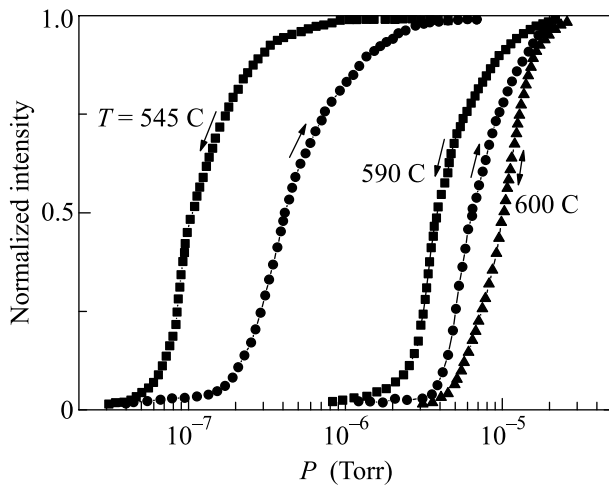


Рис.3. Поведение интенсивности дробного рефлекса (02/4) от давления мышьяка при различных температурах в ФП $\beta(2 \times 4) \rightarrow \alpha(2 \times 4)$ из [3]

как теории среднего поля уравнение состояния поверхности будет описываться выражением

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\Theta}{(1-\Theta)} \cdot \exp\left(\frac{E_i \Theta}{kT} - \frac{E_{st}/kT}{1 + \exp\left[\frac{(\Delta E - E_{st} \Theta)}{kT}\right]}\right), \quad (1)$$

где Θ – степень заполнения поверхности мышьяком, точнее, разность степеней заполнения фаз $c(4 \times 4)$ и $\gamma(2 \times 4)$; E_{st} – энергия стабилизации упорядоченной фазы, возникающая при адсорбции мышьяка на поверхность; ΔE есть энергетические затраты, необходимые на перемещение атомов галлия по поверхности из узлов старой фазы в узлы новой упорядоченной фазы; E_i – энергия отталкивания между адсорбированными на поверхности атомами мышьяка.

Отметим, что трехпараметрическое уравнение состояния существенно отличается от однопараметрического уравнения Фаулера–Гугенгейма, которым обычно описывают ФП в адсорбированных слоях. В реконструкционный переход на поверхности (001) GaAs вовлечены подрешетки как атомов галлия, так и атомов мышьяка, поэтому выражение (1) учитывает это обстоятельство. Легко видеть, что если $\Delta E = 0.5|E_{st}|$, тогда уравнение (1) будет симметрично относительно $\Theta = 0.5$ при замене Θ на $(1-\Theta)$. Так как переход $\alpha(2 \times 4) \rightarrow \beta(2 \times 4)$ оказался близок к симметричному, мы использовали это обстоятельство, положив $\Delta E = 0.5|E_{st}| = 0.18$ эВ [3]. Для оценки E_{st} мы использовали разницу поверхностных энергий фаз $\alpha(2 \times 4)$ и $\beta(2 \times 4)$, полученную из квантовохимических расчетов и равную 0.36 эВ [11]. Отметим также, что для симметричного перехода воз-

можно замена трех параметров одним эффективным, учитывающим только парное взаимодействие адсорбированных частиц. Однако для асимметричного ФП такая замена принципиально невозможна. Известно, что несимметричная фазовая диаграмма возникает при учете так называемых многочастичных взаимодействий в адсорбате [12]. Поэтому можно считать, что и в нашем случае для асимметричного перехода $c(4 \times 4) \rightarrow \gamma(2 \times 4)$ решающий вклад в поле упорядочения дают многочастичные взаимодействия в адсорбционном слое мышьяка.

В то же время следует отметить, что по самому своему определению величины ΔE и E_{st} принципиально имеют многочастичный характер, так как квантовомеханические расчеты поверхностных энергий базируются на многоэлектронных подходах в построении эффективного потенциала взаимодействия между атомами. Поэтому ФП на поверхности (001)GaAs по сути должен быть асимметричным. Однако для случая ФП $\alpha(2 \times 4) \rightarrow \beta(2 \times 4)$, рассмотренного в [3], происходит своеобразная компенсация величин ΔE и E_{st} из-за их разного знака, что и приводит к кажущейся симметрии перехода.

Анализ выражения (1) показывает, что асимметрия ФП определяется соотношением величин ΔE и E_{st} . Степень асимметрии растет с увеличением E_{st} и уменьшением ΔE . На рис.4 показаны изотермы

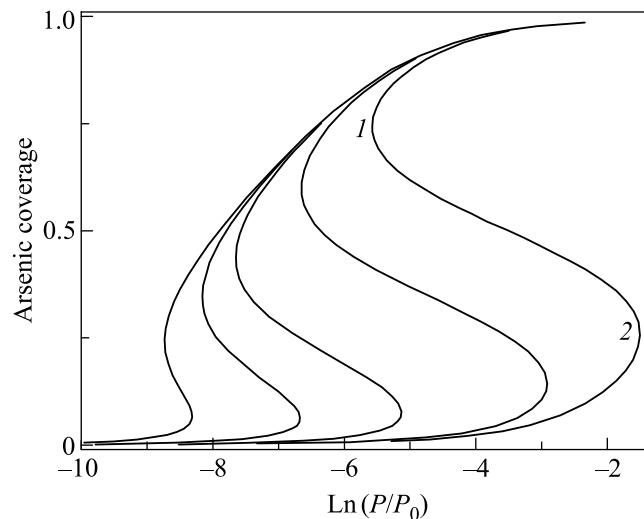


Рис.4. Теоретические изотермы ФП, вычисленные для различных значений ΔE : 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 эВ слева направо, соответственно. Значения остальных параметров равно $T = 773$ К, $E_i = 0.134$ эВ, $E_{st} = 0.6$ эВ. Цифрами 1 и 2 указаны предельные границы метастабильности

ФП, вычисленные по (1) при различных величинах ΔE . Напомним, что равновесный ФП происходит по

вертикальной прямой, определяемой правилом Максвелла.

На рис.4 видно, как увеличивается асимметрия ФП при уменьшении ΔE . При $\Delta E = 0.5|E_{st}| = 0.3$ эВ мы имеем симметричный ФП. Видно также, что при уменьшении ΔE вертикальный участок прямого перехода увеличивается по отношению к вертикальному участку обратного перехода и, в то же время, гладкий и плавный участок обратного перехода увеличивается относительно такого же участка прямого перехода. Чтобы смоделировать реальный характер ФП в нашем случае, мы использовали следующие параметры: $E_{st} = 0.68$ эВ, $\Delta E = 0.05$ эВ и $E_i = 0.134$ эВ. Как уже говорилось выше, E_{st} есть разница поверхностных энергий фаз. В случае ФП $\alpha(2 \times 4) \rightarrow \beta(2 \times 4)$ мы использовали для E_{st} величину 0.36 эВ и, поскольку для ФП $c(4 \times 4) \rightarrow \gamma(2 \times 4)$ эта разница примерно в два раза больше [11], мы выбрали $E_{st} = 0.68$ эВ. Величина ΔE выбиралась нами из следующих обстоятельств. ФП $\gamma(2 \times 4) \rightarrow c(4 \times 4)$ фактически является переходом в поверхностном слое, состоящем только из атомов мышьяка. Действительно, этот переход происходит при адсорбции 0.75 монослоя мышьяка на поверхность, уже имеющую степень покрытия мышьяком, равную единице. В этом переходе не требуются энергетические затраты на передвижение по поверхности атомов галлия, поэтому ΔE должна быть равна нулю. Однако при нулевом значении параметра почти исчезает гистерезис ФП (рис.4). Мы взяли $\Delta E = 0.05$ эВ, при котором еще наблюдается существенный гистерезис и, в то же время, резко отличаются прямой и обратный ходы ФП. Для энергии отталкивания адсорбированных атомов мышьяка друг от друга, E_i , мы использовали величину 0.134 эВ, ранее определенную нами в работе [3].

В целом изотермы, вычисленные по уравнению (1) с выбранными параметрами, представлены на рис.5. Гистерезис перехода определялся нами как исключенная область давлений, находящаяся между границами метастабильности фаз $c(4 \times 4)$ и $\gamma(2 \times 4)$. Для прямого перехода (большой вертикальный участок на рис.5) граница метастабильности определяется неупорядоченной фазой $\gamma(2 \times 4)$. Для обратного перехода граница метастабильности определяется фазой $c(4 \times 4)$. Данный теоретический гистерезис является максимально возможным. Реально его величина, зависящая от скорости изменения давления мышьяка над поверхностью, должна быть меньше. Видно вполне удовлетворительное согласие между теоретическими изотермами и экспериментально измеренными. Еще раз отметим, что резкий переход

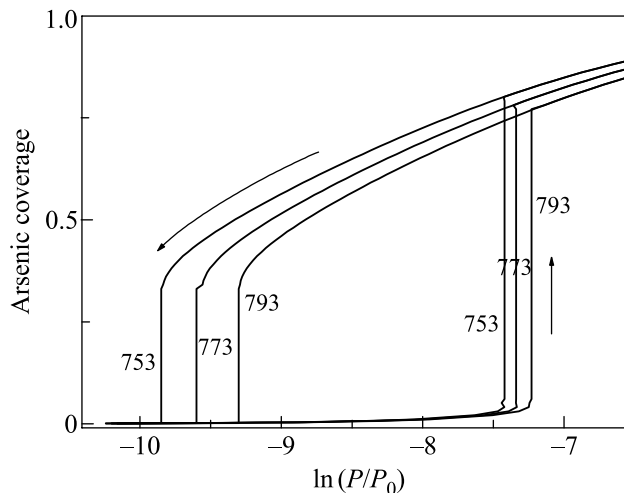


Рис.5. Теоретические изотермы ФП, вычисленные для различных температур 753, 773, 793 К слева направо, соответственно. Значения остальных параметров: $\Delta E = 0.05$ эВ, $E_i = 0.134$ эВ, $E_{st} = 0.6$ эВ

в прямом направлении, то есть переход от $\gamma(2 \times 4)$ к $c(4 \times 4)$, является следствием многочастичных взаимодействий в ранее адсорбированном слое мышьяка. Дело в том, что эти взаимодействия приводят к сильной нелинейности перехода в зависимости от количества адсорбированного мышьяка. Эта нелинейность ярко проявляется при малой степени заполнения поверхности мышьяком, то есть в переходе от $\gamma(2 \times 4)$ к $c(4 \times 4)$. В то же время для обратного направления ФП $c(4 \times 4) \rightarrow \gamma(2 \times 4)$, то есть при высокой начальной степени заполнения поверхности мышьяком нелинейность, фактически не проявляется.

Рассмотренные нами термодинамические свойства ФП $c(4 \times 4) \rightarrow \gamma(2 \times 4)$ во многом будут определять и кинетику ФП. Действительно, для прямого перехода беспорядок-порядок необходимо создание критического двумерного упорядоченного домена, быстрый рост которого приводит к ФП первого рода. Для обратного перехода порядок-беспорядок не требуется создание критического зародыша и ФП будет плавным и близким к непрерывному ФП второго рода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 05-03-32660, # 06-02-16914).

1. A. R. Avery, D. M. Holmes, J. Sudijono et al., Surf. Sci. **323**, 91 (1995).
2. Q. K. Xue, T. Hashizume, and A. Ichemia, Phys. Rev. Lett. **74**, 3177 (1995).
3. Ю. Г. Галицын, Д. В. Дмитриев, В. Г. Мансуров и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 766 (2005).
4. Z. M. Wang and G. J. Salamo, Phys. Rev. B **67**, 125324 (2003).

5. M. J. Begarney, L. Li, C. H. Li et al., Phys. Rev. B **62**, 8092 (2000).
6. A. Ohtake, M. Ozeki, T. Yasida, and T. Hanada, Phys. Rev. Lett. **89**, 206102 (2002).
7. A. Ohtake, P. Kocan, J. Nakamura et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 236105 (2004).
8. K. Kanisawa and H. Yamaguchi, Phys. Rev. B **56**, 12080 (1997).
9. M. Takahasi, Y. Yoneda, N. Yamamoto, and J. Mizuki, Phys. Rev. B **68**, 085321 (2003).
10. C. Hogan, E. Placidi, and R. Del Sole, Phys. Rev. B **71**, 041308(R) (2005).
11. B. Joyce and D. Vvedensky, Material Science and Engineering R **46**, 127 (2004).
12. Э. Зенгуил, *Физика поверхности*, М.: Мир, 1990, с.328.