

## Критические явления в реконструкционном переходе $\beta$ -( $2 \times 4$ ) $\rightarrow$ $\alpha$ -( $2 \times 4$ ) на поверхности (001) GaAs

Ю. Г. Галицын, Д. В. Дмитриев, В. Г. Мансуров, С. П. Мощенко<sup>1</sup>), А. И. Торопов

Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 24 мая 2005 г.

Экспериментально определены критические индексы фазового реконструкционного перехода  $\beta$ -( $2 \times 4$ )  $\rightarrow$   $\alpha$ -( $2 \times 4$ ) на поверхности (001)GaAs. Обнаружено, что фазовый переход (ФП) аналогичен переходу Ван-дер-Ваальса. Экспериментально измерены критические величины  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\Theta_c$ . Применена теория среднего поля, получены трехпараметрические изотермы, согласующиеся с экспериментальными результатами при следующих величинах параметров:  $E_{st} = 0.36$  эВ,  $\Delta E = 0.18$  эВ и  $E_i = 0.134$  эВ. Проведены прецизионные измерения критических показателей  $\beta$  и  $\delta$ . Их значения  $\beta = 1/8$  и  $\delta = 15$  указывают, что ФП является истинно двумерным.

PACS: 64.60.-i, 68.35.Bs

Реконструкционным фазовым переходам (ФП) на поверхности (001)GaAs посвящена обширная литература. Это не удивительно, поскольку эта поверхность является модельной в рассмотрении реконструкций и переходов между ними для полупроводников  $A^3B^5$ . Кроме того, поверхностные реконструкции  $\alpha(2 \times 4)$  и  $\beta(2 \times 4)$  на (001) GaAs, стабилизированные мышьяком, широко используются при создании различных полупроводниковых структур методом МЛЭ. В настоящее время определен состав данных поверхностных фаз. Так высокотемпературная неупорядоченная модификация  $\alpha(2 \times 4)$  имеет поверхностный состав 0.5 атомов галлия и 0.5 атомов мышьяка, тогда как высокоупорядоченная низкотемпературная модификация  $\beta(2 \times 4)$  – 0.25 атомов галлия и 0.75 атомов мышьяка, то есть в первом случае из 8 атомов, приходящихся на элементарную ячейку ( $2 \times 4$ ), на поверхности присутствуют 4 атома мышьяка (в форме двух димеров мышьяка), тогда как во втором есть 6 атомов мышьяка (3 димера). В этом случае формально переход  $\alpha \rightarrow \beta$  в потоке тетрамеров мышьяка связан с адсорбцией двух атомов мышьяка на элементарную ячейку фазы  $\alpha(2 \times 4)$ .

До сих пор не существует последовательной теории реконструкционных ФП на поверхности GaAs, несмотря на имеющийся экспериментальный материал и значительные достижения в понимании устройства отдельных реконструкций. Невыясненными и нерешенными остаются, однако, следующие основные проблемы. Каков тип перехода между As-стабилизированной реконструкцией ( $2 \times 4$ ) и Ga-стабилизированной реконструкцией ( $4 \times 2$ ) на

GaAs(001), то есть является ли этот переход переходом первого или второго рода? Какова размерность перехода, является ли переход на поверхности истинно двумерным? Каковы микроскопические механизмы и движущие силы перехода? Так, в обзорной работе [1] авторы утверждают, что ФП ( $2 \times 4$ )  $\rightarrow$  ( $4 \times 2$ ) на (001)GaAs является непрерывным ФП второго рода. В то же время в работах [2, 3] авторы зафиксировали сосуществование этих фаз методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), что дало основание утверждать, что ФП является переходом первого рода. Другой противоречивый момент заключается в предположении, что латеральное взаимодействие между адсорбированными атомами мышьяка имеет характер притяжения [1], тогда, как хорошо известно, что между однотипными адсорбированными атомами на поверхности полупроводников существует латеральное отталкивание [4, 5].

В наших публикациях [6, 7] мы развивали подход к рассмотрению ФП на (001)GaAs и InAs как к фазовым переходам, индуцированным адсорбцией мышьяка на поверхность (001). В рамках этого подхода мы рассматривали реконструкционные переходы от As-стабилизированной поверхности ( $2 \times 4$ ) до Ga-стабилизированной ( $4 \times 2$ ), как и было принято в большинстве работ. Однако в реальности данный переход является более сложным и происходит через ряд промежуточных реконструкций. Анализ такого перехода требует последовательного рассмотрения каждого элементарного фазового перехода в отдельности. Данная работа посвящена исследованию такого фазового перехода между соседними реконструкциями  $\beta(2 \times 4)$  и  $\alpha(2 \times 4)$ . Методом дифракции быстрых электронов на отражение мы провели прецизи-

<sup>1</sup>)e-mail: sergem@isp.nsc.ru

онные измерения поведения интенсивности дробного рефлекса  $(0\ 2/4)$  при фазовом реконструкционном переходе  $\beta(2 \times 4) \rightarrow \alpha(2 \times 4)$  в широком интервале температур поверхности и давления тетрамеров мышьяка в камере МЛЭ. Дело в том, что дробный рефлекс  $(0\ 2/4)$  в упорядоченной фазе  $\beta(2 \times 4)$  имеет интенсивность  $I$ , сравнимую с интенсивностью зеркального рефлекса, но полностью погашен в неупорядоченной высокотемпературной фазе  $\alpha(2 \times 4)$  (см. рис.1). Отсюда следует, что нормированная интен-

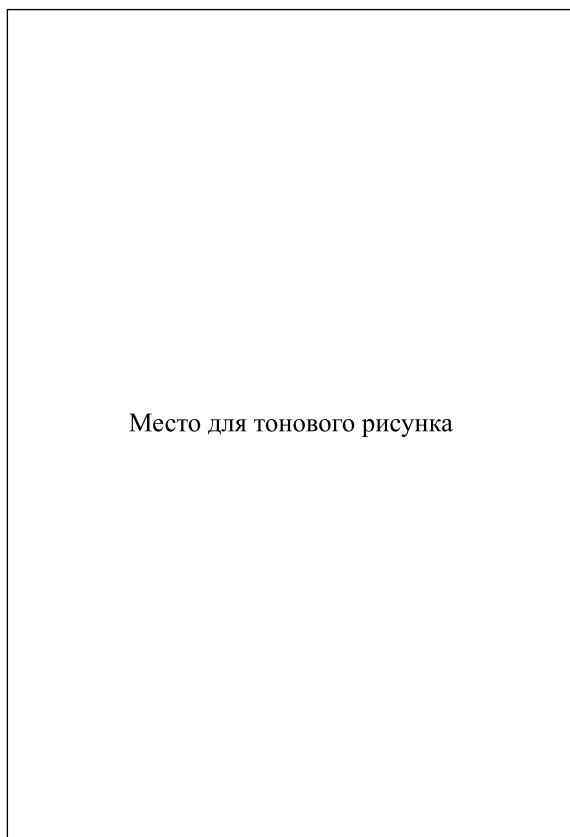


Рис.1. Картина дифракции быстрых электронов на отражения для фаз  $\alpha(2 \times 4)$  – (a) и  $\beta(2 \times 4)$  – (b). Обозначения рефлексов даны внизу каждого фото. Большая яркость соответствует большей интенсивности. Видно, что рефлекс  $(0\ 2/4)$  и симметричный ему  $(0\ \bar{2}/4)$  в фазе  $\beta(2 \times 4)$  имеют интенсивность, сравнимую с зеркальным  $(0\ 0)$ , и погашены в фазе  $\alpha(2 \times 4)$

сивность рефлекса  $(0\ 2/4)$  может быть использована для экспериментального определения параметра порядка  $\eta$  ( $\eta^2 = I/I_0$ ) в указанном реконструкционном фазовом переходе порядок – беспорядок, а его поведение при изменении температуры и давления  $As_4$  поможет выявить природу ФП.

Все эксперименты проводились в 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  $3 \times 3\text{ мм}^2$ . Это обеспечивало достаточную однородность поверхности как по температуре, так и по морфологическому совершенству. Все измерения проводились после выращивания на подложке буферных слоев GaAs толщиной 50 нм. Результаты не зависели от угла падения первичного пучка электронов в области  $1-2^\circ$ . Запись эволюции картин дифракции осуществлялась цифровой видеокамерой с последующей компьютерной обработкой интенсивности рефлексов.

На рис.2 показано поведение интенсивности дробного рефлекса  $(0\ 2/4)$  в азимуте  $[\bar{1}10]$  от давления

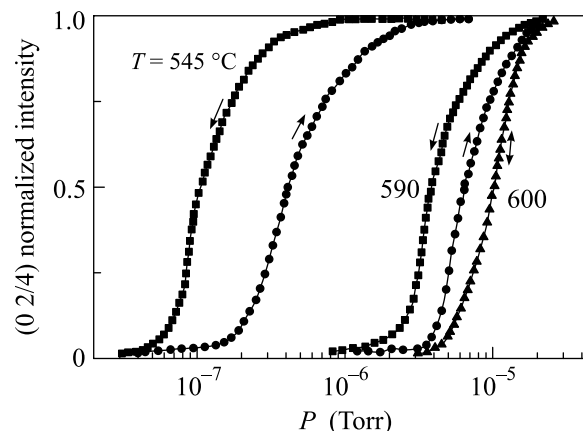


Рис.2. Поведение интенсивности дробного рефлекса  $(0\ 2/4)$  от давления мышьяка при различных температурах. Стрелками показан прямой и обратный ход

тетрамера мышьяка в камере МЛЭ при различных температурах подложки. При увеличении давления мышьяка интенсивность рефлекса  $(0\ 2/4)$  увеличивается и достигает насыщения при определенном давлении, зависящем от температуры образца. Так как адсорбция мышьяка на поверхность увеличивается с увеличением давления, происходит накопление димеров мышьяка и переход от неупорядоченной фазы  $\alpha(2 \times 4)$  с двумя димерами на ячейку  $(2 \times 4)$  к упорядоченной фазе  $\beta(2 \times 4)$  с тремя димерами мышьяка. Прямой и обратный ход изменения интенсивности не совпадают для температуры образца ниже  $595^\circ\text{C}$ , то есть имеет место гистерезис, характерный для ФП первого рода. В то же время для температур выше  $595^\circ\text{C}$  гистерезис не наблюдается. Следовательно, мы имеем ФП первого рода при температурах ниже  $595^\circ\text{C}$ , а при температурах выше  $595^\circ\text{C}$  переход  $\beta(2 \times 4) \rightarrow \alpha(2 \times 4)$  является непрерывным фазовым переходом второго рода. Реализация обоих типов ФП указывает на аналогию с переходом

жидкость-газ типа Ван-дер-Ваальса (ВдВ). Из экспериментальных данных мы определили критическую температуру ФП  $T_c = 595 \pm 5$  °С, критическое давление мышьяка  $P_c = 7 \cdot 10^{-6}$  торр и критическое значение степени заполнения поверхности мышьяком  $\Theta_i = 0.25$ .

Уравнение состояния ВдВ задает связь температуры, давления и плотности газовой и жидкой фаз. В нашем случае уравнение состояния поверхности – это связь давления  $As_4$ , температуры и степени заполнения поверхности мышьяком. Параметром дальнего порядка для классической ВдВ системы является разность плотностей жидкой и газовой фаз. В нашем случае, продолжая аналогию с ВдВ, параметр дальнего порядка ( $\eta$ ) связан с разностью  $\Theta$  числа поверхностных димеров в фазах  $\beta(2 \times 4)$  и  $\alpha(2 \times 4)$  соотношением:  $\Theta = (1 - \eta)/2$  [5]. Измеряя поведение интенсивности дробного рефлекса (0 2/4) в дифракции при ФП  $\beta(2 \times 4) \rightarrow \alpha(2 \times 4)$ , мы фактически измеряем степень заполнения поверхности  $\alpha(2 \times 4)$  атомами мышьяка как функцию давления мышьяка в ростовой камере при той или иной температуре.

Теории среднего поля очень полезны для анализа микроскопических механизмов ФП конкретных систем и специфических особенностей данной задачи. В нашем случае для объяснения экспериментальных результатов, а именно, образования плотной упорядоченной фазы  $\beta(2 \times 4)$  при адсорбции мышьяка на фазе  $\alpha(2 \times 4)$  требуется допустить наличие латерального притяжения между адсорбированными димерами мышьяка. При этом изотерму Лэнгмюра (латеральное взаимодействие между частицами адсорбата отсутствует)  $P/P_0 = \Theta/(1 - \Theta)$ , где  $P$  – давление мышьяка,  $\Theta$  – степень заполнения мышьяком поверхности фазы  $\alpha(2 \times 4)$ , необходимо заменить изотермой Фаулера–Гугенгейма  $P/P_0 = \Theta/(1 - \Theta) \times \exp(-4\Theta E_i/kT)$ , где  $E_i$  — энергия латерального притяжения между димерами мышьяка. Она описывает как ФП первого рода так и ФП второго рода. При  $E_i = 0.075$  эВ будем иметь в нашем случае совпадение с экспериментом то есть  $T_c = 595$  °С. Такая однопараметрическая изотерма уже использовалась в [1] при исследовании ФП  $(2 \times 4) \rightarrow (4 \times 2)$  на (001)GaAs, где авторы получили  $E_i = 0.11$  эВ, так как данный переход происходит при более высокой температуре. Однако такие однопараметрические приближения, возможно, годятся, скажем, для ФП на поверхности однокомпонентных полупроводников кремния и германия или металла. В случае двухкомпонентных полупроводников, каким является арсенид галлия, в реконструкционный переход вовлечены подрешетки мышьяка и галлия. Кроме того, как мы

уже отмечали, адсорбированные димеры мышьяка на поверхности будут отталкиваться. Как минимум, в описании ФП на поверхности (001) арсенида галлия требуется три физических параметра. Трехпараметрическая изотерма в рамках теории адсорбат-индуцированного ФП, по нашему мнению, наиболее корректно будет представлять уравнение состояния поверхности [4, 6, 7]:

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

Это выражение также описывает как фазовые переходы первого рода, так и непрерывные фазовые переходы при температурах выше критической. Поскольку в нашем случае  $T_c = 595$  °С, для параметров можно выбрать следующие значения:  $E_{st} = 0.36$  эВ,  $\Delta E = 0.18$  эВ и  $E_i = 0.134$  эВ. Энергия стабилизации фазы  $\beta(2 \times 4)$   $E_{st}$  возникает, когда на элементарную ячейку  $(2 \times 4)$  фазы  $\alpha(2 \times 4)$  происходит адсорбция одного димера мышьяка. Эту величину можно отождествить с разностью поверхностных энергий фаз  $\alpha(2 \times 4)$  и  $\beta(2 \times 4)$ . Эти величины, нормированные на ячейку  $(1 \times 1)$ , приведены в работах [8, 9]. Поэтому мы имеем  $E_{st} = 0.045 \cdot 8 = 0.360$  эВ. Величина  $\Delta E$  есть энергетические затраты перехода атомов галлия из позиций, которые они занимали в фазе  $\alpha(2 \times 4)$ , в позиции фазы  $\beta(2 \times 4)$ . Эту величину оценить сложно, но обычно можно принять  $\Delta E \approx 0.5 E_{st}$  [4]. Величина энергии отталкивания  $E_i$  варьировалась так, чтобы критическая температура перехода совпала с экспериментально измеренной. Для  $E_i = 0.134$  эВ мы имеем совпадение  $T_c = 868$  К с экспериментальным значением. На рис.3 показаны расчетные трехпараметрические изотермы вблизи критической области. В этой области уравнение (1) упрощается и мы получаем

$$\Delta P = 3/2 \Delta T + 5 \Delta T \Delta \Theta + 15/4 \Delta \Theta^3, \quad (2)$$

где  $\Delta T = (T - T_c)/T_c$ ,  $\Delta \Theta = (\Theta - \Theta_c)/\Theta_c$ ,  $\Delta P = (P - P_c)/P_c$ . Разложение (2) удовлетворяет наиболее общим условиям устойчивости поверхностных фаз  $\alpha(2 \times 4)$  и  $\beta(2 \times 4)$  вблизи критической области. Для критических индексов из (2) на критической изотерме, когда  $\Delta T = 0$ , имеем  $\Delta \theta = 4/15 \Delta P^{1/3}$ , то есть  $\delta = 3$ ; а при условии  $\Delta P = 3/2 \Delta T$ , то есть при отсутствии упорядочивающего внешнего поля, получаем  $\Delta \theta = 4/3 \Delta T^{1/2}$ , то есть  $\beta = 1/2$ . Как и должно быть для теории среднего поля, значения этих индексов совпадают с индексами теории ФП Ландау.

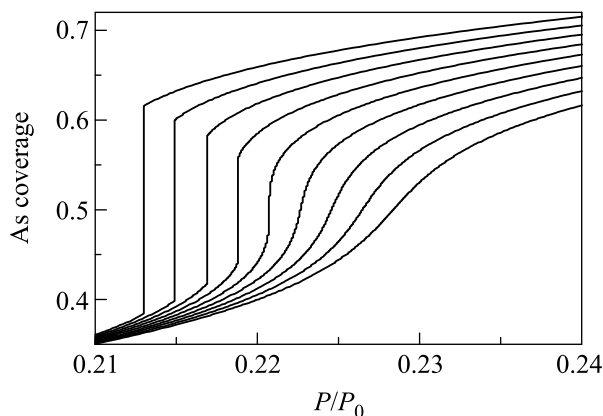


Рис. 3. Расчетные трехпараметрические изотермы вблизи критической точки для различных температур (848–888 К). При расчете использованы следующие параметры:  $E_i = 0.134$  эВ,  $E_{st} = 0.36$  эВ,  $\Delta E = 0.18$  эВ,  $T_c = 868$  К

Заметим, что параметры  $E_{st}$ ,  $\Delta E$  и  $E_i$  могут быть заменены одним параметром  $E_{\text{eff}}$  – эффективного притяжения между димерами мышьяка, оказавшимся для нашего случая равным  $E_{\text{eff}} = 0.075$  эВ. Однако данный параметр не отражает реального латерального взаимодействия в адсорбате, так как однотипные хемосорбированные частицы отталкиваются друг от друга [4, 5].

Еще раз отметим, что критическая температура ФП  $T_c$  зависит от латерального взаимодействия (в разбираемом случае – от величин  $E_{st}$ ,  $\Delta E$  и  $E_i$  или от  $E_{\text{eff}}$ ), но очень важно подчеркнуть, что  $T_c$  не зависит от энергии связи адсорбата (в нашем случае атомов мышьяка) с поверхностью. Характерная энергия латерального взаимодействия ( $E_{\text{lat}}$ ) обычно не превышает 50–100 мэВ, что соответствует температурам ФП 400–600 °С ( $E_{\text{lat}} \sim kT_c$ ). Однако энергия адсорбции, как правило, выше, чем энергия латерального взаимодействия. В нашем случае энергия связи мышьяка с поверхностью  $\sim 3$  эВ, что почти на два порядка превосходит масштаб латеральных взаимодействий! В работе [10] было обнаружено, что адсорбция цезия на поверхность (001)GaAs приводит к понижению температуры ФП  $(2 \times 4) \rightarrow (4 \times 2)$  на  $\sim 100$  °С. Это понижение авторы [10] связали с уменьшением энергии связи (back bonds) атомов мышьяка с поверхностью, то есть с так называемым вертикальным взаимодействием, и полностью проигнорировали латеральное взаимодействие. Такое предположение по существу базируется на лэнгмюровской модели адсорбции. Однако в лэнгмюровской модели вообще отсутствует понятие температуры перехода между различными поверхностными фазами из-за

отсутствия в рамках этой модели самого существования разных поверхностных фаз. Только включение латерального взаимодействия придает температуре ФП физическое содержание.

Кратко обсудим физический смысл параметра  $P_0$  в уравнении (1). Если бы эксперимент проводился в условиях равновесия поверхности арсенида галлия с одноатомным газом мышьяка, тогда  $P = P'_0 \exp(-E_b/kT)$ , где  $P'_0 = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} \cdot kT$ , а  $E_b$  соответствовала бы истинной энергии адсорбции одноатомного мышьяка. Однако, как правило, эксперименты проводятся в молекулярном потоке мышьяка  $\text{As}_4$  при давлениях на несколько порядков выше равновесного давления над поверхностью GaAs. Поэтому в данных условиях на поверхности достигается стационарное адсорбционно-реакционное квазиравновесие и параметр  $P_0$  носит смысл эффективного давления. Подробнее это рассмотрено в нашей работе [7]. Для области относительно низких температур (540–580 °С) из аррениусовской аппроксимации экспериментальных данных получены следующие значения:  $P'_0 = 2 \cdot 10^{11}$  торр и эффективная энергия связи мышьяка с поверхностью  $E \approx 2.75$  эВ.

Согласно современным представлениям, зависимость параметра порядка от температуры и давления вблизи критической области является степенной  $\eta = \Delta T^\beta$ ,  $\eta = \Delta P^{1/\delta}$ , где  $\Delta T = (T - T_c)/T_c$  и  $\Delta P = (P - P_c)/P_c$ . Численные значения критических индексов  $\beta$  и  $\delta$  зависят от размерности пространства, в котором совершается ФП. Для 3D перехода  $\beta = 1/3$ ,  $\delta = 5$ , тогда как для истинно двумерного перехода  $\beta = 1/8$ ,  $\delta = 15$ . Критические индексы ФП не совпадают с индексами Ландау, так как в теории среднего поля пренебрегают существенным вкладом флуктуаций параметра порядка вблизи критической точки. Поведение адсорбционных фаз на поверхности металлов часто имеет черты двумерности, см. [5]. Априори неочевидно, будут ли реконструкционные переходы на поверхности (001) GaAs иметь двумерный характер. As-стабилизированная реконструкция  $\beta(2 \times 4)$  на (001) GaAs охватывает три поверхностных плоскости и совсем не эквивалентна простым адсорбционным фазам на поверхности металлов. При ФП  $\beta(2 \times 4) \rightarrow \alpha(2 \times 4)$  в перестройке задействованы три поверхностных плоскости, поэтому ситуация не совсем аналогична ФП в монослойном адсорбционном слое на поверхности металлов.

Мы провели прецизионные измерения зависимости интенсивности дробного рефлекса (0 2/4) от температуры и давления вблизи критической области с целью определения численных значений критических индексов. На рис.4 представлена температур-

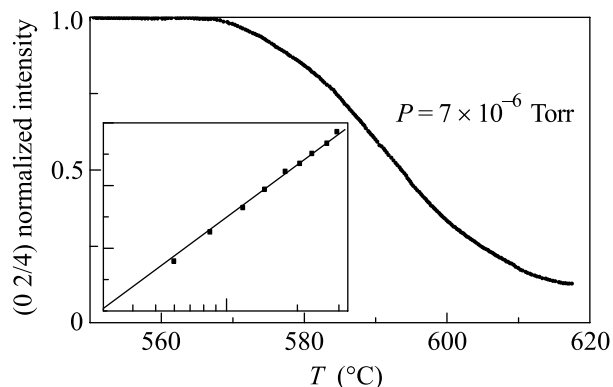


Рис.4. Температурная зависимость интенсивности рефлекса (0 2/4) на критической изобаре. На вставке представлена зависимость в логарифмических координатах (точки), через которую проведена сплошная прямая, соответствующая  $\beta = 1/8$

ная зависимость интенсивности рефлекса (0 2/4) на критической изобаре ( $P_c = 7 \cdot 10^{-7}$  торр.). На вставке зависимость  $I/I_0 = ((T_c - T)/T_c)^{2\beta}$  представлена в двойном логарифмическом масштабе и из наклона определен критический индекс  $\beta = 1/7-1/8$ . На рис.5 показана зависимость интенсивности от дав-

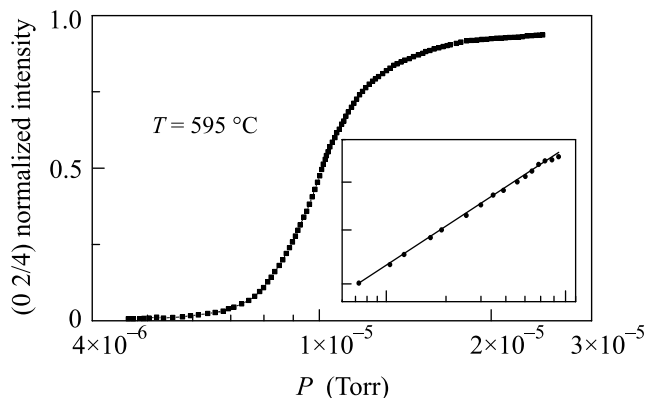


Рис.5. Зависимость интенсивности рефлекса (0 2/4) от давления на критической изотерме. На вставке представлена зависимость в логарифмических координатах (точки), через которую проведена сплошная прямая, соответствующая  $\delta = 15$

ления на критической изотерме. Аналогично, представленная в двойном логарифмическом масштабе на вставке, эта зависимость дает критический индекс  $\delta = 13 \div 15$ . Таким образом, полученные значения критических индексов указывают, что фазовый реконструкционный переход  $\beta(2 \times 4) \rightarrow \alpha(2 \times 4)$  является истинно двумерным.

Интересно сравнить наши результаты с результатами группы исследователей Арканзасского университета [11, 12]. Авторы данных работ пришли к выводу что изучаемый ими процесс коалесценции 2D островков GaAs фазы  $\alpha(2 \times 4)$ , возникших на поверхности  $\beta(2 \times 4)$ , является двумерным. Однако критический индекс  $\delta$  в этих работах не измерялся, но оценивался из данных СТМ ex situ. Мы полагаем, что более корректно изучать ФП на поверхности дифракционным методом in situ, что и продемонстрировано в данной работе.

Таким образом, мы изучили ФП  $\alpha(2 \times 4) \rightarrow \beta(2 \times 4)$  на поверхности (001)GaAs. Было обнаружено, что ФП аналогичен переходу Ван-дер-Ваальса. Экспериментально измерены критические параметры  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\Theta_c$ . Применена теория среднего поля ФП  $\alpha(2 \times 4) \rightarrow \beta(2 \times 4)$ , получены трехпараметрические изотермы с параметрами  $E_{st} = 0.36$  эВ,  $\Delta E = 0.18$  эВ и  $E_i = 0.134$  эВ, согласующиеся с экспериментальными результатами. Проведены прецизионные измерения критических показателей  $\beta$  и  $\delta$ . Их значения  $\beta = 1/8$  и  $\delta = 15$  указывают, что ФП является истинно двумерным.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 05-03-32660).

1. Н. Yamaguchi and Y. Horikoshi, Phys. Rev. **51**, 9836 (1995).
2. J. Behrend, M. Wassermeier, L. Daweritz, and K.H. Ploog, Surf. Sci. **342**, 63 (1995).
3. J. Behrend, M. Wassermeier, and K. H. Ploog, Surf. Sci. **372**, 307 (1997).
4. V. P. Zhdanov and B. Kasemo, Surf. Sci. Reports **20**, 113 (1994); V. P. Zhdanov, *Elementary Physico-chemical Processes on Solid Surfaces*, Plenum, N.Y., 1991.
5. Э. Зенгуил, *Физика поверхности*, М.: Мир, 1990, с. 328–330.
6. Ю. Г. Галицын, С. П. Мощенко, А. С. Суранов, ФТП **34**, 180 (2000).
7. Ю. Г. Галицын, В. Г. Мансуров, С. П. Мощенко, А. И. Торопов, ФТП **34**, 978 (2000).
8. M. Itoh, Progr. Surf. Sci. **66**, 53 (2001).
9. J. E. Northrup and S. Frooyen, Phys. Rev. B **50**, 2015 (1994).
10. О. Е. Терещенко, В. Л. Альперович, А. С. Терехов, Письма ЖЭТФ **79**, 163 (2004).
11. V. P. LaBella, Z. Ding, D. W. Bullock et al., Int. Journal of Modern Physics B **15**, 2301 (2001).
12. Z. Ding, D. W. Bullock, P. M. Thibado et al., Surf. Sci. **540**, 491 (2003).