

Реконструкционный переход $(4 \times 2) \rightarrow (2 \times 4)$ на поверхности $(001)\text{InAs}$ и GaAs

© Ю.Г. Галицын[†], С.П. Мощенко, А.С. Суранов

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 15 сентября 1998 г. Принята к печати 19 марта 1999 г.)

Детально изучены фазовые переходы между различными реконструкциями на поверхности $(001)\text{GaAs}$ и InAs методом дифракции быстрых электронов на отражение. Предложена кинетическая схема взаимодействия As_4 с поверхностью. Показано, как модифицировать основные уравнения, описывающие фазовый переход, если переходы происходят в потоке As_4 вместо As_2 . Предложена модель перехода $(4 \times 2) \rightarrow (2 \times 4)$ как реконструкционного перехода в слое атомов металла, стабилизированного последующей адсорбцией мышьяка. Существенное отличие переходов в GaAs от InAs обусловлено более жесткими силовыми константами. Метастабильные разупорядоченные фазы играют важную роль в непрерывной эволюции от $(2 \times 4)\beta$ до (4×2) фазы в GaAs .

К настоящему времени методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) и сканирующей туннельной микроскопией (СТМ) детально исследованы различные реконструкции полярных поверхностей $(001)\text{GaAs}$ и InAs . Прекрасный обзор по реконструкциям на поверхности $(001)\text{GaAs}$ дан в [1].

По мере изменения отклонения от стехиометрии поверхности $(001)\text{GaAs}$ от As -обогащенной до Ga -обогащенной на ней наблюдается широкий спектр различных реконструкций: $c(4 \times 4) \rightarrow (2 \times 4)\gamma \rightarrow (2 \times 4)\beta \rightarrow (2 \times 4)\alpha \rightarrow (2 \times 6) \rightarrow (3 \times 1) \rightarrow (4 \times 2)\beta \rightarrow (4 \times 6)_{cl} \rightarrow (4 \times 8)$. В то же время для $(001)\text{InAs}$, в разительном контрасте с GaAs , наблюдается всего две реконструкции: As -стабилизированная $(2 \times 4)\beta$ и In -стабилизированная $(4 \times 2)\beta$! Ясно, что фазовый переход для GaAs $(2 \times 4)\beta \rightarrow (4 \times 2)\beta$ проходит через промежуточные реконструкции $(2 \times 4)\alpha \rightarrow (2 \times 6) \rightarrow (3 \times 1)$, тогда как для InAs этот переход осуществляется непосредственно.

Наиболее изученными реконструкциями на поверхности (001) являются As -стабилизированная $(2 \times 4)\beta$ и Ga -стабилизированная $(4 \times 2)\beta$ [1]. Эти поверхности морфологически устроены совершенно одинаково. К примеру, терраса фазы (2×4) состоит из периодически расположенных трапециoidalных канавок глубиной $\sim 3 \text{ \AA}$ и шириной нижнего и верхнего основания 8 и 12 \AA соответственно. Длина канавок в направлении $[\bar{1}10]$ обычно составляет $\sim 1000 \text{ \AA}$. Верхний слой террасы состоит из атомов As со степенью заполнения $\Theta_{\text{As}} = 0.5$. Второй слой фазы (2×4) состоит из атомов Ga со степенью заполнения 0.75. Третий слой полностью заполнен атомами As . Реконструкция (4×2) топологически устроена аналогично. Однако для нее канавки имеют направление в $[110]$, ортогональное к $[\bar{1}10]$, и верхний слой состоит из атомов Ga . Направление канавок в этих структурах определяется направлением димеризации атомов верхнего слоя. Для фазы (2×4) это димеры мышьяка, а для фазы (4×2) — димеры галлия.

Такое "одномерное" строение реконструированных сверхструктур полярной грани (001) обусловлено про-

цессом уменьшения числа оборванных связей (dangling bonds) путем образования димеров в верхнем слое поверхности, с одной стороны, и релаксационным процессом, возникающим из-за переноса электронной плотности с атома галлия на атом мышьяка, приводящего к смещению атомов и образованию димерных вакансий в верхнем слое, с другой стороны. Для поверхностного атома Ga гибридизация близка к p^0sp^2 вместо обычной объемной sp^3 . Для атома As — s^2p^3 . Структуры $(4 \times 2)\beta$ и $(2 \times 4)\beta$ удовлетворяют так называемой электронно-счетной модели Чади и Пэшли [2,3]. В элементарной ячейке оборванные связи аниона должны быть заполнены электронами, а оборванные связи катиона — пусты.

Несмотря на детальное знание поверхностных структур данных полупроводников, фазовые переходы между различными реконструкциями и микроскопические детали таких переходов в отличие от Si и Ge к настоящему времени не получили достаточного внимания. В данной работе исследуются фазовые переходы от $\text{Ga}(\text{In})$ -стабилизированной структуры (4×2) к As -стабилизированной реконструкции (2×4) . Особое внимание мы уделяем топологическим особенностям перехода.

Сделаем ряд замечаний о типах фазовых переходов на поверхности. Этот вопрос не такой простой. К примеру, фазовый переход на поверхности $(111)\text{Si}$ $(7 \times 7) \rightarrow (1 \times 1)$ определен Зенгуилом [4] как переход первого рода, в то же время, по утверждению Менха, этот переход является непрерывным, т.е. переходом второго рода [5]. Напомним, что в непрерывном фазовом переходе параметр дальнего порядка изменяется плавно и сосуществование фаз в этом переходе исключено. В то же время в переходах первого рода имеется сосуществование двух фаз, зарождение и рост новой фазы из исходной, а параметр порядка изменяется скачком. Прямые наблюдения СТМ показывают одновременное сосуществование доменов как $\text{Ga}(\text{In})$ -стабилизированных фаз, так и As -стабилизированных фаз [6,7]. Следовательно, это является достаточным основанием считать, что фазовые

[†] E-mail: sergem@isp.nsc.ru

переходы $(4 \times 2) \rightarrow (2 \times 4)$ в GaAs и InAs являются переходами первого рода.

Упорядочение частиц на поверхности обычно исследуется дифракционным методом. Интенсивность наблюдаемых дробных рефлексов должна быть пропорциональна квадрату параметра дальнего порядка. И в принципе дифракционный метод позволяет корректно соотнести параметр порядка с интенсивностью дифракционного пучка. Однако интенсивность пучка сложным образом зависит также и от размера доменов и их функции распределения по размерам. Кроме того, в электронограммах всегда присутствует фон; оказывает влияние на интенсивность дифракционных пучков также и неоднородность образца. Поэтому определить детальную зависимость параметра порядка от температуры, а следовательно, и тип перехода экспериментально только по изменению интенсивности дифракционного пучка довольно сложно. В таких измерениях с уверенностью фиксируются плавные изменения (температурная область перехода в несколько десятков градусов) или резкие изменения интенсивности (область — не более $5\text{--}10^\circ\text{C}$). Тогда в экспериментальном плане плавные изменения интенсивности можно определять как непрерывные фазовые переходы, в то время как резкие изменения интенсивности определять как разрывные переходы. Так были определены фазовые переходы $(4 \times 2) \rightarrow (2 \times 4)$ на $(001)\text{InAs}$ и GaAs . Резкие изменения интенсивности зеркального рефлекса (ИЗР) в ДБЭО InAs ($\Delta T < 10^\circ\text{C}$) и плавные изменения в GaAs ($\Delta T \approx 30^\circ\text{C}$) авторы [8] связали с переходами первого и второго рода соответственно.

Эксперимент

Эксперименты по исследованию фазовых переходов проводились в установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) фирмы Riber. Исследовались образцы с сингулярными гранями $(001) \pm 0.2^\circ$ размером $3 \times 3 \text{ мм}^2$. Регистрация ДБЭО картин проводилась как с помощью

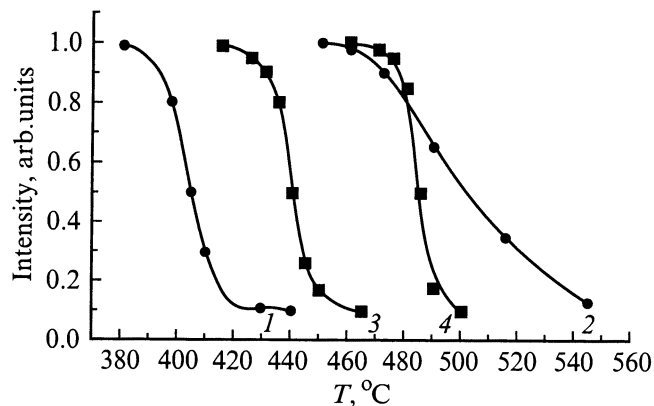


Рис. 1. Изменение интенсивности зеркального рефлекса от температуры при различных давлениях As_4 : 1 — ИЗР в InAs , $P = 3 \cdot 10^{-8}$ Торр, 2 — ИЗР в GaAs $P = 3 \cdot 10^{-8}$ Торр, 3 — ИЗР в InAs $P = 10^{-6}$ Торр, 4 — ИЗР в InAs $P = 7.8 \cdot 10^{-6}$ Торр. 3, 4 — из работы [8].

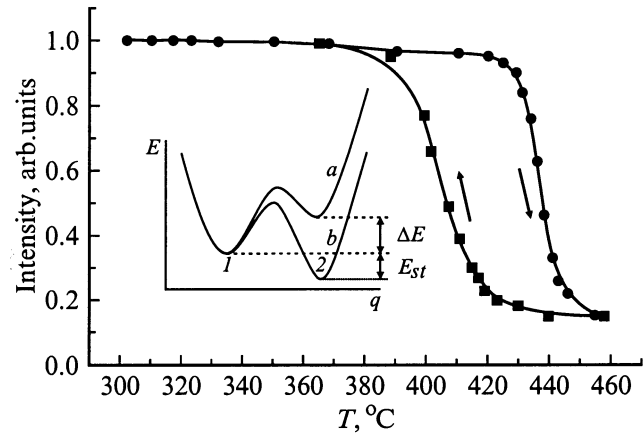


Рис. 2. Изменение интенсивности дробного рефлекса $(0, 1/4)$ в InAs от температуры. На вставке — зависимость потенциальной энергии атома $\text{In}(\text{Ga})$ от координаты смещения q в элементарной ячейке фазы $(4 \times 2)\beta$. a — кривая энергии для чистой фазы (4×2) ; b — энергия после хемосорбции As_2 . Цифрами (1) и (2) указаны позиции атомов $\text{Ga}(\text{In})$.

фосфоресцирующего экрана, так и с помощью видеосистемы "Фотон-Микро". Энергия первичного пучка электронов 10 кэВ . Область изменения температуры образца GaAs $450\text{--}600^\circ\text{C}$ и $350\text{--}500^\circ\text{C}$ для InAs . Давление As_4 изменялось в области $2 \times 10^{-8}\text{--}2 \times 10^{-6}$ Торр. Химическая обработка образцов перед загрузкой в камеру детально описана в работе [9]. Реконструкционные переходы изучались на поверхностях буферных слоев толщиной 0.5 мкм , предварительно выращенных МЛЭ. Ростовые условия были оптимизированы для получения гладких поверхностей со сверхструктурой $(2 \times 4)\beta$.

Изменение интенсивности зеркального рефлекса (ИЗР) в ДБЭО при изменении температуры образца при фазовом переходе $(2 \times 4) \rightarrow (4 \times 2)$ для GaAs и InAs представлено на рис. 1. Скорость изменения температуры составляла $3^\circ\text{C}/\text{мин}$. Это изменение ИЗР непосредственно связано с фазовым переходом $(2 \times 4) \rightarrow (4 \times 2)$. Действительно, для дробного рефлекса $(0, 1/4)$ фазы (2×4) изменение интенсивности при фазовом переходе в целом соответствовало изменению ИЗР. Для $(001)\text{InAs}$ температурное изменение этого рефлекса приведено на рис. 2. Прежде всего отметим, что в InAs наблюдаются более резкие изменения ИЗР, чем в арсениде галлия. Ранее это было отмечено в работе [8]. В InAs наблюдается гистерезис перехода, тогда как в GaAs он почти отсутствует. С увеличением давления As_4 переход сдвигается в область высоких температур. Аррениусовская зависимость величины давления от обратной температуры перехода дает величину эффективной энергии активации для арсенида индия $2.5\text{--}3 \text{ эВ}$.

В работе [8] была предложена модель поверхностного фазового перехода $(4 \times 2) \rightarrow (2 \times 4)$ на $(001)\text{InAs}$ и GaAs в потоке As_4 . Авторы также обратили внимание, что фазовый переход от $\text{Ga}(\text{In})$ -стабилизированной по-

верхности к As-стабилизированной поверхности более резкий в InAs, чем в GaAs. Причиной фазового перехода, по мнению авторов, является взаимодействие ближайших димеров As_2 в фазе (2×4) и димеров $Ga_2(In_2)$ в фазе (4×2) . Это взаимодействие носит характер притяжения. Такое предположение позволило авторам объяснить ряд экспериментальных данных: гистерезис перехода в InAs и его отсутствие в GaAs, резкость перехода в InAs и плавность в GaAs. Причина различия, по мнению авторов [8], лежит в более сильном латеральном взаимодействии поверхностных димеров мышьяка в InAs, чем в GaAs. Переход непрерывен, если энергия взаимодействия меньше 0.12 эВ, и является переходом первого рода, если она больше этой величины. Они оценили величину энергии латерального взаимодействия в 0.15 эВ для InAs и 0.11 эВ для GaAs.

Однако при статистическом анализе фазового перехода авторы сделали некорректное, по нашему мнению, предположение относительно равенства химического потенциала димеров мышьяка на поверхности химическому потенциалу тетрамера мышьяка в газовой фазе. Дело в том, что реакция конверсии $As_4 \rightarrow As_2$ является необратимой. В этом случае более корректно говорить об адсорбционно-реакционном равновесии мышьяка с поверхностью и обсуждать результаты в рамках определенной кинетической схемы взаимодействия As_4 с поверхностью. Вызывает также сомнение, что взаимодействие димеров мышьяка носит характер притяжения, как правило, хемосорбированные газовые молекулы на поверхности отталкиваются друг от друга, на что указывают и экспериментальные результаты по термодесорбции мышьяка с поверхности (001) как для InAs, так и для GaAs [10]. Более того, авторами [8] не был предложен микроскопический механизм фазового перехода, а роль переходных структур (3×1) , (2×6) для GaAs не обсуждалась. В фазовом переходе задействованы как минимум две атомные плоскости, в отличие от [8], где рассматривалась только поверхностная плоскость.

Обсуждение результатов

Так как реконструкционные переходы изучаются, как правило, в потоке As_4 , рассмотрим детальнее реакцию конверсии $As_4 \rightarrow As_2$. В наших работах [11–14] и в работах [15,16] было убедительно показано, что диссоциативная хемосорбция As_4 осуществляется через парное взаимодействие на поверхности двух молекул As_4^* , находящихся в преадсорбционном состоянии (precursor state). Десорбция As_4 из преадсорбционного состояния происходит с константой $k_2 = k_2^0 \exp(-E_2/kT) = 0.625 \cdot 10^8 \exp(-0.4 \text{ эВ}/kT) 1/c$ [16]. В рамках простой реакционной схемы взаимодействие As_4 с поверхностью описывается следующими элементарными реакциями:

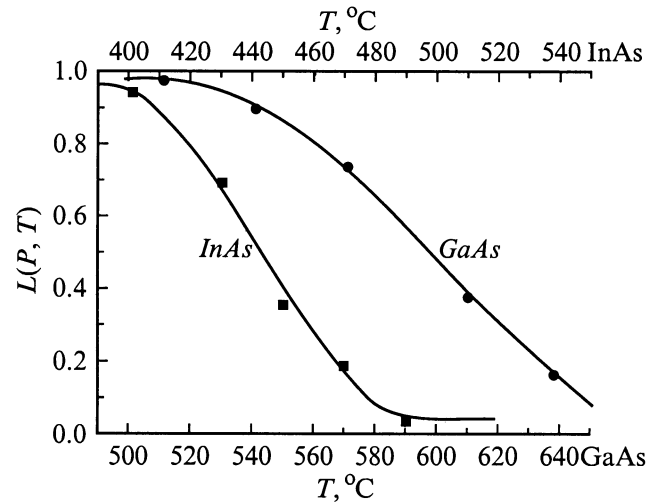
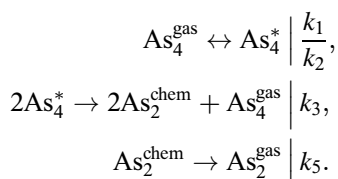
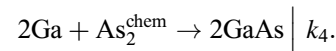


Рис. 3. Температурная зависимость $L(P, T)$ при $k_1P = 10^{-1}$ ($P = 10^{-7}$ Торр).

Если на поверхности имеется Ga, происходит реакция эпитаксиального роста:



Мы полагаем, что As_2^{chem} является той же структурной димерной единицей мышьяка, которая определяет верхний слой фазы (2×4) . Для степени заполнения поверхности димерами мышьяка Θ_{As} в приближении стационарности по промежуточным продуктам As_2^{chem} , As_4^* имеем

$$\Theta_{As} = \frac{k_1P/k_5}{1 + k_1P/k_5} \frac{1}{y} (\sqrt{1+y} - 1)^2 = L(P) \cdot F(y), \quad (1)$$

где

$$y = \frac{4k_1k_3P}{(k_1P + k_2)^2} \left(1 + \frac{k_1P}{k_4 + k_5} \right).$$

Функция $F(y) \approx 1$ при $y \rightarrow \infty$ и $F(y) \ll 1$ при $y \rightarrow 0$. Ее физический смысл — указать на различие адсорбционно-десорбционного равновесия поверхности непосредственно с газовой фазой As_2 , при котором As_2^{chem} образуется без промежуточной стадии крекинга, с адсорбционно-реакционным равновесием поверхности с As_4 . В силу нелинейности реакции крекинга существенное различие между газовыми фазами As_2 и As_4 возникает при относительно малых давлениях мышьяка. При этих условиях десорбционный поток As_4^* с поверхности большой по сравнению с реакционным потоком крекинга и $F(y) \ll 1$. Как пример, укажем на существенное различие коэффициента встраивания As_4 по сравнению с As_2 в решеточные места при гомоэпитаксии (001)GaAs. При $T = 595^\circ\text{C}$ для As_4 он меньше в 3–4 раза даже при $P = 10^{-6}$ Торр [17].

Квазиленгмюровская изотерма $L(P)$ отличается от обычной тем обстоятельством, что происходит адсорбция молекул As_4 , в то время как десорбция осуществляется молекулами As_2 . На рис. 3 показана зависимость

$L(P, T)$ при $P = 10^{-7}$ Торр. Для построения этой зависимости использована константа k_5 , определенная в работе [10]. Из рис. 3 видно, что более резкие изменения наблюдаются для арсенида индия, что качественно соответствует эксперименту (рис. 1, 2). С учетом $F(y)$ в принципе нетрудно согласовать температурную зависимость выражения (1) с экспериментальными кривыми. Однако, как подчеркивалось выше, интенсивность измеренного дифракционного пучка зависит не только от Θ_{As} , к тому же уравнение (1) не содержит собственно фазовый переход. По существу это обычная монотонная зависимость степени покрытия от давления и температуры. Метастабильные и нестабильные области в уравнении (1) отсутствуют, следовательно, не объясняется гистерезис, наблюдаемый экспериментально (см. рис. 2). Итак, в отличие от адсорбционно-десорбционного равновесия поверхности с газовой фазой As_2 в нашем случае — адсорбционно-реакционного равновесия поверхности с As_4 — достаточно хорошим приближением может быть замена в уравнениях, представленных далее и описывающих фазовый переход, степени заполнения димерами мышьяка Θ_{As} на функцию $L(P)F(y)$.

Модель фазового перехода

В фазе $(4 \times 2)\beta$ содержится 0.5 монослоя атомов Ga в поверхностном слое и 0.75 атомов As во втором от поверхности слое; в фазе $(2 \times 4)\beta$ — 0.5 атомов As в первом слое и 0.75 атомов Ga во втором слое. Следовательно, чтобы произошел фазовый переход, необходимо адсорбировать 0.75 атомов мышьяка и 0.25 атомов галлия. 0.25 атомов мышьяка идет на завершение построения второго слоя фазы $(4 \times 2)\beta$ (он же третий слой фазы $(2 \times 4)\beta$) и 0.5 атомов мышьяка образуют верхний слой фазы $(2 \times 4)\beta$. Источником атомов галлия могут служить кластеры галлия на поверхности или атомы галлия могут поставляться путем "растворения" доменов фазы (4×2) под действием потока As_4 .

Отметим следующий существенный момент. Если атомы Ga поставляются в выбранную элементарную ячейку как бы из внешнего источника, то они неизбежно будут встроены в соответствующие узлы ячейки (2×4) . Однако только такой процесс недостаточен для образования домена фазы (2×4) . С одной стороны, некоторые узлы, занятые атомами Ga в фазе $(4 \times 2)\beta$, являются вакантными в фазе $(2 \times 4)\beta$. С другой стороны, узлы, вакантные в фазе $(4 \times 2)\beta$, должны быть заняты атомами Ga в фазе $(2 \times 4)\beta$. Неизбежно требуется реакция переброса двух атомов Ga на ячейку из одной позиции в другую. Отметим при этом, что одна реакция переброса сразу удовлетворяет двум вышеуказанным требованиям. Схема такого переброса показана на рис. 4. Конфигурация атомов галлия после переброса станет стабильной только после хемосорбции As_2 , т.е. образования димера мышьяка на поверхности. Изменение потенциальной энергии такого переброса показано на вставке к рис. 2. Обратный переход атомов галлия из (2) в (1) будет

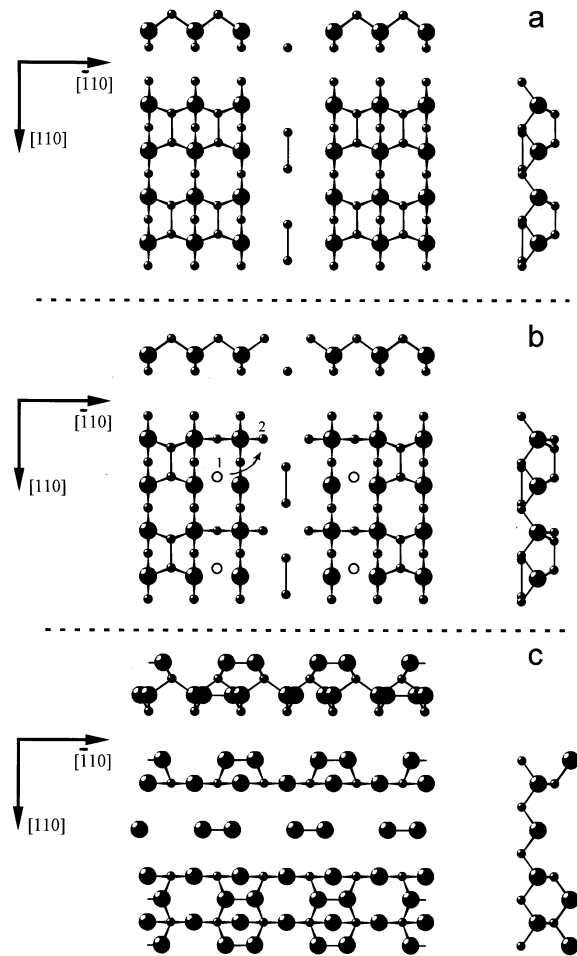


Рис. 4. Схема реконструкционного перехода $(4 \times 2)\beta \rightarrow (2 \times 4)\beta$, малые черные шары — атомы In(Ga), большие — атомы As. *a* — исходная фаза $(4 \times 2)\beta$; *b* — переходная реконструкция. Стрелками указан переброс атомов Ga(In) из позиции (1) в позицию (2). *c* — конечная фаза $(2 \times 4)\beta$. Заметим, что направление канавок изменяется с $[110]$ на $[\bar{1}10]$.

индуцироваться десорбцией As_2 с поверхности. Фактически мы имеем дело с индуцированной адсорбцией мышьяка фазовым переходом в слое атомов галлия из реконструкции (4×2) в (1×4) . Аналогичный фазовый переход, индуцированный адсорбцией газовых молекул, описан в работе [18]. Переброс атомов галлия из (1) в (2) связан с затратой энергии ΔE . Тогда для свободной энергии системы, состоящей из адсорбированного слоя мышьяка и верхнего слоя атомов галлия, применяя обычный статистический подход, имеем

$$F_1 = \Delta E \Theta_{\text{Ga}} + kT [\Theta_{\text{Ga}} \ln \Theta_{\text{Ga}} + (1 - \Theta_{\text{Ga}}) \ln(1 - \Theta_{\text{Ga}})] - E_c \Theta_{\text{Ga}} \Theta_{\text{As}}, \quad (2)$$

$$F_2 = -E_a \Theta_{\text{As}} + kT [\Theta_{\text{As}} \ln \Theta_{\text{As}} + (1 - \Theta_{\text{As}}) \ln(1 - \Theta_{\text{As}})], \quad (3)$$

где E_c — энергия стабилизации позиции (2) после адсорбции димеров мышьяка, Θ_{Ga} — доля атомов галлия,

переброшенных из позиции (1) в позицию (2). Химический потенциал адсорбированных димеров мышьяка определяется:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{d(F_1 + F_2)}{d\Theta_{As}} \\ &= -E_a + kT \ln \left(\frac{\Theta_{As}}{(1 - \Theta_{As})} \right) - E_c \Theta_{Ga}, \end{aligned} \quad (4)$$

$F_1 + F_2$ как функция от Θ_{Ga} должна быть минимальна, т.е. $d(F_1 + F_2)/d\Theta_{Ga} = 0$, тогда

$$\Delta E + kT \ln(\Theta_{Ga}/(1 - \Theta_{Ga})) - E_c \Theta_{As} = 0. \quad (5)$$

Объединяя (4) и (5), получим

$$\begin{aligned} \exp(\mu + E_a)/kT &= \Theta_{As}/(1 - \Theta_{As}) \\ &\times \exp \left\{ -E_c/kT (1 + \exp[(\Delta E - E_c \Theta_{As})/kT]) \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Так как $\mu_{gas} = kT \ln P/P_0$, имеем

$$\begin{aligned} P &= P_0 \exp(-E_a/kT) \Theta_{As}/(1 - \Theta_{As}) \\ &\times \exp \left\{ -E_c/kT (1 + \exp[(\Delta E - E_c \Theta_{As})/kT]) \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнения (6) и (7) определяют фазовую диаграмму перехода $(4 \times 2) \rightarrow (2 \times 4)$. Если P — давление As_4 , тогда следует заменить $\Theta_{As} \rightarrow L(P)F(y)$. При $T < T_c$ происходит разделение фаз на поверхности. Для области температур 400–600°C, соответствующей фазовым переходам в InAs и GaAs, величины ΔE и E_c лежат в области 0.1–0.3 и 0.3–0.5 эВ соответственно [18,19]. В отличие от работы [8], где физической причиной перехода считается латеральное притяжение хемосорбированных димеров мышьяка, в нашей модели физической причиной является взаимодействие атомов мышьяка с атомами галлия, приводящее к понижению энергии фазы (1×4) слоя атомов галлия. Более того, в выражениях (6) и (7) можно учесть отталкивание димеров мышьяка на поверхности. При обычных величинах энергии латерального отталкивания (0.1–0.2 эВ) существенного изменения в характере фазового перехода не происходит [19].

Фазовый переход, описанный выше, более характерен для InAs, чем для GaAs. При переходе в GaAs возникают промежуточные структуры (3×1) , (2×6) и $(2 \times 4)\alpha$. Фаза (3×1) в СТМ не обнаруживается, но наблюдается в ДБЭО. В то время как (2×6) хорошо фиксируется как в ДБЭО, так и в СТМ [1]. Почему в InAs можно непосредственно осуществить переход, а в GaAs он идет через цепь промежуточных фаз. Одна из главных причин этого — существенное различие упругих силовых констант в этих кристаллах. Связи в GaAs более жесткие, силовые константы на 30–40% превышают таковые в InAs. Напомним также, что температура начала интенсивного неконгруэнтного разложения $(001)GaAs$ — 650°C, InAs — 520°C.

Имеется глубокая аналогия рассматриваемых нами переходов с переходами $(2 \times 1) \rightarrow (7 \times 7)$ и $(2 \times 1) \rightarrow c(2 \times 8)$ на $(111)Si$ и Ge, где силовые константы так же сильно различаются. Для Si, как кристалла с более жесткими связями, переход происходит через промежуточную рекострукцию (5×5) и интенсивность дифракционных рефлексов изменяется непрерывно в области температур 250–500°C [5]. Для Ge имеет место резкий переход вблизи 100°C. Далее, для Si переход $(7 \times 7) \rightarrow (1 \times 1)$ осуществляется в $\Delta T \sim 100^\circ C$ вблизи 1120°C для Ge $(2 \times 8) \rightarrow (1 \times 1)$ в $\Delta T \sim 3^\circ C$ вблизи 300°C. Если в кремнии переход $(7 \times 7) \rightarrow (1 \times 1)$ связан с исчезновением дефектов упаковки (stacking faults), димеров и условных пор (corner-holes), т.е. требует значительной реорганизации элементарной ячейки (7×7) , то в германии переход $(2 \times 8) \rightarrow (1 \times 1)$ определяется только коррелированной диффузией адатомов германия вдоль направления $[110]$ [5,20]. В кремнии переход с идентичными искажениями решетки, как в германии, невозможен из-за возникновения большой упругой энергии [5].

Итак, в $(001)GaAs$ невозможно преодолеть энергетический барьер при непосредственном переходе $(4 \times 2)\beta \rightarrow (2 \times 4)\beta$. Возникают метастабильные промежуточные реконструкции (3×1) и (2×6) , требующие меньших энергетических затрат. Если в фазе $(4 \times 2)\beta$ в результате адсорбции заполнить второй слой атомов мышьяка полностью, тогда для перехода в фазу (2×6) требуется дальнейшая адсорбция 2/6 атомов мышьяка и из внешнего источника — 2/6 атомов галлия. Из трех ячеек (4×2) формируются две ячейки (2×6) . Анализ показывает — необходим перебор только одного атома галлия на ячейку (2×6) . Хотя это требует значительно меньших энергетических затрат, чем непосредственный переход $(2 \times 4)\beta$, однако и этот переход осуществляется через промежуточную фазу (3×1) . Вначале адсорбция мышьяка в канавку фазы $(4 \times 2)\beta$ индуцирует диффузионный поток 1/6 части атомов галлия в выбранную ячейку. Тогда степень заполнения верхнего слоя галлия становится 2/3, т.е. из трех димеров присутствуют два и одна димерная вакансия. В ДБЭО возникает дробный рефлекс $(0, 1/3)$ фазы (3×1) . Фаза (3×1) нестабильна. Она не удовлетворяет электронно-счетной модели, так как на две ячейки (3×1) требуется 12 электронов, а имеется только 11, и глубоко лежащее состояние мышьяка остается незаполненным. При добавлении к фазе (3×1) новой порции 1/6 части атомов галлия и дополнительной адсорбции 2/6 части атомов мышьяка возникает фаза (2×6) . Эта фаза более стабильна. Хотя она также не удовлетворяет электронно-счетной модели, но регулярное расположение димерных цепочек галлия и мышьяка в этой фазе создает минимальные упругие напряжения [1]. Заметим далее, в фазе (2×6) степень заполнения второго слоя атомов галлия 5/6, т.е. выше чем в стабильной фазе $(2 \times 4)\beta$, где она равна 0.75. Следовательно, дальнейший переход $(2 \times 6) \rightarrow (2 \times 4)\beta$ осуществляется через фазу $(2 \times 4)\alpha$, в которой второй слой галлия заполнен полностью. Фаза $(2 \times 4)\beta$ получается из (2×6) снова добавлением по 1/6 части атомов и галлия, и мышьяка.

Итак, фазовый переход $(4 \times 2)\alpha \rightarrow (2 \times 4)\alpha$ происходит ступенчато с добавлением по 1/6 части атомов галлия и мышьяка на ячейку.

Отметим существенный момент. Данная последовательность фазовых превращений в арсениде галлия представляет элементарные процессы встраивания атомов в узлы решетки. Весь переход $(4 \times 2)\alpha \rightarrow (2 \times 4)\alpha$ фактически эквивалентен эпитаксиальному росту 0.5 монослоя $(001)\text{GaAs}$. Адсорбция определенного количества мышьяка на поверхность индуцирует диффузионный подвод такого же количества галлия. Именно достаточная устойчивость наполовину заполненного верхнего слоя атомов галлия позволяет осуществить последовательные фазовые перестройки поверхности и полностью завершить его эпитаксиальный рост до монослоя. Очевидно, обратный процесс десорбции мышьяка с поверхности приводит к деструкции узлов решетки слоя атомов галлия. Галлий на поверхности остается не только в виде Ga-стабилизированных фаз, то также индуцирует различного рода беспорядок на поверхности. Обнаружение и исследование таких иррегулярных беспорядочных Ga-стабилизированных фаз методом СТМ и ДБЭО интенсивно проводится в настоящее время [1,6,7,21]. Фазовые переходы на поверхности $(001)\text{GaAs}$ по существу являются фазовыми переходами порядок–беспорядок.

В InAs процесс происходит по-другому. Верхний слой атомов индия в фазе $(4 \times 2)\alpha$ после адсорбции мышьяка становится неустойчивым. Перераспределение атомов индия в этом слое между новыми узлами приводит к новой стабильной структуре. Фактически здесь мы имеем обычный структурный фазовый переход. В процессе десорбции мышьяка беспорядочных фаз индия не возникает. Достаточно слабая связь с кристаллом верхнего слоя атомов индия в In-стабилизированной фазе $(4 \times 2)\alpha$ стимулирует процесс образования инертных кластеров индия и стабильной фазы $(4 \times 2)\beta$. Именно в механизме перехода принципиальное отличие арсенида индия от арсенида галлия.

Таким образом, детально рассмотрены фазовые переходы между различными реконструкциями на поверхности $(001)\text{GaAs}$ и InAs . Предложена кинетическая схема взаимодействия As_4 с поверхностью. Показано, как модифицировать основные уравнения, описывающие фазовый переход, если переходы происходят в потоке As_4 вместо As_2 . Предложена модель перехода $(4 \times 2) \rightarrow (2 \times 4)$ как реконструкционного перехода в слое атомов металла, стабилизированного последующей адсорбцией мышьяка. Существенное отличие переходов в GaAs от InAs обусловлено более жесткими силовыми константами.

Работа поддержана РФФИ (грант № 96-03-33916-а).

Список литературы

- [1] Q. Xue, T. Hashizume, A. Ichimiya, T. Ohno, Y. Hasegawa, T. Sakuraj. *Sci. Rep. RITU*, **A44**, 113 (1997).
- [2] D.J. Chadi. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 834 (1987).
- [3] M.D. Pashley. *Phys. Rev. B*, **40**, 10 481 (1989).

- [4] Э. Зенгуил. *Физика поверхности* (М., Мир, 1990) с. 535.
- [5] W. Monch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Berlin, Springer, 1993) p. 366.
- [6] J. Behrend, M. Wassermeier, L. Daweritz, K.H. Ploog. *Surf. Sci.*, **342**, 63 (1995).
- [7] J. Behrend, M. Wassermeier, K.H. Ploog. *Surf. Sci.*, **372**, 307 (1997).
- [8] H. Yamaguchi, Y. Horikoshi. *Phys. Rev. B*, **51**, 9836 (1995).
- [9] Ю.Г. Галицын, В.Г. Мансуров, В.И. Пошевнев, Р.А. Соколов. *Поверхность*, **7**, 59 (1992).
- [10] C. Sasaoka, Y. Kato, A. Usui. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2338 (1993).
- [11] Yu.G. Galitsyn, V.G. Mansurov, I.I. Marahovka. *Phys. Low-Dim. Struct.*, **5/6**, 75 (1997).
- [12] Yu.G. Galitsyn, V.G. Mansurov, I.I. Marahovka. *Phys. Low-Dim. Struct.*, **7**, 55 (1997).
- [13] Ю.Г. Галицын, И.И. Мараховка, С.П. Мощенко. *ДАН*, **359**, 48 (1998).
- [14] Ю.Г. Галицын, И.И. Мараховка, С.П. Мощенко, В.Г. Мансуров. *Письма ЖТФ*, **24**, 31 (1998).
- [15] E.S. Tok, J.H. Neave, J. Zang, F.E. Allegretti, B.A. Joyce, T.S. Jones. *Surf. Sci.*, **371**, 277 (1997).
- [16] C.T. Foxon, B.A. Joyce. *Surf. Sci.*, **50**, 434 (1975).
- [17] J.C. Garcia, C. Neri, J. Massies. *J. Cryst. Growth*, **98**, 511 (1989).
- [18] V.P. Zhdanov. *Surf. Sci. Reports*, **12**, N 5, 185 (1991).
- [19] В.П. Жданов. *Элементарные физико-химические процессы на поверхности* (М., Наука, 1988) с. 320.
- [20] N. Takeuchi, A. Selloni, E. Tosatti. *Phys. Rev. B*, **49**, 10 757 (1994).
- [21] A.R. Avery, D.M. Holmes, T.S. Jones, B.A. Joyce, G.A. Briggs. *Phys. Rev. B*, **50**, 8098 (1994).

Редактор В.В. Чалдышев

The reconstruction transition $(4 \times 2) \rightarrow (2 \times 4)$ on $(001)\text{InAs}$ and GaAs surfaces

Yu.G. Galitsyn, S.P. Moshchenko, A.S. Suranov

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Surface structure transitions on $(001)\text{InAs}$ and GaAs are studied by RHEED technique. The RHEED study shows that the change in surface structure between In-stabilized $(4 \times 2)\beta$ and As-stabilized $(2 \times 4)\beta$ on $(001)\text{InAs}$ is a first-order phase transition with hysteresis. This phase transition can be explained by the interaction between a surface indium atom and As dimer absorbed on the surface. A real surface reconstruction transition on GaAs is a very complex phenomenon. A metastable disordered phases play an important role in the continuous evolution from $(2 \times 4)\beta$ to (4×2) reconstruction in GaAs . A kinetic model of the transition as a function of the surface temperature and pressure of As_4 is proposed.