

А. А. Лямкина¹, С. П. Мощенко²

¹ Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

² Институт физики полупроводников СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: annushka-i@mail.ru

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ФАЗОВОМ РЕКОНСТРУКЦИОННОМ ПЕРЕХОДЕ $\alpha(2 \times 4) \rightarrow \beta(2 \times 4)$ НА ПОВЕРХНОСТИ (001) АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

В данной работе реконструкционный переход $\alpha(2 \times 4) \rightarrow \beta(2 \times 4)$ на поверхности (001) арсенида галлия рассмотрен как фазовый переход в двумерном решеточном газе, описываемом моделью Изинга. Исследованное в эксперименте поведение параметра порядка соответствует представлениям о фазовом переходе. Полученный критический индекс перехода также хорошо согласуется с предсказанием модели Изинга, критическая температура составила 592 °С, оценена энергия латерального взаимодействия поверхностных атомов, составившая 0,03 эВ.

Ключевые слова: фазовый переход, реконструкция, решеточный газ, модель Изинга.

Структура поверхностного слоя значительно отличается от структуры монокристалла по энергетическим причинам. Одна из наиболее простых моделей измененной поверхности связана с образованием так называемых димеров [1]. При этом оборванные связи замыкаются на соседние атомы и периодичность решетки увеличивается в два раза. Экспериментально обнаружены и другие реконструкции, в том числе с периодичностью 4. Чади [2] предложил объяснить ее через образование вакансий, т. е. удаление определенных димеров мышьяка. Это позволяет избежать возможного накопления заряда и еще уменьшить энергию. Экспериментальное подтверждение этой идеи было получено с помощью СТМ Пашли и сотрудниками [3].

Изменения структуры кристалла на поверхности называют реконструкциями и классифицируют по фазам, отличающимся расположением и концентрациями галлия и мышьяка. Фарелл и Палмстрем [4] предложили выделить в пределах реконструкции 2×4 три фазы – α , β и γ . На рис. 1 и 2 приведены иллюстрации фаз $\alpha(2 \times 4)$ и $\beta(2 \times 4)$, переход между которыми изучался в данной работе (кубом выделена элементарная ячей-

ка, светлым обозначены атомы мышьяка, темным – галлия). Практически реализация конкретной фазы зависит от давления, температуры, потоков вещества и других внешних факторов.

В термодинамическом подходе оказывается удобно ввести модель газа, состояние которого будет зависеть от этих параметров. Введение такого газа, называемого решеточным, позволяет использовать для описания фазового перехода в нем модель Изинга [5]¹. Первоначально двумерная модель Изинга была создана для объяснения поведения ферромагнетиков. В ней ферромагнетик представляется как сетка размером $L \times L$, в узлах которой расположены спины. Значение спина в зависимости от ориентации равно +1 или –1. Таким образом, средняя намагниченность (средний спин) лежит между 1 (полная упорядоченность, спины параллельно) и 0. Энергия взаимодействия двух соседних спинов также зависит от ориентации и равна $\pm J$. В данной модели учитывается взаимодействие только ближайших сосе-

¹ См.: <http://www.cip.physik.uni-muenchen.de/~wwieser/sim/isingmag/>

дей, поэтому энергия, приходящаяся на спин, принимает значения от $-4J$ до $+4J$ (в отсутствие внешнего поля).

В соответствии с моделью фазовый переход происходит при критической температуре $kT_c / J = 2,269185$: намагниченность отлична от нуля ниже T_c и равна 0 выше T_c .

При замене спинов на атомы мышьяка и вакансии получится модель двумерного решеточного газа, используемая в данной работе. Она качественно отличается от классической модели идеального газа тем, что в ней молекулы могут занимать строго определенные места – ячейки (рис. 3).

Тем не менее для такого газа можно ввести энтропию, внутреннюю энергию, давление и получить уравнение состояния. Тогда реконструкция поверхности сводится к фазовому переходу, для изучения которого применимы методы термодинамики. Фазовые переходы в решеточном газе интересны тем, что они происходят фактически в двумерной системе, следовательно, критические индексы, зависящие, в том числе от размерности пространства, могут качественно отличаться от характерных для объемной системы.

Модель Изинга использовалась и ранее для описания фазовых реконструкционных переходов на поверхности кристаллов. Впервые она была применена для описания адсорбции на поверхности золота (110) [6]. Но исследования фазовых переходов на поверхности арсенида галлия по-прежнему актуальны, так как они могут дать дополнительную информацию о процессах, идущих во время реконструкции. Замечательное свойство арсенида галлия – двумерный рост широко используется для создания различных наноразмерных объектов, но до сих пор не имеет теоретического объяснения. В то же время такое объяснение необходимо для управления ростом и последующего развития полупроводниковых технологий. Понимание механизмов, ведущих к глобальной перестройке поверхности, может оказаться ключевым для объяснения двумерного роста. Целью данной работы является экспериментальное исследование реконструкционного перехода $\alpha(2 \times 4) \rightarrow \beta(2 \times 4)$ и построение качественной модели этого перехода.

Для исследования структуры поверхности применяются различные методы, в том числе дифракция быстрых электронов на отра-

жение, дифракция медленных электронов, оже-электронная спектроскопия, дифракция рентгеновских лучей, атомно-силовая микроскопия и т. д. Все они имеют достоинства и недостатки, например использование рентгена связано с трудностями генерации монохроматического пучка и детектирования отраженного пучка, хотя нейтральное излучение меньше всего искажает дифракционную кар-

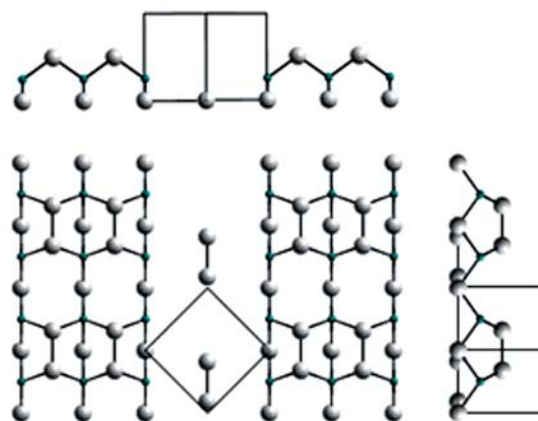


Рис. 1. Реконструкция $\beta(2 \times 4)$

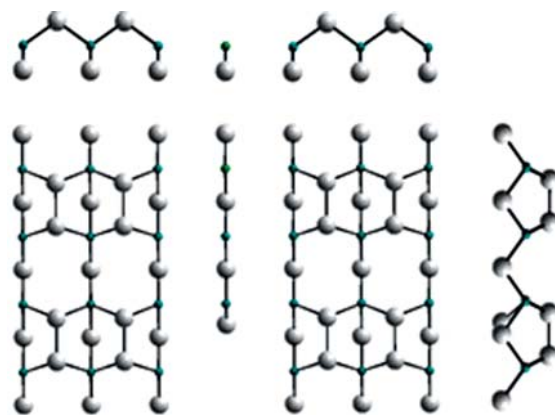


Рис. 2. Реконструкция $\alpha(2 \times 4)$

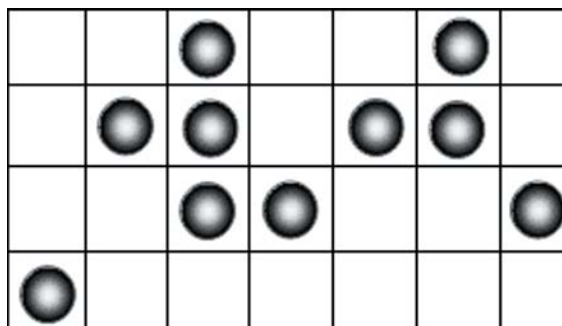
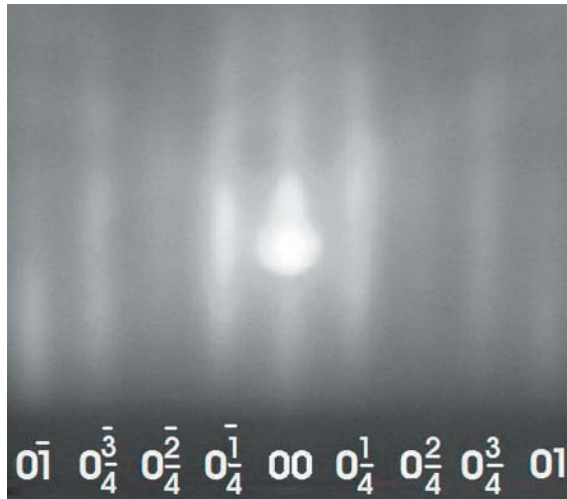
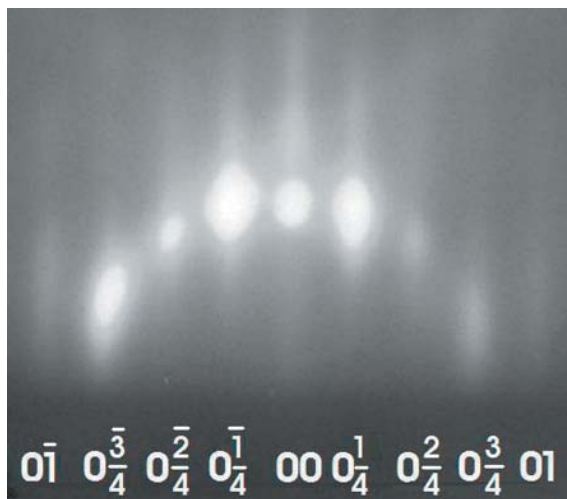


Рис. 3. Схематическое изображение решеточного газа



а



б

Рис. 4. Картина дифракции быстрых электронов на отражение для фаз α (а) и β (б)

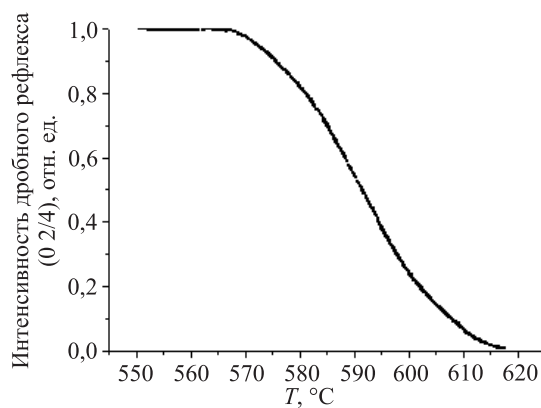


Рис. 5. Зависимость интенсивности дробного рефлекса (0 2/4) от температуры поверхности для давления As_4 $7 \cdot 10^{-6}$ торр

тину. АСМ в данном случае неэффективен, так как острые иглы вносит значительные возмущения и провоцирует фазовый переход. Кроме того, изучение локальных участков не дает информации о поверхности в целом, тогда как фазовый переход идет во всем слое одновременно. Поэтому в данном эксперименте был выбран метод, основанный на дифракции электронов.

Экспериментальное исследование структуры поверхности при рассеянии быстрых электронов проводилось в сверхвысоковакуумной установке фирмы «Riber» с давлением остаточной атмосферы 10^{-8} Па. Установка позволяла проводить эпитаксиальный рост из молекулярных пучков. Она оборудована дифрактометром в геометрии на отражение и прецизионным манипулятором для перемещений образца. Дифрактометр предназначен для контроля очистки поверхности кристалла, наблюдения поверхностных структур и *in-situ* наблюдения за кинетикой эпитаксиального роста.

Энергия первичного пучка регулируется в пределах 5–15 кэВ, характерный размер эмитирующей области термоэлектронного катода ~ 10 мкм. Конденсорная система пушки позволяет получать угловую ширину первичного пучка $\sim 1,5$ мрад. Расстояние от места падения пучка на образец до экрана 325 мм.

Пространственная когерентность первичного пучка является следствием использования практически моноэнергетических ($\Delta E / E \sim 10^{-5} - 10^{-6}$) источников с малой площадью эмиссии ($< 10^{-6}$ см²) и углами расходимости пучка $\alpha_k \sim 10^{-4}$, много меньшими брэгговских углов дифракции, которые обычно составляют $g / 2k \sim 10^{-2}$ рад. Для нашего дифрактометра продольная длина когерентности (вдоль электронного пучка) составляла $\sim 10^3$, а поперечная $\sim 10^2$ А.

На полученной дифракционной картине наблюдаются рефлексы, соответствующие периоду решетки. Анализ интенсивности рефлексов осуществлялся с помощью ПЗС видеосистемы с записью на жесткий диск. Дальнейшая обработка проводилась с помощью программы Scion Image².

Экспериментальные данные представляют из себя видеофайлы с дифракционными картинками. Так как условия эксперимента

² См.: www.scioncorp.com

контролируемо изменялись (давление мышьяка, температура), то они дают информацию о поверхности GaAs и происходящих на ней процессах. Приведенные на рис. 4 дифракционные картины ярко иллюстрируют разницу между α -фазой и β -фазой. Рефлекс (0 2/4) погашен в α фазе и сравним по интенсивности с зеркальным (0 0) в β , поэтому нормированная интенсивность рефлекса (0 2/4) была выбрана параметром порядка нашего фазового перехода. На рис. 5 представлена зависимость нормированной интенсивности дробного рефлекса (0 2/4) от температуры поверхности. Видно, что параметр порядка меняется непрерывно, значит, как и предсказывает модель Изинга, рассматриваемый переход является переходом второго рода. Из симметрии точка перехода должна быть при среднем значении нормированной интенсивности, что соответствует температуре 592 °С.

Как известно [7], при переходе зависимость параметра порядка от температуры вблизи критической температуры имеет вид $\eta = ((T - T_c) / T_c)^\beta$, где β – критический индекс. Для его определения в двойном логарифмическом масштабе был построен участок зависимости I / I_0 от $(T - T_c) / T_c$ около T_c . Результаты построения и аппроксимации представлены на рис. 6. Аппроксимирующая прямая имеет наклон, определенный по методу χ^2 , $0,14 \pm 0,02$, что хорошо соответствует двумерной модели Изинга ($\beta = 0,125$).

Модель Изинга широко используется для описания поверхностей, так как она является аналитической и позволяет легко получить оценки многих параметров. Другая известная модель, основанная на методе Монте-Карло, для описания фазового перехода, к сожалению, не применима, поскольку по мере приближения к точке перехода возрастает масштаб флуктуаций, что приводит к резкому увеличению требуемых вычислительных ресурсов.

Другим предсказанием модели Изинга является безразмерная критическая температура $kT_c / J = 2,27$, где J – энергия взаимодействия ближайших соседей в решеточном газе. Так как в эксперименте критическая температура равна 592 °С, что соответствует $kT_c = 0,075$ эВ, то латеральная энергия взаимодействия равна 0,03 эВ. Если ввести вертикальную и горизонтальную составляющие

энергии атома, равные соответственно энергии химической связи атомов в кристалле и энергии взаимодействия атомов на поверхности, то связи на поверхности оказываются значительно слабее связей с нижними слоями (0,03 и 1–3 эВ).

Предположим, что внешние атомы мышьяка могут разрывать «вертикальные» химические связи и снова образовывать их после перемещения. Тогда механизм реконструкции выглядит следующим образом: мышьяк из внешнего потока садится на поверхность, образуя связи со слоем кристалла, расположенным под ним, а затем атомы начинают перемещаться по поверхности в поисках положения, соответствующего минимуму энергии. При этом сильные химические связи не разрушаются, а «перемещаются» вместе с атомами. Таким образом, двумерный рост арсенида галлия управляется относительно слабыми связями атомов на поверхности.

В данной работе реконструкционный переход $\alpha(2 \times 4) \rightarrow \beta(2 \times 4)$ проанализирован методами термодинамики и теории фазовых переходов. Этот переход действительно является фазовым переходом второго рода, критическая температура составила 592 °С.

Полученный критический индекс перехода также хорошо согласуется с моделью Изинга: $\beta_{\text{эксп}} = 0,141 \pm 0,016$; $\beta_{\text{теор}} = 0,125$, что говорит о том, что переходы на поверхности GaAs вполне можно описывать как двумерные. Определенная нами энергия взаимодействия, равная 0,03 эВ, действительно оказывается много меньше химической энергии

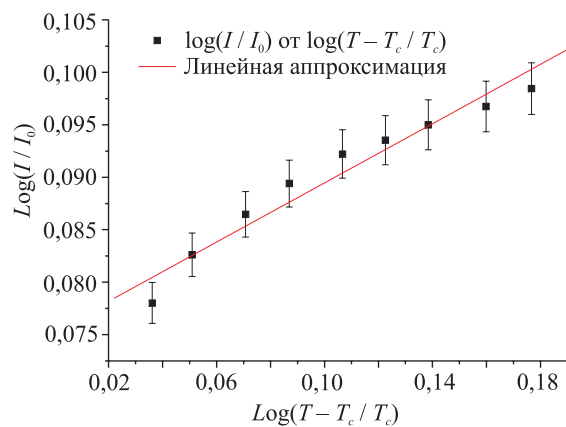


Рис. 6. Зависимость интенсивности рефлекса 0 2/4 от температуры поверхности вблизи T_c в двойном логарифмическом масштабе

связи $\sim 1-3$ эВ. Значит, атомы мышьяка могут перемещаться в пределах поверхности кристалла, образуя структуры, соответствующие минимуму свободной энергии. При этом реконструкция поверхности управляется относительно малыми энергиями латерального взаимодействия. Такой механизм объясняет двумерный рост мышьяка на GaAs.

Список литературы

1. Бахтизин Р. З., Сакурай Т., Хашицуме Т. и др. Атомные структуры на поверхности GaAs(001), выращенной методами молекулярно-лучевой эпитаксии // УФН. 1997. Т. 165, № 11. С. 1227–1240.
2. Chadi D. J. Atomic structure of GaAs(100) – (2×1) and (2×4) reconstructed surfaces // J. Vac. Sci. Technol. 1987. Vol. 5. P. 834–837.
3. Pashley M. D., Times W. et al. Structure of GaAs(001) (2×4) – $c(2 \times 8)$ Determined by Scanning Tunneling Microscopy // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 60. P. 2176 – 2179.
4. Farrell H. H., Palmström C. J. Reflection high energy electron diffraction characteristic absences in GaAs(100) (2×4) -As: A tool for determining the surface stoichiometry // J. Vac. Sci. Technol. 1990. Vol. 8. P. 903–907.
5. Onsager L. A two-dimensional model with order-disorder transition // Phys. Rev. 1944. Vol. 65. P. 117–149.
6. Campuzano J. C., Foster M. S., Jennings G. et al. Au(110) (1×2) -to- (1×1) Phase Transition: A Physical Realization of the Two-Dimensional Ising Model // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 54. P. 2684–2687.
7. Фишер М. Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 221 с.

Материал поступил в редколлегию 12.11.2007