

## **КИНЕТИКА РЕКОНСТРУКЦИОННОГО ПЕРЕХОДА $(2 \times 4) \Rightarrow (3 \times 1(6))$ НА ПОВЕРХНОСТИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ**

Методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) изучались особенности сверхструктурного перехода  $(2 \times 4) \Rightarrow (3 \times 1(6))$  на поверхности GaAs(100) в условиях, вызванных резким изменением потока мышьяка. Получены зависимости интенсивности зеркального рефлекса картины ДБЭО от времени в процессе данного перехода. Результаты измерений проанализированы в рамках кинетической модели ЖМАК (Johnson – Melh – Avrami – Kolmogorov). Установлено, что процесс структурной перестройки является двухэтапным и осуществляется через промежуточное состояние разупорядоченния, при этом на поверхности сосуществуют домены с разными реконструкциями. Определены активационные энергии и скорости фазовых переходов для каждого из этапов. Предложена методика прецизионного определения температуры поверхности GaAs(001), использующая особенности кинетики реконструкционного перехода  $(2 \times 4) \Rightarrow (3 \times 1(6))$ .

*Ключевые слова:* GaAs, поверхность, ДБЭО, реконструкционное состояние.

### **Введение**

Изучению сверхструктурных состояний поверхности GaAs(001) посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ. Это связано с той ролью, которую реконструкция играет в процессах МЛЭ. Формирование гетерограниц при росте сложных структур сопровождается резким изменением состава и плотности поступающих потоков, что может вызывать смену поверхностного реконструкционного состояния. Данное состояние влияет на характеристики процессов взаимодействия адатомов с ростовой поверхностью (процессы адсорбции и десорбции [1; 2], диффузии по поверхности террас [3], встраивания в растущий слой [4]), что в свою очередь влияет на структурное совершенство получаемых гетерограниц [5; 6]. Результаты наших исследований [7] показали важность той роли, которую играет реконструкционное состояние поверхности в процессе формирования морфологии слоев GaAs(001) как при росте методом МЛЭ, так и при вакуумном отжиге. Было обнаружено, что если в процессе вакуумного отжига на поверхности организован режим постоянной смены сверхструктурного состояния (режим циклирования), то процесс вы-

глаживания идет наиболее эффективно. Для объяснения этой особенности и оптимизации условий циклирования требуется понимание механизмов смены реконструкций. Этот вопрос до сих пор остается открытым.

Информация о кинетике и механизмах сверхструктурных переходов необходима также для корректной интерпретации особенностей ДБЭО-осцилляций (например, изменения фазы ДБЭО-осцилляций [8; 9] и эффекта удвоения частоты [8; 10; 11] при варьировании значений угла падения электронов), наблюдаемых при росте в условиях вблизи границы между областями существования реконструкций. Поэтому исследование кинетических аспектов переходов между поверхностными структурами является важной задачей, решение которой поможет в установлении этих механизмов.

Особый интерес представляет сверхструктурный переход от мышьякобогатенной реконструкции  $(2 \times 4)$  к мышьякобеденной  $(3 \times 1(6))$ . Этот интерес вызван тем, что условия существования данного перехода совпадают с областью типичных условий МЛЭ роста GaAs(001), в которых удается получать наиболее структурно совершенные пленки [12].

Изучение структурных особенностей на поверхности кристаллов чаще всего осуществляется методом ДБЭО. Это обусловлено высокой информативностью данного метода, позволяющего проводить *in situ* исследования в процессе МЛЭ роста. ДБЭО-данные содержат информацию о структуре и морфологии изучаемой поверхности. Анализ изменений интенсивности рефлексов ДБЭО-картины в ходе реконструкционных переходов позволяет получать сведения о кинетике протекающих при этом процессов [1].

В данной работе методом ДБЭО изучалась кинетика сверхструктурного перехода  $(2 \times 4) \Leftrightarrow (3 \times 1(6))$  на поверхности GaAs(100), инициированного изменением потока мышьяка.

### Эксперимент

Экспериментальная часть работы выполнена на модернизированной установке МЛЭ соединений  $A^{III}B^V$  «Штат». Для получения потока молекул  $As_2$  использовался источник вентильного типа с зоной крекинга. Поток атомов галлия формировался эффузионной ячейкой. Плотность молекулярных потоков определялась по показанию ионизационного вакуумметра, датчик которого при измерении перемещался на позицию подложки [13]. Зона роста установки была окружена криопанелями, охлаждаемыми жидким азотом, что в сочетании с вентильным источником мышьяка позволяло оперативно и эффективно управлять плотностью потока молекул  $As_2$  в плоскости подложки. Фоновое давление в зоне роста было не хуже  $3 \cdot 10^{-10}$  Торр. Энергия пучка электронов при ДБЭО измерениях составляла 25 кэВ.

Для исследований использовалась *epi-ready* пластина полуизолирующего GaAs(001) с разориентацией 8 угловых минут в направлении [110]. Образец припаивался к молибденовому носителю с помощью индия, что обеспечивало его однородный прогрев. Температура подложки ( $T_s$ ) контролировалась по показаниям термопары, закрепленной в материале носителя, что обеспечивало прямой тепловой контакт термопары с образцом [13]. Перед проведением экспериментов на подложке был выращен буферный слой GaAs толщиной 1 мкм.

В процессе исследований регистрировалась зависимость интенсивности зеркального реф-

лекса (ИЗР) картины ДБЭО от времени при сверхструктурном переходе  $(2 \times 4) \Leftrightarrow (3 \times 1(6))$ . Сверхструктурная перестройка вызывалась путем прекращения поступления потока молекул мышьяка на поверхность подложки. Наблюдения проводились в азимуте [110] при углах падения пучка электронов ( $\alpha$ ) в диапазоне  $0,2-1,95^\circ$ .  $T_s$  изменялась от 550 до 660 °С. Перед каждым измерением поверхность зарастивалась слоем GaAs толщиной 50 нм при  $T_s = 580$  °С. После этого устанавливались выбранные значения  $T_s$  и  $\alpha$ . Плотность потока мышьяка выбиралась такой, чтобы при заданном значении  $T_s$  на поверхности сформировалась реконструкция  $\beta(2 \times 4)$ . После достижения поверхностью стационарного состояния при выбранных параметрах источник мышьяка перекрывался, и регистрировалось изменение ИЗР от времени. В предварительном эксперименте было определено, что при перекрытии вентильного источника плотность потока мышьяка на позиции подложки уменьшалась в 10 раз за время менее чем 0,5 с. Таким образом, кинетика уменьшения плотности потока не оказывала влияния на кинетику сверхструктурных переходов.

### Результаты и обсуждение

Для выбора дифракционных условий, при которых изменение ИЗР наиболее контрастно отражает изменения структуры поверхности роста, были получены зависимости ИЗР при изменении  $\alpha$  в диапазоне значений от  $0,2$  до  $1,95^\circ$ . Эти данные приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что характер изменений ИЗР качественно меняется в зависимости от величины  $\alpha$ . При  $0,2^\circ < \alpha < 0,78^\circ$  ярко выраженных особенностей на зависимостях ИЗР от времени не наблюдается (рис. 1, а, б). Для  $\alpha > 0,9^\circ$  появляются перепады интенсивности (рис. 1, в-з), совпадающие по времени со сверхструктурными изменениями, регистрируемыми на ДБЭО-картине. Наиболее явно они выражены при  $\alpha = 1,36^\circ$ . В дальнейшем все измерения проводились при этом значении угла падения.

Корреляция между характерными особенностями кривой изменения ИЗР ДБЭО и процессами реконструкционных переходов была установлена при сравнительном анализе изменений интенсивности зеркального рефлекса и

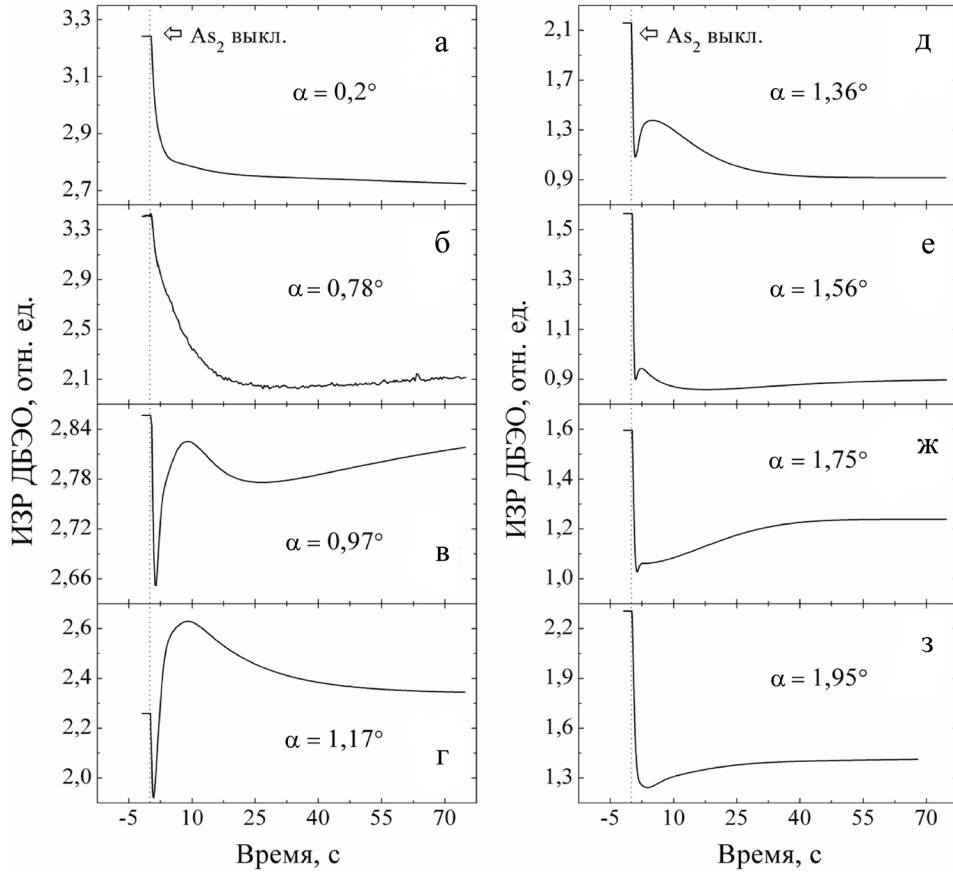


Рис. 1. Эволюция ИЗР ДБЭО в процессе сверхструктурного перехода для различных значений  $\alpha$

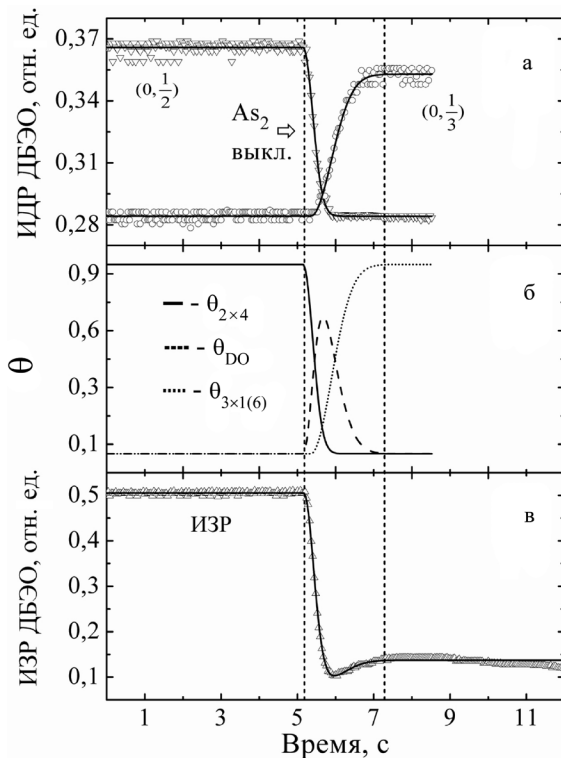


Рис. 2. Изменение интенсивности дробных и зеркального рефлексов при сверхструктурном переходе  $(2 \times 4) \Rightarrow (3 \times 1(6))$

рефлексов дробных порядков картины ДБЭО при этом же значении угла падения.

Согласно [14; 15], изменение интенсивности дробного рефлекса картины ДБЭО отражает и изменение степени покрытия поверхности доменами соответствующего сверхструктурного состояния. На рис. 2 представлены результаты измерений интенсивности дробных (рис. 2, а) и зеркального (рис. 2, в) рефлексов картины ДБЭО при сверхструктурном переходе  $(2 \times 4) \Rightarrow (3 \times 1(6))$ . Изменения интенсивности дробных рефлексов  $(0, 1/2)$  и  $(0, 1/3)$  на рис. 2, а отражают изменение степени покрытия поверхности реконструкциями  $(2 \times 4)$  и  $(3 \times 1(6))$  соответственно. Данные степени покрытия  $\theta_{(2 \times 4)}$  и  $\theta_{(3 \times 1(6))}$  приведены на рис. 2, б. Характер их изменений в процессе перехода  $(\theta_{(2 \times 4)} + \theta_{(3 \times 1(6))} \neq 1)$  свидетельствует о присутствии на поверхности нового структурного состояния. Степень покрытия поверхности областями с этим состоянием  $\theta$  определяется выражением

$$\theta = 1 - \theta_{(2 \times 4)} - \theta_{(3 \times 1(6))}$$

Поскольку на картине ДБЭО дополнительные рефлексы, не соответствующие рекон-

струкциям  $(2 \times 4)$  и  $(3 \times 1(6))$ , отсутствуют, то это состояние может характеризоваться только симметрией  $(1 \times 1)$ . При этом процесс перехода сопровождается увеличением интенсивности диффузного фона, максимальная интенсивность которого совпадает по времени с максимумом  $\theta$ . На этом основании мы связываем новое структурное состояние с состоянием разупорядочения поверхности DO (*disordered*) [16]. Таким образом, переход  $(2 \times 4) \Rightarrow (3 \times 1(6))$  представляет собой последовательность двух переходов типа *порядок*  $\Rightarrow$  *беспорядок* и *беспорядок*  $\Rightarrow$  *порядок*:  $(2 \times 4) \Rightarrow$  DO и  $DO \Rightarrow (3 \times 1(6))$  соответственно.

Эволюция ИЗР, измеренная одновременно с эволюциями дробных рефлексов, была представлена в виде линейной комбинации функций  $\theta_{(2 \times 4)}$  и  $\theta_{(3 \times 1(6))}$  с соответствующими весовыми коэффициентами (рис. 2, в). Весовыми коэффициентами в данном случае выступают

интенсивности зеркального рефлекса  $I_{\text{ИЗР}}^{(2 \times 4)}$ ,  $I_{\text{ИЗР}}^{(3 \times 1(6))}$  и  $I_{\text{ИЗР}}^{\text{DO}}$  для поверхности GaAs(001) в сверхструктурных состояниях  $(2 \times 4)$ ,  $(3 \times 1(6))$  и DO соответственно [17]. На рис. 2, в видно, что расчетная кривая ИЗР полностью совпадает с экспериментальными данными. Следовательно, ИЗР несет в себе ту же информацию о степени покрытия поверхности доменами с различными сверхструктурными состояниями, что и интенсивности дробных рефлексов. В области высоких температур (более  $550^\circ\text{C}$ ) отношение *полезный сигнал / шум* для ИЗР значительно превышает аналогичную величину для дробных рефлексов. Поэтому в данной работе при изучении особенностей сверхструктурного перехода  $(2 \times 4) \Rightarrow (3 \times 1(6))$  предметом исследований являлось поведение ИЗР.

Эволюция ИЗР в процессе сверхструктурного перехода при изменении температуры подложки в диапазоне  $570\text{--}614^\circ\text{C}$  приведена на рис. 3. Анализ этих данных был осуществлен в рамках кинетической модели ЖМАК (Johnson–Melh–Avrami–Kolmogorov) [18–20]. Правомерность применения этой модели подтверждается характером полученных результатов, позволяющих рассматривать сверхструктурную перестройку поверхности как процесс зарождения островков новой фазы, их последующего роста и слияния. Согласно этой моде-

ли, в случае, когда фазовый переход осуществляется путем зарождения и роста зародышей, изменение доли новой фазы с течением времени  $t$  описывается выражением

$$\theta_{\text{new}} = 1 - \exp(-\gamma(t-t_0)^n),$$

где  $\theta_{\text{new}}$  – степень заполнения объема системы новой фазой;  $\gamma$  – параметр, характеризующий скорость фазового перехода;  $t_0$  – момент его начала;  $n$  – размерность системы, в которой осуществляется переход. Если скорость зарождения зародышей в единице объема постоянна, то  $n = m + 1$ , если же количес-

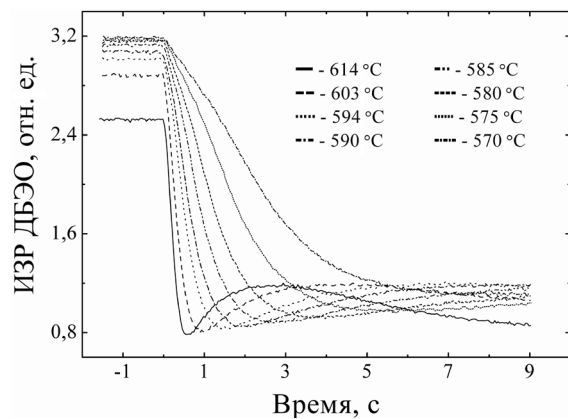


Рис. 3. Эволюция ИЗР в процессе сверхструктурного перехода при изменении температуры подложки в диапазоне  $570\text{--}614^\circ\text{C}$

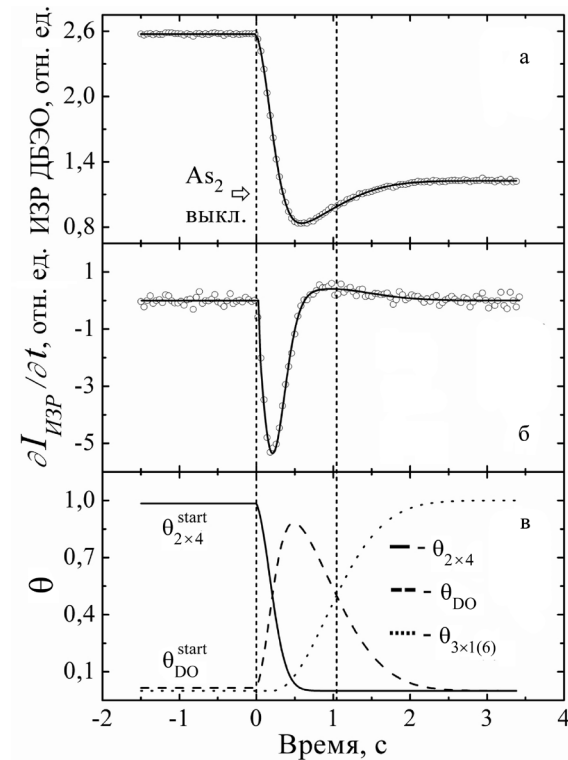


Рис. 4. Анализ эволюции ИЗР в рамках кинетической модели ЖМАК

тво зародышей в процессе фазового перехода неизменно, то  $n = m$ .

Результаты анализа представлены на рис. 4. Видно, что модельная кривая описывает корректно как экспериментальные данные (рис. 4, а), так и их производные по времени (рис. 4, б). Полученные зависимости  $\theta_{(2 \times 4)}$  и  $\theta_{(3 \times 1(6))}$  (рис. 4, в) позволили установить степени сверхструктурных переходов  $n^\alpha = 2$  и  $n^\beta = 2$  (рис. 5 а, б). На рис. 5 переменная  $\zeta$  – натуральный логарифм от времени, а  $\chi$  – двойной натуральный логарифм от ИЗР;  $\alpha$  и  $\beta$  означают сверхструктурные переходы  $(2 \times 4) \Rightarrow DO$  и  $DO \Rightarrow (3 \times 1(6))$  соответственно. Так как эти степени совпадают с размерностью системы ( $n = m = 2$  для  $2D$ ), то переходы характеризуются фиксированным числом зародышей новой фазы на протяжении всего процесса. Анализ температурной зависимости скорости сверхструктурных переходов  $(2 \times 4) \Rightarrow DO$  и  $DO \Rightarrow (3 \times 1(6))$  позволил установить значения их активационных энергий: 3,44 и 3,73 эВ соответственно (рис. 6).

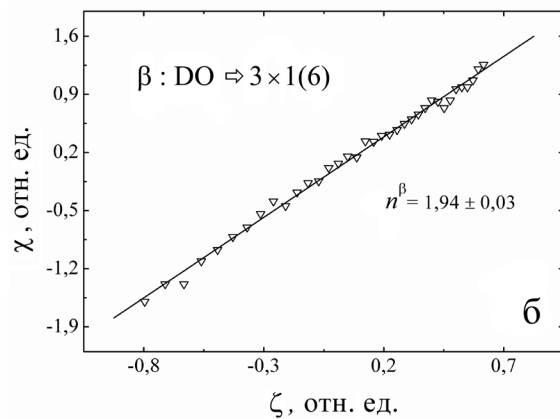
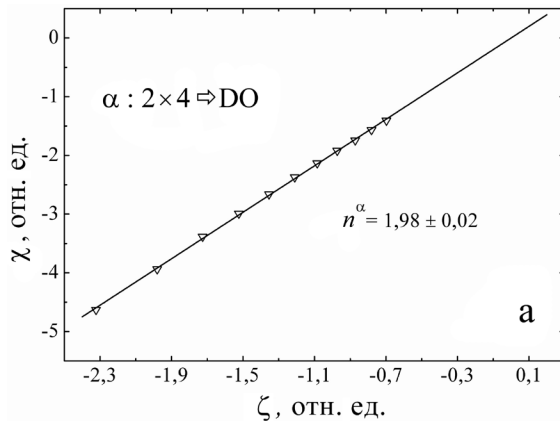


Рис. 5. Степень сверхструктурных переходов  $(2 \times 4) \Rightarrow DO$  и  $DO \Rightarrow (3 \times 1(6))$

Следует также отметить, что производная зависимости ИЗР от времени (см. рис. 4, б) имеет четко выраженную особенность – минимум, положение которого зависит только от температуры. Данное обстоятельство может быть использовано для процедуры прецизионного определения температуры подложек GaAs(001) (рис. 7)

### Заключение

Методом ДБЭО проведено исследование сверхструктурного перехода  $(2 \times 4) \Rightarrow (3 \times 1(6))$  на поверхности GaAs(001), вызванного резким прекращением подачи потока мышьяка. Показано, что изменение интенсивности зеркального рефлекса картины ДБЭО отражает изменение степени покрытия поверхности областями с различными сверхструктурными состояниями. Полученные экспериментальные данные

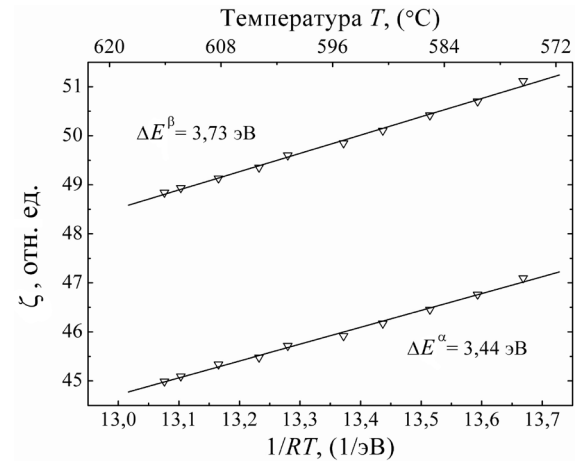


Рис. 6. Значения активационных энергий сверхструктурных переходов  $(2 \times 4) \Rightarrow DO$  и  $DO \Rightarrow (3 \times 1(6))$

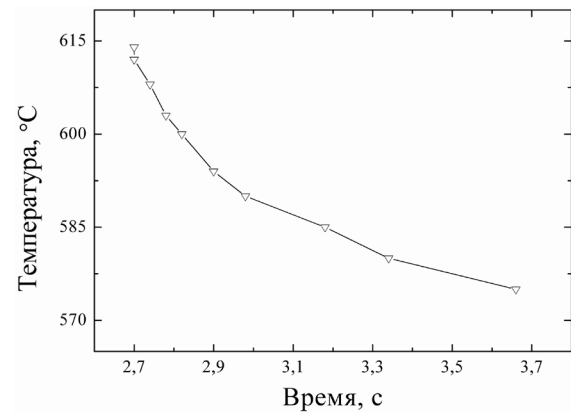


Рис. 7. Калибровочная зависимость для процедуры прецизионного определения температуры подложек GaAs(001)

проанализированы в рамках кинетической модели ЖМАК (Johnson – Melh – Avrami – Kolmogorov). На основе проведенного анализа сделаны следующие выводы.

Переход поверхности GaAs(001) из состояния  $(2 \times 4)$  в  $(3 \times 1(6))$  представляет собой комплекс из двух переходов: *порядок*  $\Leftrightarrow$  *беспорядок* и *беспорядок*  $\Leftrightarrow$  *порядок*. Под *беспорядком* (DO) понимается самостоятельное структурное состояние поверхности.

Сверхструктурные перестройки проходят по островковому механизму через процесс зарождения островков, их роста и слияния.

Переходы  $(2 \times 4) \Leftrightarrow$  DO и DO  $\Leftrightarrow (3 \times 1(6))$  характеризуются фиксированным числом зародышей на протяжении всего процесса. Определены активационные энергии этих переходов: 3,44 и 3,73 эВ соответственно.

Предложена методика прецизионного определения температуры поверхности GaAs(001), использующая особенности кинетики реконструкционного фазового перехода  $(2 \times 4) \Leftrightarrow (3 \times 1(6))$ .

### Список литературы

1. Yamaguchi H., Horikoshi Y. Influence of surface reconstruction on the As desorption process from a (001) GaAs surface evaluated by improved high-energy electron-reflectivity measurements // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44. P. 5897–5900.
2. Yamaguchi H., Horikoshi Y. As desorption from GaAs and AlAs surfaces studied by improved high-energy electron-reflectivity measurements // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71. P. 1753–1759.
3. Hata M., Watanabe A., Isu T. Surface diffusion length observed by in situ scanning microprobe reflection high-energy electron diffraction // J. Crystal Growth 1991. Vol. 111. P. 83–87.
4. Путьато М. А., Семягин Б. Р., Васев А. В. и др. Встраивание мышьяка из потоков молекул  $As_2$  и  $As_4$  при МЛЭ GaAs на поверхности (001) с различными сверхструктурными состояниями // Тез. VIII Рос. конф. «Полупроводники-2007» (30 сентября – 5 октября, 2007, Екатеринбург, Россия). Екатеринбург, 2007. С. 115.
5. Braun W., Ploog K. H. In situ technique for measuring Ga segregation and interface roughness at GaAs/AlGaAs interfaces // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 5. P. 1993–2001.
6. Moshegov N. T., Sokolov L. V., Toropov A. I. et al. The influence of surface reconstruction on the GaAs/AlAs interface formation by MBE // Inst. Phys. Conf. Ser. 1996. Vol. 145. P. 97–102.
7. Васев А. В., Путьато М. А., Семягин Б. Р. и др. Роль сверхструктурных фазовых переходов в формировании морфологии поверхности GaAs(001) // Тез. VIII Рос. конф. «Полупроводники-2007» (30 сентября – 5 октября, 2007, Екатеринбург, Россия). Екатеринбург, 2007. С. 100.
8. Zhang J., Neave J. H., Dobson P. J. et al. Effects of diffraction conditions and processes on RHEED intensity oscillations during the MBE growth of GaAs // Appl. Phys. A 1987. Vol. 42. P. 317–324.
9. Crook G. E., Eyink K. G., Campbell A. C. et al. Effects of Kikuchi scattering on reflection high-energy electron diffraction intensities during molecular-beam epitaxy GaAs growth // J. Vac. Sci. Technol. A 1989. Vol. 7. P. 2549–2553.
10. Dobson P. J., Joyce B. A., Neave J. H. et al. Current understanding and applications of the RHEED intensity oscillation technique // J. Crystal Growth 1987. Vol. 81. P. 1–8.
11. Sakamoto T. RHEED oscillations in MBE and their applications to precisely controlled crystal growth // Physics, fabrication and applications of multilayered structures / Ed. P. Dhez, C. Weisbuch. N. Y.: Plenum Publishing Corporation, 1988. P. 93–110.
12. Лубышев Д. И., Преображенский В. В., Мигаль В. П. и др. Влияние отношения потоков мышьяка к галлию на люминесценцию арсенида галлия, полученного методом молекулярно-лучевой эпитаксии // ФТП 1989. Т. 24. С. 1913–1916.
13. Preobrazhenskii V. V., Putyato M. A., Pchelyakov O. P. et al. Experimental determination of the incorporation factor of  $As_4$  during molecular beam epitaxy of GaAs // J. Crystal Growth 1999. Vol. 201/202. P. 170–173.
14. Shimada K., Katsube S., Ishimaru T. et al. Consideration on the quantitiveness of reflection high energy electron diffraction intensity as a tool to monitor the coverage of the Si(111) surface by  $7 \times 7$  domains // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. Vol. 38/1. P. 877–880.

15. *Hu C.-W., Hibino H., Ogino T. et al.* Hysteresis in the  $(1 \times 1)$ – $(7 \times 7)$  first-order phase transition on the Si(111) surface // *Surf. Sci.* 2001. Vol. 487. P. 191–200.
16. *Chizhov I., Lee G., Willis R. F. et al.* Evolution of the GaAs(001) surface structure during the transition from the As-rich  $(2 \times 4)$  to the Ga-rich  $(4 \times 2)$  reconstruction // *Surf. Sci.* 1998. Vol. 419. P. 1–11.
17. *Chen P., Rajkumar K. C., Madhukar A.* Relation between reflection high-energy electron diffraction specular beam intensity and the surface atomic structure/surface morphology of GaAs(111)B // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1991. Vol. 9. P. 2312–2316.
18. *Johnson W. A., Melh R. F.* Reaction kinetics in processes of nucleation and growth // *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 1939. Vol. 135. P. 416–458.
19. *Avrami M.* Kinetics of phase change III: granulation, phase change an microstructures // *J. Chem. Phys.* 1941. Vol. 9. P. 177–184.
20. *Kolmogorov A. N.* Statistical theory of crystallization of metals // *Bull. Acad. Sci. USSR. Ser. Math.* 1937. Vol. 1. P. 355–359.

Материал поступил в редколлегию 10.07.2008

**A. V. Vasev, M. A. Putyato, B. R. Semyagin, V. V. Preobrazhenskij**

#### **THE KINETICS OF $(2 \times 4) \Rightarrow (3 \times 1(6))$ RECONSTRUCTION TRANSITION ON GaAs SURFACE**

The features of  $(2 \times 4) \Rightarrow (3 \times 1(6))$  superstructure transition on GaAs(100) surface realized during rapid change of arsenic flux density were studied using RHEED method. The time dependences of ISB RHEED were obtained during this transition. The measurement data were analyzed in the framework of *JMAK* (*Johnson – Melh – Avrami – Kolmogorov*) kinetic model. The complex (double-state) structure of the transition process has been detected. This process is realized through the intermediate disordered state with different reconstructions domains coexisting on the surface. Activation energies and rates of the phase transition are defined for each stage. The procedure for precise temperature determination for GaAs(001) surface is proposed. This procedure uses the features of  $(2 \times 4) \Rightarrow (3 \times 1(6))$  reconstruction transition kinetics.

*Keywords:* GaAs, surface, RHEED, reconstruction.