

УДК 539.26

©1994

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТРУКТУРЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ga(P,As)

А.А.Вайтолин, Д.Мелебаев

Исследование рентгеновским методом структуры новых образцов эпитаксиальных слоев твердых растворов системы GaP–GaAs дополнительно к ранее исследованным авторами позволяет оценить диапазон изменений в структуре при изменении состава и режима выращивания. Ближайшее окружение атомов галлия меняется от сводящегося к двум конфигурациям до включающего в себя три-четыре варианта. Последнее в одном случае могло реализоваться лишь в сверхструктуре по типу, не характерному для упорядоченных структур сложных соединений-аналогов. Особенностью доменной структуры, появляющейся вследствие температурных изменений конфигурации связей, оказалось формирование предельно большого объема субдоменов по сравнению с незначительным в ранее исследованных образцах. Найдены новые виды анизотропии атомных смещений, понижающей общую симметрию структуры. Явление, как и раньше, вызывается преимущественной ориентацией доменов и субдоменов, но в одном случае — и микрообластей сверхструктуры.

1. Общие замечания

Ранее мы уже исследовали структуру эпитаксиальных слоев твердых растворов Ga(P,As) с соотношением содержания фосфора и мышьяка $\sim 2 : 3$ [1]. Возникает вопрос: как и насколько изменяется структура с изменением состава и условий кристаллизации? Ответить на этот вопрос должно было описываемое ниже изучение образцов, один из которых существенно отличался по составу от ранее исследованных (GaP_{0.42}As_{0.58}), а другой, наоборот, был близок к ним по составу (GaP_{0.42}As_{0.58}). Образцы имели меньшую толщину (соответственно 18 и 3 μm), выращены на другой подложке — монокристалле фосфида галлия, иначе ориентированы — их поверхность близка к плоскости (001) и составляла с ней угол примерно 6 и 2°. Слои выращены методом жидкофазной эпитаксии [2].

При изучении структуры твердых растворов тетраэдрических полупроводниковых соединений с кубической решеткой эффективным оказался метод анализа смещений атомов из идеального положения, определяемых из рентгеновских измерений, и дальнейшего выбора модели, наиболее соответствующей экспериментальным данным [1,3,4]. Этот метод позволил обнаружить и изучить помимо координации неизвестные ранее для этих объектов явления, порождаемые динамикой тетраэдрических связей, в частности температурным изменением их

конфигурации, — возникновение преимущественной ориентации в процессе формирования и трансформации доменов, появление субдоменов. Реально, кроме параметра элементарной ячейки, для структуры твердого раствора удается определить характер ближайшего окружения атомов (координацию); объем субдоменов, т.е. долю атомов, их формирующих; общее понижение симметрии структуры; его природу — глобальное упорядочение, сверхструктуру или преимущественную ориентацию доменов и субдоменов, а также оценить степень упорядочения или преимущественной ориентации.

Для определения перечисленных характеристик структуры были проведены аналогично прежним [1,3,4] измерения интенсивностей рентгеновских отражений в той же области обратного пространства, что и раньше для образцов этой системы [1]. При указанной выше толщине слоев теперь уже необходимо было учитывать их «прозрачность», как и в [3]. Но в данном случае различие параметров элементарной ячейки подложки и слоя устраняло наложение рефлексов. Каких-либо эффектов, вызванных переходным слоем между образцом и подложкой и затрудняющих измерения, не обнаруживалось. Поэтому особых трудностей при измерении таких слоев по сравнению с массивным образцом, кроме связанных с неизбежным спадом интенсивностей отражений, не возникло.

2. Особенности традиционно определяемых параметров

При определении параметров элементарной ячейки оказалось, что у первого образца (72% Р) структура несколько сжата в плоскости слоя: $a_{\parallel} = 5.5059 \pm 0.0001$, $a_{\perp} = 5.5091 \pm 0.0001$ Å. Подобное явление хорошо известно и часто наблюдается при различии периодов решетки подложки и слоя. У второго образца $a = 5.5621 \pm 0.0002$ Å.

Расчет констант температурного фактора в гармоническом приближении (значения приведены в табл. 2) обнаружил, что ход структурных амплитуд у второго образца удовлетворительно описывается обычным температурным фактором

$$\exp[-B(\sin \vartheta/\lambda)^2],$$

если значения экспериментальных структурных амплитуд умножить на нормирующий множитель $M_n = 0.86$, т.е. они как бы завышены. Возможная ошибка привязки интенсивностей к абсолютной шкале намного меньше способной дать такое различие. Похожий эффект наблюдался ранее одним из авторов при изучении кристаллов антимонида галлия [5] и связывался с влиянием точечных дефектов. По-видимому, сейчас мы имеем дело с аналогичным или родственным явлением, хотя характер хода структурных факторов несколько отличается от наблюдавшегося ранее, и выражение для температурного фактора теперь будет иметь необычный вид

$$\exp[A - B(\sin \vartheta/\lambda)^2], \quad A = -\ln M_n.$$

3. Ближайшее окружение атомов галлия и приближение третьего порядка

Рассмотрим ближайшие межатомные расстояния при различных сдвигах позиции Ga из центра координационного тетраэдра вдоль осей третьего и четвертого порядков (табл. 1).¹ Позиционные параметры подобраны так, чтобы оба расстояния были одинаково близки к длине связей в соединениях — фосфиде и арсениде галлия. Сопоставление показывает, что в первом образце наиболее вероятно координация $3P + 1As$, возможна $2P + 2As$ и нельзя совсем исключить $4P$. Для второго образца следует рассмотреть $2p + 2As$, $1P + 3As$, не исключая $3P + 1As$.

При переходе от квадратичного, гармонического, приближения к приближению третьего порядка нужно определить среднее произведение составляющих смещений атомов из идеальной позиции $(\overline{u_x u_y u_z})_{Ga} - (\overline{u_x u_y u_z})_{P, As}$. Непосредственное определение этой величины по соотношению структурных факторов отражений с нечетными индексами дало $(\overline{u_x u_y u_z})/a^3 = -2.16 \cdot 10^{-7}$ для первого образца и около $-2.5 \cdot 10^{-7}$ для второго образца. При отсутствии заметного ангармонизма тепловых колебаний, которого нет оснований ожидать у рассматриваемых структур при комнатной температуре, эту величину определяют статические смещения. В круге структур, к которым относятся объекты данной работы, в нее вносят аддитивные вклады смещения, вызванные различием длин связей, и смещения позиций атомов сорта A (в данном случае галлия), вызванные температурным изменением конфигурации связей [1,3,4]. Первые в дальнейшем будем называть «геометрическими», вторые — «температурными» и добавлять в обозначение позиционного параметра соответственно индекс g или t .

Таблица 1

Длины связей в зависимости от положения атома галлия в элементарной ячейке твердого раствора

Позиция	1-й образец $\bar{a} = 5.5070 \text{ \AA}$		2-й образец $a = 5.5621 \text{ \AA}$	
	Значения параметров	Длина и число связей	Значения параметров	Длина и число связей
4 : (a) 000	—	2.385 (4)	—	2.408 (4)
16 : (e) xxx	$x = -0.0070$	2.363 (3) 2.452 (1)	$x = -0.0069$	2.387 (3) 2.475 (1)
16 : (e) xxx	$x = 0.0068$	2.320 (1) 2.407 (3)	$x = 0.0067$	2.344 (1) 2.431 (3)
24 : (f) z00	$z = 0.0140$	2.341 (2) 2.430 (2)	$z = 0.0137$	2.365 (2) 2.453 (2)

Примечание. Длины связей в соединениях: GaP — 2.360 Å, GaAs — 2.448 Å.

¹ При расчете расстояний для первого образца деформация решетки не учитывалась, для расчетов взято среднее значение $\bar{a} = (2a_{||} + a_{\perp})/3$.

Значения первых для оценочных расчетов возьмем из табл. 1, значения вторых, исходя, как и в [1], из параметров структур соединений GaP и GaAs, примем равными -0.0052 и -0.0054 соответственно для первого и второго образцов. Очевидно, вклад в среднее произведение даст геометрическое смещение позиций атомов галлия в координации $3P + 1As$ или $1P + 3As$; общая величина будет равна $x_g^3 p + x_i^3$, где p — доля атомов в координации $3+1$. Полагая, что координация определяется только геометрическим фактором и соотношением компонент твердого раствора, и проведя расчет, аналогичный сделанному для ранее исследованных образцов [1], мы получим, что в первом образце 88% атомов галлия имеет окружение $3P + 1As$ и 12% — $2P + 2As$, во втором образце 68% — $1P + 3As$ и 32% — $2P + 2As$. Для среднего произведения составляющих получим $-0.0070^3 \cdot 0.88 - 0.0052^3 = -4.42 \cdot 10^{-7}$ и $0.0067^3 \cdot 0.68 - 0.0054^3 = 1.43 \cdot 10^{-7}$, что существенно расходится с экспериментально определенными величинами. Версия о существенном отличии реальных параметров смещений от принятых в расчете не имеет убедительных оснований, требует малообоснованных допущений. Поэтому следует пересмотреть варианты ближайшего окружения атомов галлия.

У первого образца уменьшение абсолютной величины $\overline{u_x u_y u_z}$ соответствует меньшей доле атомов галлия в окружении $3P + 1As$, которая должна быть равна $(\overline{u_x u_y u_z})/a^3 - x_i^3/x_g^3 = (2.16 \cdot 10^{-7} - 0.0052^3)/0.007^3 = 0.22$. С ними связаны атомы мышьяка, составляющие $0.22/4 = 0.055$ всех атомов сорта В. Остальную часть атомов мышьяка $0.28 - 0.055 = 0.225$ нужно считать связанной с Ga в координации $2P + 2As$. Доля атомов Ga в этой координации $0.225 \cdot 2 = 0.45$. Остальная часть $1 - 0.22 - 0.45 = 0.33$ атомов галлия будет иметь окружение 4P. Новое соотношение долей атомов Ga в разной координации более соответствует соотношению структурных факторов (табл. 2). Нетрудно убедиться, что уменьшение V_{Ga} по сравнению с гармоническим приближением в пределах среднеквадратичной погрешности соответствует вычитанию вклада статических смещений $8\pi^2 \bar{a}^2 (0.22x_g^2 + 0.45x_g^2/3 + x_i^2)$.

В случае второго образца знак $\overline{u_x u_y u_z}$ может определяться достаточно большой долей атомов Ga в окружении $3P + 1As$. Равные доли атомов Ga в координации $3P + 1As$ и $1P + 3As$ будут в сверхструктуре, где параллельно какой-либо из плоскостей $\{111\}$ чередуются слои атомов фосфора и мышьяка. При соотношении фосфора и мышьяка 2:3 на два фосфорных слоя должно быть три слоя мышьяка (рис. 1). В такой сверхструктуре $1/5$ часть атомов мышьяка попадает в окружение 4As. Соответственно длине связей Ga-As, поскольку координационный тетраэдр с ребром $a/\sqrt{2}$ оказывается мал (табл. 1), расстояние между соседствующими слоями мышьяка должно быть увеличено по сравнению с расстояниями между слоями фосфора и мышьяка. Последние также могут различаться, так как чередуются слои атомов галлия с координацией $3P + 1As$ и $1P + 3As$, находящиеся между ними.

Вариантом, также представленным на рис. 1, может быть структура, в которой чередуются слои атомов мышьяка и смешанные — фосфора и мышьяка. При данном составе последние содержат 84% фосфора и 16% мышьяка. Чтобы увеличился размер тетраэдра $GaAs_4$, атомы мышьяка в «фосфорном» слое должны быть сдвинуты перпендикуляр-

Изменение констант температурного фактора, уточняемых методом наименьших квадратов, и фактора расходимости по ходу последовательного учета смещений атомных позиций

GaP _{0.72} As _{0.28}		GaP _{0.42} As _{0.58}							
Число независимых F									
97		417		94					
B_{Ga}	$B_{P,As}, \text{Å}^2$	$R, \%$	B_{Ga}	$B_{P,As}, \text{Å}^2$	$R, \%$				
Без учета анизотропии смещений									
Квадратичное приближение	0.712 ± 0.002	0.679 ± 0.003	1.68	0.713 ± 0.001	0.680 ± 0.002	1.92	0.871 ± 0.002	0.835 ± 0.003	1.76
С учетом смещений позиций Ga	0.549 ± 0.002	0.678 ± 0.003	1.58	—	—	—	0.682 ± 0.002	0.820 ± 0.003	1.74
С субдоменами	0.549 ± 0.002	0.549 ± 0.003	1.56	—	—	—	0.682 ± 0.002	0.674 ± 0.003	1.72
С учетом анизотропии									
Анизотропный температурный фактор*	0.724 ± 0.002	0.693 ± 0.003	1.42	0.725 ± 0.001	0.692 ± 0.001	1.65	0.861 ± 0.002	0.825 ± 0.003	1.65
	$B_{xx} - B_{zz}$	$= 0.020 \pm 0.004$		$B_{xx} - B_{zz}$	$= 0.020 \pm 0.004 \text{ Å}^2$		$B_{zz} - B_{xx}$	$= 0.018 \pm 0.006 \text{ Å}^2$	
				$2B_{zz}$	$= 0.013 \pm 0.003 \text{ Å}^2$		$2B_{xy}$	$= 0.026 \pm 0.003 \text{ Å}^2$	
Сверхструктура с преимущественной ориентацией доменов	0.557 ± 0.001	0.558 ± 0.002	1.28	0.5572 ± 0.0007	0.5564 ± 0.0013	1.61	—	—	—
Сверхструктура с преимущественной ориентацией доменов	—	—	—	0.5572 ± 0.0007	0.5564 ± 0.0013	1.51	0.683 ± 0.002	0.672 ± 0.003	1.48

* Приведены значения B_{xx} .

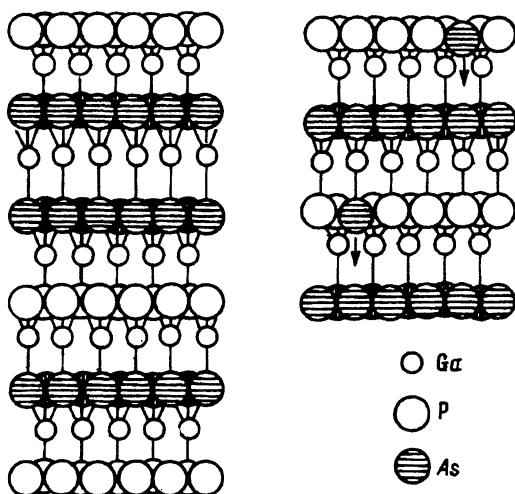


Рис. 1. Возможные сверхструктуры твердого раствора $\text{GaP}_{0.42}\text{As}_{0.58}$.

Схематический разрез перпендикулярно плоскости (111). Стрелками на правом рисунке указано направление смещений атомов мышьяка в «фосфорном» слое.

но слою. Из рис. 1 видно, что часть атомов галлия оказывается в окружении $2\text{P} + 2\text{As}$. Нетрудно рассчитать, что если атомы мышьяка распределены в «фосфорном» слое более или менее равномерно, то координацию $1\text{P} + 3\text{As}$ будут иметь 42% Ga, $3\text{P} + 1\text{As}$ — 26%, $2\text{P} + 2\text{As}$ — 24%, 4As — 8%. Определяя для того и другого варианта модели величину $\overline{u_x u_y u_z}$ через $x_{g1}^3 p_1 + x_{g2}^3 p_2 + x_i^3$, где p_1 и p_2 — доли атомов Ga в соответствующей координации ($3\text{P} + 1\text{As}$ и $1\text{P} + 3\text{As}$), получим величины, хотя и отрицательные, но с меньшей абсолютной величиной, чем экспериментально определенная величина. Но теперь нужно добавить вклад смещений, вызванных деформацией GaAs_4 -тетраэдров и возможной деформацией GaP_3As - и GaPAs_3 -тетраэдров. Возможность дальнейшего уточнения априорной оценки становится сомнительной. Тем не менее при деформации координационных тетраэдров основной вклад дадут смещения позиций As, который, как нетрудно убедиться, может составить недостающую часть $\overline{u_x u_y u_z}$.

Не видя жесткого критерия выбора варианта модели, мы остановились на втором, со «смешанными» слоями. Смещения атомов As в «фосфорном» слое подбирались варьированием. При этом положение атомов галлия в GaAs_4 -тетраэдрах выбиралось так, чтобы длины всех четырех связей Ga-As были одинаковыми. В итоге смещения позиций мышьяка приняты равными 0.008, а галлия в GaAs_4 -тетраэдрах равными -0.002 периода по [111]. Остальные смещения взяты согласно табл. 1. Оставалось уточнить константы температурного фактора, которые вместе с фактором расходимости для описанной модели приведены в табл. 2.

4. Субдомены

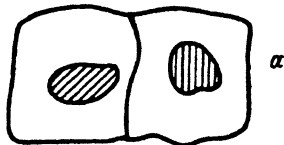
После учета смещений позиций значение температурного параметра атомов галлия стало существенно меньше, чем среднее для атомов фосфора и мышьяка, хотя в структуре с жесткими тетраэдрическими связями они должны быть примерно одинаковыми. Смещение позиций, увеличивающее суммарное среднеквадратичное смещение, может дать переход части атомов сорта B (P и As) в субдомены внутри доменов,

образуемых атомами А, чего можно ожидать в структуре твердого раствора [1,3,4]. В формальном кристаллографическом описании эта часть атомов В смещается в позиции $48 : (h) \text{ } xxz$ с $x = 2x_t$ и $z = 0$. Средний квадрат смещения составит $8a^2x_t^2/3$, и долю атомов, переходящих в субдомены, можно оценить как $3(V_{P,As} - V_{Ga}) / (64\pi^2 a^2 x_t^2)$, что дает 0.75 всех атомов Р, As для первого образца и почти столько же для второго образца. Модель с субдоменами, как показывает расчет, не противоречит данным измерений (табл. 2). Тем не менее в ранее исследованных твердых растворах [1,3,4] доля атомов, переходящих в субдомены, не была столь высокой.

Уточним, что под доменом в настоящей работе понимается область где позиции атомов сорта А жестко коррелированы и сдвинуты относительно позиций атомов А соседних доменов температурным изменением конфигурации связей. В простой доменной структуре атомы сорта В не имеют сдвига позиций, как бы создавая трансляционный каркас. Нет оснований полагать, что домен очень устойчивое образование и что энергия корреляции сопоставима с энергией связей. Поэтому при любой температуре с разной интенсивностью идет процесс трансформации доменов. В этом процессе или при кристаллизации внутри домена образуются и субдомены. Сдвиги позиций атомов А в разных доменах имеют составляющие $x_t x_t x_t$, $\bar{x}_t \bar{x}_t x_t$, $\bar{x}_t x_t \bar{x}_t$ или $x_t \bar{x}_t \bar{x}_t$. Обозначим их векторами \mathbf{r}_j , $j = 1-4$. Сдвиг позиций атомов В в субдоменах будет тогда $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$. Если при каких-то условиях, например при температуре выращивания слоя, домены относительно устойчивы, но интенсивно идет процесс трансформации субдоменов, то объем субдоменов с разными эквивалентными смещениями $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ ($k = 1-4$) будет одинаковым и доля субдоменов с нулевым смещением ($j = k$) составит 1/4. Описанный процесс более, чем феномен образования доменов, согласуется с представлением, что в соединениях A^3B^5 взаимодействие между одноименными атомами А должно быть сильнее, чем взаимодействие В-В [6].

С образованием субдоменов как бы нарушается целостность трансляционного каркаса. Когда доля субдоменов, как и в случаях, описанных в [1,4], невелика, субдомен занимает небольшую часть объема домена, каркас из несмещенных атомов В сохраняется, лишь приобретая некоторую ажурность (рис. 2,а). Когда в субдомены переходит половина атомов В, как в твердом растворе $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ [3], более естественной представляется не «яичная» или «клеточная», а «дипольная» модель домена (рис. 2,б), а в нашем случае — «мозаичная» (рис. 2,с). И маловероятно, что каркас не окажется разорванным на изолированные островки. Напрашивается вывод, что отсутствие цельной матрицы несмещенных атомов, по-видимому, не имеет существенного значения для стабильности решетки по крайней мере при сдвигах позиций, сравнимых с появляющимися в рассматриваемых структурах.

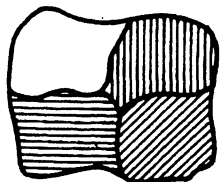
Теперь нет оснований исключать возможность образования длинных доменных цепочек, когда область атомов В, смещенных на $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$, продолжается областью атомов А, смещенных на $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k + \mathbf{r}_q$, в свою очередь продолжающаяся областью атомов В, смещенных на $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k + \mathbf{r}_q - \mathbf{r}_p$, и т.д. При определенной последовательности чередования смещений изменится средний период идентичности вдоль одномерной цепочки



a



b



c

Рис. 2. Схематическое изображение доменов при разном объеме субдоменов.

Субдомены обозначены заштрихованными участками. а — доля атомов в субдоменах невелика, изображение напоминает клетку живой ткани; б — в субдоменах половина всех атомов, наиболее вероятно «дипольная» модель; с — субдомены формируют $3/4$ атомов.

доменов. Ветвление цепочки при едином законе развития ветвей дало бы двумерную систему с измененной периодичностью. Возможно, такой процесс играет роль в формировании переходного слоя и вообще в стыковке эпитаксиального слоя с подложкой при различии параметров элементарной ячейки подложки и слоя.

5. Анизотропия смещений, общее понижение симметрии структур

Выше были изложены результаты, полученные в предположении, что симметрия смещений атомов соответствует симметрии структуры $F43m$. Полагая симметрию нарушенной, следует определить анизотропию температурного фактора, общее выражение для которого с безразмерными константами имеет вид

$$\exp(-\beta_{xx}h^2 - \beta_{yy}k^2 - \beta_{zz}l^2 + 2\beta_{xy}hk + 2\beta_{xz}hl + 2\beta_{yz}kl).$$

Поскольку анизотропия невелика, мы определяли общие для всех атомов поправки к температурному фактору. Разность $\beta_{xx} - \beta_{yy}$, определенная по величинам $\ln(|F|_{hkl}/|F|_{khl})/(k^2 - h^2)$, усредненным по всем парам $|F|_{meas}$, оказалась у обоих образцов близкой к среднеквадратичной погрешности определения этой величины, поэтому принято $B_{xx} = B_{yy}$. Заметное отличие от этих величин оказалось у B_{zz} . Сходным образом оценивались остальные параметры, например B_{xz} — по величине $\ln(|F|_{hkl}|F|_{h\bar{k}l}|F|_{\bar{h}kl}|F|_{\bar{h}\bar{k}l})/8hl$. В случае первого образца только у этого параметра величина оказалась достаточно большой, чтобы заметно влиять на соотношение структурных факторов, остальные два приняты равными нулю. Для второго образца потребовался учет только B_{xy} . Значения параметров приведены в табл. 2.

С понижением симметрии уменьшается число эквивалентных отражений, уменьшая возможность усреднения экспериментальных величин и тем увеличивая влияние ошибок измерения. Если остаются

эквивалентными [100] и [010], можно усреднять структурные факторы отражений hkl , khl , $h\bar{k}\bar{l}$, $k\bar{h}\bar{l}$. Основная часть расчетов для первого и все для второго образца были выполнены именно с таким массивом структурных факторов, причем при четных hkl усреднялось до восьми величин, поскольку с изменением знака отражения изменение величины структурного фактора остается на уровне точности измерения.

У первого образца анизотропия $B_{xx} = B_{yy} \neq B_{zz}$ и характер деформации решетки (см. выше) логично связываются с идеей об упорядочении в фрагментах структуры с координацией атомов Ga $2P + 2As$. Повышенная по сравнению с ожидавшейся доля атомов галлия в данной координации, очевидно, означает, что условия выращивания слоев соответствуют повышенной стабильности данной координации, тогда естественна и тенденция к глобальному упорядочению. Если упорядочение идет по типу структуры халькопирита с осью c вдоль [001] слоя, у атомов Ga останутся смещения позиций $\pm z_g 0 0$ и $0 \pm z_g 0$ и исчезнут смещения $0 0 \pm z_g$. Иной природы, но того же характера анизотропия смещений у атомов P и As появится при избытке субдоменов со смещениями $\pm 2x_t \pm 2x_t 0$. Расчет с варьированием параметров, определяющих анизотропию (долей преобладающих смещений), приводит к следующим значениям. Примерно 11% общего числа атомов Ga приходится на сверхструктуру (при сохранении общей доли — 45% — в координации $2P + 2As$). Из 75% атомов P, As в субдоменах около 33% приходится на субдомены со смещениями $\pm 2x_t \pm 2x_t 0$, т.е. их на 12% больше, чем в субдоменах остальных ориентаций ($33\% - (75\% - 33\%)/2 = 12\%$). Отсюда появляется основание полагать, что 11–12% всех атомов образуют области сверхструктуры, в которых субдомены ориентируются только четырьмя из 12 возможных способов. О структуре микрообластей, образуемых 88–89% всех атомов, вряд ли можно сказать что-либо конкретное. Во всяком случае, если это разноориентированные микрообласти сверхструктур, отличающихся координацией Ga ($22\% - 3P + 1As$, $33-34\% - 2P + 2As$, $33\% - 4P$), то, чтобы они стыковались, не вызывая заметной деформации решетки, их размеры должны быть невелики. Остальные данные по этой модели приведены в табл. 2.

При $B_{xx} \neq 0$ все измеренные для этого образца отражения оказываются неэквивалентными, поскольку геометрическая схема измерений исключала возможность измерения отражений с $l \leq 0$. Табл. 2 в части, касающейся уже рассмотренных моделей, наглядно показывает целесообразность усреднения интенсивностей эквивалентных отражений, но дальнейшие расчеты требуют рассматривать все структурные факторы как независимые.

Ранее [1,7] рассматривались случаи неравномерного распределения доменов по ориентациям с избытком доменов одной или трех ориентаций. Рассмотрим теперь случай преобладания доменов двух ориентаций. Пусть в структуре имеются домены только со смещениями позиций Ga $\bar{x}_t x_t x_t$ и $\bar{x}_t x_t \bar{x}_t$ и учтем влияние этих смещений на структурные амплитуды в квадратичном приближении. Приближенное значение среднего косинуса при атомном факторе галлия будет

$$[\cos 2\pi(h+k+l)x_t + \cos 2\pi(-h+k-l)x_t]/2 \sim 1 - 2\pi^2 x_t^2 (h^2 + k^2 + l^2 + 2hl).$$

Очевидно, определяя константы анизотропного температурного фактора для этих атомов, найдем

$$\beta_{xy} = \beta_{yz} = 0, \quad -2\beta_{zx} \sim 4\pi^2 x_i^2.$$

В доменах рассматриваемых ориентаций могут образоваться субдомены со смещениями атомов P, As: $\pm 2x_t, 2x_t, 0, \pm 2x_t, 0 \pm 2x_t, 0, 2x_t \pm 2x_t$. Переходя от среднего значения косинуса к квадратичному приближению, и здесь получим $2\beta_{zx} \sim 4\pi^2 x_i^2$. Указанный выше способ определения дал эффективную общую для атомов A и B величину $2B_{zx}$. Дальнейшее уточнение методом наименьших квадратов этого параметра отдельно для атомов двух сортов дало поправки, не превышающие среднеквадратичной погрешности: 0.014 ± 0.002 и $0.009 \pm 0.004 \text{ \AA}^2$ соответственно для Ga и P, As. Таким образом, наблюдаемая анизотропия вполне соответствует рассмотренному случаю преимущественной ориентации доменов. Остается оценить избыток доменов преимущественной ориентации: $B_{zx}/8\pi^2 \bar{a}^2 x_i^2 = 0.1$, и мы получаем окончательную модель структуры при минимальном факторе раскоординированности (табл. 2).

У второго образца в отличие от первого $B_{zz} > B_{xx}$. Глобальное упорядочение с описанной выше сверхструктурой не может дать этой анизотропии. При попытке уточнить методом наименьших квадратов $B_{zz} - B_{xx}$ отдельно для Ga и P, As было установлено, что поправки лишь немного превышали среднеквадратичную погрешность, давая уменьшение параметра для Ga и увеличение для P, As. Такую анизотропию оказалось возможным объяснить преимущественной ориентацией субдоменов, когда преобладают смещения $\pm 2x_t, 0 \pm 2x_t$ и $0 \pm 2x_t \pm 2x_t$ при меньшей доле смещений $\pm 2x_t \pm 2x_t, 0$. Анизотропию, при которой $B_{xy} \neq 0$, по аналогии с первым образцом нужно приписать преобладанию доменов со смещениями $\bar{x}_t x_t \bar{x}_t$ и $x_t \bar{x}_t x_t$.

Методом варьирования найдено, что избыток доменов преимущественной ориентации составляет $12 \pm 2\%$, избыток же субдоменов, создающий анизотропию $B_{zz} > B_{xx}$, составляет $27 \pm 3\%$. Таков окончательный вариант структурной модели.

Вследствие особенности температурного фактора (см. выше) значения констант для второго образца (табл. 2) не сопоставимы с аналогичными величинами для первого образца ранее исследованных [1] и исходных соединений. Для ориентировочного сопоставления годится величина $B - A/(\sin \vartheta/\lambda)^2$. Измерения проведены в области $\sin \vartheta/\lambda = 1.08 \div 1.38 \text{ \AA}^{-1}$, и добавка к B составит около -0.1 \AA^2 . Различие с другими перечисленными структурами оказывается незначительным, в пределах сотых \AA^2 .

В настоящей работе мы столкнулись со структурами более сложными, чем у ранее исследованных твердых растворов [1,3,4]. Выяснилось, что ближайшее окружение атомов в твердом растворе не обязательно сводится к одной-двум конфигурациям, соотношение и смена которых однозначно связаны с составом. Число реализующихся в сопоставимой доле координаций может достигать трех-четырех. Многообразие возникает в одном случае, когда в условиях кристаллизации определен мотив имеет повышенную устойчивость, но состав не соответствует этой сверхструктуре. Это может быть проявлением тенденции к распаду, когда самой сегрегации еще нет. Единая решетка сохраня-

ется, поскольку неоднородности структуры соразмерны, а соразмерность достигается электронным или упругим взаимодействием.

В другом случае сам тип сверхструктуры, в которой кристаллизуется твердый раствор, не характерный для структур сложных соединений-аналогов, предопределяет это многообразие.

Прямое подтверждение получила не вызывавшая особых сомнений зависимость структуры твердого раствора от условий кристаллизации. Диапазон изменений даже больше, чем ожидалось при традиционном игнорировании динамики связей, доменной структуры.

Тетраэдрические структуры всегда разбиты на домены. Домены могут различаться размерами. Способа измерения их еще не существует. Как влияет на них технология, сказать пока нечего. Но доля атомов В, формирующих субдомены в структурах одной системы GaP-GaAs, как выяснилось, может меняться практически от нуля до $3/4$; и $3/4$, по-видимому, — максимально возможная величина. Поскольку субдомены не могут не оказывать влияния на физические свойства, игнорировать в дальнейшем явление вряд ли будет оправданным.

Наконец, обнаружили новые виды анизотропии смещений, понижающей общую симметрию. В зависимости от условий может реализоваться любой из мыслимых вариантов преимущественной ориентации доменов: преобладание одной, двух и трех ориентаций. К известным ранее первому и третьему вариантам теперь добавился недостающий второй. Преимущественная ориентация субдоменов может быть и следствием преимущественной ориентации доменов и может возникать независимо. В общепринятом представлении предполагалась возможность появления сверхструктуры с общим понижением симметрии. Мы убеждаемся, что эта возможность при благоприятных условиях реализуется.

Итак, три явления определяют анизотропию: преимущественная ориентация доменов, субдоменов и микрообластей сверхструктуры. Нет оснований думать, что они характерны только для эпитаксиальных слоев твердых растворов Ga(P,As). Поэтому в технологии, изучении и интерпретации свойств и практическом использовании эпитаксиальных слоев вряд ли возможно будет обойти проблему контроля и изучения определяющих анизотропию факторов, механизма их действия, реального влияния анизотропии на физические свойства.

Список литературы

- [1] Вайполин А.А., Мелебаев Д. // ФТТ. 1994. Т. 34. № 4. С. 1106–1112.
- [2] Melebaev D., Durdimuradova M.G., Berkeliev A., Cornikova O.V. // Crystal Properties and Preparation. Trans. Tech. Publications (Switzerland-Germany-USA). 1991. V. 32–34. P. 573–575.
- [3] Вайполин А.А., Пуляевский Д.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 3. С. 732–736.
- [4] Вайполин А.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 12. С. 143–148.
- [5] Вайполин А.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 12. С. 3624–3627; 1990. Т. 32. № 12. С. 3637–3641.
- [6] Вайполин А.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 12. С. 3620–3623.
- [7] Вайполин А.А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2086–2089.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
24 января 1994 г.