

©1995

## ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ В СПОНТАННО УПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ InGaP

*А.М.Минтаиров, Б.Н.Звонков, Т.С.Бабушкина,  
И.Г.Малкина, Ю.Н.Сафьянов*

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 17 марта 1995 г.)

В спектрах комбинационного рассеяния света (КР) спонтанно упорядоченных твердых растворов  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ , выращенных методом МОС-гидридной эпитаксии на (100) GaAs подложках, обнаружены линии оптических фононов доменов, имеющих структуру GaP/InP монослойной сверхрешетки (МСР) с ориентацией  $[\bar{1}11]$  и  $[1\bar{1}\bar{1}]$ . Произведены расчеты пространственной и дирекционной дисперсии оптических фононов  $\{111\}$ -GaP/InP МСР с использованием оболочечной модели. Из спектров КР определены частоты мод поляризованных перпендикулярно и параллельно плоскости отражения упорядоченных доменов. Установлена зависимость спектров КР от микроструктуры эпитаксиальных слоев спонтанно упорядоченного  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ .

Оптические спектры твердых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  ( $x = 0.5$ ), выращенных методом МОС-гидридной эпитаксии (МОСГЭ) на GaAs подложках, обнаруживают сильную зависимость от условий выращивания. Это обусловлено частичным упорядочением атомов Ga и In в катионной подрешетке  $[1^{-4}]$ , подобным упорядочению, наблюдаемому в металлических сплавах  $[5]$ . Согласно электронно-дифракционным исследованиям, выращенные определенным образом слои  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  имеют упорядоченную фазу со структурой типа CuPt, которой соответствует GaP/InP монослойная сверхрешетка (МСР), ориентированная вдоль направлений  $\{111\}$   $[1,2,6,7]$ .

\*Высокая степень упорядочения CuPt-типа наблюдается в слоях  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ , выращенных на подложках GaAs в ориентацией  $[001]$  при температурах 650–700°C. Обнаруживаются только две возможные ориентации МСР упорядоченных доменов: одна вдоль направления  $[\bar{1}11]$ , другая вдоль —  $[1\bar{1}\bar{1}]$   $[1,2,6,7]$ . МСР с этими ориентациями имеют общие плоскости зеркального отражения — параллельные плоскости (110). Таким образом, наличие в слое твердого раствора обоих типов упорядоченных доменов приводит к оптической анизотропии эпитаксиального слоя в плоскости роста, что проявляется, например, в поляризованных спектрах возбуждения фотолуминесценции  $[8]$ .

Влияние частичного упорядочения кристаллической решетки на электронные спектры  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  в настоящее время исследовано довольно подробно [4,9,10]. Что касается фононных спектров, нам известны всего несколько работ, в которых наблюдались изменения формы полос в спектрах комбинационного рассеяния света (КР), обусловленные упорядочением  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  с образованием структуры  $\{111\}$ -GaP/InP МСР [1,2]. Было обнаружено, что увеличение степени упорядочения приводит к уменьшению «глубины провала» между двумя наиболее интенсивными полосами — с частотами максимумов  $365$  и  $380 \text{ см}^{-1}$  и к появлению низкочастотной полосы с максимумом  $207 \text{ см}^{-1}$ . Было отмечено [1], что частотное положение «провала» —  $370 \text{ см}^{-1}$  и низкочастотной полосы  $207 \text{ см}^{-1}$  хорошо согласуется с оценками частот  $\{111\}$ -GaP/InP МСР, полученных усреднением энергий LO(L)- и LA(L)-фононов объемных GaP и InP.

Более детальная интерпретация спектров КР спонтанно упорядоченного  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  требует привлечения соображений симметрии и расчетов динамики решетки, широко используемых при анализе спектров КР искусственных сверхрешеток [11–13]. При исследовании спектров КР твердых растворов важную роль играет анализ интенсивностей линий, который, как показано в [14,15] на примере  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ , позволяет получать информацию о распределении электронной плотности между химическими связями и о концентрации упорядоченной фазы.

Цель настоящей работы — анализ правил отбора для поляризации спектров КР, расчеты дисперсии фононов  $\{111\}$ -GaP/InP МСР и сопоставление полученных результатов с экспериментальными спектрами КР, измеренными в геометрии рассеяния, учитывающей оптическую анизотропию спонтанно упорядоченного  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ .

## Эксперимент

Исследуемые слои  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  ( $x = 0.47$ ,  $n, p < 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) толщиной  $0.5 \mu\text{м}$  выращивались на подложках (001) GaAs методом МОСГЭ при температурах:  $T_s = 600\text{--}650^\circ\text{C}$  на установке с горизонтальным реактором и резистивным нагревателем, работающей при атмосферном давлении. Отношение потоков V/III равнялось 50. В качестве источников P, Ga и In использовались соответственно  $\text{PH}_3$ ,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ . Контроль состава осуществлялся с помощью рентгеновского микроанализа и дифракции. Наличие упорядочения CuPt-типа подтверждалось регистрацией сверхструктурных дифракционных отражений (ССО)  $1/2, 1/2, 1/2, 3/2, 3/2, 3/2$  и  $5/2, 5/2, 5/2$ . Направления  $[110]$  и  $[\bar{1}10]$  в плоскости слоя выявлялись с помощью химического травления в 5% растворе  $\text{Br}_2$ :ДФМА через точечный прокол. В настоящей работе представлены результаты исследований двух образцов с различной степенью упорядочения: первый («упорядоченный») имеет существенно большую интенсивность ССО, чем второй («неупорядоченный»).

Спектры КР измерялись в геометрии обратного рассеяния (90,20) на двойном монохроматоре ДФС-52 при возбуждении линией Ar-лазера

514.5 нм и комнатной температуре. Детали методики измерения спектров приведены в [16]. Предварительные измерения спектров КР были проведены при возбуждении линией 488 нм. Отсутствие различий частот максимумов и относительных интенсивностей линий в спектрах, измеренных от этих двух возбуждающих линий, позволило заключить, что возбуждение осуществляется вдали от электронных резонансов  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ . Этот же вывод подтверждает весьма слабая интенсивность спектра второго порядка. Спектры КР были измерены в поляризациях:  $z(xy)\bar{z}$ ,  $z(xx)\bar{z}$ ,  $z(x'x')\bar{z}$ ,  $z(x'y')\bar{z}$ ,  $z(y'y')\bar{z}$  и  $z(y'x')\bar{z}$ , где  $x, y, z, x'$  и  $y'$  — направления  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ,  $[110]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , соответственно.

### Оптические фононы и правила отбора для спектров КР $\{111\}$ -GaP/InP монослойной сверхрешетки

Монослойная сверхрешетка на основе соединений  $\text{A}^3\text{B}^5$ , ориентированная вдоль одного из направлений  $\{111\}$  структуры цинковой обманки (структура типа CuPt) имеет пространственную группу  $C_{3v}^5$ . Прimitивная ячейка МСР с ориентацией  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  показана на рис. 1. Эта структура имеет четыре атома в примитивной ячейке и шесть фундаментальных оптических колебаний симметрий  $A_1$  и  $E$ , смещения атомов в которых также показаны на рис. 1. Для  $A_1$ -колебаний атомы смещаются вдоль оси сверхрешетки (СР)  $Z$ , в то время как для дважды вырожденных  $E$ -колебаний — вдоль  $X$  и  $Y$  осей. При этом ось  $Z$  — направление  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ , ось  $X$  —  $[1\bar{1}\bar{2}]$  и ось  $Y$  —  $[110]$ . Ось  $Z$  совпадает с осью третьего порядка точечной группы  $C_{3v}$ . Плоскости зеркального отражения точечной группы  $C_{3v}$  параллельны плоскостям  $(110)$ ,  $(10\bar{1})$  и  $(0\bar{1}\bar{1})$ . Таким образом  $X$ - и  $Z$ -смещения МСР происходят в плоскостях зеркального отражения параллельных плоскости  $(110)$ , а  $Y$  — в направлениях перпендикулярных этой плоскости.

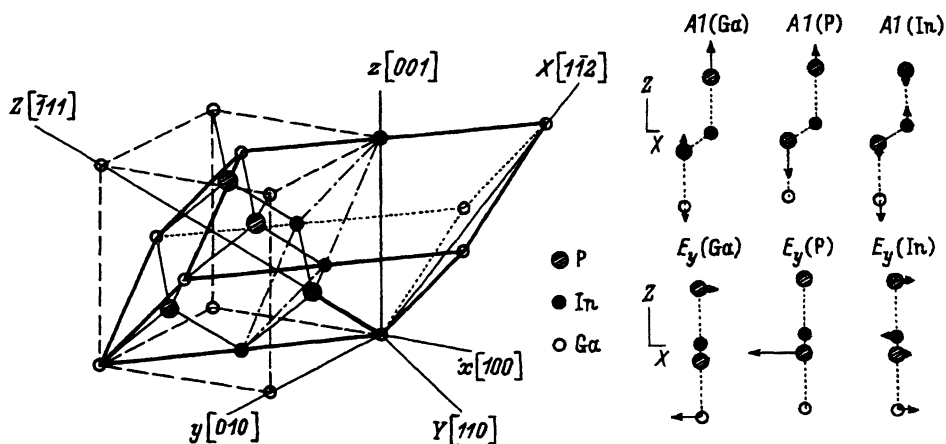


Рис. 1. Примитивная ячейка (слева) и смещения атомов  $A_1(Z)$  и  $E(X)$  фундаментальных колебаний (справа)  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ -GaP/InP МСР.

Кубическая ячейка — кристаллографическая ячейка структуры цинковой обманки,  $X, Y, Z$  — оси МСР и  $x, y, z$  — оси структуры цинковой обманки.

Параметры оболочечной модели, используемые для расчетов дисперсии фононов  $\{111\}$ -GaP/InP монослойной сверхрешетки [17,18]\*

	GaP	InP
$a$ , нм	0.545	0.587
$\lambda$	47.5	48.3
$k_\theta$	-1.15	-1.35
$k'_\theta$	-0.31	-0.35
$k_{r\theta}$	+4.61	4.54
$k'_{r\theta}$	-7.06	-6.51
$Z_1$	2	1.89
$Y_1$	+6.03	+6.13
$Y_2$	-1.87	-1.64
$k_1$	371.2	457.2
$k_2$	82.0	81.9

\* Постоянная решетки ( $a$ ) и угловые члены ( $k_\theta$ ,  $k'_\theta$ ,  $k_{r\theta}$ ,  $k'_{r\theta}$ ) для Ga-P-In связей выбирались как средние величины соответствующих значений GaP и InP.

Мы провели расчеты динамики решетки для  $\{111\}$ -GaP/InP МСР в оболочечной модели (ОМ) с использованием параметров объемных GaP и InP [17-20] (табл.1). На рис. 1 показаны расчетные амплитуды смещений атомов для  $A_1(Z)$ - и  $E(Y)$ -колебаний. Можно видеть, что каждый из трех типов оптических фононных мод для каждого неприводимого представления точечной группы  $C_{3v}$  характеризуется смещением определенных подрешеток. Две моды являются модами GaP- и InP-типов; они характеризуются относительными смещениями подрешетки P и соответствующей подрешетки металла. Еще одна мода — P-типа, обусловлена колебанием только P-подрешетки. Моды GaP- и InP-типов удобно рассматривать как колебания соответствующих подрешеток Ga и In, и в дальнейшем мы будем их обозначать как моды In- и Ga-типов.

На рис. 2 представлены расчетные дисперсионные кривые. Кривые  $\Gamma-Z$ ,  $\Gamma-X$  и  $\Gamma-Y$  показывают пространственную дисперсию вдоль трех осей СР. Моды с волновыми векторами перпендикулярными оси СР, которым соответствуют кривые  $\Gamma-X$  и  $\Gamma-Y$ , обычно называются интерфейсными модами. Кривые  $\Gamma-\Gamma$  показывают дирекционную дисперсию для близких к нулю значений волнового вектора. Область  $Z-W-Y$  соответствует границе зоны Брюллиэна. Нами также была рассчитана дисперсия фононов  $\{111\}$ -GaP/InP МСР вдоль  $[001]$  направления структуры цинковой обманки, которой соответствуют кривые  $\Gamma-Z'$  на рис. 2.

В соответствие с нашими расчетами энергии оптических фононов  $\{111\}$ -GaP/InP МСР попадают в три частотных диапазона, разделенных двумя энергетическими щелями. Первый диапазон — от 70 до 215  $\text{см}^{-1}$  — соответствует модам In-типа, второй — от 300 до 320  $\text{см}^{-1}$  — X- и Y-модам P-типа и третий — от 330 до 385  $\text{см}^{-1}$  — Z-модам P-типа и модам Ga-типа.

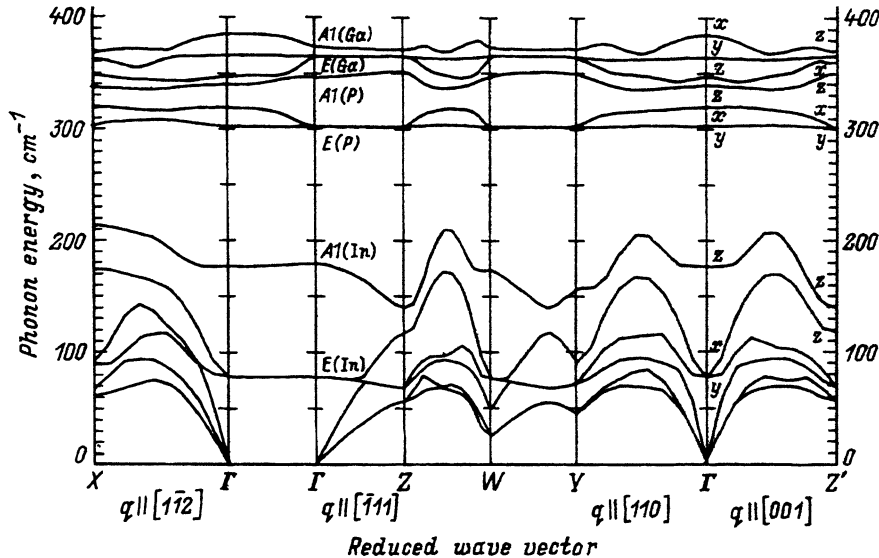


Рис. 2. Пространственная и дирекционная дисперсия фононов {111}-GaP/InP MCR, рассчитанная в оболочечной модели (табл. 1).

Для  $\Gamma$ - $Z'$  части дисперсионных кривых указаны векторы поляризаций фононов в центре и на границе зоны Бриллюэна.

Классификация колебаний {111}-GaP/InP MCR по неприводимым представлениями  $A_1$  и  $E$  точечной группы  $C_{3v}$  справедлива только для фононов с волновыми векторами параллельными оси CP. Для остальных направлений двукратное вырождение  $E$  колебаний снимается и затем восстанавливается только на границе в  $W$ - $Y$  и  $Z'$  точках. Для произвольной точки зоны Бриллюэна фононные моды можно классифицировать по компонентам атомных смещений и типу подрешетки. На рис. 2 указаны компоненты смещений атомов в центре и на границе зоны для фононов с волновыми векторами вдоль [001] (кривые  $\Gamma$ - $Z'$ ). В центре зоны три моды Ga-типа с частотами 384, 364 и 351  $\text{cm}^{-1}$  являются  $X^{\text{Ga}}$ ,  $Y^{\text{Ga}}$  и  $Z^{\text{Ga}}$ -фононами, соответственно, т.е. максимальную частоту имеют  $X^{\text{Ga}}$ -фононы. На границе зоны  $X^{\text{Ga}}$ -фононы становятся  $Z^{\text{Ga}}$ -фононами и наоборот. Таким образом в центре зоны  $X^{\text{Ga}}$ - и  $Z^{\text{Ga}}$ -фононы смешиваются. Аналогичное смешивание имеет место и для фононов In- и P-типов.

Соответствующие тензоры КР для  $A_1(Z)$ ,  $E(X)$  и  $E(Y)$  неприводимых представлений точечной группы  $C_{3v}$  имеют следующий вид [21]:

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} c & 0 & d \\ 0 & -c & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} 0 & -c & 0 \\ -c & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, \text{ соответственно.} \quad (1)$$

Коэффициенты  $a$  и  $c$  связывают падающее излучение с модами распространяющимися параллельно оси  $Z$ ,  $a$ ,  $b$  и  $d$  с модами, распространяющимися перпендикулярно  $Z$ . Сравнивая (1) с тензорами {111}-CP,

Правила отбора для поляризации спектров КР  $[\bar{1}11]$ -GaP/InP МСР для оптических фононов, возбуждаемых в геометрии обратного рассеяния вдоль направления  $[001]$  структуры цинковой обманки

Геометрия	Поляризация		Сечение КР		
	Возбуждения	Рассеяния	Z	X	Y
$z(xx)\bar{z}$	[100]	[100]	$\frac{1}{9}(2a+b)^2$	$\frac{4}{9}\left(d-\frac{1}{\sqrt{2}}c\right)^2$	$\frac{2}{3}\left(d-\frac{1}{\sqrt{2}}c\right)^2$
$z(xy)\bar{z}$	[100]	[010]	$\frac{1}{9}(a-b)^2$	$\frac{4}{9}\left(c+\frac{1}{\sqrt{2}}d\right)^2$	0
$z(yy)\bar{z}$	[010]	[010]	$\frac{1}{9}(2a+b)^2$	$\frac{4}{9}\left(d-\frac{1}{\sqrt{2}}c\right)^2$	$\frac{2}{3}\left(d-\frac{1}{\sqrt{2}}c\right)^2$
$z(x'x')\bar{z}$	[110]	[110]	$a^2$	$c^2$	0
$z(x'y')\bar{z}$	[110]	$[\bar{1}10]$	$\frac{1}{9}(a+2b)^2$	$\frac{1}{9}(c+2\sqrt{2}d)^2$	0
$z(y'y')\bar{z}$	$[\bar{1}10]$	$[\bar{1}10]$	0	0	$\frac{2}{3}d^2$

полученными из тензоров КР структуры цинковой обманки  $^{[12]}$ , можно видеть, что коэффициенты  $a$  и  $c$  равны  $\frac{1}{\sqrt{3}}d$  (LO) и  $\sqrt{\frac{2}{3}}d$  (TO), где  $d$ (LO) и  $d$ (TO) соответствуют продольным (LO) и поперечным (TO) оптическим фононам объемных GaP и InP. Коэффициенты  $d$ (LO) и  $d$ (TO) содержат вклады деформационного потенциала. Коэффициент  $d$ (LO) также включает в себя вклад электрооптического эффекта, который состоит из межзонного и внутризонного (Фрелиховского) членов. Последний необходимо учитывать при резонансном возбуждении.

Рассмотрим правила отбора для поляризаций спектров КР  $\{111\}$ -CP для фононов, распространяющихся вдоль направления  $[001]$  структуры цинковой обманки. Правила отбора для шести поляризаций, реализуемых в геометрии обратного рассеяния, получены для тензоров (1) и CP с ориентацией  $[\bar{1}11]$  (табл. 2). Можно видеть, что диагональные поляризации  $x'x'$  и  $y'y'$  не эквивалентны. В случае когда векторы поляризации падающего и рассеянного излучения перпендикулярны плоскости зеркального отражения CP, в спектрах КР разрешены Z- и X-моды, поляризованные в этой плоскости. Во втором случае векторы поляризации падающего и рассеянного излучения параллельны плоскости зеркального отражения и в спектрах КР разрешены Y-моды, поляризованные перпендикулярно этой плоскости. Из табл. 2 также видно, что в поляризации  $xx$  должны доминировать Z-моды, а в  $x'y'$  — X- и Z-моды.

Для дальнейшего рассмотрения мы будем предполагать, что приведенное рассмотрение симметрии и правил отбора для  $\{111\}$ -CP применимо к упорядоченным  $\{111\}$ -GaP/InP МСР доменам эпитаксиальных слоев  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  выращенных на  $[001]$  GaAs-подложках. Влияние конечных размеров, упорядоченных доменов на фононный спектр может быть учтено, в первом приближении, в рамках модели «пространственной корреляции»  $^{[22]}$  или как эффект свертывания зоны Бриллю-

зна  $\{111\}$ -GaP/InP МСР, имеющий место в супертонких слоях [23] и сверхрешетках [24,25]. Эти эффекты индуцируют фононы с волновыми векторами  $m\pi/l$ , где  $l$  — средний размер домена,  $m$  — целое число, и приводят к сдвигам частот фононов и появлению дополнительных полос. При этом сдвиг частоты фононной моды при уменьшении размера домена определяется ее дисперсией. Таким образом, в спектрах КР спонтанно упорядоченного  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  мы можем ожидать появления по крайней мере девяти полос, индуцированных частичным упорядочением с образованием  $\{111\}$ -GaP/InP МСР. В соответствии с расчетами эти полосы можно наблюдать вблизи 72 ( $X^{\text{In}}$  и  $Y^{\text{In}}$ ), 180 ( $Z^{\text{In}}$ ), 307 ( $Y^{\text{P}}$ ), 321 ( $X^{\text{P}}$ ), 337 ( $Z^{\text{P}}$ ), 351 ( $Z^{\text{Ga}}$ ) 365 ( $Y^{\text{Ga}}$ ) и 384 ( $X^{\text{Ga}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Для конечных волновых векторов  $Z$ - и  $X$ -моды смешиваются.

Для двух типов упорядоченных доменов со структурой CuPt, которые образуются в этих твердых растворах, ось СР совпадает с направлениями  $[\bar{1}11]$  и  $[1\bar{1}\bar{1}]$ . МСР с этими ориентациями осей имеют общие плоскости зеркального отражения параллельные плоскости (110). Таким образом, колебательные моды обоих типов доменов должны удовлетворять правилам отбора для поляризаций спектров КР, рассмотренные выше. Следовательно спектры КР спонтанно упорядоченного  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  должны обнаруживать  $x'x'/y'y'$  поляризационную асимметрию, обусловленную вкладами оптических фононов упорядоченных доменов. Для двух других ориентаций упорядоченных доменов —  $[111]$  и  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ , которые экспериментально не наблюдаются, плоскости зеркального отражения перпендикулярны плоскости (110) и, следовательно, оси  $x'$  и  $y'$  меняются местами.

Оптическая анизотропия, индуцированная упорядоченными  $\{111\}$ -GaP/InP МСР доменами с ориентацией  $[\bar{1}11]$  и  $[1\bar{1}\bar{1}]$ , должна сказываться и на рассеянии света от неупорядоченных областей твердого раствора, имеющих структуру цинковой обманки. Это может проявляться в нарушениях правил отбора для поляризаций соответствующих линий КР.

### Спектры КР и обсуждение результатов

На рис. 3, *a-f* представлены спектры КР двух исследованных образцов  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ , измеренные в геометрии обратного рассеяния в диапазоне 300–400  $\text{cm}^{-1}$ , в который попадают Р- и Ga-моды  $\{111\}$ -GaP/InP МСР. Спектры измерены в поляризациях  $xy$ ,  $xx$ ,  $x'x'$ ,  $x'y'$ ,  $x'y'$  и  $y'y'$ . Для обоих образцов наибольшую интенсивность имеют спектры в поляризациях  $xy$ ,  $x'x'$  и  $y'y'$ , которые являются разрешенными для LO-фононов в геометрии обратного рассеяния от плоскости (001) структуры цинковой обманки [21]. В поляризациях  $xx$ ,  $x'y'$  и  $y'y'$ , которые запрещены для структуры цинковой обманки, интенсивности спектров в несколько раз слабее. Во всех поляризациях спектры КР упорядоченного образца имеют большую интенсивность, что, по-видимому, обусловлено изменением оптических постоянных  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  вследствие упорядочения. Изменения оптических постоянных влияют на интенсивность КР двояким образом: изменяют, во-первых, рассеивающий объем, и, во-вторых, электрооптический вклад в амплитуду рассеяния.

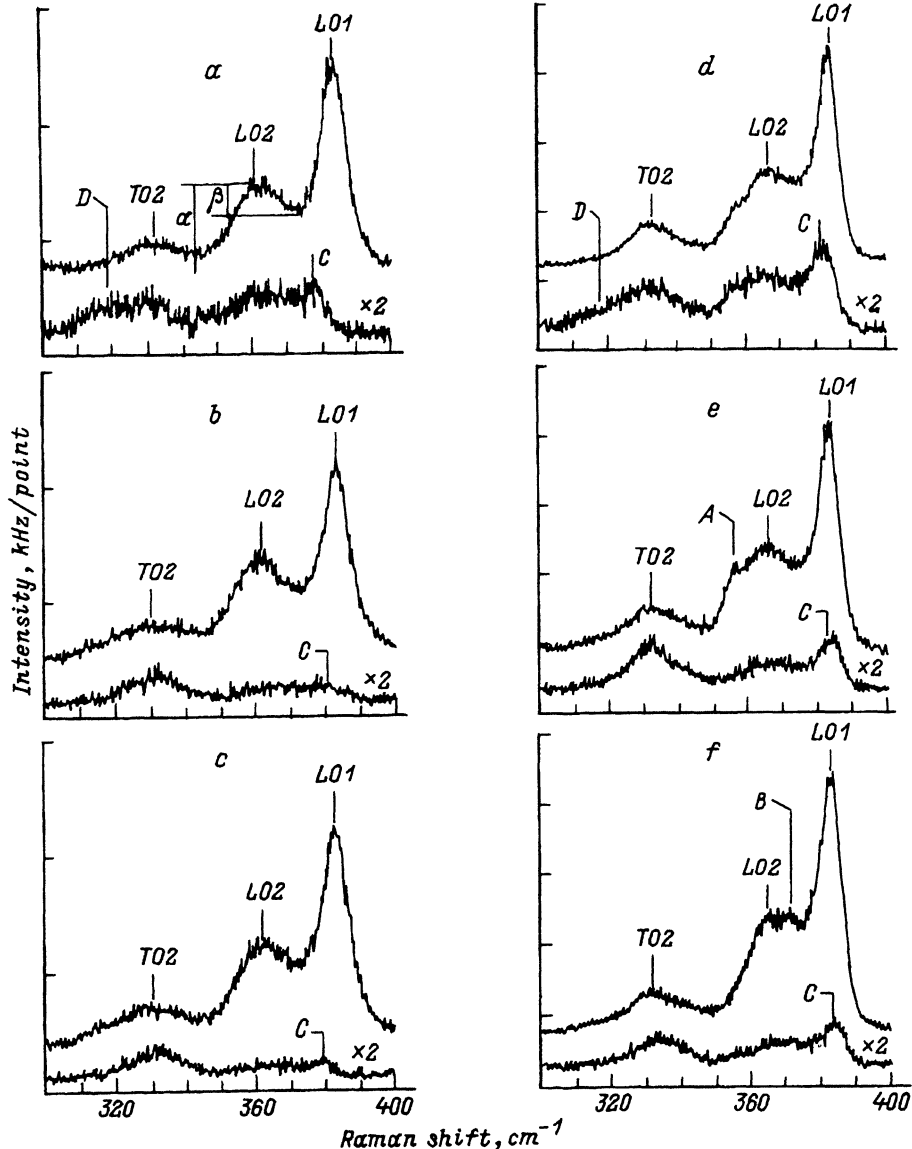


Рис. 3. Спектры КР спонтанно упорядоченного  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ , измеренные при 300 K в следующих поляризациях:

$a, d - z(xy)\bar{z}, z(xx)\bar{z}$ ,  $b, e - z(y'y')\bar{z}, z(y'x')\bar{z}$ ,  $c, f - z(x'x')\bar{z}, z(x'y')\bar{z}$ , где  $x \parallel [100]$ ,  $y \parallel [010]$ ,  $z \parallel [001]$ ,  $x' \parallel [110]$ ,  $y' \parallel [\bar{1}10]$ . Спектры  $a-c$  соответствуют неупорядоченному образцу,  $d-f$  — упорядоченному. Линия возбуждения 514.5 нм.

В разрешенных поляризациях в спектрах КР доминируют три полосы — с частотами максимумов  $384, 365$  и  $330 \text{ cm}^{-1}$ . Эти полосы соответствуют  $\text{LO}_1$ -,  $\text{LO}_2$ - и  $\text{TO}_2$ -фонам, где индексы 1 и 2 относятся к фонам GaP- и InP-типа неупорядоченных областей твердого раствора [1,2,26–28]. На рис. 3,  $a$  для поляризации  $xu$  мы обозначили два параметра спектра КР  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$   $\alpha$  и  $\beta$ . Отношение  $\beta/\alpha$  («глубина



провала»), как показано в [1,2] и хорошо видно из сопоставления спектров на рис. 3, *a* и *d*, уменьшается с увеличением степени упорядочения. Следует однако отметить, что для одного и того же образца величина «провала» зависит от поляризации (рис. 3, *a-c* и *d-f*).

Наличие упорядоченных доменов приводит к появлению тонкой структуры полосы  $\text{LO}_2$ -фонона, которая отчетливо разрешается в поляризациях  $x'x'$  и  $y'y'$  упорядоченного образца. Здесь в поляризации  $y'y'$  на низкочастотном крыле  $\text{LO}_2$ -полосы проявляется слабый пичок *A* с частотой  $356 \text{ cm}^{-1}$ . В поляризации  $x'x'$  пик *A* полностью исчезает. Однако миксимум  $\text{LO}_2$ -полосы приобретает двугорбую форму за счет проявления дополнительного пика *B* на частоте  $372 \text{ cm}^{-1}$ . Эти различия в тонкой структуре  $\text{LO}_2$ -полосы хорошо согласуются с асимметрией правил отбора  $\{111\}$ -GaP/InP МСР для поляризаций  $x'x'$  и  $y'y'$ , и мы можем отнести пики *A* и *B* к  $Y^{\text{Ga}}$ - и  $X^{\text{Ga}}$ -фононам упорядоченных доменов. Для неупорядоченного образца тонкая структура  $\text{LO}_2$ -полосы практически не проявляется. Однако, на низкочастотном крыле этой полосы проявляется слабое плечо в поляризации  $y'y'$  (рис. 3, *b*), которое соответствует  $Y^{\text{Ga}}$ -фононам. Кроме того, для поляризации  $x'x'$  имеет место небольшое уменьшение «глубины провала» (рис. 3, *c*), обусловленное  $X^{\text{Ga}}$ -фононами.

Третью моду Ga-типа,  $Z^{\text{Ga}}$ , можно наблюдать в поляризации  $xx$ , в которой она разрешена (полоса *C* на рис. 3, *a* и *d*). Эта полоса также разрешена в поляризации  $x'x'$ , но здесь она лежит рядом с интенсивной полосой  $\text{LO}_1$ -фонона с скрыта в его низкочастотном крыле. Некоторое смещение частоты *C*-полосы к частоте  $\text{LO}_1$ -фонона, которое имеет место для упорядоченного образца, обусловлено, на наш взгляд, суперпозицией линий  $Z^{\text{Ga}}$ - и  $\text{LO}_1$ -фононов.

Что касается мод Р-типа, которые попадают в область полосы  $\text{TO}_2$ -фононов, то их наличие в поляризациях  $x'x'$  и  $y'y'$  трудно установить вследствие низкой интенсивности и отсутствия тонкой структуры полосы  $\text{TO}_2$ -фононов. К  $Z^{\text{P}}$ -моду можно отнести слабую *D*-полосу с частотой  $320 \text{ cm}^{-1}$ , отчетливо наблюдаемую в поляризации  $xx$  неупорядоченного образца (рис. 3, *a*). Следствием вклада этой моды, по-видимому, является большая полуширина  $\text{TO}_2$ -полосы в поляризациях  $x'x'$  и  $y'y'$  по сравнению с  $x'y'$  и  $y'x'$  (рис. 3, *b-c* и *e-f*).

Для выделения вкладов различных полос и определения их относительных интенсивностей было проведено разложение  $x'x'$ - и  $y'y'$ -спектров на лоренцевые контуры. Частоты, полуширины и относительные интенсивности полос, определенные из такого разложения, приведены в табл. 3. На рис. 4 представлены результаты разложения для  $x'x'$  упорядоченного образца, а на рис. 5 для каждого образца приведены суммарные контуры  $\text{LO}_1$ -,  $\text{LO}_2$ - и  $\text{TO}_2$ -полос. Результаты разложения подтвердили наличие  $Y^{\text{Ga}}$ - и  $X^{\text{Ga}}$ -мод в спектрах КР разупорядоченного образца (табл. 3) и  $Z^{\text{Ga}}$ -моды в поляризации  $x'x'$  (рис. 4).

Используя значения относительных интенсивностей полос, можно оценить отношение концентраций упорядоченных и неупорядоченных областей в  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ . Предположим, что только колебания связей Ga-P обуславливают появление линий  $\text{LO}_1$ -,  $Z^{\text{Ga}}$ -,  $X^{\text{Ga}}$ - и  $Y^{\text{Ga}}$ -фононов в спектре КР. В этом предположении искомое отношение равно отношению суммарной интенсивности линий мод Ga-типа, измеренных в

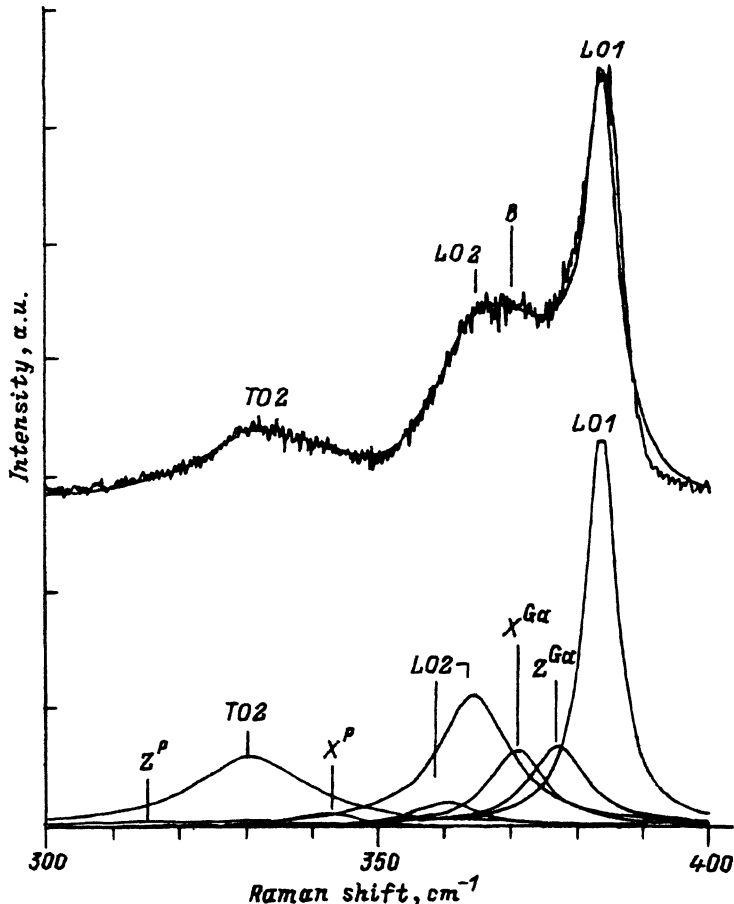


Рис. 4. Моделирование экспериментального спектра КР In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>P (упорядоченный образец, поляризация  $x'x'$ ) набором лоренцевых контуров (верхние кривые) и соответствующие лоренцевы составляющие (нижние кривые).

разрешенных поляризациях, к интенсивности линии LO<sub>1</sub>-фона. Учитывая соотношения между компонентами тензоров  $a, c, d(LO)$  и  $d(TO)$ , приведенные выше и предполагая, что  $d = c$ , получаем, что отмеченное отношение равно 1 для упорядоченного образца и 0.5 для «неупорядоченного». Это отвечает концентрациям упорядоченных доменов 0.5 и 0.3 соответственно. Величина 0.5 близка к значениям, определенным из данных электронной микроскопии для образцов с высокой степенью упорядочения [7].

Данные табл. 3 и рис. 5, *a, b* показывают, что асимметрия интенсивностей поляризаций  $x'x'$  и  $y'y'$  имеет место и для линий LO<sub>1</sub>- и TO<sub>2</sub>-фононов. В первом случае она отражает влияние оптической анизотропии на разупорядочение области твердого раствора, а во втором — вклад мод Р-типа. Обращает на себя внимание увеличение асимметрии для TO<sub>2</sub> полосы неупорядоченного образца при одновременном ее уменьшении для мод Ga-типа, что может отражать перераспределение электронной плотности между упорядоченными и разупорядоченными областями твердого раствора, и является следствием

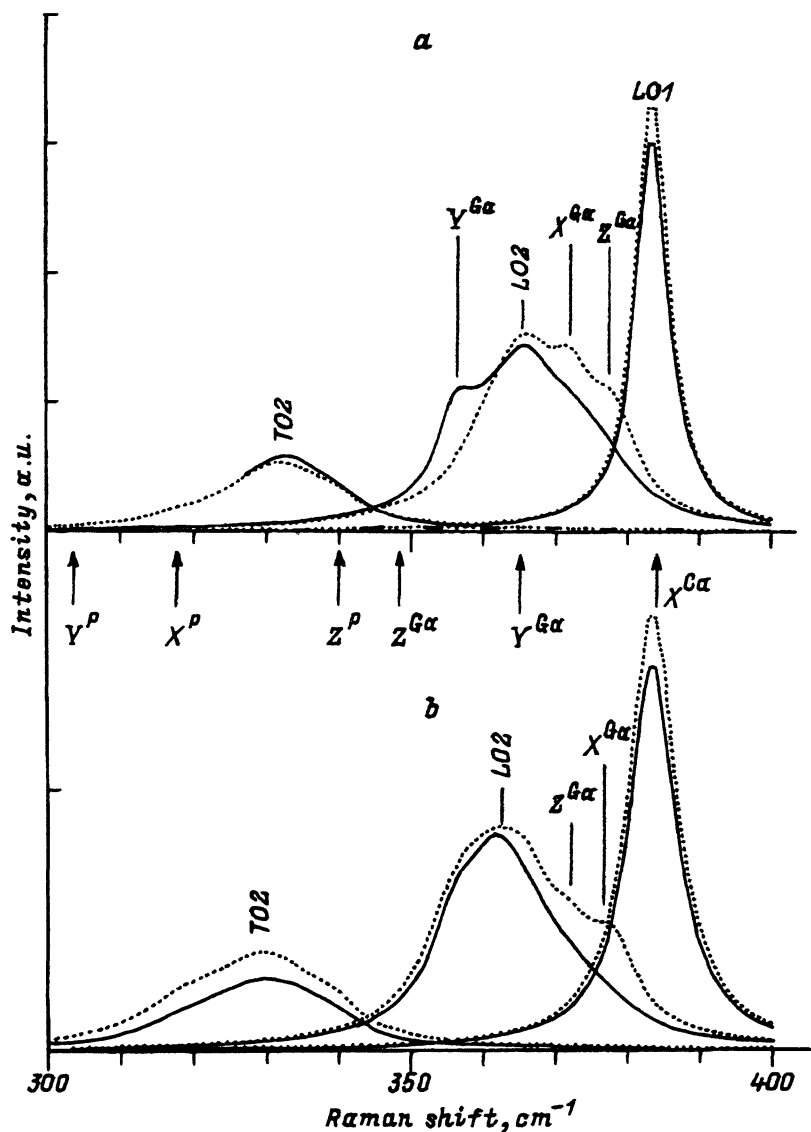


Рис. 5. Сравнение результатов разложения на лоренцевы контуры  $TO_2$ -,  $LO_2$ - и  $LO_1$ -полос упорядоченного (а) и разупорядоченного (б)  $In_{0.5}Ga_{0.5}P$ .

Стрелки указывают частоты  $\Gamma$ - $Z'$  оптических фононов, рассчитанные в оболочечной модели (табл. 1).

изменений в микроструктуре твердого раствора, обусловленных изменением условий роста. Наличие таких изменений подтверждается измерениями спектров КР  $In_{0.5}Ga_{0.5}P$  в области частот мод  $In$ -типа.

На рис. 6 приведено сравнение спектров упорядоченного и неупорядоченного образцов, измеренных в области  $150-300\text{ cm}^{-1}$  в поляризациях  $x'x'$  и  $y'y'$ . В упорядоченном образце в этом диапазоне частот наблюдается единственный пик с частотой  $205\text{ cm}^{-1}$ , который обусловлен  $Z'^n$ -модой. В неупорядоченном образце этот пик уширяется и

Относительные интенсивности линий оптических фононов в спектрах КР спонтанно упорядоченного  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ , полученные из разложения на лоренцевые контуры\*

Частота фонона, $\text{cm}^{-1}$	Упорядоченный образец		Неупорядоченный образец		Интерпретация
	$(x'x')$	$(y'y')$	$(x'x')$	$(y'y')$	
384	1(5.8)**	0.9(5.8)	1.(8)	0.86(8)	$\text{LO}_1$
377	0.35(10)	0.24(10)	0.13(10)	0.07(10)	$Z^{\text{Ga}}$
371	0.33(10)	0.16(10)	0.22(12)	0.16(12)	$X^{\text{Ga}}$
365/363***	0.74(13)	0.57(12)	0.6(15)	0.69(15)	$\text{LO}_2$
360	0.1(10)	0.27(10)	0.07(5)	0	
356	0	0.11(4)	0.013(8)	0.09(8)	$Y^{\text{Ga}}$
343/339	0.05(10)	0	0.013(10)	0.011(10)	$X^{\text{P}}$
331	0.59(20)	0.6(20)	0.64(30)	0.48(30)	$\text{TO}_2, Z^{\text{P}}$
315	0.02(10)	0	0	0	$Z^{\text{P}}$

\* Интенсивности нормированы на интенсивность  $\text{LO}_1$ -фонона в поляризации  $(x'x')$ .

\*\* В скобках указаны полуширины соответствующих лоренцевых контуров.

\*\*\* Второе значение относится к неупорядоченному образцу.

наблюдается дополнительный более широкий пик на частоте  $240 \text{ cm}^{-1}$ . Частота этого пика совпадает с частотой  $\text{LA}(X)$  фононов объемного  $\text{GaP}$  [20] и, таким образом, его можно отнести к упорядоченной фазе со структурой, отличной от структуры  $\text{CuPt}$ . Возможно также, что пик  $240 \text{ cm}^{-1}$  обусловлен разупорядочением твердого раствора или спектром второго порядка.

Сравнивая расчетные и экспериментальные частоты фононов  $\{111\}$ - $\text{GaP}/\text{InP}$  МСР (табл. 3 и рис. 5,  $a, b$ ), можно видеть, что используемая оболочечная модель плохо описывает частоты мод. Эти расхождения не являются неожиданными. Во-первых, в расчете не учитывались эффекты релаксации кристаллической решетки МСР, обусловленные различием длин связей  $\text{Ga-P}$  и  $\text{In-P}$ . Во-вторых, использование значений зарядов, полученных для объемных  $\text{GaP}$  и  $\text{InP}$ , не учитывает перераспределения электронной плотности между  $\text{Ga-P}$  и  $\text{In-P}$  связями при образовании упорядоченного МСР домена. Наличие перераспределения электронной плотности между анионными подрешетками в упорядоченной фазе отмечалось, в частности, в твердых растворах  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  [15]. В этой системе из анализа интенсивностей линий в спектрах КР был сделан вывод о переносе заряда от  $\text{In-As}$  к  $\text{Ga-As}$  связям, что является необходимым для термодинамической стабильности упорядоченных доменов. По-видимому, аналогичный перенос заряда имеет место и для спонтанно упорядоченного  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ , однако этот вопрос требует специального рассмотрения. Соображения симметрии и правила отбора, используемые при анализе спектров КР, не зависят от конкретной модели динамики решетки и, как и полученные нами экспериментальные частоты, могут быть использованы для нахождения более подходящей модели, учитывающей отмеченные эффекты.

Таким образом, нами были исследованы спектры КР спонтанно упорядоченного  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ , выращенного методом МОСГЭ на подлож-

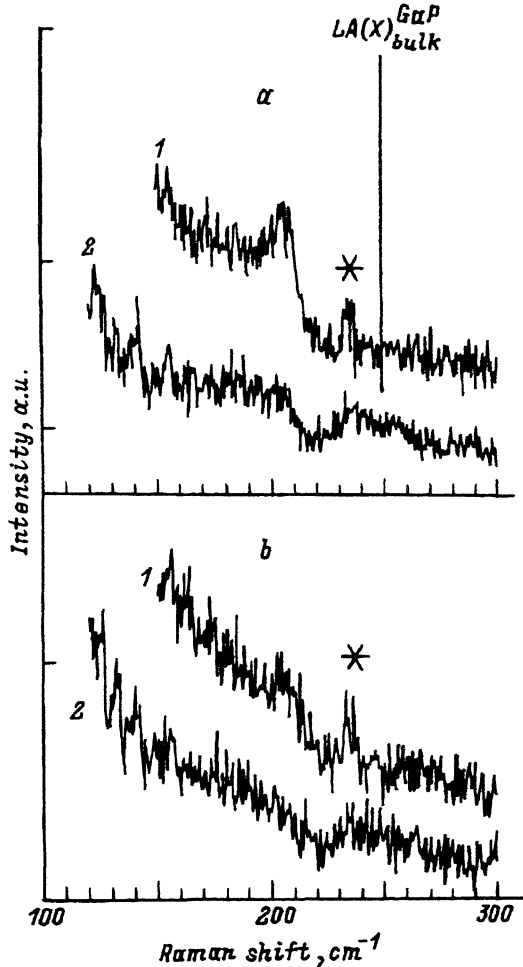


Рис. 6. Спектры КР упорядоченного (1) и неупорядоченного (2)  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ , измеренные в частотном диапазоне  $150\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  в геометрии обратного рассеяния в поляризациях  $z(x'x')\bar{z}$  (a) и  $z(y'y')\bar{z}$  (b) ( $x' \parallel [110]$ ,  $y' \parallel [\bar{1}10]$ ) при возбуждении линией  $514.5\text{ nm}$  и  $T = 300\text{ K}$ . Символ звездочка обозначает плазменную линию лазера.

ках GaAs с ориентацией  $[001]$ . Проанализированы правила отбора для оптических фононов  $\{111\}$ -GaP/InP МСР, распространяющихся вдоль направления  $[001]$ , и представлены результаты расчетов пространственной и дирекционной дисперсии фононов в оболочечной модели. В спектрах КР обнаружены полосы, обусловленные фононами  $\{111\}$ -GaP/InP МСР доменов. Установлена зависимость спектров КР спонтанно упорядоченного  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  от микроструктуры эпитаксиального слоя.

Авторы выражают признательность М.Б.Смирнову за предоставление программ расчета динамики кристаллической решетки и помощь в проведении расчетов.

### Список литературы

- [1] Suzuki T., Gomyo A., Iijima S., Kobayashi K., Kawata S., Hino I., Yasa T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 11, 2098 (1988).
- [2] Kondow M., Minagawa S. *J. Appl. Phys.* **64**, 2, 2053 (1988).
- [3] Mascarenhas A., Kurtz S., Kibbler A., Olson J.M. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 19, 2108 (1989).
- [4] Kurtz S. *J. Appl. Phys.* **74**, 6, 4130 (1993).
- [5] Хачатурян А.Г. Теория фазовых переходов и структура твердых растворов. М. (1974).
- [6] Nozaki C., Ohba Y., Sugawara H., Yasuami S., Nakanishi T. *J. Cryst. Growth* **93**, 406 (1988).
- [7] Ueda O., Takikawa M., Takechi M., Komeno J., Umebu I. *J. Cryst. Growth* **93**, 418 (1988).
- [8] Horner G.S., Mascarenhas A., Alonso R.G., Froyen S., Bertness K.A., Olson J.M. *Phys. Rev.* **B49**, 3, 1727 (1993).
- [9] Wei S.-H., Zunger A. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 7, 662 (1990).
- [10] Laks D.B., Wei S.H., Zunger A. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 24, 3766 (1992).
- [11] Popovic Z.V., Cardona M., Richter E., Strauch D., Tapfer L., Ploog K. *Phys. Rev.* **B41**, 9, 5904 (1990).
- [12] Popovic Z.V., Richter E., Spitzer J., Cardona M., Sields A.J., Notzel R., Ploog K. *Phys. Rev.* **B49**, 11, 7577 (1994).
- [13] Popovic Z.V., Cardona M., Richter E., Strauch D., Tapfer L., Ploog K. *Phys. Rev.* **B40**, 5, 3040 (1989).
- [14] Mintairov A.M., Mazurenko D.M. *Int. J. Electron.* **77**, 3, 309 (1994).
- [15] Минтаиров А.М., Мазуренко Д.М., Синицин М.А., Явич Б.С. *ФТП* **28**, 9, 1550 (1994).
- [16] Минтаиров А.М., Смекалин К.Е., Устинов В.М., Хвостиков В.П. *ФТП* **26**, 4, 614 (1992).
- [17] Kunc K., Bilz H. *Solid State Commun.* **9**, 11, 1027 (1976).
- [18] Borchers P.H., Kunc K. *J. Phys.* **C11**, 4145 (1978).
- [19] Borchers P.H., Kunc K., Alfreys G.F., Hall R.H. *J. Phys.* **C12**, 4699 (1979).
- [20] Borchers P.H., Alfrey G.F., Saunderson D.H., Woods A.D.B. *J. Phys.* **C8**, 2022 (1975).
- [21] Cardona M. In: *Light scattering in Solids III* / Ed. M.Cardona and G.Gunterodt. Springer Verlag, Berlin (1982). P. 19.
- [22] Parayanthal P., Pollak F.H. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 20, 1822 (1984).
- [23] Kanellis G., Morhange J.F., Balkanski M. *Phys. Rev.* **B28**, 6, 3406 (1983).
- [24] Jusserand B., Paquet D., Regreny A. *Phys. Rev.* **B30**, 10, 6245 (1984).
- [25] Sood A.K., Mendez J., Cardona M., Ploog K. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 19, 2111 (1985).
- [26] Lucovsky G., Brodsky M.H., Chen M.F., Chicotka R.J., Ward A.T. *Phys. Rev.* **B4**, 6, 1945 (1971).
- [27] Beserman R., Hirilmann C., Balkanski M., Chevallier J. *Solid State Commun.* **20**, 4, 485 (1976).
- [28] Jusserand B., Slempek S. *Solid State Commun.* **49**, 1, 95 (1984).