

УДК 539.26

© 1992

## МОДЕЛЬ И ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ТВЕРДОГО РАСТВОРА (Ga, In)As

А. А. Вайполин, Д. В. Пуляевский

Для интерпретации полученных на основе рентгеновских измерений величин среднеквадратичных смещений атомов в решетке твердого раствора  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  и слабо проявляющейся анизотропии смещений рассмотрен ряд структурных моделей. Наиболее соответствует как данным измерений, так и известным закономерностям формирования структур модель с двухзвенными цепочками динамических (появляющихся вследствие температурных изменений конфигурации связей) доменов и статистически упорядоченным по типу халькопирита размещением атомов галлия и индия.

Первый вопрос, который ставится при изучении структуры твердого раствора замещения, — об упорядочении. Поскольку в кристаллах твердых растворов  $\text{A}^3\text{B}^5$  никогда не удавалось наблюдать образования глобальной сверхструктуры, можно выяснять только, существует ли тенденция к статистическому или локальному упорядочению или к сегрегации. При этом надо учитывать принципиально возможную зависимость степени упорядочения структуры от условий выращивания кристаллов. Наибольший практический интерес сейчас представляют монокристаллические эпитаксиальные слои, выращиваемые на монокристаллической подложке при согласовании параметров элементарных ячеек подложки и слоя. В настоящей работе исследованы слои твердого раствора  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ , выращенные на срезе по (001) нелегированных кристаллов фосфида индия методом жидкофазной эпитаксии.

Изучение структуры требует измерения интенсивностей интерференционных пиков. У исследуемых образцов вследствие совпадения периодичности и ориентации при одинаковом типе структуры отражения подложки и слоя накладываются. Непосредственно интенсивности отражений слоя могут быть измерены, если слой достаточно толстый и полностью экранирует подложку. Выращивание однородных слоев заданного состава, толщина которых, как показывает расчет, должна быть не менее 0.1 мм, — задача технологически слишком сложная. Поэтому пришлось ограничиться исследованием слоев толщиной 15—25 мкм.

В конкретных условиях измерений плоского кристалла с эпитаксиальным слоем на рентгеновском дифрактометре по схеме двухкристального спектрометра с асимметричным ходом лучей интегральная интенсивность рентгеновского отражения в рамках кинематической теории рассеяния после учета факторов, зависящих от угла рассеяния и одинаковых для подложки и слоя, пропорциональна

$$F_{\text{сн}}^2 [ 1 - \exp - \mu_{\text{сн}} d (\csc \alpha_1 + \csc \alpha_2) ] / \mu_{\text{сн}} + \\ + F_{\text{н}}^2 \exp - \mu_{\text{сн}} d (\csc \alpha_1 + \csc \alpha_2) / \mu_{\text{н}},$$

где  $d$  — толщина слоя;  $\alpha_1, \alpha_2$  — углы между поверхностью образца и первичным и отраженным лучом. Для определения вклада слоя и его структурного фактора

$F_{\text{сн}}$  нужно знать вклад подложки и произведение  $\mu_{\text{сн}}d$ . Первый можно определить по измерениям на обратной стороне образца, где нет слоя. Линейные коэффициенты поглощения  $\mu$  рассчитываются по таблицам массовых коэффициентов поглощения элементов, толщина слоя в принципе может быть измерена. Но предпочтительней определять  $\mu_{\text{сн}}d$  непосредственно из рентгеновских измерений интенсивностей симметрично-эквивалентных отражений с различающимися факторами поглощения ( $\text{csc } \alpha_1 + \text{csc } \alpha_2$ ) с последующим усреднением по всем парам таких рефлексов. Увеличение упомянутой суммы косекансов увеличивает вклад слоя в суммарную интенсивность, однако при этом может увеличиться ошибка в учете фактора поглощения. В конечном итоге даже при оптимальном выборе измеряемых отражений точность определения экспериментальных структурных факторов слоя будет вообще ниже той, какую можно было бы получить на массивном образце.

Факторы, определяющие соотношение вкладов, оказались в общем не очень благоприятными для исследования слоев данного твердого раствора на фосфиде индия: коэффициент линейного поглощения у твердого раствора в два с половиной раза больше, а структурные факторы измеренных сильных отражений оказались в 2—3 раза, а слабых — даже в 5 раз меньше, чем у подложки. Это отражения в области  $h^2 + k^2 + l^2 = 164 \div 232$ , измеренные на  $\text{MoK}_{\alpha_1}$ -излучении (углы рассеяния  $2\vartheta = 101 - 134^\circ$ ). Массив структурных факторов, включающий 54 независимые величины, для большей надежности получен на основании измерений трех образцов. При усреднении структурному фактору приписывался вес, пропорциональный вкладу слоя в измеряемую суммарную интенсивность отражения, который менялся от 100% (отражение 888 у всех образцов) до 3% (0.0.14 образца толщиной 14.6 мкм).

Расчет параметров, соответствующий обычной структуре типа сфалерита (симметрия  $F\bar{4}3m$ , атомы в четырехкратных позициях), дал значения констант температурного фактора:  $B_{\text{Ga, In}} = 1.098 \pm 0.003$ ,  $B_{\text{As}} = 1.484 \pm 0.012 \text{ \AA}^2$  при факторе расходимости  $R = 2.4\%$ . Сравнивая с аналогичными параметрами структур соединений  $B_{\text{Ga}} = 0.759$  и  $B_{\text{As}} = 0.654$ ,  $B_{\text{In}} = 1.077$  и  $B_{\text{As}} = 0.942 \text{ \AA}^2$  [1], видим общее увеличение среднеквадратичных смещений у твердого раствора и иное соотношение их у атомов А (Ga, In) и В (As). Исходя из общепринятых представлений, следует считать, что длины и соответственно силы связей практически одинаковы в соединениях и твердом растворе. Тогда и среднеквадратичные динамические смещения атомов при комнатной температуре у твердого раствора не должны заметно отличаться от средних для соединений. Наблюдаемое увеличение  $B$  может быть обусловлено добавкой статических смещений вследствие различия длин связей Ga—As и In—As, если структура формируется по принципу беспорядочной сетки связей. В этом случае трудно объяснить большее увеличение среднеквадратичного смещения атомов мышьяка. Изменившееся соотношение  $B$  больше соответствует принципу формирования структуры сложных соединений, когда атомы А (их по крайней мере два сорта) как бы формируют решеточный каркас, а атомы В смещены из идеальной позиции в соответствии с различием длин связей. Это дает повод рассмотреть модель, которую можно назвать «разупорядоченный халькопирит», аналогичную структуре кубического  $\text{ZnSnAs}_2$  [2], когда каждый атом мышьяка имеет в ближайшем окружении по два атома галлия и индия и смещен параллельно какой-либо из осей решетки (т. е. в позицию 24 :  $f$ ) с заполнением ее на 1/6). Прямым варьированием найдена величина позиционного параметра  $x_{\text{As}} = 0.019 \pm 0.002$ , наиболее соответствующая массиву экспериментальных структурных амплитуд. Константа общего для всех атомов температурного фактора  $B = 1.097 \pm 0.003 \text{ \AA}^2$  и  $R = 2.4\%$ . Длины связей оказываются равными 2.479 и 2.607  $\text{\AA}$ , в соединениях они 2.448 и 2.623  $\text{\AA}$  соответственно в арсенидах галлия и индия, суммы тетраэдрических радиусов 2.44 и 2.62  $\text{\AA}$ . Как видно, эта модель в отношении длин связей в общем приемлема, но не объясняет общего увеличения сред-

неквадратичных смещений. Последнее объяснимо еще для статистической модели, когда в окружении атомов мышьяка одинаково часто встречаются  $4\text{Ga}$ ,  $3\text{Ga} + \text{In}$ ,  $2\text{Ga} + 2\text{In}$ ,  $\text{Ga} + 2\text{In}$ ,  $4\text{In}$ . Теперь  $2/5$  атомов мышьяка не требуется смещения позиций,  $1/5$  должна быть смещена из центра координационного тетраэдра к одной из вершин и  $1/5$  — к середине грани, наконец,  $1/5$  — как в предыдущей модели. Вблизи атомов мышьяка, окруженных только галлием или только индием, должны появиться локальные деформации структуры. С найденными для этой модели позиционными параметрами длины связей воспроизводятся хуже. В принципе это можно было бы отгнести на счет появляющихся деформаций и искажений формы координационных тетраэдров. Более серьезным аргументом против модели является увеличение до  $2.8\%$   $R$ -фактора.

В рассмотренных моделях не учитывалась еще динамика связей. Постулируя постоянство параметров связей, нужно ожидать, что и температурные изменения их конфигурации близки к характерным для соединений. Динамические изменения заставляют уже при комнатной температуре описывать структуру статистической моделью с размещением атомов  $A$  в позиции  $16 : (e)$   $xxx$ , заполняемой на  $1/4$  при следующих параметрах структур  $[1]$ :

	$B_{\text{Ga, In}}$	$B_{\text{As, A}^2}$	$x_{\text{Ga, In}}$
GaAs	0.650	0.635	-0.00591
InAs	0.915	0.924	-0.0066

Для исследуемого твердого раствора оценка величины  $(\overline{u_x u_y u_z})^{1/3} / a$  по структурным факторам отражений с нечетными индексами дает  $-0.006 \div 0.008$ , казалось бы, подходящую величину. Однако переход к моделям со статистическим размещением  $\text{Ga}$  и  $\text{In}$  в  $16 : (e)$  с  $x = -0.007$  увеличивает  $R$ -фактор, например в модели «разупорядоченный халькопирит», до  $2.9\%$ . Размещение атомов  $A$  в позиции  $48 : (h)$ , как в структуре фосфида индия  $[3]$ , не меняет ситуации. Остается искать принципиально новую модель структуры твердого раствора.

Ранее уже высказывалась  $[1, 3]$  и находила определенное подтверждение  $[4]$  идея об образовании в тетраэдрических структурах динамических доменов, областей с коррелированными, параллельными смещениями позиций атомов  $A$ . Дальше естественно возникает мысль о возможном образовании доменных цепочек. Обозначим симметрично-эквивалентные смещения позиций векторами  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots$ . Возьмем домен со смещениями  $\mathbf{r}_1$  атомов  $A$ . Но атомы  $A$ , смещенные на  $\mathbf{r}_1$ , могли бы быть связаны не только с атомами  $B$  с нулевым смещением, но и, например, с атомами, смещенными на  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . В свою очередь в области, где атомы  $B$  смещены на  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ , нужно допустить возможность нахождения атомов  $A$ , смещенных на  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3$ , и т. д. С образованием доменов в какой-то мере нарушается трансляционная симметрия. Если динамически измененная конфигурация связей дает смещение позиций атомов  $A$  с составляющими  $xxx$  и еще три симметрично-эквивалентных  $\bar{x}\bar{x}x, \bar{x}x\bar{x}, x\bar{x}\bar{x}$ , трансляционный сбой расстояний между атомами  $A$  соседних доменов составляет  $2\sqrt{2}x$ . Если такой же и не больший сдвиг допустим для всех атомов, весь кристалл мог бы представлять собой единую цепочку доменов, сформированную по описанному выше принципу. Такая степень упорядочения не реализуется, а ветвление цепочек привело бы к нарастанию трансляционного сбоя между атомами множества соседних областей кристалла.

Параметр  $x$  ни у одного из  $A^3B^5$  при комнатной температуре не достигает сотой доли периода решетки. Эти соединения среди своих бинарных аналогов отличаются наименьшей величиной сдвига атомных позиций. Можно полагать, что указанная выше величина трансляционного сбоя не является на самом деле предельной; тогда появляется повод рассматривать модели с короткими цепочками доменов. Естественным требованием к модели будет: короткие цепочки должны



что половина атомов мышьяка не имеет смещения позиций, дает основание полагать, что все доменные цепочки — своего рода сверхструктурные элементы структуры твердого раствора — формируются по принципу

Атомы	B	A	B
Смещение позиции	0	$\eta$	$\eta - \tau_k$

Составляя наибольшую долю общего числа, несмещенные атомы как бы формируют трансляционный каркас структуры твердого раствора. Дальнейшее уточнение параметров структуры рассматриваемой модели на данном этапе исследования, по-видимому, не имеет особого смысла, поскольку не обещает обнаружить чего-либо принципиально нового.

Может вызвать возражения, показаться химерическим характер модели с доменными цепочками, беспрецедентность явления, не наблюдающегося у хорошо изученных соединений  $A^3B^5$ , германия и тройных соединений-аналогов. Тем более что, хотя при комнатной температуре смещения атомных позиций невелики, они быстро нарастают с повышением температуры, и при обычно достаточно высокой температуре выращивания кристаллов, по-видимому, даже образование простой доменной структуры вызывает слишком большой трансляционный сбой и возникает тенденция к однодоменному росту кристаллов. С последним связывался тот факт, что ограненные кристаллы вырастают в формах, не характерных для кубической симметрии, и в них при комнатной температуре обнаруживается преимущественная ориентация доменов [4]. Но у межатомного взаимодействия в твердом растворе должно быть что-то общее с взаимодействием в сложных соединениях, дающее отличия от бинарных соединений и элементов. Вспомнив ряд хорошо известных типов структур алмаз—сфалерит—халькопирит—станнин, нетрудно проследить в нем понижение симметрии и удлинение периодов идентичности. Эта закономерность и реализуется в элементах структуры последней из рассмотренных для твердого раствора моделей. В ней же наибольшие смещения из высокосимметричных точек имеют позиции части атомов мышьяка.

Аналогично в структурах сложных соединений атомы неметалла занимают менее симметричные позиции. Иными словами, структуру твердого раствора определяют не какие-то необычные факторы, в ней обнаруживаются знакомые проявления законов взаимодействия в многокомпонентных системах. В то же время сохраняется характерное для бинарных соединений формирование трансляционного каркаса атомами B, теми из них, которые остаются несмещенными из наиболее симметричных позиций.

#### Список литературы

- [1] Вайполин А. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 12. С. 3620—3623.
- [2] Вайполин А. А., Рудь Ю. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 632—634.
- [3] Вайполин А. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 37—40.
- [4] Вайполин А. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2086—2089.

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

Поступило в Редакцию  
21 июня 1991 г.