

УДК 539.26

©1994

СТРУКТУРА И ПРИРОДА АНИЗОТРОПИИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Ga(P, As)

А.А.Вайполн, Д.Мелебаев

Рентгеновским методом проведено исследование структуры эпитаксиальных слоев твердых растворов с соотношением содержания фосфора и мышьяка примерно 2:3. Найдено, что различие длин связей Ga-P и Ga-As сдвигает позиции атомов галлия. Ближний порядок, координация галлия, устанавливается по структурному типу «антихалькопирит» и «антифаматинит» $2P+2As$ и $1P+3As$. К названному смещению позиций аддитивно добавляется смещение, вызываемое температурным изменением конфигурации связей. Обнаружена анизотропия смещений атомов из идеального положения, понижающая симметрию структуры до тригональной. Анизотропия связывается с преимущественной ориентацией доменов — областей, где коррелированы температурные смещения позиций галлия. Небольшая часть атомов фосфора и мышьяка внутри доменов формирует субдомены, также имеющие лишь некоторые определенные из возможных ориентаций.

Из систем твердых растворов соединений, кристаллизующихся в структуре сфалерита, ранее исследованы образцы $(Ga, In)As$ [1] и $(Cd, Mg, Mn)Te$ [2], где в одной позиции чередуются атомы А, т.е. металла. Их структуры оказались в определенном смысле аналогичны структурам тройных «двухкатионных» соединений $(A^2B^4C_2^5, A_3^1B^5C_4^6)$, когда атомы А двух сортов выступают в роли атомов А и В тройных соединений. Для твердых растворов бинарных соединений с замещением атомов В уже нет тройных соединений-аналогов, почему, в частности, исследование такого объекта и представляло интерес. Основной же задачей остается изучение закономерностей формирования структур, в которых проявляются особенности состояния системы остовов атомов и валентных электронов в случае многокомпонентных систем; последнее мы пока не можем описать ввиду отсутствия общей теории.

В настоящей работе исследованы образцы в виде эпитаксиальных слоев, выращенных на подложке из монокристалла арсенида галлия, срезанной по (111) с переходным согласующим слоем. Слои GaP_qAs_{1-q} ($0 < q < 0.45$) с толщиной 100–220 мк n-типа проводимости выращиваются методом жидкостной эпитаксии по методике [3,4].

Как и в предыдущих работах [1,2], для выяснения особенностей структуры измерялись интегральные интенсивности рентгеновских отражений в области $\sin \vartheta / \lambda = 1.08 \div 1.37 \text{ \AA}^{-1}$ (излучение $MoK\alpha_1$), на основе чего получены массивы экспериментальных структурных факторов по 77 независимым величинам. Измерения проведены на двух образцах

состава 1) GaP_{0.385}As_{0.615} и 2) GaP_{0.41}As_{0.59}. Толщина слоев (100 и 200 μ) была достаточной, чтобы практически полностью исключить влияние подложки и переходного слоя на измерение интенсивности рентгеновских отражений. Непосредственно измеренные параметры элементарной ячейки: $a = 5.5775 \pm 0.0001$ и 5.5725 ± 0.0001 \AA соответственно для образцов 1 и 2. У обоих образцов обнаружилась аномалия в соотношении структурных факторов, которая может быть описана как анизотропия, различные составляющих среднеквадратичного смещения: проекция на нормаль к слою меньше каждой из обеих составляющих в плоскости слоя. В расчетах это учитывается использованием анизотропного температурного фактора $\exp(-\beta_{\parallel} H_{\parallel}^2 - \beta_{\perp} H_{\perp}^2)$, где β_{\parallel} и β_{\perp} — безразмерные константы; H_{\parallel} и H_{\perp} — составляющие радиус-вектора \mathbf{H} узла обратной решетки, соответствующего данному отражению. В нашем случае при $H^2 = h^2 + k^2 + l^2$ $H_{\perp}^2 = (h + k + l)^2/3$ и $H_{\parallel}^2 = H^2 - H_{\perp}^2$. В отношении экспериментальных структурных факторов отражений, которые были бы эквивалентны при отсутствии анизотропии $F_{hkl}^2/F_{\bar{h}\bar{k}l}^2$, можно найти $\beta_{\parallel} - \beta_{\perp}$. В настоящей работе эта величина определялась по 14 парам F^2 ; полученные величины равны 0.00021 ± 0.00005 и 0.00008 ± 0.00003 или в обычной размерности $B_{\parallel} - B_{\perp} = 0.026$ и 0.010 \AA^2 соответственно для образцов 1 и 2.

Расчет параметров в обычном гармоническом, квадратичном приближении дал следующие величины B_{\parallel} , которые приводятся ниже в сравнении с параметрами структур соединений, полученными в тех же условиях [5].

	Образец 1	Образец 2	GaP	GaAs
B_{Ga}	0.83 ± 0.003	0.829 ± 0.003	0.623	0.759\AA^2
$B_{\text{P,As}}$	0.628 ± 0.003	0.601 ± 0.002	0.562	0.654\AA^2
Фактор рас- ходимости R	1.75%	1.64%		

Как видно, общая для атомов фосфора и мышьяка константа температурного фактора для обоих образцов твердого раствора близка к среднему значению соответствующих параметров структур соединений. Но для галлия этот параметр больше, чем у того и другого соединения. Поэтому надо полагать, что в суммарном среднеквадратичном смещении этих атомов к вкладу тепловых колебаний добавляется вклад статических смещений. Учтем полученные ранее при изучении структуры твердых растворов результаты [1,2] и рассмотрим возможные структурные модели, оставаясь вначале в рамках гармоничного приближения.

Смещение позиций атомов галлия может быть вызвано различием длин связей Ga-P, Ga-As (в соединениях 2.360 и 2.448 \AA) аналогично смещению позиций атомов В в ранее исследованных твердых растворах. В то же время атомы фосфора и мышьяка должны оставаться в исходных позициях. Структура твердого раствора с замещением атомов В является как бы зеркальным отображением структуры с замещением атомов А. Это означает, что в формировании структуры твердого раствора остается существенной роль геометрического фактора.

Оценим смещения для образца 2. При указанном составе твердого раствора ближайшее окружение атомов галлия в большинстве случаев должны составлять два атома фосфора и два атома мышьяка, что смещает атом вдоль одной из основных осей решетки; величину смещения в долях ребра элементарной ячейки обозначим z_g . Ближе всего к указанным выше длины связей получаются при $z_g = 0.0135 - 2.457$ и 2.370 \AA , различие не превышает норму вариации 0.02 \AA . Вклад в константу температурного фактора $\Delta B = 8\pi^2 a^2 z_g^2 / 3 = 0.149 \text{ \AA}^2$. Поскольку в составе твердого раствора больше мышьяка, чем фосфора, весьма вероятно координация атомов $\text{Ga}3\text{As}+1\text{P}$. Здесь атом смещается в направлении телесной диагонали ячейки. Составляющие смещения обозначим x_g . При $x_g = 0.0067$ длины связей равны 2.435 и 2.348 \AA , т.е. связи Ga-P и Ga-As опять удовлетворительно вписываются в ячейку. Добавка в константу температурного фактора $8\pi^2 a^2 x_g^2 = 0.110 \text{ \AA}^2$. При окружении Ga: 4P , $3\text{P}+1\text{As}$ или 4As связи хуже вписываются в ячейку. Поскольку заметных эффектов деформации решетки мы не наблюдаем, не будем учитывать такие варианты. При составе твердого раствора $\text{GaP}_q\text{As}_{1-q}$ доля p атомов Ga в окружении $2\text{P}+2\text{As}$ (на 1 атом галлия приходится по половине атомов фосфора и мышьяка) и доля $1-p$ в окружении $1\text{P}+3\text{As}$ (на $1\text{Ga}-1/4\text{P}+3/4\text{As}$) определяются из соотношения

$$p/2 + (1-p)/4 = q.$$

При $q = 0.41$ $p = 0.64$. Результирующий вклад статических смещений в константу температурного фактора составит, таким образом, $0.149 \times 0.64 + 0.110 \cdot 0.36 = 0.135 \text{ \AA}^2$. Для образца 1 аналогично $p = 0.54$ и при $z_g = 0.0140$ и $x_g = 0.0065 - 0.134 \text{ \AA}^2$. При вычитании таких добавок из ранее найденных параметров B_{Ga} последние становятся сопоставимы с параметрами, полученными для соединений.

В рассматриваемой модели еще не учитывались динамические изменения геометрии связей. В структурах фосфида и арсенида галлия с ростом температуры от 0 K одна из четырех связей у атома галлия удлиняется, три остальные относительно укорачиваются, в результате атом смещается, переходя в одну из близкорасположенных позиций $16:(e)xxx$. При комнатной температуре параметры такой структурной модели ^[5,6] следующие:

	B_{Ga}	$B_{\text{P,As}}$	x_{Ga}
GaP	0.556	0.554	-0.00498
GaAs	0.650	0.635	-0.00591

Исходя из этого, нужно полагать, что температурное смещение позиций Ga должно соответствовать параметру $x_t = -0.0053 \div -0.0055$. Но позиции атомов галлия уже смещены в результате различия длин связей и пока неизвестен способ сложения смещений. Окружение $1\text{P}+3\text{As}$ и рост температуры должны смещать атом Ga по одним и тем же направлениям, но в разные стороны. Реализуется ли тот вариант, когда атом остается на оси третьего порядка со смещением $\sqrt{3}(x_g + x_t)$, или все возможные варианты сложения? Добавка среднеквадратичного смещения определяется в одном случае величиной $(x_g + x_t)^2$, а в другом случае

величиной $x_g^2 + x_t^2$. Аналогично в случае координации $2P+2As$ могут быть смещения с составляющими $x_t, x_t, x_t + z_g$ и $x_t, x_t, x_t - z_g$ каждое с эквивалентными, из которых реализуется один набор или сразу оба. Им соответствуют среднеквадратичные смещения, пропорциональные $2x_t^2 + (x_t + z_g)^2/3$, $2x_t^2 + (x_t - z_g)^2/3$ или $x_t^2 + x_g^2/3$. При $x_t = -0.0053$ и прежних x_g и z_g для образца 1, например, общая добавка к константе температурного фактора получается равной 0.060, 0.191 или 0.203 \AA^2 . К соотношению B_{Ga} и $B_{P,As}$ примерно одинаково хорошо подходят второй и третий вариант, для первого различие оказывается слишком большим. Для окончательного выбора оставалось провести расчеты с приведенными позиционными параметрами. Только при модели со всеми вариантами сложения смещений удается избежать увеличения R -фактора. При $B_{Ga} = 0.624 \pm 0.003$ и $B_{P,As} = 0.626 \pm 0.03 \text{ \AA}^2$ $R = 1.73\%$. Таким образом, когда различие длин связей смещает атом из высокосимметричной позиции, превращая структуру в статистическую с частичным заполнением позиции (на $1/6$ и $1/4$ в рассмотренных координациях Ga), температурное изменение состояния системы остовов атомов и валентных электронов ведет к дальнейшему «расщеплению» атомных позиций при общем понижении симметрии связей.

Корреляция температурных смещений позиций ведет к образованию доменов — областей, где эти смещения одинаковы по величине и направлению. У твердых растворов обнаруживается еще одна особенность — образование доменных цепочек [1,2]. Обозначим сдвиги позиций атомов А с составляющими $x_t x_t x_t, \bar{x}_t \bar{x}_t x_t, \bar{x}_t x_t \bar{x}_t, x_t \bar{x}_t \bar{x}_t$ векторами $g_j, j = 1-4$. Если внутри домена с атомами А, сдвинутыми на g_j , появится область, где атомы В сдвинуты на $g_j - g_k (j \neq k)$, конфигурация связей в этой области останется той же, что и в остальной части домена, лишь будет иначе ориентирована. Нетрудно убедиться, что смещение атомов В во втором звене доменных цепочек или в субдоменах идет по одному из направлений совокупности $\langle 110 \rangle$, а величина равна $\sqrt{8}x_t$. Переход относительно небольшой доли (по крайней мере в пределах 10%) атомов В в субдомены, как показывает расчет структурных факторов, с хорошей точностью учитывается квадратичным приближением. Таким образом, данные измерений не исключают формирования доменных цепочек указанной долей атомов В.

Упомянутую выше аномальную анизотропию, означающую общее понижение симметрии структуры, казалось бы следует связать с общим упорядочением размещения атомов фосфора и мышьяка. Каждому из двух вариантов окружения атомов галлия можно сопоставить свой тип сверхструктуры. Но преобладающая координация, скорее, дала бы сверхструктуру и анизотропию, привязанную к одной из основных осей, а не к $[111]$. И едва ли вообще можно найти реально существующий тип сверхструктуры с тригональной сингонией, который включал бы в себя ту и другую координацию в нужном соотношении и который мог бы быть, таким образом, аналогом единой сверхструктуры твердых растворов. Вместе с тем эффект, описываемый анизотропными смещениями атомов, наблюдался ранее на кристаллах с тетраэдрической структурой, имеющих естественную огранку [7]. Он связывался со спонтанной преимущественной ориентацией температурных смещений атомных позиций, неравномерным распределением доменов по ори-

ентациям. Очевидно, что в создании анизотропии могут участвовать не только атомы А, но и атомы В, формирующие субдомены. Соответственно сказанному с учетом того, что смещения в (111) больше, чем по [111], были рассмотрены следующие возможности.

1. Атомы А имеют преимущественно смещения $\bar{x}_i\bar{x}_i x_i$, $\bar{x}_i x_i \bar{x}_i$, $x_i \bar{x}_i \bar{x}_i$ при дефиците смещения $x_i x_i x_i$.

2. Анизотропию создают только атомы В, формируя доменные цепочки со смещениями только в (111), например $2x_i 2\bar{x}_i 0$, но не $2x_i 2x_i 0$ или $2\bar{x}_i 2\bar{x}_i 0$.

3. Преимущественная ориентация смещений имеется как у атомов А, так и у атомов В. У последних смещения соответствуют п. 2 или они не формируют цепочек в доменах, где атомы А имеют смещения $x_i x_i x_i$, т.е. нет смещений $2x_i 2x_i 0$, $2x_i 0 2x_i$, $0 2x_i 2x_i$.

Расчеты показали, что предпочтение следует отдать последнему варианту; только в этом случае удастся избежать возрастания R -фактора. С прежними значениями позиционных параметров и при варьировании долей атомов, чьи смещения нарушают общую симметрию, минимум $R = 1.73\%$ получается при 36%-ном избытке атомов А с преимущественной ориентацией смещений¹ и 10%-ном избытке атомов В, формирующих второе звено цепочек, $B_{Ga} = 0.612 \pm 0.004$ и $B_{P,As} = 0.603 \pm 0.003 \text{ \AA}^2$. Заметного уменьшения R -фактора путем варьирования других параметров достигнуть не удастся. Например, при неизменных прочих параметрах: $x_i = -0.00545$, $B_{Ga} = 0.611 \pm 0.003$, $B_{P,As} = 0.600 \pm 0.003$ $R = 1.72\%$.

Аналогичные результаты получены для образца 2. При $x_g = 0.0135$, $x_g = 0.0067$, $x_i = -0.0055$, $B_{Ga} = 0.612 \pm 0.002$ и $B_{P,As} = 0.601 \pm 0.002 \text{ \AA}^2$, прежнем $B_{\parallel} - B_{\perp}$ $R = 1.63\%$. С 18%-ным избытком смещений преимущественных ориентаций у Ga и формированием второго звена цепочек 5% атомов P и As $B_{Ga} = 0.610 \pm 3$, $B_{P,As} = 0.588 \pm 0.002 \text{ \AA}^2$ $R = 1.62\%$.

Образцы имеют очень близкие составы, поэтому неудивительно, что с последней моделью структуры значения B_{Ga} у них одинаковы. Различие $B_{P,As}$ может быть вызвано неточным учетом доли атомов В, формирующих второе звено доменных цепочек. Тогда неучтенная доля $\Delta V / (8\pi^2 a^2 \cdot 8x_i^2) = 2\%$ всех атомов В, а это малая вполне допустимая величина. Например, эти 2% могут дополнительно формировать в образце 1 второе звено, равномерно распределяясь по доменам всех четырех ориентаций, т.е. не меняя анизотропии смещений.

Наличие нескольких видов накладывающихся смещений делает слишком громоздким полное формальное кристаллографическое описание окончательной модели структуры твердых растворов в принятой кубической установке. Поэтому оно здесь не приводится. Отметим только малую заселенность позиций, занимаемых Ga. Возьмем, например, образец 1. На ячейку приходится $4 \times 0.54 = 2.16$ атома Ga в окружении $2P + 2As$, половина которых размещается в $48:(h)xxz$ с $x = x_i$ и $z = x_i + z_g$ и половина — в $48(h)$ с $x = x_i$ и $z = x_i - z_g$. Средняя заселенность позиций, таким образом, равна $2.16/96 = 0.0225$ атома. Неравномерность заполнения, создающая анизотропию, уменьшает засе-

¹ Это означает, что смещения остальных 64% атомов равномерно распределены по четырем эквивалентным направлениям; таким образом, по [111] смещено 16%, а по каждому из остальных $16 + 36/3 = 28\%$ всех атомов.

ленность у четверти этих позиций до $0.0225 \cdot 16/25 = 0.0144$, увеличивая ее у остальных до $0.0225 \cdot 28/25 = 0.0252$.

Как мог убедиться читатель, описанные здесь и ранее [1,2] модели структур твердых растворов расходятся с общепринятым сейчас представлением о том, что в последнем совершенно игнорируются температурное изменение конфигурации связей и его следствие — образование анизотропных доменов и субдоменов. Характер доменной структуры не может не оказывать влияния на физические свойства кристаллов и эпитаксиальных слоев, что, естественно, дает приоритет изучению именно данных особенностей структуры. В традиционном подходе основными проблемами остаются характер размещения замещающих друг друга атомов (степень упорядочения) и искажения решетки. Поскольку сейчас нет прямых эффективных экспериментальных методов исследования локальных неоднородностей в структуре твердого раствора, главную роль играет теория. В аспекте данных проблем возможно сопоставление результатов настоящей работы с имеющимися представлениями. И мы видим, что предложенные нами модели не противоречат теоретическому обоснованию тенденции к упорядочению, в частности у твердых растворов системы GaP-GaAs [8,9]. Для выбора же конкретных мотивов статистического упорядочения из вариантов, представленных в указанных работах, просто нет оснований; соотношение структурных факторов зависит только от вектора «геометрического» смещения позиций галлия. Мы не исключаем также наличия атомов галлия в неучитываемых в моделях координациях, утверждая лишь, что доля таких атомов мала.

Приведенные выше величины длин связей для двух других случаев ближайшего окружения атомов галлия как точные значения длин связей не следует сопоставлять с оценкой изменения длин связей в твердом растворе по сравнению с соединениями [9]. Наш расчет, соответствующий известному правилу кристаллохимии, был создан для приближенной оценки смещения позиций и его вклада в среднеквадратичное смещение. В случае исследованных структур при разрешении, определяющемся максимальным значением $\sin \vartheta/\lambda$ области измерений, анизотропия атомных смещений (не нарушающая общей симметрии $F43m$), которая может быть описана членами 3-го и 4-го порядков в температурном факторе [2], незаметна. Здесь вклад в величину $\overline{u_x u_y u_z}$ «температурного» смещения позиций галлия и «геометрического» тех из них, которые имеют окружение $1P+3As$, противоположен по знаку и суммарная величина мала. Величина $\overline{u_x^2 u_y^2 + u_x^2 u_z^2 + u_y^2 u_z^2}$ определяется долей атомов P и As в субдоменах, а эта доля мала. Поэтому переход от гармонического приближения к расчету с позиционными параметрами практически не уменьшает R-фактора. Таким образом, обоснованием структурной модели оказывается баланс вкладов разного рода в суммарное среднеквадратичное смещение, которое может быть определено экспериментально. Естественно, в суммарной величине соотношение вкладов может несколько отличаться от предполагаемого. В частности, какую-то (правда, незначительную) часть общего среднеквадратичного смещения может составить вклад неучитываемых нами нерегулярных искажений решетки вблизи атомов в «неправильной»

координации. Вообще в принципе не исключается и неоднозначность выбора структурной модели.

Для сопоставления с результатами теоретических расчетов в отношении структуры твердых растворов используются экспериментальные данные, полученные методом анализа тонкой структуры края полосы рентгеновского поглощения [8,9], имеющим известные преимущества при исследовании ближнего порядка по сравнению с обычным структурным анализом. Тем не менее и здесь не исчезает проблема разрешения, а одномерность картины окружения атомов данного сорта вообще исключает возможность судить об анизотропии смещений. Остаются не замеченными температурное изменение конфигурации связей и образование субдоменов. Дополнительных возможностей раздельного определения вкладов разного рода смещений с использованием данного метода не видно. По-видимому, рентгеноструктурный анализ остается наиболее эффективным методом прямого изучения структуры твердых растворов.

Список литературы

- [1] Вайполин А.А., Пуляевский Д.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 3, С. 732-736.
- [2] Вайполин А.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 12. С. 143-148.
- [3] Berkeliev A., Durdimuradova M.G., Cornikova O.V., Melebaev D. // Pap. 9th Int. Conf. Cryst. Growth. Sendai, Japan. 20-35 Aug. 1989. V. 22a. C. 15. P. 107.
- [4] Melebaev D., Durdimuradova M.G., Berkeliev A., Cornikova O.V. // Crystal Properties and Preparation. 1991. V. 32-34. P. 573-575. Copyright Trans Tech Publications. Switzerland.
- [5] Вайполин А.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 12. С. 3620-3623.
- [6] Вайполин А.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 37-40.
- [7] Вайполин А.А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2086-2089.
- [8] Wei S.-H., Ferreira L.G., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 12. P. 8240-8269.
- [9] Wei S.-H., Ferreira L.G., Bernard J.E., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1991. V. 42. N 15. P. 9622-9649.

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

Поступило в Редакцию
11 января 1993 г.
В окончательной редакции
19 ноября 1993 г.