

УДК 539.26 : 548.4

© 1990

## СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ И СВЕРХСТРУКТУРА ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А. А. Вайнолин

Вакансии в позициях атомов у полупроводниковых кристаллов, по данным рентгеновских измерений, изменяют распределение величин смещений атомов. Статические смещения вблизи дефектов не дают заметного вклада, эффект обусловлен изменением динамических смещений, т. е. фононного спектра. Имеющиеся данные находят объяснение, если предположить регулярность размещения точечных дефектов.

Ранее автором был обнаружен эффект, проявляющийся в особенности хода структурных факторов рентгеновских отражений кристаллов тетраэдрических полупроводников, связываемый с наличием собственных точечных дефектов — вакансий в позициях атомов [1]. Нет сомнения, что дефекты в кристаллах приводят к статическим смещениям атомов вблизи дефектов и к изменению фононного спектра, тем самым изменяя распределение величин динамических смещений из идеального положения. Неожиданным было то, что точечные дефекты при той малой их концентрации, какая характерна для полупроводниковых кристаллов, могли настолько изменить распределение величин атомных смещений, чтобы вызвать рентгенографически обнаруживаемый эффект. Представляло интерес его дальнейшее изучение, хотя здесь возникают серьезные трудности.

Первая попытка выяснить непосредственно путем Фурье-синтеза, как изменяется распределение смещений атомов [1], обнаружила преждевременность постановки такой задачи. Выяснилось, что распределение имеет существенные детали размером менее 0.1 периода решетки. Чтобы рассчитываемая карта распределения плотности смещений представляла практический интерес, очевидно, требуется разрешение не хуже 0.01а, т. е. 0.05—0.07 Å, реально недостижимое при современном уровне техники. Изучение зависимости получаемых из рентгеновских измерений параметров от концентрации дефектов, для чего надо иметь серию образцов кристаллов с одним заданным видом дефектов и точно определенной меняющейся в широких пределах их концентрацией, практически также не может быть проведено строго и последовательно.

Рассматриваемая особенность хода структурных факторов описывалась добавлением к обычному температурному фактору  $T = \exp(-Bs^2)$  (или для некубических кристаллов — анизотропному с несколькими константами) изотропной ангармонической части  $T_a = \exp(-\Delta Bs^2 + Cs^4 - Ds^6)$ , где  $s = \sin \vartheta / \lambda$  [1]. В случае кристалла с кубической решеткой удобнее перейти к безразмерным константам  $\beta = B/4a^2$  и т. д. и заменить  $s^2$  на  $H^2 = h^2 + k^2 + l^2$ . Тогда  $T_a = \exp(-\Delta \beta H^2 + \gamma H^4 - \delta H^6)$ .  $T_a$  в области  $s = 1.1 \div 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  имеет пологий максимум и остается по величине близким к единице.

Автор имел возможность исследовать кристаллы арсенида галлия, выращенные из расплава (образцы № 1—4; см. таблицу) и монокристаллические эпитаксиальные слои (№ 5—7) нелегированные (№ 2, 5) и легированные. Измерения проведены аналогично прежним на  $\text{MoK}\alpha_1$ -излучении [1—3].

Параметры ангармонического температурного фактора  
монокристаллических образцов арсенида галлия

Номер образца	$10^8 \beta'$	$10^8 \gamma$	$10^8 \delta$
1	$8.270 \pm 0.010$	$3.60 \pm 0.01$	$9.14 \pm 0.03$
2	$8.267 \pm 0.007$	$3.684 \pm 0.006$	$9.36 \pm 0.02$
3	$7.208 \pm 0.009$	$2.593 \pm 0.008$	$6.51 \pm 0.02$
4	$5.906 \pm 0.012$	$1.738 \pm 0.011$	$4.82 \pm 0.03$
5	$7.195 \pm 0.009$	$2.28 \pm 0.01$	$5.49 \pm 0.03$
6	$6.836 \pm 0.005$	$2.220 \pm 0.004$	$5.60 \pm 0.01$
7	$6.349 \pm 0.007$	$1.749 \pm 0.007$	$4.35 \pm 0.02$

Ранее определенные для статистической модели структуры арсенида галлия (4Ga — в 16 : (e) *xxx*, As — в 4 : (c)  $1/4 \ 1/4 \ 1/4$  пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) параметры:  $x_{Ga} = -0.00591$ ,  $B_{Ga} = 0.649$ ,  $B_{As} = 0.630 \text{ \AA}^2$  [2]. В расчетах, результаты которых приводятся ниже, принято указанное значение  $x_{Ga}$  для образцов № 1, 2, 6 и разности  $\beta_{Ga} - \beta_{As} = 0.000102$ . Для образцов № 4, 5, 7 уровень величин структурных факторов отражений с  $h+k+l = -4n+2$  оказался несколько выше и соответствовал  $\beta_{Ga} - \beta_{As} = 0.000130$ ;

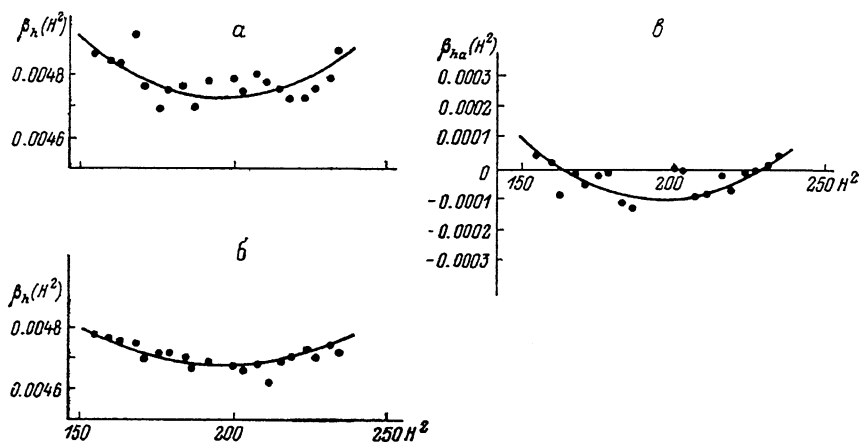


Рис. 1. Ход условного безразмерного параметра температурного фактора  $\beta_h(H^2)$ .

Точки —  $\ln(|F|_0/|F|_{изм})/H^2$  (а, б) и  $\ln(|F|_1/|F|_2)/H^2$  (в), усредненные по всем отражениям при одном  $H^2$ . Например, в точке при  $H^2=179$  усреднены данные по отражениям 13.3.1,  $\bar{1}\bar{3}\bar{3}\bar{1}$ , 11.7.3,  $\bar{1}\bar{1}\bar{7}\bar{3}$ , 977 и  $\bar{9}\bar{7}\bar{7}$ , при  $H^2=200$  — по 14.2.0, 10.10.0, 10.8.8.  $|F|_1$  и  $|F|_2$  — экспериментальные структурные амплитуды одного и того же отражения двух образцов, отожженных при 800 °С; индекс «1» относится к кристаллу с открытой поверхностью, «2» — к кристаллу с защитной пленкой. Сплошные линии — расчет с тремя параметрами, определенными методом наименьших квадратов.

то же значение принято для образца № 3, у которого слабые отражения не измерялись. В рассматриваемом аспекте проблемы указанное различие не играет существенной роли.

Имея массив абсолютных величин экспериментальных структурных факторов, безразмерную константу общего для всех атомов температурного фактора в гармоническом приближении  $\beta$  определяют как  $\ln(|F|_0/|F|_{изм})/H^2$ , где  $|F|_0$  — величина, вычисленная без учета температурного фактора, усредняя это по всему массиву в предположении, что  $\beta$  не зависит от  $H^2$ . Но если представить на графике ход  $\beta$  для исследованных образцов арсенида галлия, то, хотя изменение невелико и в первом исследовании [2] игнорировалось, точки не ложатся строго около горизонтальной прямой (рис. 1, а, б). Конечно, имеется разброс точек, неодинаковый у разных образцов. Он обусловлен не только случайными ошибками измерений, но и интерференционной неоднородностью (при изменении установочных углов для вывода разных отражений изменяется освещаемый

первичным пучком участок кристалла). Последняя непосредственно проявляется, в частности, в различии экспериментальных структурных факторов эквивалентных отражений, и усреднение полностью не устраняет ее влияния. Неоднородность может быть вызвана различием размеров блоков, освещаемых первичным пучком или неравномерностью распределения плотности дислокаций, что определяет первичную экстинкцию, а также неравномерностью распределения плотности исследуемых дефектов и другими факторами. Тем не менее ход  $\beta$  лучше описывается кривой второго порядка с тремя параметрами  $\beta' = \gamma H^2 + \delta H^4$ , которые и суть безразмерные константы изотропного ангармонического температурного фактора  $TT_a$ ; где  $\beta' = \beta + \Delta\beta$ , т. е. включает константу температурного фактора бездефектной структуры  $\beta$ . Они определяются по положению точек методом наименьших квадратов. Измерения на образце № 1 дали наибольший разброс точек (рис. 1, а), на образце № 6 — наименьший (рис. 1, б). В первом случае переход от гармонического приближения со средним  $\beta$  к ангармоническому температурному фактору снижает R-фактор от 1.17 до 1.01 %, во втором — от 0.70 до 0.52 %. Таким образом, вводимые в соответствии с рутинным подходом формальные параметры и здесь пригодны для приближенного описания хода структурных факторов в ограниченной области обратного пространства. Воспользуемся ими теперь для количественной оценки изменений при сравнении образцов, обратившись к таблице параметров. Следует отметить, что приводимые значения среднеквадратичной погрешности учитывают разброс точек, но не учитывают ошибку привязки структурных факторов к абсолютной шкале. Последняя влияет в большей степени на величину  $\beta'$ . Как показывает воспроизводимость, максимально возможная ошибка порядка 1 %, чему соответствует максимальная ошибка уровня  $\beta' < 1 \cdot 10^{-4}$ . Ошибка не может существенно исказить характер соотношения рассматриваемых параметров.

Структура эпитаксиальных слоев более совершенна, и, как видно из таблицы параметров, рассматриваемый эффект в них проявляется слабее. Уменьшает эффект и легирование цинком (образцы № 3, 4). В отличие от других исследованных образцов атомы примеси здесь принадлежат тому же изоэлектронному ряду, что и атомы соединения, т. е. наиболее близки к ним по массе и радиусу атомного остова. Это дает повод думать, что атомы цинка заполняют вакансии, как бы залечивая дефекты. Не исключено, что и в других случаях атомы примеси занимают вакантные позиции атомов соединения, но вследствие большего отличия не сглаживают в такой мере, как атомы цинка, обусловленных дефектами локальных неоднородностей структуры, порождающих исследуемый эффект.

Для выяснения природы эффекта исследованы два образца, отожженных в вакууме при 800 °С, один из которых был покрыт пленкой двуокиси кремния. Такой отжиг приводит к обеднению мышьяком незащищенного пленкой образца. Общий характер хода формально определяемого  $\beta$  у обоих образцов несколько изменился, но не приблизился к горизонтальной прямой, скорее свидетельствуя о появлении в кристаллах нового сорта дефектов. Но и при этом, если различие структурных факторов отражений с одинаковыми индексами двух образцов обусловлено только различием концентрации вакансий в позициях мышьяка, отношение структурных амплитуд равно  $T_a$ . Хотя использование данных измерений на двух кристаллах увеличивает разброс точек, все же точки, представляющие собой ход разности температурного параметра двух образцов, достаточно близко группируются возле кривой, построенной с параметрами  $\gamma$  и  $\delta$  образца № 1 и  $\Delta\beta = 0.003445$  (рис. 1, в).

Естественно полагать, что отжиг дает в незащищенном образце предельную концентрацию вакансий; изменение состава сверх этого предела приведет к другим изменениям, не имеющим отношения к рассматриваемому явлению. В то же время образцы, в том числе и защищенный пленкой, содержали дефекты в виде вакансий еще до отжига. Следовательно, данные изучения отожженных образцов, подтверждая вакансионную природу эффекта, показывают еще, что существует предел изменений струк-

туры, проявляющихся в изучаемом эффекте, и максимальный эффект соответствует состоянию образцов № 1, 2. Кроме того, эти изменения структуры исчезают при отжиге, когда защитная пленка препятствует испарению мышьяка с поверхности кристалла, но иные в кристалл атомы мышьяка не поступают.

Было исследовано также несколько образцов кристаллов  $\text{CdSnAs}_2$ . Ход  $T_a$  у них оказался сходным с описанным у арсенида галлия, максимум расположен вблизи  $s=1.25 \text{ \AA}^{-1}$ . Рассматриваемый эффект и устойчивый  $n$ -тип проводимости кристаллов этого соединения автор связывает с образованием вакансий в позициях кадмия, которые затем могут быть заняты атомами мышьяка [3]. В исследованных образцах в общем прослеживалась корреляция между величиной параметров  $T_a$  и концентрацией свободных электронов ( $n$  порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), не дающая, однако, оснований говорить о линейной зависимости.

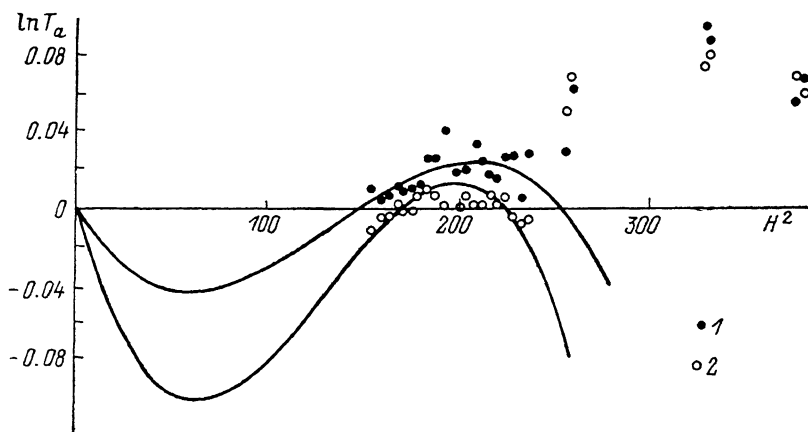


Рис. 2. Ход ангармонической части температурного фактора.

1 — образец № 7, 2 — образец № 2. Сплошные линии — расчет с параметрами, приведенными в тексте, соответственно для образцов № 7 (кривая идет выше) и № 2:  $\beta'$  — 0.004713,  $\gamma$  и  $\delta$ .

Экстраполяция хода  $T_a$  по найденным параметрам во всех случаях дает крутой спад с увеличением  $s$ . Для выяснения реального хода при  $s > 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ , его общей тенденции и различий были проведены измерения интенсивностей нескольких отражений образцов № 2, 7 арсенида галлия на  $\text{Ag } K_{\alpha_1}$ -излучении. Точность этих измерений несколько ниже по сравнению с предшествующими, что обусловлено малой интенсивностью отражений. Соответствующие точки при  $H^2=256, 259, 328, 331, 376, 379$  представлены на рис. 2 наряду с точками в области максимума  $T_a$ . Различия структурных факторов здесь лежат в пределах точности их определения. Расхождения уровней величин с увеличением  $H^2$  нет. Спада, какой дает экстраполяция  $T_a$ , также не наблюдается. Рис. 2 наглядно показывает, что приближенное описание хода структурных факторов с помощью ангармонического температурного фактора с тремя константами приемлемо только в ограниченной области обратного пространства. Аналогичны результаты измерений на кристаллах  $\text{GaSb}$  и  $\text{CdSnAs}_2$ . Вместо спада  $T_a$  наблюдается небольшой общий подъем. Например, в случае  $\text{CdSnAs}_2$  он может быть описан как  $\exp(0.02s^4)$ . Общий рост  $T_a$  в области больших  $s$  может быть обусловлен реальным ангармонизмом тепловых колебаний.

Из всех приведенных данных следует, что ход изменения  $T_a$  не может быть объяснен статическими смещениями атомов, как это предполагалось прежде [1]. Статические смещения с непрерывным распределением их величин при практически неизменном фоновом спектре должны были бы увеличить общий разброс фаз волн рассеиваемого отдельными атомами рентгеновского излучения, что привело бы к спадающему в области больших  $s$  ходу  $T_a$ . Фиксированные по величине и направлению смещения

(со всеми симметрично-эквивалентными вариантами) не могут дать плавного изменения хода  $T_a$ ; при больших  $s$  должно измениться отношение структурных факторов, зависящее от направления регулярных смещений. С другой стороны, незначительное рассеяние фононов на беспорядочно размещающихся дефектах не должно заметно изменить не только характер распределения динамических смещений, соответствующего кривой Гаусса, но и само распределение (величину параметра). Положение может изменить регулярность размещения дефектов, образование ими своеобразной сверхструктуры. Создание сверхрешетки не требует непомерно большого числа дефектов. Если, например, двигаясь параллельно любой из осей, мы будем встречать вакансию в каждой десятой ячейке, то такой сверхрешетке будет отвечать концентрация вакансий  $(10 \cdot 5.65 \cdot 10^{-8})^{-3} = 5.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . К сожалению, каких-либо данных, позволяющих непосредственно оценить период сверхструктуры, нет. Фактором, определяющим регулярность размещения вакансий и величину периода, может быть взаимодействие дефектов. Более вероятно, что таким фактором является особенность меняющихся с температурой межатомных сил, создающая «слабые точки» структуры. Иначе говоря, сверхструктуру определяет состояние системы остовов атомов и валентных электронов в определенном температурном интервале подобно тому, как оно иногда обуславливает появление длиннопериодных тетраэдрических структур — политипов, известных у  $A^2B^6$  и некоторых других бинарных и тройных соединений.

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам Физико-технического института, предоставившим образцы для исследования и принимавшим участие в обсуждении работы.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Вайполин А. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 12. С. 3624—3627.
- [2] Вайполин А. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 12. С. 3620—3623.
- [3] Vaipolin A. A. // Cryst. Res. & Technol. 1983. V. 18. N 3. P. 415—421.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
23 марта 1990 г.  
В окончательной редакции  
16 июля 1990 г.