

Сверхструктура Ga₄InAs₅

© А.А. Вайполин, М.А. Синицын, А.А. Яковенко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 14 августа 2000 г.)

Исследован образец эпитаксиального слоя твердого раствора Ga_{0.82}In_{0.18}As. На основе рентгеновских дифрактометрических измерений в его структуре определена координация атомов мышьяка. Соотношение атомов As в координации 4Ga, 3Ga + In и 2Ga + 2In соответствует сверхструктуре, где цепочка атомов In, протянутая по направлению [110], чередуется с четырьмя цепочками Ga. Идеальным для такой сверхструктуры составом является Ga₄InAs₅. Обнаружены также новые особенности доменной структуры, возникающей вследствие температурного изменения конфигурации тетраэдрических связей.

Несмотря на то что твердые растворы A³B⁵ исследуются достаточно широко, всесторонне и детально, пока не найдено абсолютно надежного метода изучения их атомной структуры. Стандартные параметры, определяемые рентгеновским методом (размер элементарной ячейки и среднеквадратичные смещения атомов), не дают исчерпывающей характеристики структуры. Методы электронной микроскопии и дифракции пригодны для исследования микрообъемов. Поэтому возможная неоднородность и зависимость структуры от условий выращивания образца делают рискованным обобщение данных, полученных указанными методами. Это обстоятельство определяет необходимость исследования макрообразцов кристаллов и эпитаксиальных слоев. Наиболее эффективными здесь остаются дифрактометрические рентгеновские измерения в области отражений с большими индексами [1–4]. В соответствии со сказанным измерения в настоящей работе проведены по схеме двухкристального спектрометра с асимметричным ходом лучей на MoK_{α1}-излучении в области "обратных" отражений.

Нами был исследован образец эпитаксиального слоя состава Ga_{0.82}In_{0.18}As толщиной 5.3 μm, выращенный МОС-гидридным методом на подложке GaAs (001) с отклонением 5'. Для эпитаксии применялся реактор вертикального типа с высокочастотным нагревом подложкодержателя, работающий при атмосферном давлении. Температура осаждения составляла 650°C, скорость роста 1 μm/h. В качестве исходных материалов использовались триметил галлия, этилендиметил индия и арсин. Слой специально не легировался. Атомный состав слоя определялся с использованием рентгеновского микроанализатора.

При определении параметров элементарной ячейки слоя обнаружена деформация решетки — явление хорошо известное, приписываемое влиянию трансляционной несогласованности решеток подложки и слоя. Весьма незначительная деформация заметна и у решетки подложки. Для слоя получены следующие значения параметров: $a_{||} = 5.7127 \pm 0.0002 \text{ \AA}$, $a_{\perp} = 5.7278 \pm 0.0002 \text{ \AA}$.

Интенсивности рентгеновских отражений слоя изменены в области $H^2 = h^2 + k^2 + l^2 = 200\text{--}248$ ($2\theta = 122\text{--}155^\circ$). На основе измерений получен массив

из 105 независимых абсолютных величин экспериментальных структурных амплитуд $|F|_m$.

Расчет в рамках обычной модели структуры сфалерита с учетом смещений атомов в гармоническом приближении дает следующие значения стандартных констант температурного фактора: для "среднего" атома 0.82Ga + 0.18In (сорта А) $B_A = 0.870 \pm 0.007 \text{ \AA}^2$, для As (сорт В) $B_B = 0.679 \pm 0.005 \text{ \AA}^2$. Соответствие структурной модели данным измерений характеризует "фактор расходимости" $R = \Sigma ||F_m| - |F_c|| / \Sigma |F_m|$, где $|F_c|$ — вычисленное соответственно принятым модели и параметрам абсолютное значение структурной амплитуды. Его величина получается равной 5.48%, т.е. довольно высокой; следовательно, только среднеквадратичные смещения атомов из идеального положения слишком грубо описывают структуру.

Следующим шагом будет учет смещений позиций атомов. Здесь целесообразно пренебречь деформацией решетки, считая ее кубической с $a = (2a_{||} + a_{\perp})/3 = 5.7171 \text{ \AA}$.

Позиции атомов сорта А (Ga,In) смещены вследствие температурного изменения конфигурации связей [5] из точки пересечения элементов симметрии $\bar{4}3m$ в позицию с более низкой симметрией $3m, 16 : (e)_{xxx}$. Позиционный параметр x можно оценить, как в [3,4], по параметрам структур соединений, что дает величину $x_t = -0.0058$. Атомы мышьяка (В) смещаются при смешанном окружении вследствие различия длин связей Ga–As и In–As (в исходных соединениях они равны соответственно 2.448 и 2.623 Å). Естественно предположить, что атомы индия распределены равномерно. Тогда атомы мышьяка имеют в ближайшем окружении 3Ga + 1In и 4Ga. Каждый атом индия связан с четырьмя атомами мышьяка, поэтому доля последних в координации 3Ga + 1In, равная учетверенной доле содержания индия, составит 72%; на координацию 4Ga остается 28%. При окружении 3Ga + 1In позиция As сдвинется по оси третьего порядка, т.е. и эти атомы перейдут в позицию $16 : (e)$. При данных размерах элементарной ячейки и значении позиционного параметра $x_g = 0.2635$ получается наименьшее отличие длин связей от приведенных выше: 2.434 и 2.609 Å.

В координации 4Ga длина связи Ga–As оказывается равной $2.476 \text{ \AA} (\sqrt{3}a/4)$.

Хотя описанные смещения невелики, для оценки влияния их на структурные факторы рентгеновских отражений нужно добавить в температурный фактор член третьего порядка. Его величина определяется разностью средних величин произведений составляющих смещений из идеального положения $\bar{u}_x \bar{u}_y \bar{u}_z$ атомов А и В. В нашем случае $u_x/a = u_y/a = u_z/a = x$. Соответствующая безразмерная величина должна быть равной $x_{\text{ef}}^3 = x_i^3 - 0.72(x_g - 1/4)^3 = -1.97 \cdot 10^{-6}$. Для оценки этого параметра по данным измерений, как показывает опыт, лучше всего воспользоваться соотношением со структурными факторами пары отражений $h_1 k_1 l_1$ и $h_2 k_2 l_2$ с нечетными индексами, у которых $H_1^2 = H_2^2$,

$$x_{\text{ef}}^3 = \frac{F^2(h_1 k_1 l_1) + F^2(\bar{h}_1 \bar{k}_1 \bar{l}_1) - F^2(h_2 k_2 l_2) - F^2(\bar{h}_2 \bar{k}_2 \bar{l}_2)}{512\pi^3 (f'_A f'_B + \Delta f''_A \Delta f''_B) T_A T_B (h_1 k_1 l_1 S_1 - h_2 k_2 l_2 S_2)}$$

Здесь f'_A, f'_B — атомные факторы атомов А и В с учетом действительной части дисперсионной поправки, соответствующей используемому излучению $f + \Delta f'$, $\Delta f''_A, \Delta f''_B$ — мнимая часть дисперсионной поправки, T_A, T_B — температурные факторы в гармоническом приближении, $S = \sin 2\pi(h/4 + k/4 + l/4)$. Данные измерений дают величину $x_{\text{ef}}^3 = -(1.107 \pm 0.043) \cdot 10^{-6}$, существенно отличающуюся от рассчитанной выше.

Оценим долю атомов мышьяка в окружении 3Ga + 1In, исходя из величины x_{ef}^3 , полученной на основе измерений, как $-(x_{\text{ef}}^3 - x_i^3)/(x_g - 1/4)^3$, что дает величину 0.37. Остальные атомы мышьяка должны находиться частично в координации 4Ga и частично в координации 2Ga + 2In. Как нетрудно рассчитать, на долю первых приходится 45.5%, на долю вторых — 17.5%. В координации 2Ga + 2In атом должен быть смещен в направлении одной из осей решетки. Наиболее подходящим позиционным параметром представляется значение $z_g = 0.2765$, когда длины связей составляют 2.566 и 2.391 Å. Расчет с новой статистической моделью структуры при $B_A = 0.651 \pm 0.004 \text{ \AA}^2$ и $B_B = 0.551 \pm 0.005 \text{ \AA}^2$ дает снижение R-фактора до 3.78%.

Наличие координации 2Ga + 2In указывает на какую-то неравномерность размещения атомов индия. Естественно в первую очередь рассмотреть вариант с цепочками атомов. Представим себе слой атомов А в плоскости (111) с цепочкой атомов In и примыкающими цепочками атомов Ga (рис. 1). Ближайшие к ним атомы мышьяка, как видно из этого рисунка, связаны с 2Ga и In или с Ga и 2In. Четвертую связь эти атомы As должны образовать с атомами Ga соседнего слоя.

Рассмотрим теперь такую цепочку атомов In в плоскости (001), где она протянута по направлению [110]. Поскольку соотношение Ga и In близко к 1 : 4, надо полагать, что в рассматриваемой плоскости цепочка In чередуется с четырьмя цепочками Ga. Поэтому напрашивается вариант размещения цепочек в соседнем, параллельном, атомном слое. А третий слой уже может повторять первый, т.е. быть с ним трансляционно

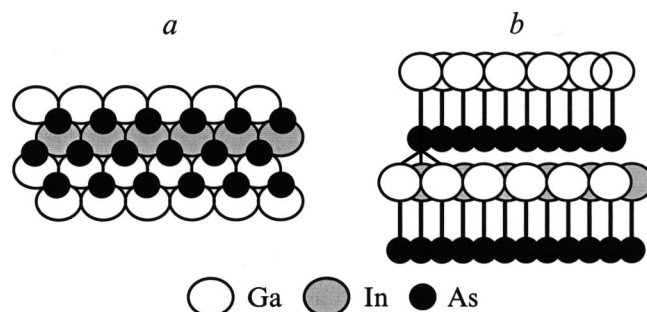


Рис. 1. Размещение атомов в слое, параллельном плоскости (111), в двух проекциях: *a* и *b*.

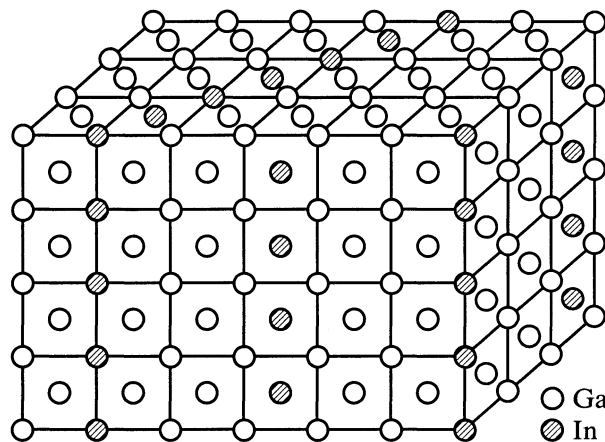


Рис. 2. Чередование атомов Ga и In в сверхструктуре Ga₄InAs₅. Отмечены границы подструктурных ячеек.

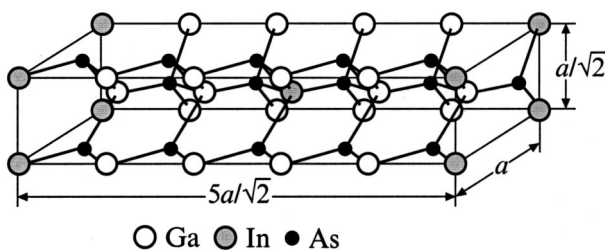


Рис. 3. Прimitивная ячейка сверхструктуры Ga₄InAs₅.

связанным (рис. 2). Для завершения модели остается известным способом разместить атомы мышьяка. Таким образом, приходим к варианту сверхструктуры с наименьшей примитивной ячейкой, которая изображена на рис. 3. Из этого рисунка видно, что соотношение атомов As в координации 2Ga + 2In, 3Ga + In и 4Ga здесь 1 : 2 : 2. Можно считать, что оно согласуется с найденным выше, учитывая конечную точность оценки по экспериментальным данным "отклонение от стехиометрии" состава твердого раствора и возможную частичную разупорядоченность сверхструктуры.

Соотношение экспериментальных структурных факторов имеет еще одну особенность. Различия $F_m^2(hkl)$

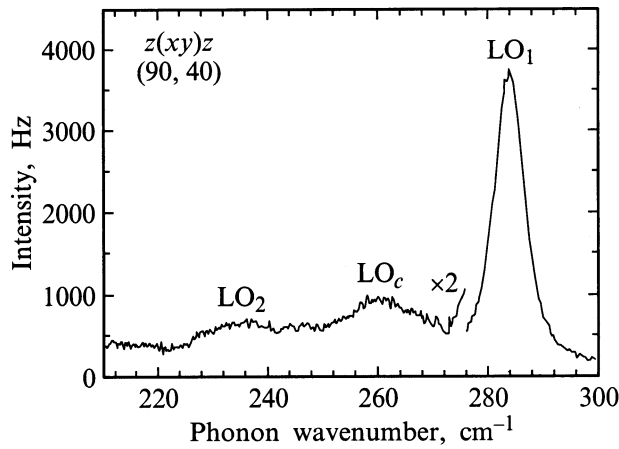


Рис. 4. Спектр КРС образца $\text{Ga}_{0.82}\text{In}_{0.18}\text{As}$.

и $F_m^2(\bar{hkl})$ явно превышают эффект влияния аномальной дисперсии, что означает нарушение симметрии структуры. Они хорошо описываются с помощью введения анизотропного температурного фактора $\exp(-\beta H^2 - 2\beta_{xy}hk)$ (в такой форме его константы β и β_{xy} безразмерны, однако конкретные значения параметров в дальнейшем для удобства сравнений будут по-прежнему приводиться в обычной размерности, \AA^2). Расчет с $2\beta_{xy}$, уточненными отдельно для атомов А и В, показывает уменьшение R -фактора до 3.54%.

Прежде чем перейти к выяснению природы анизотропии, обратим внимание еще на аномалию общего хода структурных амплитуд, аналогичную наблюдавшейся ранее [4]. Общий ход гораздо точнее можно описать, введя нормирующий множитель 0.63 для экспериментальных структурных амплитуд (как если бы уровень их величин оказался завышенным), или использовать при расчете структурных амплитуд температурный фактор в виде $\exp(-\beta H^2 - 2\beta_{xy}hk)/0.63$.

В результате с приведенными выше распределением As по позициям, значениями параметров x_t , x_g , z_g , а также полученными после уточнения величинами B и $2B_{xy}$, равными 0.923 ± 0.002 , -0.042 ± 0.012 и 0.829 ± 0.003 , $-0.055 \pm 0.017 \text{\AA}^2$ соответственно для атомов А и В, R -фактор уменьшается до 2.10%.

Пытаясь понять природу аномалии хода структурных амплитуд, обратим внимание на то, что как и в [4], где была аналогичная ситуация, данные измерений приводят к выводу об образовании сверхструктуры с довольно большой примитивной ячейкой. Но сверхструктурных отражений, которые указывали бы на глобальное упорядочение, не наблюдается. Упорядочение неполное, что и типично для твердых растворов, склонных к упорядочению. Неточное соответствие состава формуле Ga_4InAs_5 уже ведет к некоторому разупорядочению. Обычно в подобных случаях и такое явление, как разделение структуры в рамках единой подструктурной решетки на домены, различающиеся ориентацией осей сверхструк-

туры. Частичное разупорядочение в доменах и возможная трансляционная рассогласованность превращают в конце концов сверхструктурные отражения в диффузное рассеяние.

При больших периодах сверхрешетки наиболее интенсивные сверхструктурные отражения-сателлиты появляются вблизи основного рефлекса. Оценим, смогут ли такие сателлиты или соответствующее диффузное рассеяние захватываться при измерении интенсивности основных отражений, увеличивая тем самым значения экспериментальных структурных амплитуд. В описанной выше сверхструктуре период вдоль одного из направлений $\langle 110 \rangle$ подструктуры увеличен в пять раз. Сохраним для наглядности номенклатуру, привязанную к подструктурной кубической ячейке, хотя в этом случае придется приписывать сверхструктурным отражениям дробные индексы. Вблизи основных отражений типа $hh0$ должны появиться сателлиты $h \pm 1/5 h \pm 1/5 0$. В области, где проводились измерения, оказывается отражение $10.10.0$, $2\theta = 122.78^\circ$. Для сателлита $10.2.10.2.0$ угол рассеяния составит 127.14° . При таком различии отражения-сателлит не может быть зарегистрировано счетчиком при измерении интенсивности $10.10.0$.

Но к отражению примыкает тепловое диффузное рассеяние (ТДР). Образование сверхструктуры изменяет фоновый спектр. Следует ожидать, в частности, возрастания веса самых длинноволновых колебаний акустической ветви. С одной стороны, к последним чувствителен температурный фактор (этим модам соответствуют наименьшие частоты, а следовательно, и наибольшая при данной температуре амплитуда). С другой стороны, они дают ТДР, наиболее тесно примыкающее к рефлексам. При измерениях эта часть ТДР добавится к интегральной интенсивности рентгеновского отражения, таким образом структурный фактор окажется завышенным.

Анизотропия среднеквадратичных смещений атомов А, как следовало бы полагать, учитывая результаты [3,4], вызвана преимущественной ориентацией доменов, образующихся при смещении позиций, вызванном температурным изменением конфигурации связей. В данном случае это преобладание доменов со смещениями $\bar{x}_t, \bar{x}_t, \bar{x}_t$ и $x_t, \bar{x}_t, \bar{x}_t$. Аналогично анизотропию смещений атомов В можно приписать преобладанию тех доменов сверхструктуры, в которых цепочки атомов In направлены вдоль $[110]$, и атомы As в координации $3\text{Ga} + 1\text{In}$ имеют сдвиг $\bar{x}_g, x_g, \bar{x}_g$ или $x_g, \bar{x}_g, \bar{x}_g$. Однако расчеты с варьированием долей смещенных указанным образом атомов того и другого сорта не дают лучшего совпадения рассчитанных структурных амплитуд с экспериментальными. Значение R -фактора оказывается на десятые доли процента выше достигнутого ранее.

Специфическим свойством структур твердых растворов является способность формировать субдомены внутри доменов или доменные цепочки (см. [1–4]). Поэтому анизотропия смещений атомов сорта В может быть вызвана и преимущественной ориентацией субдоменов. Что касается атомов сорта А, то они в свою очередь

Схема формирования доменных цепочек в структуре, создающих анизотропию среднеквадратичных смещений атомов

Области структур	Домен	Субдомен	Третье звено
Сорт атомов	А	В	А
Смещения	$\mathbf{r}_1(x_i, \bar{x}_i, \bar{x}_i)$ $\mathbf{r}_2(\bar{x}_i, x_i, \bar{x}_i)$	$\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2(2x_i, 2\bar{x}_i, 0)$ $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1(2\bar{x}_i, 2x_i, 0)$	$\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1(3x_i, 3\bar{x}_i, \bar{x}_i)$ $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2(3\bar{x}_i, 3x_i, x_i)$

должны тогда сформировать внутри субдоменов третье звено цепочки температурных смещений позиций. Далее (см. таблицу) приведена схема комбинаций векторов температурных смещений атомных позиций \mathbf{r}_j , дающих нужные смещения.

При размещении в субдоменах указанным образом 7% атомов мышьяка и 3% атомов А в третьем звене, величинах $B_A = 0.920 \pm 0.002 \text{ \AA}^2$, $B_B = 0.821 \pm 0.003 \text{ \AA}^2$ и значении нормировочного множителя 0.625 *R*-фактор становится равным 2.09%.

Ранее эпитаксиальные слои аналогичного состава изучались в работах [6,7] оптическим методом. Обнаруженные особенности комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасных спектров авторы связывают с наличием в образце упорядоченной фазы (доменов) GaInAs₂, где находится практически весь индий. Это плохо согласуется во всем изложенным. Поэтому на нашем образце также были проведены исследования спектров КРС при комнатной температуре. Спектры возбуждались линией 488 nm Ar-лазера, измерялись в геометрии обратного рассеяния (90,40) и анализировались в скрещенной поляризации $z(xy) \bar{z}$, где $x \parallel [001]$, а $y \parallel [010]$. Согласно правилам отбора, в данной конфигурации вклад в рамановское рассеяние вносят только продольные оптические колебания.

На рис. 4 приведен спектр КРС нашего образца. В спектре наблюдаются моды GaAs — типа LO_1 (284 cm^{-1}) и InAs — типа LO_2 (235 cm^{-1}). Также в спектре наблюдается дополнительная мода LO_c (260 cm^{-1}). Сравнение спектров данного образца с исследованными в [6] показывает их полную идентичность.

В исследованном нами образце приведенный выше размер элементарной ячейки слоя соответствует указанному составу, а не Ga_{0.5}In_{0.5}As. Рентгеновские отражения арсенида галлия тоже есть, их дает подложка. Как показали измерения, они ослаблены экранирующим действием слоя в полном соответствии с геометрией хода лучей, составом и толщиной слоя. Следовательно, в эпитаксиальном слое нет фазы GaInAs₂ и соответствующего ей типа упорядочения. Пытаясь найти хоть какое-то сходство сверхструктур GaInAs₂ и Ga₄InAs₅, можно отметить только чередование атомных слоев In и Ga, параллельных плоскости (110) подструктурной решетки, отмеченное в [6] (где в связи с этим вводится термин "монослойная сверхрешетка (InAs)₁(GaAs)₁"). В предполагаемой сверхструктуре GaInAs₂ слои Ga и In

чередуются через один. В нашей сверхструктуре один слой In чередуется с четырьмя слоями Ga (рис. 2), но аналогичного чередования в слоях, параллельных (110) и (001), нет. Кроме того, атомы As в слоях, параллельных (110) и расположенных между Ga- и In-слоями, имеют в двух сверхструктурах разную координацию. Остается сделать вывод, что наблюдаемая особенность фононного спектра обусловлена сверхструктурой Ga₄InAs₅.

В заключение отметим, что сверхструктура Ga₄InAs₅, к которой приводит анализ данных рентгеновских измерений, насколько известно авторам, ранее у твердых растворов A³B⁵ не встречалась.

Авторы считают своим долгом выразить признательность Е.Л. Портному и Е.И. Терукову за внимание и интерес к работе, а также А.С. Власову за помощь в проведении оптических измерений.

Список литературы

- [1] А.А. Вайполин, Д.В. Пуляевский. ФТТ **34**, 3, 732 (1992).
- [2] А.А. Вайполин, ФТТ **35**, 3, 789 (1993).
- [3] А.А. Вайполин, Д. Мелебаев. ФТТ **36**, 4, 1106 (1994).
- [4] А.А. Вайполин, Д. Мелебаев. ФТТ **36**, 7, 2107 (1994).
- [5] А.А. Вайполин. ФТТ **31**, 12, 37 (1989).
- [6] А.М. Минтаиров, Д.М. Мазуренко, М.А. Синецын, Б.С. Явич. ФТП **28**, 9, 1550 (1994).
- [7] A.S. Vlasov, V.G. Melehin, A.M. Mintairov, V.M. Landratov, I.V. Kochnev, M.A. Sinitsyn, B.S. Yavich. 23rd Int. Symp. Compound Semiconductor. St. Petersburg (23–27 September 1996). P. 981–984.