

ДВА ДИНАМИЧЕСКИ РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯ СТРУКТУРЫ ФОСФИДА ИНДИЯ

© А.А.Вайтолин, Ю.В.Рудь

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 20 ноября 1995 г.
В окончательной редакции 19 апреля 1996 г.)

Выращены из раствора в индии и исследованы огранные пластинчатые кристаллы фосфида индия. Рентгеновскими измерениями выявлены незначительные различия брэгговских углов эквивалентных отражений. Эффект соответствует малой тригональной деформации решетки. В структуре кристаллов при комнатной температуре температурное изменение конфигурации связей несколько отличается от найденного ранее для фосфида индия. Исследование ангармонизма температурного фактора показало различие и в распределении динамических смещений атомов. Цикл охлаждений в жидком азоте привел параметры структуры к обычным для фосфида индия. Описанные явления дают повод говорить о существовании двух вариантов динамики структуры фосфида индия, что отражает и существование двух близких возможных динамически измененных состояний системы валентных электронов и остовов атомов.

Одним из проявлений динамики межатомного взаимодействия в тетраэдрических структурах является изменение конфигурации тетраэдрических связей, нарастающее с повышением температуры от 0 К, что приводит к неоднозначности позиций атомов [1] и образованию доменов. Структурное исследование обнаруживает в ряде случаев у полупроводниковых кристаллов с естественной огранкой [2] и эпитаксиальных слоев [3,4] анизотропию среднеквадратичных смещений атомов из идеального положения, нарушающую общую симметрию структуры. Эффект объясняется преимущественной ориентацией доменов. С целью дальнейшего изучения явлений, обусловленных динамикой связей, т.е. состояния системы остовов атомов и валентных электронов, мы провели выращивание и исследование огранных кристаллов фосфида индия.

Монокристаллы были выращены из нестехиометрического раствора-расплава 90 %In + 10 %P. Для синтеза использовались компоненты с чистотой не хуже 99.999 wt.% основного вещества. Исходная шихта, представляющая собой смесь InP и чистого индия, помещалась в вакуумированный затем ($\sim 10^{-3}$ Pa) кварцевый тигель с коническим дном. Внутренняя поверхность кварца покрывалась слоем пиролитического графита. Кристаллизация InP достигалась в результате опускания ампулы с раствором-расплавом в градиенте температур $\sim 50^\circ\text{C}/\text{cm}$

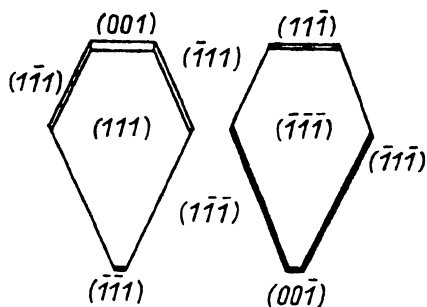


Рис. 1. Схема огранки исследованных кристаллов.

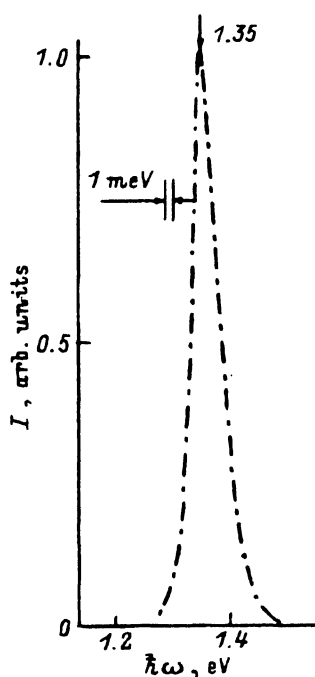


Рис. 2. Спектральная зависимость интенсивности фотолюминесценции монокристалла n -InP при $T = 300$ К.

$\lambda_{ex} = 0.44 \mu\text{m}$. Измерения проведены непосредственно после выращивания кристалла.

со скоростью $\sim 0.5 \text{ mm/h}$. Кристаллизация соединения начиналась в коническом участке тигля, когда он попадал в область температур $\sim 750^\circ\text{C}$. После завершения кристаллизации жидкий индий сливался в свободную часть тигля через сужение, в результате чего образовывались кристаллы без контакта с растворителем охлаждались до комнатной температуры в режиме выключенного питания со скоростью $\sim 50^\circ\text{C/h}$. Используемый режим направленного охлаждения раствора-расплава позволил получить пластины с максимальным размером $\sim 10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$, имевшие естественную огранку. Характерная огранка кристаллов схематически изображена на рис. 1. Не все кристаллы имели совершенную форму. Встречались кристаллы со ступенчатыми гравями. Попадались крестообразные сростки — пластины, сросшиеся под прямым углом, — другие варианты сростков, что говорило о слабо выраженной тенденции к дендритному росту. Направление наиболее быстрого роста, [112], по крайней мере у наиболее крупных кристаллов примерно совпадало с осью ампулы и направлением ее движения. Отметим, что даже при идеальной огранке одиночных кристаллов их форма не соответствует кубической симметрии.

По данным проведенных нами электрических измерений кристаллы имели n -тип проводимости с концентрацией электронов $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ при холловской подвижности $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ при $T = 300 \text{ K}$. Как показало исследование излучательной рекомбинации, для полученных кристаллов характерно присутствие в спектре фотолюминесценции одной достаточно узкой ($w_{1/2} = 30\text{--}50 \text{ meV}$) полосы (рис. 2), которая

по своему энергетическому положению может быть интерпретирована как квазимезонные излучательные переходы. Максимум полосы при 300 К (1.35 eV) соответствует известному для InP значению ширины запрещенной зоны. Сканирование поверхности кристаллов возбуждающим излучением аргонового лазера позволяет сделать вывод об их достаточно высокой гомогенности в отношении излучательных свойств.

Рентгеновские дифракционные измерения обнаружили у полученных кристаллов закономерное изменение межплоскостных расстояний кристаллографически эквивалентных плоскостей, образующих разные углы с гранью кристалла. Различия невелики, однако воспроизводимы и, как видно из приводимой таблицы углов рассеяния, не вызваны систематической ошибкой измерений. Они соответствуют деформации (растяжению) решетки по оси третьего порядка — нормали к широкой грани кристалла. Таким образом, симметрия структуры оказывается уже не кубической, а, строго говоря, тригональной, ромбоэдрической. Об отличии решетки от кубической можно судить по приводимым в таблице параметрам ячейки. Для наглядности ячейка описывается в непримитивной ромбоэдрической установке. Учитывая очень малую по отношению к кубической деформацию решетки, в дальнейшем описании мы будем подразумевать такую псевдокубическую ячейку, пользуясь номенклатурой, принятой для структур с симметрией $F43m$, включая наименования атомных позиций.

На одном из образцов были проведены измерения интенсивностей рентгеновских отражений по схеме двухкристального спектрометра с асимметричным ходом лучей, как и в работах [1-4]. Параметры определялись по данным измерений в области рефлексов с $H^2 = h^2 + k^2 + l^2 = 216-264$ на MoK_{α_1} -излучении.

Структура обычного фосфида индия при комнатной температуре исследована в [1]. Конфигурация связей здесь несколько отличается от таковой у других структур A^3B^5 : температурные изменения приводят к сдвигу позиций атомов из центра координационного тетраэдра с составляющими не только в направлении центра одной из граней, но и к середине ребра. В формальном описании структуры атомы индия размещаются в позициях $48 : (h)xyz$, заполняя их на $1/12$; $x = -0.0044$, $z = -0.0132$. Константы температурного фактора $B_{In} = 0.711$, $B_P = 0.849 \text{ \AA}^2$, но общий ход структурных факторов таков, что температурный фактор дополняется ангармоническим членом $\exp(\gamma H^4)$, $\gamma = 1.74 \cdot 10^{-6}$.

Полученные в результате измерений значения экспериментальных структурных факторов ромбоэдрического InP не имели больших отличий от аналогичных величин для обычного кубического. Анизотропия среднеквадратичных смещений не проявилась, т. е. заметной остаточной преимущественной ориентации доменов нет. Но, как показал расчет, конфигурация связей при комнатной температуре у ромбоэдрического InP несколько иная, чем у кубического, и аналогична найденной у других структур A^3B^5 . Атомы индия следует разместить в положениях $16 : (e)xxx$, $x = -0.0071 \pm 0.0020$. Температурный фактор не потребовал учета ангармонизма, $B_{In} = 0.705 \pm 0.001$, $B_P = 0.788 \pm 0.006 \text{ \AA}^2$. Фактор расходимости при расчетах с 65 независимыми структурными амплитудами $R = 0.87\%$. Таким образом, у фосфида индия мы

Углы рассеяния (2θ , °) для отражений с $h^2 + k^2 + l^2 = 264$ кристаллов InP, излучение $MoK_{\alpha 1}$

$h+k+l$	hkl	Число измерений	Образцы				
			1	2	3	4	5
28	10.10.8	3	158.12	158.09	158.11	158.10	158.14
24	14.8.2	6	—	158.13	158.11	158.11	158.13
20	16.2.2, 14.8.2	9	158.11	158.15	158.13	158.14	158.12
16	16.2.2	6	158.11	158.17	158.17	158.17	158.13
12	16.2.2, 10.10.8	6	158.11	158.18	158.14	158.18	158.13
8	14.8.2, 10.10.8	12	158.11	158.21	158.15	158.19	158.14
Параметры ячейки		$a, \text{Å}$	5.8687	5.8782	5.8685	5.8683	5.8686
		α	90°	89° 59' 33"	89° 59' 47"	89° 59' 35"	90°

П р и м е ч а н и е. Усреднены результаты измерений по отражениям плоскостей с одинаковым углом наклона к (111) ($\arccos[(h+k+l)/\sqrt{3(h^2+k^2+l^2)}]$) в случае недеформированной кубической решетке). 1 — контрольные измерения на образце, вырезанном из слитка промышленного изготовления по (111), 2-5 — измерения на пластинчатых кристаллах, выращенных из раствора в Индии, 4 — образец, на котором затем были измерены интенсивности отражений, 5 — тот же образец после цикла охлаждения. Некоторое нарушение закономерности хода у образца 3, по-видимому, связано с тенденцией к дендритному росту.

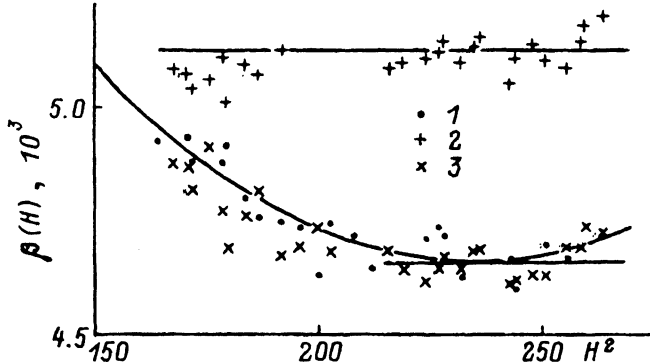


Рис. 3. Ход температурного фактора разных образцов InP.

По оси ординат отложена величина $\beta(H) = \ln(|F|_0/|F|_{\text{exp}})/H^2$, где в вычисленном значении $|F|_0$ помимо позиционных параметров In учитываются экспериментально определенная разность параметров $V_P - V_{In}$. Точки соответствуют величинам, усредненным по всем отражениям при данном H^2 . 1 — образец, вырезанный из слитка, 2 — оgranенный кристалл непосредственно после выращивания, 3 — тот же кристалл после цикла охладжений в жидком азоте. Сплошная кривая — ход $\beta - \gamma H^2 + \delta H^4$, параметры приведены в тексте. Горизонтальные прямые — значения параметра β_{In} , полученные в ходе расчетов с массивами отражений в области $H^2 = 216-264$.

видим два варианта температурного изменения конфигурации связей, т.е. различную динамику структуры. Это должно дать различия в фононном спектре. Мы не располагали возможностью исследовать тепловое диффузное рассеяние для выяснения различий. Хотя массив экспериментальных структурных факторов прямых сведений о фононном спектре не дает, мы смогли тем не менее сравнить влияние точечных дефектов, изменяющее фононный спектр и распределение динамических смещений.

Влияние точечных дефектов проявляется в ходе температурного фактора: распределение динамических смещений становится отличным от нормального гауссова, определяемого одним параметром — среднеквадратичным смещением — и соответствующего суперпозиции независимых гармонических колебаний. Ход температурного фактора теперь уже отличается от описываемого известной формулой $\exp[-V(\sin \vartheta/\lambda)^2]$ [5]. Полагая, что упомянутая выше аномалия хода температурного фактора кубического InP обусловлена влиянием точечных дефектов, мы проанализировали его более тщательно. Для этого использованы данные рентгеновских измерений на образце обычного фосфида индия, вырезанном из слитка промышленного изготовления, в области отражений с $H^2 = 164-256$. С безразмерными параметрами ($\beta = V/4a^2$ и т. д.) ход температурного фактора аппроксимируется выражением $\exp(-\beta H^2 + \gamma H^4 - \delta H^6)$ при величинах параметров $\beta_{In} = 0.007954$, $\beta_P = 0.008916$, $\gamma_{\text{tot}} = 2.80 \cdot 10^{-5}$, $\delta_{\text{tot}} = 5.94 \cdot 10^{-8}$ (рис. 3). Величина и соотношение параметров вполне сопоставимы с величинами, полученными для арсенида галлия [5] и других исследованных данным методом объектов в той же области обратного пространства.

При определении структуры тригонального InP были взяты структурные факторы отражений, расположенных в сравнительно узкой области обратного пространства. Для более детального сравнения

хода температурного фактора мы дополнительно провели измерения отражений с $H^2 = 168-192$. Рис. 3 наглядно показывает различие в ходе температурного фактора кубического и ромбоэдрического фосфида индия.

Тот факт, что до настоящего времени был известен лишь кубический фосфид индия, дает основание полагать, что ромбоэдрический абсолютно стабилен лишь в сравнительно узком интервале температур. В настоящей работе мы не ставили целью определить границы условий такой стабильности. В аспекте изучения динамики структур и межатомного взаимодействия представляло интерес превратить тригональный фосфид индия в кубический, но не путем отжига при какой-то повышенной температуре, а, наоборот, глубоким охлаждением. При охлаждении до абсолютного нуля связи в том и другом должны принять идеальную конфигурацию, структуры должны стать идентичными, а состояние валентных электронов одинаковым. При последующем нагревании будет устанавливаться энергетически более выгодное состояние с соответствующей ему структурой кубического фосфида. Охлаждение до более высокой температуры не до конца, но все же уменьшит температурные изменения в структурах и их различие и увеличит вероятность спонтанного перехода одной в другую.

Мы охлаждали кристалл, заливая его жидким азотом в небольшом сосуде, затем давали азоту испариться, а кристаллу нагреться до комнатной температуры, после чего цикл повторялся. Конечно, при заливке азота могли возникать напряжения, играющие роль дополнительного фактора. Так или иначе, после достаточно большого числа циклов охлаждения тригональное растяжение решетки перестало обнаруживаться (см. таблицу). На образце снова были проведены измерения интенсивностей рентгеновских отражений. Расчет с аналогичным прежнему массивом величин показал, что экспериментальным структурным факторам более соответствует конфигурация связей обычного фосфида индия. При $x = -0.0044$ и $z = -0.0132$ $B_{In} = 0.642 \pm 0.001$ и $B_r = 0.800 \pm 0.006 \text{ \AA}^2$, $R = 0.93 \%$. Здесь также оказалось возможным ограничиться в температурном факторе гармоническим приближением; естественно, что параметры B отличаются от приведенных выше для кубического InP. Если же проследить ход температурного фактора в более широкой области обратного пространства, он оказывается практически совпадающим с найденным для образца, вырезанного из слитка (рис. 3).

Итак, фосфид индия кристаллизуется в двух почти одинаковых структурах, переход одной в другую не требует, как это мы привыкли видеть при структурных превращениях, ни разрыва, ни переключения связей, а обусловлен только очень малыми смещениями атомов. Так, расстояние между ближайшими позициями 48:(h) и 16:(e) при приведенных выше параметрах составляет всего 0.007 ребра элементарной ячейки. Потенциальный барьер, обеспечивающий стабильность той или иной структуры, очевидно, создается тем, что возможны (при ненулевой температуре) два близких состояния валентных электронов, и при переходе от одного к другому действуют специфические правила отбора. В рамках привычных представлений квантовой химии можно было бы, например, предположить, что в одном случае имеет место «чистая» sp^3 -гибридизация, а в другом — связи формируются с

участием d -электронов. Однако трудно сказать, насколько эти представления применимы в случае температурно-измененных состояний.

Описанная картина явлений, казалось бы, соответствует типичному случаю, когда соединение способно кристаллизоваться в двух модификациях, но с изменением условий одна модификация не переходит в другую быстро в фиксированной точке фазового перехода, а остается в метастабильном состоянии. Однако принципиально существенным представляются следующие отличия. У фосфида индия различие структур несопоставимо мало по сравнению с типичными случаями структур двух модификаций. Для превращения одной модификации в другую надо преодолеть потенциальный барьер, высота которого не зависит или мало зависит от температуры. В нашем случае, как свидетельствует опыт с охлаждением кристалла, высота барьера уменьшается с понижением температуры. Структуры двух модификаций во всем интервале температур, где одна остается устойчивой, а другая метастабильной, сохраняют какие-то характерные различия. У фосфида индия, как можно судить по имеющимся данным, различия с понижением температуры уменьшаются и наконец совсем исчезают. Таким образом, мы видим совершенно новый вид полиморфизма кристаллов — две динамики одной структуры. Кубический и тригональный фосфид индия следует рассматривать не как две кристаллические модификации в привычном понимании, а как два по-разному меняющихся с температурой состояния одной и той же структуры, что отражает возможность реализации при ненулевой температуре двух состояний системы остовов атомов и валентных электронов.

Список литературы

- [1] А.А. Вайполин. ФТТ **31**, 12, 37 (1989).
- [2] А.А. Вайполин. ФТТ **32**, 7, 2086 (1990).
- [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 **32**, 12, 3637 (1990).