

УДК 539.89: 539.213

© 1990

ПЕРЕХОД В АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ GaSb

В. Ф. Дегтярева, И. Т. Белаш,
Е. Г. Понятовский, В. И. Ращупкин

Рентгенографически исследован процесс аморфизации антимонида галлия и близких к эквиатомному составу сплавов галлий—сурьма, закаленных после термобарической обработки ($P=90$ кбар, $T=150\div 300$ °C). В образцах после закалки зафиксирована фаза высокого давления со структурой типа β -Sn, которая при нагреве ($T \geq -25$ °C) переходит в аморфное состояние, устойчивое при нормальных условиях. Установлена корреляция количества образующейся аморфной фазы с температурой отжига при барической обработке и температурой сверхпроводящего перехода β -Sn фазы.

Ранее нами была обнаружена и исследована спонтанная аморфизация бинарных сплавов Zn—Sb, Cd—Sb и Al—Ge после воздействия давления [1-3]. Аморфная фаза в этих сплавах образуется из кристаллической фазы высокого давления, закаленной до низких температур, и сохраняется при атмосферном давлении. В настоящей работе была поставлена задача выяснить условия аморфизации сплавов в системе Ga—Sb.

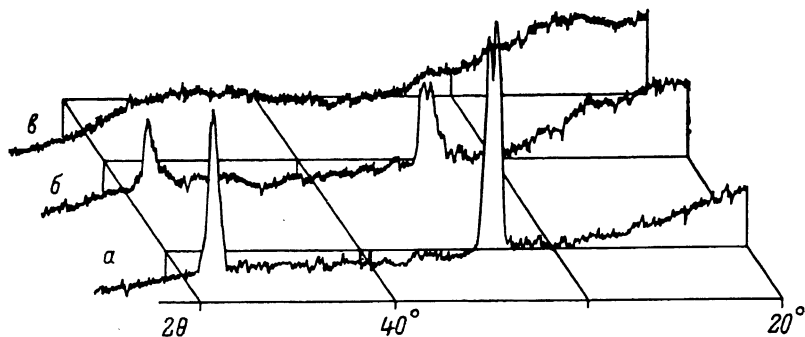
Образцы приготавливали сплавлением компонентов (Ga 99.99 и Sb 99.99) в вакуированных кварцевых ампулах. В качестве эквиатомного сплава использовали монокристаллический антимонид галлия. Образцы в форме таблеток диаметром 4.8 и высотой 1.5 мм подвергали длительным выдержкам (от 3 до 70 ч) при различных температурах и давлении 90 кбар, превышающем P перехода GaSb в металлическое состояние, после чего охлаждали вместе с камерой высокого давления до -170 °C и снимали давление. Все последующие исследования сплавов после термобарических обработок проводили при атмосферном давлении.

Кристаллическую структуру сплавов в закаленном состоянии и ее изменение в результате отогрева образцов исследовали с помощью низкотемпературной приставки к дифрактометру ДРОН. Температуру перехода закаленных фаз высокого давления в сверхпроводящее состояние T_c измеряли индуктивным методом. Методика термобарической закалки развита нами для исследования фазовых $T-C-P$ диаграмм бинарных систем и подробнее описана в [4, 5].

В монокристаллических образцах известный фазовый переход [6] GaSbI \rightarrow II происходил при давлениях выше 80 кбар. После закалки в образцах рентгенографически наблюдалась фаза с кристаллической структурой типа белого олова (будем называть ее далее фаза β -Sn). Однако выдержка образцов при 90 кбар и комнатной температуре даже в течение ~ 70 ч была недостаточной для полного завершения фазового перехода: в образцах оставалось некоторое количество исходной фазы GaSbI. Полное превращение в фазу высокого давления получено выдержкой под давлением при повышенных температурах 75—300 °C. Периоды решетки β -Sn фазы при -170 °C равны: $a=5.460 \pm 0.05$, $c=3.068 \pm 0.003$ Å.

Температура изобарического отжига T_p не оказывала заметного воздействия на периоды решетки закаленной фазы β -Sn, но существенно влияла на значение температуры перехода образцов в сверхпроводящее состояние T_c . После обработки при $P=90$ кбар и $T_p=20$ °C образцы имели $T_c=5.9\pm 0.1$ К, что соответствует значению T_c , получаемому экстраполяцией к атмосферному давлению зависимости $T_c(P)$ для GaSbII [7]. Повышение T_p приводило к понижению T_c фазы β -Sn: для $T_p=75$ °C до 4.8 ± 0.1 К и для $T_p=150\div 300$ °C до 4.3 ± 0.1 К.

Отогрев закаленных образцов до комнатной температуры приводил к потере сверхпроводимости, исчезновению на рентгенограммах дифракционных пиков фазы β -Sn и появлению широких диффузных максимумов, характерных для аморфного состояния. Запись дифракционной картины закаленной β -Sn фазы при постепенном повышении температуры от -170 до $+20$ °C позволила зафиксировать постепенный процесс дестабилиза-



Дифрактограммы GaSb, закаленного после термобарической обработки ($P=90$ кбар, $T=300$ °C).

Съемка при атмосферном давлении. $T=-170$ (а), -55 (б), $+20$ °C (в). Излучение $\text{CuK}\alpha$.

ции β -Sn фазы и образования аморфного состояния при $T=-60\div -25$ °C (см. рисунок). Полная аморфизация сплавов стехиометрического состава GaSb наблюдалась лишь в случае барической обработки при $T_p \geq 150$ °C. При более низких температурах отжига под давлением наряду с диффузными гало аморфной фазы на рентгенограммах присутствовали широкие максимумы, характерные для GaSbI. В образцах после выдержки при $P=90$ кбар и $T_p=20$ °C аморфная фаза не возникала: β -Sn фаза при отогреве переходила в исходную кристаллическую модификацию GaSbI (весьма мелкодисперсную).

Аморфная фаза устойчива при нормальных условиях длительное время (более года) и кристаллизуется в GaSbI после отжига при 200 °C в течение ~ 1 ч.

Полученные в настоящей работе дифрактограммы антимида галлия после обработки при $P=90$ кбар и $T=150\div 300$ °C и последующей спонтанной аморфизации при отогреве аналогичны дифракционным картинам исследованных ранее сплавов Zn—Sb, Cd—Sb и Al—Ge, в которых аморфизация также происходила в процессе отогрева метастабильных фаз высокого давления [2, 3]. В указанных трех системах в исходном состоянии имеются полупроводниковые фазы, а под давлением образуются металлические фазы, область гомогенности которых не совпадает с составом исходной полупроводниковой фазы. Полная аморфизация этих сплавов наблюдается при составах, соответствующих однофазному состоянию в условиях высоких давлений и, следовательно, отличающихся от состава исходных полупроводниковых фаз. В системе Ga—Sb аморфизующаяся фаза высокого давления со структурой β -Sn совпадает по составу с исходным полупроводниковым соединением эквиатомного состава.

Проведение опытов со сплавами нестехиометрического состава имело своей целью выявить область гомогенности по составу фазы высокого давления β -Sn и область аморфизирующихся сплавов в системе Ga—Sb. Обработка давлением 90 кбар при $T_p \leq 75^\circ\text{C}$ привела к получению многофазных состояний (даже при выдержках ~ 100 ч) и сохранением небольших количеств GaSbI. Термобарическая обработка сплавов при $P=90$ кбар и $T=150^\circ\text{C}$ (20 ч) показала, что β -Sn фаза имеет область гомогенности, локализованную вблизи эквиатомного состава. Приготовленные сплавы с минимальным отклонением ± 5 ат. % от стехиометрического состава соединения GaSb после термобарической обработки и закалки наряду с линиями β -Sn фазы имели на рентгенограмме слабые линии либо Ga, либо Sb соответственно составу. Параметры решетки β -Sn фазы и ее T_c в этих сплавах (в пределах ошибки) не отличаются от соответствующих характеристик фазы β -Sn эквиатомного состава. В исследованных сплавах неэквиатомного состава закаленная β -Sn фаза также аморфизуется при возвращении сплавов в нормальные условия.

Возможность получения аморфных образцов в виде компактной таблетки позволила исследовать с помощью нашей методики воздействия давления на структуру и сверхпроводимость аморфных сплавов GaSb. Проведение такого исследования представляло интерес в связи с данными [8] по воздействию давления на электросопротивление аморфного GaSb, полученного закалкой под давлением из расплава [9]. В работе [8] отмечены изменение температурной зависимости электросопротивления от полупроводникового типа к металлическому при $P \geq 53$ кбар и появление сверхпроводимости при давлениях $\sim 35\div 40$ кбар, что объяснялось как переход «аморфный полупроводник—аморфный металл». Проведенная нами повторная обработка аморфного GaSb при $P=55$ кбар и $T=20^\circ\text{C}$ с последующей закалкой показала, что при этих условиях образуется кристаллическая фаза β -Sn, закаливаемая при низких температурах и возвращаемая в аморфную фазу при нормальных условиях. Это свидетельствует о переходе аморфного GaSb в металлическую фазу β -Sn при существенно более низких давлениях по сравнению с кристаллическим полупроводниковым GaSbI. Аналогичные данные были получены ранее для аморфных полупроводниковых пленок, например Ge и InSb [10, 11]. Вопрос о возможности фазового перехода полупроводник—металл в аморфном состоянии для GaSb (как это наблюдалось для аморфных Ge и InSb [10, 11]) требует специального исследования.

Заслуживает особого внимания вопрос о корреляции между температурой сверхпроводящего перехода фазы β -Sn и температурой ее отжига при высоком давлении. В тех же пределах от 6.0 до 4.2 К изменялась величина T_c для фазы высокого давления β -Sn после различных температур отжига под давлением, и в работе [12], однако, авторы не пытались объяснить эту странную зависимость. Был оставлен без должного внимания также упомянутый в работе [13] факт образования «аморфной» фазы в обработанных давлением образцах. Нами установлено, что температура барической обработки не только однозначно определяет значение T_c закаленной фазы β -Sn, но и существенно влияет на склонность сплавов к спонтанной аморфизации при отогреве: отжиг сплавов при более высоких T_p приводит к более полной аморфизации сплавов при нормальных условиях.

Полученные результаты позволяют предположить, что при пониженной температуре фазовый переход GaSbI \rightarrow GaSbII (β -Sn) осуществляется путем изменения типа кристаллической структуры с сохранением исходного упорядоченного расположения атомов разного сорта по узлам решетки β -Sn. Повышение температуры T_p приводит к разупрочнению атомов компонентов по узлам той же кристаллической решетки. Удельный объем и параметры решетки сплавов, как правило, слабо зависят от параметра порядка, рассеивающие способности Ga и Sb довольно близки, поэтому рентгеновский метод не фиксирует изменение степени порядка

в этой системе. В то же время параметр порядка может оказывать заметное влияние как на сверхпроводящие характеристики, так и на процесс спонтанной аморфизации сплава.

Таким образом, проведенные исследования показали, что аморфное состояние антимонида галлия и близких по составу сплавов Ga—Sb возникает спонтанно из закаленной кристаллической фазы высокого давления типа β -Sn, получаемой термобарической обработкой при $P=90$ кбар и $T_p=150\div 300$ °С. Корреляция способности сплавов к аморфизации, T_c фазы β -Sn и температуры барической обработки, а также наличие некоторой области гомогенности β -Sn фазы позволяют предположить связь процесса аморфизации с нарушением атомного упорядочения, характерного для исходного стехиометрического соединения GaSb.

Список литературы

- [1] Belash I. T., Ponyatovskii E. G. // High Temp.-High Press. 1975. V. 7. N 5. P. 523—526.
- [2] Белаш И. Т., Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г., Ращупкин В. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1788—1793.
- [3] Баркалов О. И., Белаш И. Т., Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 1975—1978.
- [4] Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 9. С. 2672—2681.
- [5] Ponyatovskii E. G., Degtyareva V. F. // High Pressure Research. 1989. V. 1. N 3. P. 163—184.
- [6] Minomura S., Drickamer H. G. // J. Phys. Chem. Sol. 1962. V. 23. N T-5. P. 451—456.
- [7] Ильина М. А. // ФНТ. 1984. Т. 10. № 9. С. 989—991.
- [8] Ильина М. А. // ФНТ. 1987. Т. 13. № 2. С. 201—204.
- [9] Ларчев В. И., Мельник Н. И., Попова С. В., Скроцкая Г. Г., Таленский О. Н. // Кр. сообщ. по физике. 1985. № 1. С. 7—10.
- [10] Tamura K., Fukushima J., Endo H., Minomura S., Shimomura O., Asaumi K. // J. Phys. Soc. Jap. 1974. V. 36. N 2. P. 558—564.
- [11] Asaumi K., Simomura O., Mimomura S. // J. Phys. Soc. Jap. 1976. V. 41. N 5. P. 1630—1635.
- [12] McWhan D. B., Hull G. W., McDonald T. R. R., Gregory E. // Science. 1965. V. 147. N 3664. P. 1441—1442.
- [13] McDonald T. R. R., Sard R., Gregory E. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. N 4. P. 1498—1499.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
27 ноября 1989 г.