

УДК 539.32

©1994

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИК–МЕТАЛЛ В МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ АНТИМОНИДЕ ИНДИЯ

В.А.Гончарова, Е.В.Чернышева

Импульсным ультразвуковым методом в условиях гидростатического давления до 6 ГПа при комнатной температуре измерены скорости распространения продольных и поперечных упругих волн на моно- и поликристаллических образцах антимонида индия n -типа. Рассчитаны зависимости от давления плотности, упругих постоянных, дебаевской температуры для полупроводниковой I и металлической IV фаз InSb. Уменьшение сдвиговой упругой постоянной $(c_{11} - c_{12})/2$, наблюдаемое при сжатии полупроводниковой фазы вплоть до начала фазового превращения полупроводник–металл (ФП П–М), является общей особенностью упругого поведения тетраэдрических полупроводников под действием давления. Исследование поликристаллических образцов антимонида индия ультразвуковым методом впервые позволило определить его упругие свойства при ФП П–М и для металлической фазы InSb IV в зависимости от давления. Резкое уменьшение модуля сдвига G при фазовом переходе согласуется с отрицательным наклоном p – T фазовой границы InSb I–InSb IV.

Фазовые превращения в твердых телах часто сопровождаются изменением не только мотива упаковки атомов, но и типа химической связи. Частичный свет на вопрос о механизме этих преобразований веществ может быть получен из измерений скоростей распространения ультразвуковых волн. Они, как известно, определяют наклон акустических ветвей фононного спектра в центре зоны Бриллюэна и весьма чувствительны к изменению характера упругих взаимодействий в решетке, в частности к появлению мягких мод.

Недавние теоретические расчеты [1] помогли объяснить тенденции в смене характера упаковки атомов простых веществ в Периодической таблице как при нормальных условиях, так и под действием давления. Особый интерес представляет придание определяющей роли d -электронами в объяснении устойчивости фаз переходных металлов и металлов, d -зоны которых расположены близко к уровню Ферми: легких редкоземельных, тяжелых щелочных и щелочно-земельных, приобретающих под давлением свойства переходных. Расчеты для sp^3 -гибридизованного кремния [2] в рамках концепции s – d переходов электронов показали, что при давлениях $\sim 76 \div 80$ ГПа он становится ГЦК металлом, полноправным членом ряда металлов III группы. Учет ускорения процесса s – d перетекания электронов позволил объяснить найденные экспериментально аномальные изменения под давлением объемного модуля и модуля сдвига лантана и празеодима [3], т.е. измерения скоростей распространения упругих волн в этих металлах

позволили углубить понимание динамики движения $sp-d$ зон под давлением. Систематическое исследование упругих свойств твердых тел фазового перехода вблизи (ФП) под давлением дает богатый материал для совершенствования теоретических представлений, в частности концепции $sp-d$ переходов, а потому представляет несомненный интерес.

Ранее мы изучали упругие свойства фаз низкого давления ряда sp^3 -гибридизованных полупроводников со структурой алмаза и цинковой обманки: Si, Ge [4], GaSb [5,6]. Эти измерения выявили общие тенденции изменения упругих характеристик их полупроводящих фаз вплоть до начала превращения полупроводник-металл (П-М). Но нам не удалось определить упругие параметры этих полупроводников ни при ФП в них, сопровождающихся большим скачком объема ($\sim 20\%$), ни для фаз высокого давления, когда они становятся металлами. Это объясняется не только тем, что давление перехода в металлическую фазу достаточно высокое, например для кремния и германия, но и тем, что измерения проводились на монокристаллических образцах, которые разрушились при ФП. В данной работе представлены результаты исследования упругих свойств моно- и поликристаллических образцов узкозонного полупроводника антимонида индия n -типа, который становится металлом при достаточно низком давлении (~ 2.8 ГПа) [7].

$A^{III}B^V$ полупроводники под давлением испытывают серию структурных превращений. Согласно классификации Филлипса [8], структурный тип фазы высокого давления определяется параметром ионности f_i связи А-В. Если $f_i < 0.3$, фаза высокого давления полупроводника имеет структуру либо типа β -Sn, либо орторомбическую. Если же $0.3 < f_i < 0.6$, кристаллическая структура фазы высокого давления представляет собой тип NaCl, которая при более высоких давлениях трансформируется в тип β -Sn. Для InSb параметр ионности $f_i = 0.321$ [8]. Однако, вопреки ожидаемому (согласно этой классификации) структурному типу фазы высокого давления, недавние рентгеновские исследования InSb показали, что при давлениях выше 2.8 ГПа он имеет орторомбическую структуру, названную InSb IV [7]. Дальнейшее сжатие InSb IV приводит к появлению следов новой фазы InSb III, которая представляет собой орторомбическое искажение гексагональной структуры [7].

Цель нашего исследования — детальное изучение зависимостей от давления упругих свойств полупроводниковой и металлической фаз антимонида индия.

Ранее скорости звука и эффективные упругие постоянные второго порядка монокристаллического n -InSb ($n = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\rho = 0.13 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) определялись при давлениях до 0.55 ГПа [9] и 1.7 ГПа [10].

1. Эксперимент

Изучение упругих свойств фазы низкого давления InSb I проводилось на монокристаллических ($n \cong 1.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) и поликристаллических ($n \cong 6.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) образцах n -типа. Упругие свойства при I-IV ФП и для металлической фазы IV определялись на поликристаллических образцах антимонида индия. Образцы изготавливались в

Эффективные упругие постоянные (GPa) второго порядка для InSb I при атмосферном давлении и комнатной температуре

ρ , г/см ³	T, К	c_{11}	c_{12}	c_{44}	K_T	Литературные ссылки
5.81	293	67.60 ± 0.06	15.40 ± 0.01	30.10 ± 0.02	46.90 ± 0.03	Наст. раб.
5.789	298	67.17	14.64	30.18	42.5	[17]
5.775	RT	65.92 ± 0.05	15.14 ± 0.05	29.96 ± 0.03	45.6	[10]

форме цилиндра диаметром 20 и длиной 10 мм и в виде усеченного конуса диаметром 11 и длиной 3–4 мм. Поверхностями акустического контакта служили плоскости (111) и (110) монокристаллических образцов. Плотность, определенная методом гидростатического взвешивания, составила 5.81 ± 0.02 и 5.7 ± 0.03 г/см³ соответственно для моно- и поликристаллических образцов. В табл. 1 представлены значения эффективных упругих постоянных второго порядка InSb I при атмосферном давлении и комнатной температуре, полученные из наших измерений, и литературные данные.

При сжатии до 0.9 GPa образцы антимонида индия помещались в камеру гидростатического давления [11], где средой, передающей давление на образец, служил керосин. Сжатие образцов InSb до 2.5 GPa проводилось в ультразвуковом пьезометре [12], а при исследованиях в диапазоне 2.5–6.0 GPa — в камере типа «тороид» с диаметром лунки 25 мм [13]. В этих камерах средой, передающей давление на образец, служили индий и бензин.

Времена пробега продольных t_l и поперечных t_t упругих волн измерялись импульсным ультразвуковым методом на частотах 3–10 МГц (пьезокварц). Точность единичного отсчета времени 1–2 нс. Для получения полного набора зависимостей от давления времен пробега упругих волн $t_i(p)$ использовались одна продольная и две поперечные волны для зондирования кристалла с поверхностью акустического контакта (110) и одна продольная и одна поперечная для кристалла (111). Измерения зависимостей $t_i(p)$ на монокристаллических образцах InSb проводились при давлениях ниже значения давления ФП P_{tr} , чтобы предотвратить разрушение образца из-за большого скачка объема, сопровождающего его превращение в металл (~ 18.4%; см. табл. 3 в [7]). Отсчеты времени пробега упругих волн $t_i(p)$, полученные при подъеме и снижении давления, совпадали в пределах погрешности измерений. После снятия нагрузки образцы сохраняли свои размеры и, как показали лауэграммы, монокристаллическость. Начало перехода в металлическое состояние p_{tr} , определяемое по резкому отклонению от монотонного изменения $t_i(p)$, наблюдалось при 3.0 ± 0.2 GPa.

На поликристаллических образцах антимонида индия измерялись зависимости от давления (до 6 GPa) времен пробега продольной $t_l(p)$ и поперечной $t_t(p)$ упругих волн с использованием тех же аппаратов высокого давления [11–13].

2. Обсуждение результатов

Для расчета зависимостей от давления нормализованных (отнесенных к значению при обычном давлении) скоростей звука $v_i^*(p)$, эффективных упругих постоянных $C'_{ij}(p)$, дебаевской температуры $\theta^*(p)$, микроскопических параметров Грюнайзена $\gamma_i^*(p)$, приведенного объема $V/V_0(p)$, а также параметров уравнения состояния Мурнагана использовались пять зависимостей $t_i(p)$, измеренных на монокристаллических образцах антимонида индия. Поправки на изменение длины и плотности образца под давлением рассчитывались из измеренных и оптимизированных зависимостей $t_i(p)$ в соответствии с методикой [14]. Детали обработки результатов эксперимента описаны в [15].

На рис. 1 представлены нормализованные значения скоростей распространения продольных v_{LA}^* [110] [110] (1) и двух поперечных v_{TA1}^* [110] [110] (2) и v_{TA2}^* [110] [001] (3) упругих волн в зависимости от давления. Первый набор индексов указывает направление распространения волны, второй — направление смещения частиц. Как видно, скорость распространения продольных волн в направлении [110] v_{LA}^* увеличивается под давлением почти линейно вплоть до ФП InSb I-IV. Такой характер изменения $v_{LA}^*(p)$, наблюдавшийся нами ранее для кремния, германия [4] и антимонида галлия [5,6], приводит к увеличению упругой постоянной c_{11} (рис. 2.1) и соответствующего параметра Грюнайзена γ_{LA} с ростом давления. Это значит, что под давлением устойчивость тетраэдрической решетки антимонида индия к объемному сжатию возрастает.

Обе скорости распространения поперечных упругих волн v_{TA1}^* и v_{TA2}^* уменьшаются под давлением (рис. 1). Следует отметить, что меньшая скорость распространения поперечной упругой волны v_{TA1}^* [110] [110] убывает с ростом давления как для InSb, так и для Si, Ge, GaSb [4-6] во всем интервале устойчивости полупроводниковой фазы. Более того, нами впервые было показано, что чем выше исходная ионность А-В связи, тем существенно уменьшается скорость v_{TA1}^* при сжатии. Такое поведение v_{TA1}^* и соответствующее ей уменьшение сдви-

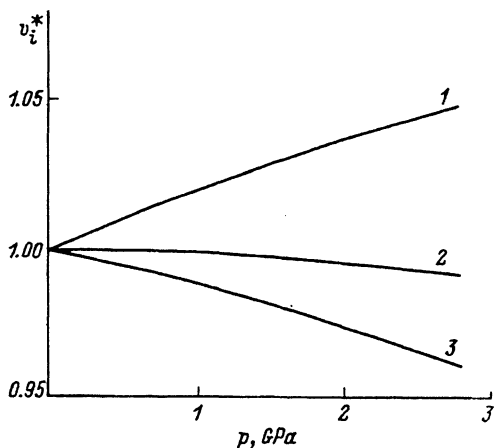


Рис. 1. Зависимости от давления нормализованных значений скоростей распространения продольных v_{LA}^* (1) и двух поперечных v_{TA1}^* (2) и v_{TA2}^* (3) упругих волн для полупроводниковой фазы InSb I.

говой упругой постоянной $(c_{11} - c_{12})/2$ (табл. 2 и рис. 2,3) связано с увеличением податливости решетки к сдвиговой деформации, приложенной к плоскости (110) в направлении $[1\bar{1}0]$. Эта деформация пытается разрушить тетраэдр связи, т.е. ковалентность. Следует заметить, что, по данным [16], величина щели в антимониде индия увеличивается при сжатии его по крайней мере до 1.4 GPa.

Микроскопический параметр Грюнайзена для сдвиговых акустических $TA1$ мод в центре зоны Бриллюэна γ_{TA1} отрицателен уже при обычном давлении (-0.238) и уменьшается до -0.660 при 2.9 GPa. Это значит, что под давлением длинноволновые поперечные акустические $TA1$ моды существенно смягчаются. Возможно, что сдвиг плоскостей (110) в направлении $[110]$ принимает участие в механизме ФП П-М.

Скорость распространения другой сдвиговой волны v_{TA2}^* (рис. 1,3), соответствующая большей упругой постоянной c_{44} , уменьшается под давлением, но меньше, чем v_{TA1}^* . В результате $dc_{44}/dp > 0$ (рис. 2 и табл. 2), а $TA2$ моды в центре зоны Бриллюэна не являются мягкими. Соответствующий им параметр Грюнайзена γ_{TA2} положителен не только при $p = 0$ (0.235), но и под давлением в непосредственной близости к ФП П-М (0.016).

Для определения изменения упругих характеристик антимонида индия при ФП П-М, а также при сжатии его металлической фазы IV проведены измерения времен пробега продольных $t_l(p)$ и поперечных $t_t(p)$ упругих волн на поликристаллических образцах до 6 GPa. Эти зависимости описывались петлей гистерезиса, ширина которой составила ~ 1.8 GPa. Измеренные в интервале давлений 0-3 GPa зависимости $t_l(p)$ и $t_t(p)$ в совокупности с данными для плотности и скоростей распространения обоих типов волн при обычных условиях использовались для расчета зависимостей от давления нормализованного объема $V/V_0(pK_{T,0})$ (рис. 3), скоростей распространения продольных и поперечных упругих волн, модулей объемной упругости $K_T(p)$ и сдвига $G(p)$ (рис. 4), дебаевской температуры $\Theta(p)$ для полупроводниковой фазы I антимонида индия в соответствии с методикой [14].

Для расчета упругих характеристик металлической фазы InSb IV мы определили значение ее плотности при 3 GPa (давление ФП П-М), принимая во внимание известную величину скачка объема при этом превращении [7]. Плотность фазы высокого давления при 3 GPa оказалась равной 7.615 g/cm^3 . Расчет упругих характеристик INSb IV в

Таблица 2

Производные по давлению для эффективных упругих постоянных второго порядка InSb I при атмосферном давлении и комнатной температуре

$dc_{ij}/dp _{p=0}$				
c_{11}	$(c_{11} - c_{12})/2$	c_{44}	K_T	Литературные ссылки
4.17 ± 0.05	-0.046 ± 0.010	0.51 ± 0.01	4.30 ± 0.02	Наст.раб. [10]
4.748 ± 0.013	-0.113 ± 0.015	0.533 ± 0.008	4.900 ± 0.015	

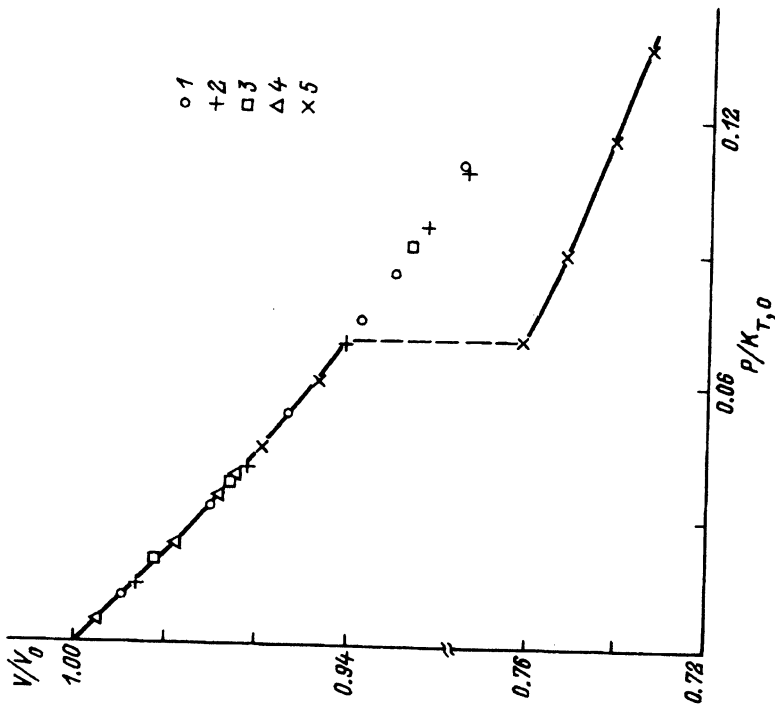


Рис. 3. Зависимости нормализованного объема V/V_0 от приведенного давления $p/K_{T,0}$ для полупроводниковой и металлической фаз InSb. Сплошные линии — наст. раб.; 1 — Si, 2 — Ge [4]; 3 — GaSb [5]; 4 — InSb [10]; 5 — рентгеновские данные [7].

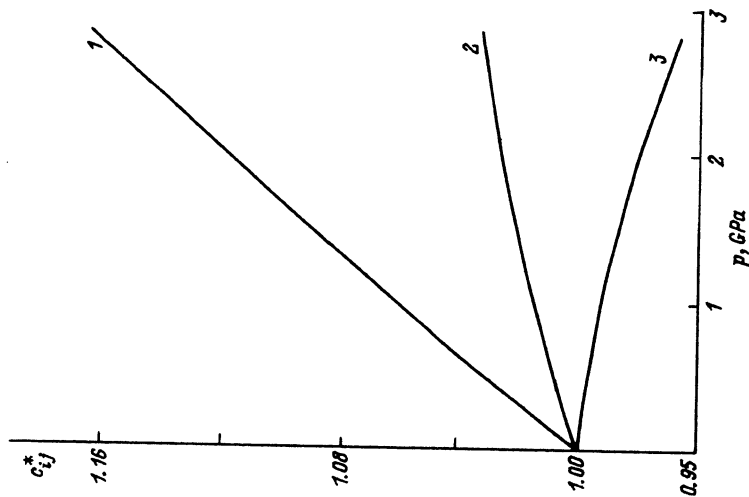


Рис. 2. Зависимости от давления нормализованных значений эффективных упругих постоянных c_{11}^* (1), $(c_{11}^* - c_{12}^*)/2$ (2) и c_{44}^* (3) для полупроводниковой фазы InSb I.

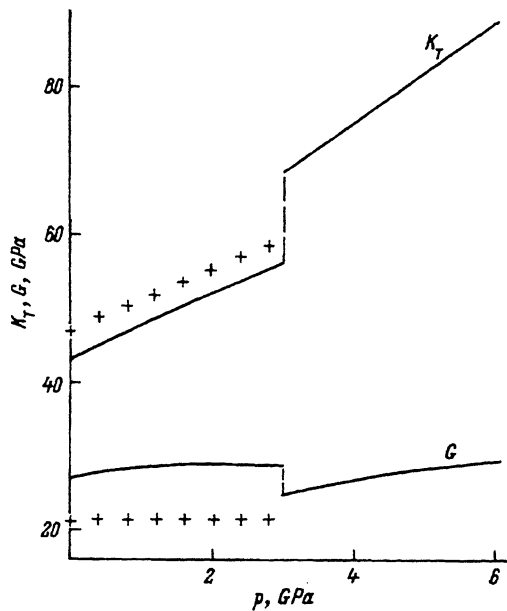


Рис. 4. Зависимости от давления модулей объемной упругости K_T и сдвига G для обеих фаз InSb.

Крестики — данные, усредненные из наших измерений на монокристалле.

зависимости от давления проводился в соответствии с методикой [14], т.е. так же, как и для фазы низкого давления.

На рис. 4 показаны зависимости $K_T(p)$ и $G(p)$ для обеих фаз поликристаллического антимонида индия. Усредненные из монокристаллических данных значения $K_T(p)$ и $G(p)$ для полупроводящей фазы InSb I обозначены крестиками. Несовпадение абсолютных величин соответствующих модулей, полученных на поли- и монокристаллических образцах, обусловлено, вероятно, различием их исходных плотностей и концентрации примесей. Относительное же изменение под давлением как модуля объемной упругости K_T , так и модуля сдвига G для моно- и поликристаллических образцов InSb практически совпадает (рис. 4).

Слабый рост под давлением модуля сдвига G полупроводниковой фазы обусловлен близостью ФП и приведенными выше особенностями барических зависимостей c_{44} и $(c_{11} - c_{12})/2$ (рис. 2). Сравнение особенностей изменения под давлением изотропного модуля сдвига G (рис. 4) и модовых сдвиговых упругих постоянных c_{44} и $(c_{11} - c_{12})/2$ (рис. 2) наглядно демонстрирует преимущества исследования монокристаллических образцов для выяснения деталей механизма ФП. С другой стороны, ультразвуковые исследования поликристаллических образцов позволяют получать упругие характеристики фаз высокого давления.

Превращение антимонида индия в металл сопровождается увеличением объемного модуля K_T на $\sim 29\%$, что согласуется с большим скачком объема при этом ФП. В металлической фазе (InSb IV K_T) растет с давлением быстрее, чем в фазе низкого давления, так что $dK_T/dp = 6.4$ при давлении перехода. Для полупроводниковой фазы эта производная равна 4.3 (табл. 2). Такой характер изменения под давлением модуля объемной упругости InSb IV связан, вероятно, с заполненностью его d -зоны.

Сдвиговой модуль G резко уменьшается при ФП на $\sim 14\%$ (рис. 4). Такое изменение модуля G и соответственно дебаевской температуры коррелирует с отрицательным наклоном фазовой границы InSb I–InSb IV [7]. Увеличение модуля сдвига G под давлением для InSb IV происходит быстрее, чем для InSb I, но без каких-либо особенностей, могущих служить предвестниками ФП, связанного с изменением характера упаковки атомов. Рентгеновские исследования [7] показали следы фазы InSb V при ~ 6.3 GPa, однако ни структура, ни объемный эффект предполагаемого превращения не установлены [7].

Исследование поликристаллического антимонида индия ультразвуковым под давлением позволило определить также параметры уравнения состояния его металлической фазы ($K_{T,3.0} = 68.9$, $K'_{T,3.0} = 6.4$) и зависимость объема от давления.

На рис. 3 представлены зависимости нормализованного объема V/V_0 от приведенного давления ($p/K_{T,0}$) для обеих фаз InSb. Здесь $K_{T,0}$ — значение изотермического модуля объемной упругости InSb I при атмосферном давлении и комнатной температуре. Для полупроводниковой фазы антимонида индия эта зависимость, измеренная как на монокристаллических, так и на поликристаллических образцах его, хорошо описывается уравнением Мурнагана (сплошная линия) и находится в согласии с данными рентгеновских [7] и ультразвуковых измерений до 1.7 GPa [10]. Здесь же представлены значения V/V_0 для фаз низкого давления Si, Ge [4] и GaSb [5]. Все эти данные описываются, как видно, общей кривой. Это естественно, поскольку, как явствует из уравнения Мурнагана, в представленных координатах функциональная зависимость $V/V_0(p/K_{T,0})$ определяется только величиной барической производной изотермического модуля объемной упругости $K'_{T,0}$. Значения же последних близки для всех исследованных нами полупроводников [4,5].

Таким образом, в настоящей работе измерены упругие характеристики и параметры уравнения состояния для полупроводниковой фазы InSb на моно- и поликристаллических образцах вплоть до ФП П–М при ~ 3 GPa. По мере приближения к этому превращению наблюдалось смягчение поперечных акустических длинноволновых TA_1 мод. ФП П–М сопровождалось существенным увеличением объемного модуля (на $\sim 29\%$). Модуль сдвига при этом скачкообразно уменьшался на $\sim 14\%$ в соответствии с отрицательным наклоном фазовой границы I–IV. Впервые под давлением измерены упругие свойства металлической фазы одного из представителей семейства $A^{III}B^V$ полупроводников — антимонида индия.

Искренне признательны В.К. Луйху и Г.Г. Ильиной за помощь в проведении экспериментов и оформлении результатов.

Список литературы

- [1] Skriver H.L. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 4. P. 1909–1923.
- [2] McMahan A.K., Moriarty J.A. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 6. P. 3235–3251.
- [3] Boguslavskii Yu.Ya., Goncharova V.A., Il'ina G.G. // J. Less-Common Metals. 1989. V. 147. N 2. P. 249–260.
- [4] Гончарова В.А., Чернышева Е.В., Воронов Ф.Ф. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 12. С. 3680–3686.

- [5] Гончарова В.А., Чернышева Е.В., Воронов Ф.Ф. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 12. С. 3664-3669.
- [6] Goncharova V.A., Chernysheva E.V. // Semicond. Sci. Technol. 1989. V. 4. P. 114-116.
- [7] Vanderborgh C.A., Vohra Y.A., Ruoff A.L. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 12450-12456.
- [8] Phillips J.C. // Rev. Mod. Phys. 1970. V. 42. P. 317-356.
- [9] Пересада Г.И. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 6. С. 1795-1797.
- [10] Башкин И.О., Пересада Г.И. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 10. С. 3166-3167.
- [11] Воронов Ф.Ф., Верещагин Л.Ф. // ПТЭ. 1960. № 6. С. 104-111.
- [12] Воронов Ф.Ф., Стальгорова О.В. // ПТЭ. 1966. № 5. С. 207-208.
- [13] Khvostantsev L.G., Vereshchagin L.F., Novikov A.P. // High Temperatures-High Pressures. 1977. V. 9. N 6. P. 637-639.
- [14] Cook R.K. // J. Acoust. Soc. Am. 1957. V. 29. N 4. P. 445-449.
- [15] Воронов Ф.Ф., Чернышева Е.В., Гончарова В.А. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 1. С. 100-105.
- [16] Booth I.M., Hawton M.H., Keeler W.Y. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 7713-7718.
- [17] McSkimin H.J. // Bull. Amer. Phys. Soc. II. 1956. V. 1. P. 111.

Институт физики высоких давлений
им. Л.Ф. Верещагина РАН
Троицк
Московская область

Поступило в Редакцию
25 января 1994 г.