

УДК 538.911

© 1990

## ДОМЕНЫ В ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

А. А. Вайнолин

На кристаллах с естественной огранкой рентгенографически обнаружен эффект, свидетельствующий о понижении симметрии приписываемой им структуры, но соответствующий форме кристаллов. Эффект связывается с остаточной спонтанной преимущественной ориентацией динамических доменов, возникающей при росте кристаллов и определяющей их форму.

Следствием того, что в тетраэдрических структурах благодаря температурному изменению геометрии связей атом металла занимает одну из нескольких близкорасположенных симметрично-эквивалентных позиций [ $1-3$ ], казалось бы, должны быть резонансные явления, обусловленные переходами атомов между этими позициями. Поскольку резонансные явления, которые можно было бы связать с такими переходами, неизвестны, должна существовать корреляция смещений позиций, т. е. образование доменов. О существовании доменов по крайней мере вблизи точки фазового перехода свидетельствуют данные исследования фазового перехода в монокристалле  $AgInS_2$  [ $4$ ]. В этом процессе образуется микродвойниковый кристалл тетрагональной модификации; вид пятен на рентгенограммах говорит о том, что размеры микродвойников те же, что и обычные размеры блоков мозаичной структуры  $10^{-4}-10^{-5}$  см. Можно полагать, что величина доменов не превышает такого предела в данном случае, но в общем случае о размерах доменов трудно что-либо сказать. Характеристика доменной структуры остается проблемой, как и вопрос о факторах, ее определяющих, и о влиянии ее на свойства, особенно на уровне объемов рабочих элементов микроэлектроники.

Дифрактометрические измерения интенсивностей интерференционных пиков в области рентгеновских отражений с большими индексами часто обнаруживают интерференционную неоднородность кристаллов, причем здесь не идет речь об измерениях с использованием микропучков излучения. Неоднородность может быть вызвана особенностями блочной структуры мозаичного кристалла, неравномерным распределением точечных дефектов и другими факторами, но нельзя исключить из причин и доменную неоднородность. Структура домена отличается более низкой симметрией от «идеальной» структуры, приписываемой кристаллу. Интерференционные отражения, эквивалентные у последнего, у домена будут различаться структурными факторами, и различие может быть существенным. Наличие «гигантского» домена или локальная преимущественная ориентация мелких доменов вызовет интерференционную неоднородность. Целью настоящей работы было выяснить, существует ли спонтанная коррелированная ориентация доменов.

Выращиваемые из раствора в расплаве или из газовой фазы кристаллы полупроводников  $A^3B^5$ , их тройных аналогов  $A^2B^4C_2^5$  и  $A^1B^3C_2^5$  обычно приобретают пластинчатую и игольчатую форму [ $5, 6$ ] (см. рисунок), вообще не характерную для кристаллов кубической и тетрагональной сингонии. Такая форма более соответствует симметрии связей, чем симметрии, приписываемой кристаллу структуры. Действительно, согласно

имеющимся данным [3], изменение конфигурации связей с температурой приводит в общем случае к сдвигу позиции атома металла из центра координационного тетраэдра по направлению к центру грани и середине ребра; связь утрачивают элементы симметрии  $\bar{4}$  и 3, нельзя вообще исключить и утрату зеркальной плоскости симметрии. Таким образом, форма кристаллов дает основание полагать, что они растут однодоменными или квазиоднодоменными или реализуется только часть из возможных ориентаций доменов, или, наконец, существует преимущественная ориентация, не охватывающая все 100 % доменов. Но если даже кристалл вырастает однодоменным, в дальнейшем тепловое движение атомов нарушит первоначальную доменную структуру. Кристалл сохранит форму, но симметрия его структуры в целом постепенно повысится до знакомой  $F\bar{4}3m$  или  $I42d$ . Тем не менее при комнатной температуре процесс не должен протекать быстро и в кристалле долго должна сохраняться остаточная преимущественная ориентация. Но, поскольку процесс трансформации доменов носит флуктуационный характер, разброс степени преимущественной ориентации доменов даже среди одновременно выращенных кристаллов может оказаться большим.

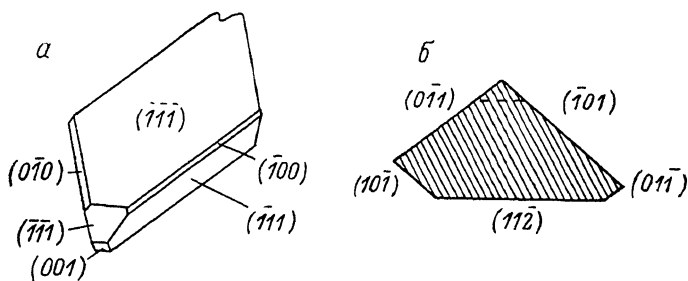


Схема огранки кристаллов фосфида галлия, выращенных из раствора в расплаве галлия (а), и типичный вид сечения кристаллов тройных соединений со структурой халькопирита, нормально к  $[111]$  (б).

У пластинчатых кристаллов  $A^3B^5$ , как видно из рисунка, наиболее развита пара граней  $(111)$  и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , а у кристаллов тройных соединений со структурой халькопирита — обычно одна из аналогичных  $(11\bar{2})$  [6]. Нормально к грани идет зеркальная плоскость или псевдоплоскость, совпадающая с  $(110)$ . Этому должна соответствовать ориентация смещений атомных позиций, определяемая составляющими  $xxz$  (в масштабе элементарной ячейки). В кристалле или преобладают такие смещения или, наоборот, встречаются относительно реже.

Для дальнейших рассуждений удобнее будет в связи с понижением симметрии структур не переходить в описании к новым осям и переименованию индексов плоскостей и отражений, а учитывать закономерно появляющуюся неэквивалентность. К примеру, если отражения  $hkl$  и  $khl$  в принятом рассмотрении остаются эквивалентными, то  $\bar{h}\bar{k}l$  уже не эквивалентно им. Определить характер закономерности проще всего на основе учета преимущественного смещения атомных позиций в структурном факторе в квадратичном приближении путем добавления к температурному фактору анизотропной части. В одном случае (когда смещение  $xxz$  преобладает) она равна  $1 - 2\pi^2 (h^2x^2 + k^2x^2 + l^2z^2) - 4\pi^2 (h^2kx^2 + hl^2xz + kl^2xz)$ , в другом  $1 - 2\pi^2 (h^2x^2 + k^2x^2 + l^2z^2) + \pi^2 (h^2kx^2 + hl^2xz + kl^2xz)$ , как нетрудно убедиться.

Автор имел возможность исследовать рассматриваемые эффекты на кристаллах твердых растворов системы  $CuAlSe_2 - CuGaSe_2$ . Тип атомной структуры и морфология этих кристаллов те же, что и у тройных соединений [7]. Измерения проведены по ранее описанной методике [1, 2] на  $MoK_{\alpha}$ -излучении. Из пяти исследованных образцов разных составов удвух различия структурных факторов отражений, эквивалентных у структур тетрагональной симметрии, были невелики и не обнаружили явной

закономерности. Для одного образца прослеживалась слабо выраженная закономерность изменений в первом варианте (преобладают смещения  $xxz$ ). Ввиду малой величины эффекта количественных оценок не производилось. Четко выраженной закономерности различий структурных факторов, эквивалентных для тетрагональной структуры, оказалась у двух образцов.

Количественные оценки сделаны на основе измерений наиболее сильных отражений, структурные факторы которых практически не зависят от знака индексов, что удваивает число эквивалентных для исходной модели структурных отражений. Появляющиеся различия анализировались в группах структурных факторов, включающих от 2 до 6 экспериментальных величин. Для одного из образцов было 23 такие группы всего с 83 структурными факторами, для другого соответственно 20 и 73. Рассматривался формально общий для всех атомов анизотропный температурный фактор. В принятом приближении по логарифму отношения двух структурных факторов с последующим применением к получаемому таким путем массиву величин метода наименьших квадратов оценивались величины  $xz$  и  $x^2$ . Хотя такая оценка груба, она не требует предварительного определения обычных позиционных и температурных параметров структуры. Для оценки достоверности интерпретации эффекта можно ориентироваться на величину  $(x^2z)^{1/2} = -0.0035$ , полученную ранее наряду с другими параметрами структуры для образца той же системы  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$  [3].

Первый образец ( $\text{CuAl}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Se}_2$ , наиболее развита грань  $(11\bar{2})$ ) обнаружил изменения в соотношении структурных факторов, соответствующие первому варианту преимущественной ориентации доменов. Получены следующие значения параметров:  $xz = (5.8 \pm 1.5) \cdot 10^{-6}$ ,  $x^2 = (4.4 \pm 3.0) \cdot 10^{-6}$ , откуда  $|x| = 0.0021$ ,  $|z| = 0.028$  и  $|x^2z|^{1/2} = 0.0023$ . Вторым образцом имел состав  $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ , а наиболее развитой у него оказалась грань  $(10\bar{1})$ . И здесь преимущественная ориентация доменов привязана к  $(11\bar{2})$ , однако реализована по второму варианту (дефицит смещений позиций  $xxz$ ). Параметры:  $xz = (1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ ,  $x^2 = (2.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$ , т. е.  $|x| = 0.0048$ ,  $|z| = 0.0038$ ,  $|x^2z|^{1/2} = 0.0044$ . Полученные значения несколько больше, чем можно было ожидать, однако следует учесть грубый характер допущений, принятых при их оценке.

Из кристаллов  $\text{A}^3\text{B}^5$  особый интерес представлял фосфид индия. Смещение позиций атомов индия при комнатной температуре здесь сравнительно велико, а характер смещения заметно отличается от других структур  $\text{A}^3\text{B}^5$  [3]. Для сравнения были исследованы также кристаллы фосфида галлия. Однако у последних в принятых условиях измерений не удалось надежно выявить исследуемый эффект, что, по-видимому, обусловлено малой величиной динамических изменений в их структуре при комнатной температуре [2, 3].

Образец фосфида индия, у которого четко проявился исследуемый эффект, представлял собой дендритный сросток, на котором был выбран подходящий для измерений участок грани  $(111)$  монокристалла. Характер соотношения структурных факторов соответствовал второму варианту преимущественной ориентации доменов. Для фосфида индия были известны позиционные параметры атомов индия в статистической модели структуры ( $4\text{In}$  в  $48 : (h) \text{ } xxz$  пр. гр.  $F43m$ ), что позволило отказаться в расчете от упрощений, принятых выше при оценке структур твердых растворов. Расчет выполнен по следующей схеме: а) вычисление структурных амплитуд обычной статистической модели, когда одинаково часто встречаются все 12 симметрично-эквивалентных смещений позиций индия; б) вычисление структурных амплитуд в структуре, где смещения имеют только три равновероятных варианта:  $xxz$ ,  $xx\bar{z}$ ,  $x\bar{x}\bar{z}$ . Суммирование структурных амплитуд с варьированием соотношения величин, рассчитанных по «а» и «б», и аналогичное суммирование структурных факторов; сопоставление с данными измерений.

Структурные факторы кристалла фосфида индия

hkl	$F_{\text{эм}}^2$	$F_{\text{выч}}^2$			
		1	2	3	4
6.6.12	244	239	235	238	241
12.6.6	255	239	250	253	251
10.4.10	243	239	241	244	245
10.10.4	256	239	252	256	252
10.4.10	231	239	237	239	239
10.10.4	239	239	246	246	244
4.2.14	238	241	226	231	236
14.2.4	249	241	252	255	251
14.4.2	255	241	253	256	252
4.2.14	236	241	224	229	234
14.2.4	237	241	251	253	249
14.4.2	250	241	250	251	248

Примечание. При вычислении приняты следующие значения параметров [3]: ангармонического температурного фактора  $\exp(-\beta H^2 + \gamma H^4)$ , где  $H^2 = h^2 + k^2 + l^2$ ,  $\beta_{\text{In}} = 0.00516$ ,  $\beta_{\text{P}} = 0.00616$ ,  $\gamma_{\text{In}} = \gamma_{\text{P}} = 1.74 \cdot 10^{-6}$ ;  $\alpha_{\text{In}} = z_{\text{In}}/3 = -0.0044$ . Столбец 1 — статистическая модель. In в 48: (h) xxx пр. гр. F43m, заполняет 1/12 всех возможных положений; столбец 2 — усреднение структурных амплитуд  $|0.1F_a + 0.9F_s|^2$ , подразумевается, что каждый блок мозаичной структуры кристалла содержит домены всех ориентаций с одинаковым избытком преимущественной ориентации; столбец 3 — усреднение структурных факторов.  $0.1F_a^2 + 0.9F_s^2$ , подразумевается, что домены преимущественной ориентации образуют отдельные блоки мозаичной структуры.  $F_s$  — структурная амплитуда в обычной статистической модели,  $F_s^2$  приведены в столбце 1.  $F_a$  — рассчитанная только с тремя смещениями позиций:  $\bar{x}\bar{x}z$ ,  $\bar{x}xz$ ,  $x\bar{x}z$ ; столбец 4 — расчет аналогично 3 для случая частичной (на 1/4) разориентации оси z, т. е.  $F_a$  рассчитывались со смещениями позиций  $\bar{x}\bar{x}z$ ,  $\bar{x}xz$ ,  $x\bar{x}z$  и т. д.

Из сопоставления следует, что избыток доменов преимущественной ориентации составляет примерно 1/10 всей структуры. Аналогичным путем выясняется, что и в этой доле примерно у четверти доменов ось z совпадает с осью x или y кристалла в принятой установке, т. е. у доменов преимущественной ориентации, фиксация оси z неполная. Для иллюстрации приводится таблица рассчитанных структурных факторов в сопоставлении с экспериментальными. Это часть всего массива данных, основу которого составляют 49 экспериментальных структурных факторов.

Таким образом, существует явление, которое может быть интерпретировано как следствие остаточной спонтанной преимущественной ориентации доменов в тетраэдрических кристаллах с естественной огранкой.

Автор выражает глубокую признательность И. В. Боднару за предоставление образцов твердых растворов.

Список литературы

- [1] Вайполин А. А. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 3. С. 608—609.
- [2] Вайполин А. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 12. С. 3620—3624.
- [3] Вайполин А. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 37—40.
- [4] Vaipolin A. A., Rud' Yu. V., Rozhdestvenskaya I. V. // Cryst. Res. & Technol. 1988. V. 23. N 3. P. 337—341.
- [5] Полупроводники  $A^2B^4C_6$  / Под ред. Н. А. Горюковой, Ю. А. Валова. М.: Сов. радио, 1974. С. 376.
- [6] Bodnar I. V., Bodnar I. T., Vaipolin A. A. // Cryst. Res. & Technol. 1984. V. 19. N 12. P. 1553—1557.
- [7] Боднар И. В., Вайполин А. А., Унярха Л. С. // Изв. АН СССР, неорг. мат. 1985. Т. 21. № 10. С. 1656—1658.

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

Поступило в Редакцию  
12 января 1990 г.