

УДК 538.913

О ДВУХ ВИДАХ ДИНАМИЧЕСКИХ СМЕЩЕНИЙ АТОМНЫХ ПОЗИЦИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

А. А. Вайполн

Найдено, что два вида динамических смещений атомных позиций в тетраэдрических структурах, обнаруживаемые методом рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре, могут существовать в разных структурах как по отдельности, так и совместно. Сделана попытка представить общую картину динамических изменений в тетраэдрических структурах с ростом температуры, когда меняющееся соотношение двух видов изменений определяет вид или отсутствие фазового перехода в твердой фазе и характер изменения свойств при плавлении.

У структур типа сфалерита наблюдается эффект преимущественного смещения атомов из идеального положения в центре координационного тетраэдра к центру его грани, который говорит об изменении конфигурации тетраэдрических связей вследствие изменения состояния валентных электронов при повышении температуры от 0 К до комнатной [1, 2]. Другой вид динамических изменений, проявляющийся в преимущественном смещении атомов к середине ребра координационного тетраэдра, найден у $ZnSnAs_2$ [3]. Все имеющиеся данные не позволяют, однако, представить общую картину динамических изменений в тетраэдрических структурах при комнатной температуре. Поэтому изучение тонких особенностей структур по ранее описанной методике [1, 2, 4] было продолжено на кристаллах полупроводников A^4 , A^3B^5 , $A^2B^4C_2^5$.

Нет оснований полагать, что структура $ZnSnAs_2$ является единственной, где межатомное взаимодействие меняется с температурой по второму варианту. При кристаллохимическом анализе параметров структур других полупроводников $A^2B^4C_2^5$ отмечена не нашедшая объяснения в рамках принятой схемы межатомных сил анизотропия среднеквадратичных смещений атомов A^2 с большей z -составляющей [4]. По прямой аналогии с $ZnSnAs_2$ следует полагать, что это проявление динамических изменений второго типа. Но следовало проверить, характерно ли вообще для структур $A^2B^4C_2^5$, относящихся к типу халькопирита, отсутствие, как у $ZnSnAs_2$, изменений первого вида. Преимущественное смещение атомов к граням координационного тетраэдра здесь, как и в структуре типа сфалерита, делает отличной от нуля среднюю величину произведения составляющих смещения атомов из идеальной позиции $u_x u_y u_z$ и даст характерные изменения в соотношении интенсивностей интерференционных отражений с $h, k, l/2=2n+1$. Поиск этого эффекта проведен на трех образцах $CdSnAs_2$. В ходе расчета после уточнения обычных позиционного и восьми температурных параметров производилось определение величины, аналогичной начальному значению позиционного параметра атомов металла в статистическом варианте модели структуры типа сфалерита [1]. Эта величина соответствует $[(u_x/a)(u_y/a)(u_z/c)]^{1/3}$, среднему по Cd и Sn, и оказалась равной $-0.0020, -0.0021, -0.0021$ для разных образцов. Значения обычных параметров для одного из образцов $a=6.0943 \pm 0.0001 \text{ \AA}$,

$c = 11.9195 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ получены по 143 экспериментальным независимым структурным амплитудам с $R = 1.84\%$ и лишь совсем незначительно отличаются от полученных для других образцов (см. таблицу). Видно, что

	x	$B_{xx}, \text{ \AA}^2$	$B_{yy}, \text{ \AA}^2$	$B_{zz}, \text{ \AA}^2$	$B_{yz}, \text{ \AA}^2$
Cd	—	1.290 ± 0.006	1.290 ± 0.006	1.54 ± 0.02	0
Sn	—	1.019 ± 0.003	1.019 ± 0.003	0.869 ± 0.006	0
As	0.2569 ± 0.0001	0.882 ± 0.006	0.988 ± 0.006	1.074 ± 0.011	0.164 ± 0.012

здесь четко проявляется упоминавшаяся анизотропия среднеквадратичных смещений атомов кадмия. Хотя дальнейшее уточнение позиционных параметров x, y, z отдельно для атомов Cd и Sn, смещенных из обычных позиций 4: (a) и 4: (b) пр. гр. $I\bar{4}2d$ в общее положение 16: (e) с заполнением его на $1/4$, реально невозможно и существенные детали выяснить не удастся, результат изучения структуры говорит в пользу того, что вообще в структурах $A^2B^4C_2^5$ при комнатной температуре имеются динамические изменения обоих видов. Аналогичный эффект найден и у представителя $A^1B^3C_2^5$ (твердый раствор $CuAl_{0.9}Ga_{0.1}Se_2$, $[(u_x/a)(u_y/a)(u_z/c)]^{1/3} = -0.0035$).

Теперь появляется основание искать не обнаруженные ранее динамические изменения 2-го типа в простых тетраэдрических структурах A^3B^5 или A^4 . Конечно, в целом для A^3B^5 характерны изменения 1-го типа и структура хорошо описывается статистической моделью с размещением атомов A в позиции 16: (e) xxx пр. гр. $F\bar{4}3m$, заполненной на $1/4$. Но для фосфидов галлия и индия достоверно установить смещение позиций ранее не удалось [1, 2]. A^4 ранее вообще не были исследованы. Попытка исследовать кремний обнаружила интерференционную неоднородность бездислокационных кристаллов,¹ поэтому единственным подходящим объектом из A^4 оказался германий.

В структурах типа алмаза и сфалерита динамические изменения 2-го типа должны реализоваться как смещения позиций атомов по направлениям осей 4-го порядка. В формальном описании структура становится статистической, где каждый атом занимает одну из шести позиций, сдвинутых относительно исходной идеальной на $x00, x00, 0x0, 0x0, 00x, 00x$. Влияние таких сдвигов на структурные факторы заметно слабее, чем при смещениях по эквивалентным $\langle 111 \rangle$, и обнаружить их труднее. Да и неопределенность ранее полученных при исследовании фосфидов результатов требовала на новом этапе исследования максимально увеличить разрешение. Поэтому измерения на кристаллах с кубической решеткой проведены с использованием Ag K_{α} -излучения в области $\sin \vartheta / \lambda = 1.37 \div 1.70 \text{ \AA}^{-1}$.

На кристалле германия измерены абсолютные интегральные интенсивности отражений в области $H^2 \equiv h^2 + k^2 + l^2 = 328 \div 371$. Характерные различия структурных факторов отражений с нечетными индексами при одном и том же H^2 (таких как, например, 13.11.7, 13.13.1, 17.5.5 и 17.7.1 с $H^2 = 339$) показали, что характер отличия структуры от идеальной модели аналогичен наблюдавшемуся у A^3B^5 и других бинарных соединений. Определение аналогично описанному в [1] с учетом различия типов структур начального значения позиционного параметра дает $x = -0.0041 \pm$

¹ Интегральная интенсивность одного и того же интерференционного пика неодинакова на равных участках кристалла. Даже если выбрать по данному отражению более или менее однородный участок образца и здесь измерять интенсивности эквивалентных отражений, различие получаемых из них значений структурных амплитуд оказывается значительно больше, чем могло бы быть обусловлено всеми возможными ошибками, т. е. это явление вызвано какими-то неоднородностями самой структуры. На одном из образцов, например у структурных амплитуд 25 отражений с одинаковыми структурными факторами 14.4.2, 12.6.6, 10.10.4 и симметрично-эквивалентных им, среднеквадратичное отклонение от средней величины превышало 7%.

± 0.0005 . Если расчет с обычной «гармонической» моделью структуры типа алмаза дает $B=0.617 \pm 0.005 \text{ \AA}^2$ и $R=0.97 \%$, то переход к статистической модели с размещением атомов в позиции 32: (e) xxx пр. гр. $Fd\bar{3}m$, заполненной на $1/4$, при $x=-0.004$ и $B=0.577 \pm 0.005 \text{ \AA}^2$ уменьшает R до 0.69% . Таким образом, в структуре германия при комнатной температуре заметны динамические изменения 1-го типа, динамика межатомного взаимодействия развивается, как и у A^3B^5 .

Интенсивности отражений фосфида галлия в более далекой области обратного пространства при $H^2=208 \div 364$ достоверно показывают характерное для других A^3B^5 отличие структуры от идеальной модели. Параметры статистической модели: $x_{Ga}=-0.00498 \pm 0.00004$, $B_{Ga}=0.556 \pm 0.001$, $B_P=0.554 \pm 0.004 \text{ \AA}^2$. Таким образом, GaP идеально укладывается в ряд A^3B^5 , значения констант температурного фактора практически одинаковы и весьма близки к ранее полученному для атомов фосфора [2].

В новом цикле измерений на кристалле фосфида индия определено 66 абсолютных значений экспериментальных структурных факторов в области $H^2=272 \div 396$. Здесь их общий ход немного отличается от зависимости от H^2 , описываемой обычным температурным фактором, и более пологий, чем в ранее исследованной области [1]. При прежних значениях констант температурного фактора ($B_{In}=0.892$, $B_P=0.827 \text{ \AA}^2$) общий ход и уровень абсолютных значений хорошо описываются при помощи ангармонического изотропного температурного фактора с членом 4-го порядка $\exp(-\beta H^2 + \gamma H^4)$, где $\beta=B/4a^2$, $\gamma=(1.00 \pm 0.03) \cdot 10^{-6}$. При данных параметрах $R=0.90 \%$.

Величина среднего произведения составляющих смещений атомов получается довольно большой, $-(2.55 \pm 0.04) \cdot 10^{-7}$ в масштабе элементарной ячейки, чему соответствовало бы $x_{In}=-0.00634$ при размещении атомов индия в 16: (e). Однако с такой статистической моделью R -фактор не становится меньше. Кроме того, в группах отражений с четными индексами при фиксированных H^2 прослеживается зависимость структурных факторов от $h^4+k^4+l^4$, которая соответствует как раз преимущественному смещению атомов по направлениям осей решетки. Оценка по разностям $F_{изм}^2$ эффективного смещения, приписываемого только атомам

индия, дает $\sqrt{\bar{u}^2}=0.0088a$. Поскольку не было оснований допускать в случае InP значительный ангармонизм тепловых колебаний атомов при комнатной температуре, следовало перейти к рассмотрению нового варианта статистической модели с атомами индия в самой общей позиции и варьировать соотношение $x:y:z$ при $xyz=-2.55 \cdot 10^{-7}$. Такой путь привел к соотношению $x:y:z=1:1:3$, что означает размещение атомов индия в 48: (h) xxz при $x=z/3=-0.00440$. Приведенное выше значение эффективного смещения вдоль осей решетки, как и следовало ожидать, равно $|x-z|$. С приведенными x и z , $B_{In}=0.791 \pm 0.003$, $B_P=0.835 \pm 0.008 \text{ \AA}^2$, $\gamma=(1.74 \pm 0.02) \cdot 10^{-7}$ R -фактор снижается до 0.78% .

Результат говорит о суперпозиции двух видов динамических смещений атомных позиций. Вряд ли следует выделять [113] как особое направление. Учитывая ориентировочный характер оценки соотношения позиционных параметров, можно считать, что составляющие смещения позиций по $\langle 111 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ примерно одинаковы. При точном равенстве составляющих $x:z$ должно быть равно 2.73 , что оценка вполне допускает.

Таким образом, в структурах рассматриваемых полупроводников при комнатной температуре два вида динамических изменений могут встречаться как отдельно, так и в сочетании. Развитие изменения межатомного взаимодействия с ростом температуры, сопровождающееся изменениями в структуре 1-го типа, может приводить к фазовому переходу типа сфалерит—вюртцит, не наблюдаемому, однако, у полупроводников A^4 , A^3B^5 , $A^2B^4C_5^5$. Развитие изменений 2-го типа приводит к фазовому переходу у $ZnSnAs_2$, и, по-видимому, того же типа изменениями обусловлен фазовый переход $\alpha-\beta$ у олова [3]. Поэтому переход в металлическое состояние

при плавлении A^4 и A^3B^5 дает повод полагать, что вблизи температуры плавления у них преобладают динамические изменения 2-го вида. Типичный температурный ход изменений представляется тогда следующим: начинающиеся от низких температур и нарастающие изменения 1-го типа при высокой температуре уступают главную роль изменениям 2-го типа. Ярким подтверждением смены одного вида изменений другим является существование у близкого аналога рассматривавшихся полупроводников ZnS двух температурных областей стабильности кубической модификации, разделенных областью стабильности гексагональных модификаций (см. обзор данных в [5]). Динамические изменения 1-го типа, нарастая с повышением температуры, приводят к стабильности выше $1024^\circ C$ структуры вюртцита. Область стабильности структуры сфалерита выше $1240^\circ C$ обусловлена, очевидно, преобладанием при дальнейшем росте температуры изменений 2-го типа, а образование дефектов в виде нарушения слоистости говорит о том, что изменения 1-го типа при этом не исчезают.

Описанные выше модели основаны на данных рентгеноструктурного анализа, когда разрешение не позволяет с нужной точностью локализовать позиции атомов. Те же эффекты формально могут быть описаны с помощью анизотропного ангармонического температурного фактора. Однако имеются и прямые данные о существовании статических смещений атомов в структуре, полученные более 20 лет назад по рассеянию нейтронов [6] и непосредственно относящиеся к рассматриваемой проблеме. Это смещения атомов в структуре белого олова вдоль оси c , величина которых составляет 0.064 \AA , т. е. сравнима со смещением позиций в рассматривавшихся структурах.

В структуре серого олова, согласно излагаемым представлениям, вблизи температуры фазового перехода позиции атомов должны быть смещены по второму типу, т. е. по направлениям осей решетки, одно из которых перейдет в ось $c_{\text{теор}}$ β -фазы. В структуре высокотемпературной фазы тоже должны быть некоторое несоответствие решетки и конфигурации связей и неоднозначность атомных положений. Конкретно в структуре β -Sn с симметрией $I\bar{4}/amd$ атомы должны быть сдвинуты из позиции 4: (a) 000 и статистически размещаться в 8: (e) 00z, что согласуется с данными [6].

Сложный в целом характер динамики межатомного взаимодействия и многообразие различий в структурах при разном составе обусловлены не только суперпозицией двух видов изменений и тем, что в соединениях различны динамические изменения конфигурации связей у атомов каждого сорта. Более того, следует учитывать возможность различий даже у атомов одного элемента, о чем говорит существование политипов, в структуре которых атомы одного элемента занимают неэквивалентные позиции.

На температурный ход свойств могут влиять не только перераспределение плотности состояния валентных электронов, но и температурные изменения структуры; в последней при ее статистическом характере должны еще образовываться и трансформироваться домены; взаимодействие структуры с собственными дефектами и примесями также должно зависеть от температуры.

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—3623.
- [3] Вайполин А. А., Рудь Ю. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. М. 632—634.
- [4] Vaipolin A. A. // Cryst. Res. Technol. 1983. V. 18. N 3. P. 415—421.
- [5] Панасюк Е. И., Рыскин А. И., Хилько Г. Н. // Кр. сообщ. по физике. 1970. № 10. С. 42—47.
- [6] Borgonovi G., Calgioti G., Antonini M. // Inelastic Scattering of Neutrons. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965. V. 1. P. 117—130.