

Академик АН БССР Н. Н. СИРОТА, А. У. ШЕЛЕГ

СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ СМЕЩЕНИЯ ИОНОВ И СТРУКТУРНЫЕ АМПЛИТУДЫ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

Целью настоящего исследования являлось рентгенографическое определение структурных амплитуд нитрида галлия и, на основе полученных экспериментальных значений этих величин, подсчет среднеквадратичных динамических смещений ионов галлия и азота в различных кристаллографических направлениях.

Нитрид галлия имеет гексагональную структуру типа вюрцита. Кристаллическая решетка GaN, так же как AlN и InN, несколько отклоняется от идеальной структуры вюрцита ($c/a = 1,626$).

Представляло интерес измерение для нитрида галлия параметра u_0/c , где u_0 — кратчайшее расстояние Ga — N. До настоящего времени уточнение структуры данного соединения не производилось. Между тем известно, что экспериментальные значения величины u_0/c для AlN и BeO (¹⁻³) отличаются от рассчитанных. Можно было предполагать, что подобное расхождение будет иметь место и в случае GaN.

Для получения нитрида галлия металлический галлий в корундизовой лодочке нагревался до температуры 1100°С в потоке аммиака, прошедшего через фильтр с металлическим натрием. Процесс продолжался в течение 2—3 час. В результате был получен нитрид галлия в виде тонкого кристаллического порошка светло-серого цвета, который, согласно рентгенографическому фазовому анализу, не содержал других фаз.

Из отмученного и отожженного порошка с размерами частичек 2—5 м, готовились образцы для рентгено съемок в виде дисков диаметром 15 мм и толщиной 3—4 мм, запрессованных в специальные кюветы. Было установлено, что при увеличении прессовочного давления, интенсивность рефлексов $h00$ растет очень сильно и несколько увеличивается интенсивность рефлексов $00l$.

На образцах, приготовленных под давлением 4 кг/см², проводились все измерения интенсивностей рефлексов рентгеновского дифракционного спектра. Независимость интенсивности передней линии 101 от давления может служить свидетельством того, что в образцах отсутствовали такие эффекты, как пористость и грубость поверхности. Измерения интенсивностей рентгеновских, дифракционных рефлексов проводились по методике, использованной нами ранее (^{3, 4}).

Подсчет абсолютных значений структурных амплитуд нитрида галлия показал, что метод абсолютного измерения интенсивности первичного пучка и привязка к эталону в пределах погрешности эксперимента ~2% дают одинаковые результаты.

В измеренные интенсивности рефлексов вводилась поправка на поляризацию рентгеновских лучей (⁵) и преимущественную ориентацию плоскостей (100) (⁴).

Отметим значительные расхождения в величинах параметров ячейки нитрида галлия, определенных разными авторами (⁶⁻⁸). В связи с этим нами были проведены измерения параметров ячейки нитрида галлия при комнатной температуре и получены следующие значения: $a = 3,186 \pm \pm 0,003$ Å, $c = 5,181 \pm 0,003$ Å и $c/a = 1,626$.

Легко показать, что квадрат структурной амплитуды нитрида галлия определяется соотношением ⁽³⁾

$$|F|^2 = \left\{ f_1^2 + f_2^2 + 2f_1f_2 \cos 2\pi \frac{u_0}{c} l \right\} \cdot \frac{2}{3} \left\{ 3 + (-1)^l \left[4 \cos 2\pi \frac{h-k}{6} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \cos 2\pi \frac{2h+k}{6} \cdot \cos 2\pi \frac{h+2k}{6} - 1 \right] \right\} = |\tilde{F}|^2 n, \quad (1)$$

где h, k, l — индексы Миллера, f_1 и f_2 — форм-факторы галлия и азота соответственно,

$$|\tilde{F}|^2 = \left\{ f_1^2 + f_2^2 + 2f_1f_2 \cos 2\pi l \frac{u_0}{c} \right\}. \quad (2)$$

Величина $|\tilde{F}|^2$ будет зависеть не только от факторов атомного рассеяния f_1 и f_2 атомов (ионов), входящих в решетку, но и от взаимного распо-

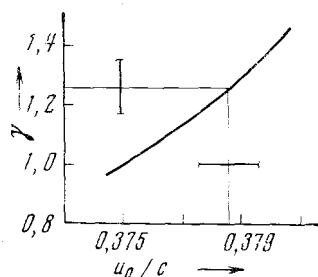


Рис. 1. График для определения величины u_0/c

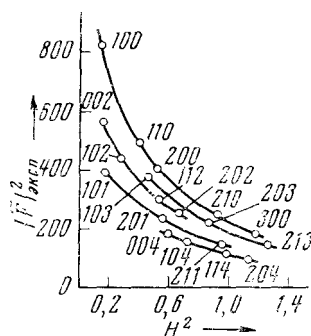


Рис. 2. Зависимость измеренных значений $|F|^2_{\text{эксп}}$ при комнатной температуре от порядка отражения H^2

ложения атомов в решетке u_0/c . Анализ показал, что $|F|^2$ с увеличением u_0/c для рефлексов с четными l увеличивается, а для рефлексов с нечетными l — уменьшается.

Тогда очевидно, что

$$\gamma = \frac{|\tilde{F}|^2_{l=2} - |\tilde{F}|^2_{l=1}}{|\tilde{F}|^2_{l=3} - |\tilde{F}|^2_{l=2}} = \\ = \left[\cos \left(2\pi \frac{u_0}{c} \cdot 2 \right) - \cos \left(2\pi \frac{u_0}{c} \right) \right] / \left[\cos \left(2\pi \frac{u_0}{c} \cdot 3 \right) - \cos \left(2\pi \frac{u_0}{c} \cdot 2 \right) \right] \quad (3)$$

будет достаточно чувствительной к изменению параметра u_0/c .

Таблица 1

hkl	$ \tilde{F} ^2_{0 \text{ эксп}}$	$ \tilde{F} ^2_{0 \text{ теор}}$	$\frac{ \tilde{F} ^2_{0 \text{ эксп}} - \tilde{F} ^2_{0 \text{ теор}}}{ \tilde{F} ^2_{0 \text{ теор}}} \cdot 100, \%$	hkl	$ \tilde{F} ^2_{0 \text{ эксп}}$	$ \tilde{F} ^2_{0 \text{ теор}}$	$\frac{ \tilde{F} ^2_{0 \text{ эксп}} - \tilde{F} ^2_{0 \text{ теор}}}{ \tilde{F} ^2_{0 \text{ теор}}} \cdot 100, \%$
100	$837,0 \pm 4$	841,0	-0,48	202	$283,0 \pm 3$	281,9	0,35
002	$593,0 \pm 4$	593,5	-0,08	104	$190,9 \pm 4$	191,0	-0,05
101	$399,8 \pm 5$	411,1	-2,74	203	$262,6 \pm 3$	265,6	-1,14
102	$467,5 \pm 3$	467,5	0,0	210	$275,5 \pm 5$	271,9	1,32
110	$514,2 \pm 5$	513,5	0,14	211	$166,0 \pm 3$	167,5	-0,89
103	$427,8 \pm 2$	427,9	-0,09	114	$149,2 \pm 4$	145,4	2,61
200	$433,0 \pm 5$	428,5	1,05	204	$127,5 \pm 6$	128,6	-0,86
112	$326,0 \pm 3$	326,7	-0,21	300	$210,0 \pm 5$	212,6	-1,22
201	$251,0 \pm 4$	252,0	-0,39	213	$186,5 \pm 2$	187,1	-0,33
004	$220,0 \pm 3$	218,8	0,55				

Построим график зависимости γ от u_0/c в области предполагаемых значений этих величин для нитрида галлия. Затем, нанеся на этот график подсчитанную из плавных $|\bar{F}|_{T \text{ эксп}}^2$ кривых в области малых и средних углов отражения (рис. 2) величину γ , определяем значение u_0/c .

Для нитрида галлия ($c/a = 1,626$) в случае равенства связей в тетраэдре $u_0/c = 0,376$.

Как видно из рис. 1, величина u_0/c , определенная из экспериментальных значений структурных амплитуд, равна $0,3786 \pm 0,0012$.

На рис. 2 представлены измеренные при комнатной температуре значения $|\bar{F}|_{T \text{ эксп}}^2$ в зависимости от порядка отражения H^2 для $l = 0, 1, 2, 3$ и 4.

Учитывая, что нитрид галлия относится к гексагональной сингонии, функция атомного рассеяния j -го атома (иона) при температуре T с учетом анизотропии колебаний атомов будет иметь вид

$$j_T = f_{j0} \exp(-2\pi^2 \overline{u_{jxy}^2} H_{xy}^2 - 2\pi^2 \overline{u_{jz}^2} H_z^2), \quad (4)$$

где $H_{xy}^2 = \frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)/a^2$, $H_z^2 = l^2/c^2$,

$\overline{u_{jxy}^2}$ — среднеквадратичные динамические смещения j -го атома (иона) в плоскости xy , $\overline{u_{jz}^2}$ — среднеквадратичные динамические смещения j -го атома (иона) в плоскостях, перпендикулярных плоскости xy , f_{j0} — форм-фактор свободного j -го атома в состоянии покоя.

Из (4) следует, что если в гексагональной решетке наблюдается анизотропия колебаний атомов, то и f -факторы также будут анизотропными (^{3, 11, 12}).

Подставляя в (2) вместо f_{Ga} и f_N их значения в виде (4) для линий с $l = 0$ и $l = 1$, при порядках отражения для которых $H_{xy}^2 \gg H_z^2$, получим два уравнения (¹²). Решая эту систему уравнений, получим значения величин f_{TxyGa} и f_{TxyN} .

Определение среднеквадратичных динамических смещений $\overline{u_{xyGa}^2}$ и $\overline{u_{xyN}^2}$ атомов (ионов) галлия и азота в плоскости xy производилось путем сравнения функций атомного рассеяния галлия и азота для покоящегося атома (⁹) с учетом дисперсионной поправки для галлия (¹⁰) со значениями f_{TxyGa} и f_{TxyN} для комнатной температуры.

Используя полученные значения $\overline{u_{xyGa}^2}$ и $\overline{u_{xyN}^2}$ и экспериментальные величины $|\bar{F}|_{T \text{ эксп}}^2$ для $l = 2, 3, 4$ методом проб и ошибок были определены значения величин $\overline{u_{zGa}^2}$ и $\overline{u_{zN}^2}$.

Полученные таким образом величины среднеквадратичных динамических смещений имеют следующие значения: для галлия $\overline{u_{xyGa}^2} = (0,250 \pm \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2$, $\overline{u_{zGa}^2} = (0,750 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2$; для азота $\overline{u_{xyN}^2} = (0,404 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2$, $\overline{u_{zN}^2} = (1,20 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2$.

На рис. 3 представлены значения среднеквадратичных динамических смещений (с.д.с.) ионов галлия и азота в различных кристаллографических направлениях решетки. Значения с.д.с. ионов галлия и азота вдоль оси c в три раза больше, чем в плоскости основания. Обращает на себя внимание и тот факт, что амплитуда колебаний ионов азота больше, чем галлия.

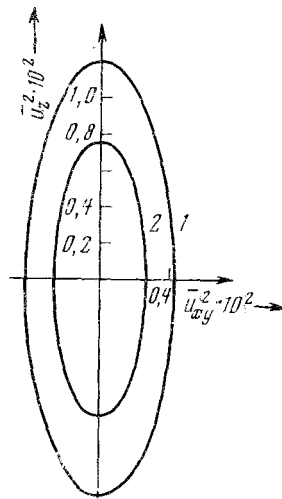


Рис. 3. Значения среднеквадратичных динамических смещений ионов галлия (1) и азота (2) в зависимости от кристаллографических направлений в решетке нитрида галлия

Представляло интерес сравнить полученные значения $|\tilde{F}|_{T_{\text{эксп}}}^2$ с теоретическими величинами $|\tilde{F}|_0^2$ теор. Для этого измеренные при комнатной температуре величины $|\tilde{F}|_{T_{\text{эксп}}}^2$ были приведены к абсолютному нулю $|\tilde{F}|_0^2$ эксп⁽¹²⁾.

Величины $|\tilde{F}|_{0\text{эксп}}^2$ и $|\tilde{F}|_{0\text{теор}}^2$ приведены в табл. 1. Как видно из таблицы между экспериментальными и теоретическими значениями $|\tilde{F}|$ наблюдается согласие. Небольшое отклонение $|\tilde{F}|_{0\text{эксп}}^2$ от $|\tilde{F}|_{0\text{теор}}^2$ для линии 101, возможно, вызвано частичным перераспределением внешних электронов между ионами галлия и азота в решетке нитрида галлия, так как эта линия наблюдается под малым углом отражения и интенсивность ее является чувствительной величиной к состоянию ионов в кристаллической решетке.

Полученные в данной работе экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при изучении природы и характера химической связи в нитриде галлия необходимо учитывать анизотропный характер динамических смещений ионов и зависимость величины этого смещения от сорта иона.

Институт физики твердого тела и полупроводников
Академии наук БССР
Минск

Поступило
13 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. A. Jeffrey, G. S. Parry, J. Chem. Phys., 23, № 2, 406 (1955). ² G. A. Jeffrey, G. S. Parry, R. L. Mozzi, J. Chem. Phys., 25, № 5, 1024 (1956). ³ N. N. Sirota, A. I. Olekhnovich, N. M. Olekhnovich, Acta crystallogr., A24, 639 (1968).
- ⁴ А. В. Шелег, Сборн. Химическая связь в полупроводниках и полуметаллах, Минск, 1972. ⁵ Н. М. Олехнович, Кристаллография, 14, 275 (1969). ⁶ J. V. Lirman, H. S. Zhdanov, Acta physicochim., 6, 306 (1937). ⁷ R. Juza, H. Hahn, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 239, 282 (1938). ⁸ Г. В. Самсонов, М. Д. Лютая, ЖПХ, 35, в. 8, 1680 (1962). ⁹ P. Doyle, P. Turner, Acta crystallogr., A24, 390 (1968).
- ¹⁰ D. Cromer, ibid., 18, 17 (1965). ¹¹ Н. Н. Сирота, В. Д. Янович, ДАН, 204, № 3 (1972). ¹² Н. Н. Сирота, А. И. Олехнович, Н. М. Олехнович, Сборн. Химическая связь в кристаллах, Минск, 1969.