

УДК 548.734.842.4:546.27'18

ФИЗИКА

Академик АН БССР Н. Н. СИРОТА, А. И. ОЛЕХНОВИЧ, К. П. ПЕТРОВ

СТРУКТУРНЫЕ ФАКТОРЫ И СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ФОСФИДА БОРА

В данной работе ставилась задача определения структурных факторов и среднеквадратичных динамических смещений атомов бора и фосфора в соединении фосфида бора в зависимости от температуры.

Фосфид бора по сравнению с другими соединениями $A^{III}B^V$ мало изучен. Это полупроводниковое тугоплавкое, химически стойкое вещество большой твердости (¹⁻⁴). Из 20 электронов, приходящихся на пару атомов, в соединении восемь валентных; поэтому можно ожидать, что влияние химической связи на значения структурных факторов будет относительно большим.

Структурные факторы определялись по данным измерений интенсивностей рентгеновского дифракционного спектра от порошковых образцов. Для устранения экстинкции образцы готовились из мелкодисперсного отожженного порошка (~2 мкм), получаемого растиранием небольших монокристаллов фосфида бора, синтезированных методом газотранспортной реакции (⁴), см. также (¹). Образцы готовились в виде плоских таблеток под давлением в 2,5 т/см² без использования какого-либо связующего материала. Высокая дисперсность порошков и отсутствие связи позволили пренебречь, вследствие малости, влиянием на интенсивность рентгеновских рефлексов пористости и глубости поверхности образца.

Приготовленные образцы проверялись на наличие преимущественной ориентации как в плоскости рабочей поверхности образца, так и перпендикулярно к ней. Для исследований выбирались те образцы, для которых эффект текстуры практически отсутствовал.

Измерения интенсивности дифракционного спектра проводились на рентгеновском дифрактометре УРС-50И с монохроматизированным $Cu K_{\alpha}$ -излучением. Германиевый фокусирующий монохроматор устанавливался на первичном пучке. Поляризационный фактор для него определялся экспериментально (^{5, 6}).

Регистрация интенсивности рентгеновских рефлексов проводилась сцинтилляционным $NaJ(Tl)$ счетчиком с дискриминатором. Их интенсивность измерялась по количеству импульсов, регистрируемых при поточечном перемещении счетчика, аналогично (⁷).

Таблица 1

Измеренные относительные интегральные интенсивности рефлексов фосфида бора

hkl	d, Å	I				hkl	d, Å	I			
	T=293° K	T=77° K	T=293° K	T=573° K	T=773° K		T=293° K	T=77° K	T=293° K	T=573° K	T=773° K
111	2,6194	378,0	377,8	377,5	376,0	400	1,1342	27,1	26,2	23,7	22,9
200	2,2685	89,9	89,6	88,7	87,2	331	1,0408	63,7	61,7	57,3	54,6
220	1,6041	151,2	151,0	146,3	142,7	420	1,0145	36,7	35,1	33,2	31,2
311	1,3679	120,2	120,5	116,4	112,9	422	0,9261	80,9	77,4	69,7	64,4
222	1,3097	23,8	23,5	22,5	22,3	511	0,8731	82,9	78,1	69,8	65,0

Чтобы уменьшить случайные ошибки, связанные с возможной нестабильностью работы аппаратуры, измерения интенсивности каждого рефлекса проводили в паре с рефлексом 111. Значения интенсивности I_{111} , которые отклонялись больше, чем на 2%, от среднего из 8—10 измерений отбрасывали в паре с соответствующим значением I_{hkl} измеряемого рефлекса.

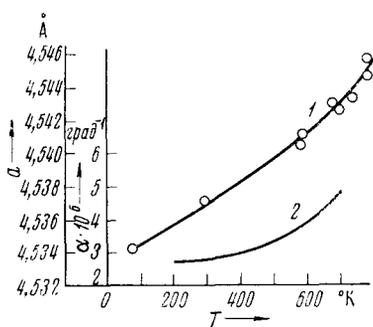


Рис. 1

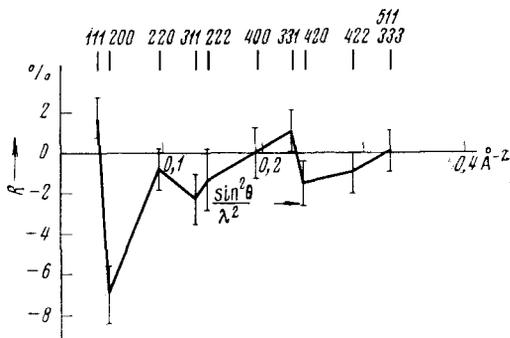


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость периода идентичности (1) и коэффициента линейного расширения (2) фосфида бора

Рис. 2. Фактор расходимости R между $|F_0|^2_{hkl}$ экспериментальными и рассчитанными по атоморассеивающим факторам свободных атомов бора и фосфора при 0°K

Температурные исследования проводили в два приема. Вначале интенсивности рентгеновских дифракционных рефлексов измеряли при комнатной температуре без вакуумной камеры и, используя в качестве эталона Ni, определяли абсолютные величины структурных факторов $|F_{hkl}|^2$. Затем производили измерения в вакуумной камере (8) в интервале температур $77—775^\circ \text{K}$.

Абсолютные значения квадратов модулей структурных амплитуд при всех температурах эксперимента подсчитывали по измеренным в камере относительным интенсивностям, используя соотношение

$$|F_T|^2 = \left(\frac{I_T}{I_{293}} \right)_{\text{кам}} |F|_{293}^2 \quad (1)$$

Поправка на температурное диффузное рассеяние (т.д.р.) определялась по Чипману и Паскину (9), а учет изменения углового фактора с температурой проводился по измеренному коэффициенту линейного расширения в исследуемом интервале температур. Кроме того, в полученные указанным способом значения $|F|^2$ вводились поправки на дисперсию (10).

В табл. 1 приведены значения межплоскостных расстояний при комнатной температуре и величины интегральных относительных интенсивностей, определенные для четырех температур измерений по площадям пиков дифракционных линий с учетом интенсивности фона. По изменению величин углов отражения рефлексов 420, 422 и 511, 333 и по сглаженной кривой изменения периода идентичности был определен коэффициент линейного расширения α в исследуемом интервале температур (рис. 1).

По полученным структурным факторам при разных температурах, используя дебай-валлеровское соотношение, определили усредненные температурные факторы \bar{B}_{hkl} . Для фосфида бора \bar{B}_{hkl} по величине подразделялись на три группы, соответствующие трем типам рефлексов, суммы индексов которых являются четно-четными, четными и нечетными ($h+k+l=4g, 2g, 2g+1$, где $g=1, 2, 3, \dots$). Наибольшие значения оказались для четно-четных рефлексов, а наименьшие — для четных, т. е. $\bar{B}_{4g} > \bar{B}_{2g+1} > \bar{B}_{2g}$, что свидетельствует о различии усредненных амплитуд колебаний и, следовательно, температурных факторов для фосфора и бора. Поэтому при введении температурных поправок в величины структурных факторов оказалось целесооб-

разным использовать температурные факторы для каждого из сортов атомов в отдельности.

Значения \bar{B} для задних рефлексов каждого из указанных трех типов практически постоянны, т. е. $\ln(|F_T|^2_{\text{эсп}}/|F_0|^2_{\text{расч}})$ для каждого из них имеет прямолинейную зависимость от $(\sin^2 \theta)/\lambda^2$.

Т а б л и ц а 2

Среднеквадратичные динамические смещения атомов бора и фосфора в соединении ВР

$T, ^\circ\text{K}$	$\bar{u}_P^2, \text{ \AA}^2$	Θ_P	$\bar{u}_B^2, \text{ \AA}^2$	Θ_B
77	$0,139 \pm 0,006$	825	$0,38 \pm 0,04$	960
293	$0,253 \pm 0,006$		$0,57 \pm 0,005$	
573	$0,469 \pm 0,006$	770	$0,95 \pm 0,05$	900
775	$0,627 \pm 0,006$		$1,33 \pm 0,06$	

Экспериментальные точки для задних рефлексов каждой из групп сравнительно хорошо ложатся соответственно на три прямые линии, некоторое отклонение для передних линий от указанных прямых обусловлено, по-видимому, в какой-то мере влиянием химической связи.

Усредненные температурные факторы соединения в целом для каждого из типов рефлексов находятся в определенном соотношении с величинами температурных факторов каждого из сортов атомов.

Поскольку, например, для четно-четных рефлексов при 0°K и температуре T

$$|F_0|_{4g}^2 = (f_{0P} + f_{0B})^2 + \Delta f_P'^2, \quad (2)$$

$$|F_T|_{4g}^2 = |F_0|_{4g}^2 e^{-\bar{B}(\sin^2 \theta)/\lambda^2} = f_{0P} e^{-B_P(\sin^2 \theta)/\lambda^2} \left[1 + \frac{f_{0B}}{f_{0P}} e^{-(B_P - B_B)(\sin^2 \theta)/\lambda^2} \right] + \Delta f_P'^2,$$

то после логарифмирования отношения $|F_0|/|F_T|$ и некоторых преобразований с учетом того, что $f_B/f_P \ll 1$ для температурных факторов атомов бора и фосфора соответственно получаем

$$B_P = 1/2 (\bar{B}_{4g} + \bar{B}_{2g}), \quad (3)$$

$$B_B = 1/2 (\bar{B}_{4g} + \bar{B}_{2g}) - 1/2 (\bar{B}_{2g} - \bar{B}_{4g}) (f_{0P}/f_{0B}).$$

Так как для соединения фосфида бора $\bar{B}_{4g} > \bar{B}_{2g}$, то из (3) непосредственно следует, что температурный фактор для атома бора больше, чем для фосфора.

Используя полученные соотношения (3), нашли в первом приближении температурные факторы атомов бора и фосфора при всех температурах эксперимента, которые затем уточнялись методом наименьших квадратов по минимуму фактора расходимости расчетных и экспериментальных значений квадратов модулей структурных амплитуд для задних рефлексов. Расчет $|F|^2$ проводился по f -кривым свободных нейтральных атомов⁽⁹⁾. Процесс уточнения температурных факторов проводился с учетом некоторого изменения при этом поправок на т.д.р., вводимых в экспериментальные значения $|F_{hkl}|_T^2$.

По полученным значениям температурных факторов были рассчитаны среднеквадратичные динамические смещения атомов из положения равновесия и найдены характеристические температуры в приближении Дебая. С увеличением температуры среднеквадратичные динамические смещения обоих сортов атомов растут, а отношение их \bar{u}_B^2/\bar{u}_P^2 примерно сохраняется постоянным. Значения характеристической температуры по мере увеличения температуры в исследуемом температурном интервале понижаются (табл. 2).

Так как значения температурных факторов для атомов бора и фосфора в соединении ВР различны, то для определения $|F_0|^2_{\text{эсп}}$ при абсолютном

нуле, т. е. для случая покоящихся атомов с учетом нулевых колебаний, использовалось соотношение

$$|F_0|_{\text{эксп}}^2 = (|F_0|^2 / |F_{293}|^2)_{\text{расч}} |F_{293}|_{\text{эксп}}^2, \quad (4)$$

в котором в рассчитанные значения $|F_{293}|_{\text{расч}}^2$ введены найденные выше температурные множители для каждого из сортов атомов в отдельности. Приведенные таким путем к абсолютному нулю температуры экспериментальные значения структурных факторов сравнены со значениями $|F_0|^2$,

Таблица 3

Экспериментальные и рассчитанные по f -факторам свободных атомов значения квадратов модулей структурных амплитуд при 0° К и фактор расходимости между ними

hkl	$ F_0 _{\text{эксп}}^2$	$ F_0 _{\text{расч}}^2$	$R_{hkl}, \%$	$\Delta F_{\text{эксп}}^2, \%$	hkl	$ F_0 _{\text{эксп}}^2$	$ F_0 _{\text{расч}}^2$	$R_{hkl}, \%$	$\Delta F_{\text{эксп}}^2, \%$
111	127,13	124,95	1,7	1,0	331	53,80	53,22	1,1	1,0
200	54,96	58,83	-7,0	1,4	420	29,69	30,13	-1,5	1,1
220	112,80	113,69	-0,8	1,0	422	64,89	65,54	-1,0	1,0
311	68,06	69,60	-2,3	1,2	511 } 333 }	42,34	42,30	0,1	1,0
222	39,00	39,51	-1,3	1,5					
400	81,80	82,38	0,7	1,2					

рассчитанными по атомнорассеивающим факторам свободных атомов (¹²) (табл. 3, рис. 2). Наибольшие величины фактора расходимости между ними

($R_{hkl} = 100(|F_{hkl}|_{\text{эксп}}^2 - |F_{hkl}|_{\text{расч}}^2) / |F_{hkl}|_{\text{эксп}}^2$) наблюдаются для рефлексов 111, 200 и 311. Для рефлекса 111 экспериментальные значения $|F_0|^2$ выше расчетных, а для 200 и 311, наоборот, ниже.

Указанные различия, обусловленные главным образом эффектами химической связи, мы обсудим в дальнейшем.

Институт физики твердого тела и полупроводников
Академии наук БССР
Минск

Поступило
20 VII 1973

Институт общей и неорганической химии
Болгарской академии наук
София

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. П. Лужная, Е. И. Ярембаш, З. С. Медведева, Вестн. АН СССР, т. 39 (10), 49 (1965). ² N. N. Sirota, Semiconductors and Semimetals, v. 4, N. Y., 1968, p. 35. ³ И. Ю. Андреева, Г. В. Ефремов, Вестн. Ленингр. ун-в., сер. физ. и хим., т. 19 (10), № 2, 130 (1964). ⁴ Н. Н. Сирота, И. В. Боднар, Ц. З. Виткина, Сборн. Химическая связь в кристаллах, 1969, Минск, стр. 492. ⁵ L. D. Jennings, Acta crystallogr., v. A24, 472 (1968). ⁶ Н. М. Олехнович, Кристаллография, т. 14, 261 (1969). ⁷ N. N. Sirota, A. I. Olechnovich, N. M. Olechnovich, Acta crystallogr., v. A24, 639 (1968). ⁸ Н. Н. Сирота, Н. М. Олехнович, А. И. Олехнович, Сборн. Химическая связь в полупроводниках, Минск, 1969, стр. 172. ⁹ D. R. Chipman, A. J. Paskin, J. Appl. Phys., v. 30, 1992 (1959). ¹⁰ T. Cromer, Acta crystallogr., v. 18, 17 (1965). ¹¹ P. A. Doyle, P. S. Turner, Acta crystallogr., v. A25, 390 (1968). ¹² N. N. Sirota, Acta crystallogr., v. A25, 223 (1969).