

УДК 539.213

С.О. Колінько, В.С. Ковтуненко,
Г.М. Дубровська

Черкаський інженерно-технологічний інститут,
Україна, 18006, г. Черкасы, бульв. Шевченко, 460

СТРУКТУРА ГЕРМАНІЮ І СУРМИ В НЕКРИСТАЛІЧНИХ СТАНАХ.

Проаналізовано сучасний стан в області моделювання атомної структури некристалічних германію та сурми на основі аналізу кривих радіального розподілу (КРР). Розглянуто особливості структуроутворення в аморфних плівках та розплавах Ge і Sb. Відмічено залежність структури об'єктів дослідження від технологічних умов їх одержання.

Проанализировано современное состояние в области моделирования атомной структуры некристаллических германия и сурьмы на основании анализа кривых радиального распределения (КРР). Рассмотрены особенности структурообразования в аморфных пленках и расплавах Ge и Sb. Отмечено зависимость структуры объектов исследования от технологических условий их получения.

Contemporary state in modeling of atomic structure of the noncrystalline germanium and antimony is analyzed using the radial distribution curves analysis. The peculiarities of structure formation in amorphous films and melts of Ge and Sb are considered. Structure of abovementioned objects depends on the technological conditions of their fabrication.

Ключові слова: структурна модель, аморфний стан, параметри близького порядку

Однією з причин, які стримують більш широке практичне використання аморфних плівок, є низька відтворюваність їх властивостей. Імовірно пояснення цього полягає в реалізації різних некристалічних структурних станів речовини при зміні технологічних умов вакуумного напilenня. Так, зокрема, реалізація різних струк-

Структура германію і сурми в некристалічних станах.

турних станів спостерігається в аморфних тонких плівках систем As-Se та Ge-Sb [1-5]. Таким чином, важливою задачею є вивчення залежності механізму структуроутворення аморфного конденсату від технологічних параметрів його одержання. Маючи результати таких досліджень можна не лише покращити відтворюваність властивостей аморфних матеріалів, а й ціленаправлено змінювати їх структурночутливі властивості шляхом зміни технології.

Для вивчення механізму структуроутворення та побудови структурних моделей подвійних систем необхідно мати інформацію про структуру аморфних плівок речовин, що входять до складу системи. Тому, перш ніж інтерпретувати отримані нами КРР для системи Ge-Sb, ми розглянули відомі в літературі структурні моделі германію та сурми в некристалічних станах.

Структурні моделі аморфного германію

За допомогою методів дифракції рентгенівських променів, електронів і нейтронів для аморфних матеріалів Ge, отриманих шляхом випаровування, катодного розпилення чи електролітичного осадження, побудовані криві радіального розподілу КРР, хід яких виявляє відносно єдину картину [8]. При цьому перший і другий максимуми КРР і, відповідно, координаційні числа для першої і другої координаційних сфер співпадають для аморфної і кристалічної форм Ge (табл.1). Отже, в аморфному Ge структурними одиницями залишаються об'ємноцентровані тетраедри (рис.1) [10, 11].

Таблиця 1. Міжатомні відстані ($r, \text{Å}$) і координаційні числа (n) в аморфному і кристалічному Ge

Аморфний Ge [9]									
$r, \text{Å}$					n				
2,45	4,00	4,69	5,66	6,16	4	12	12	6	12
Кристалічний Ge, решітка алмазу, $a=5,6576 \text{ Å}$ [10]									
2,45	4,00	4,691	5,658	-	4	12	4	6	-

Тетраедричне оточення атомів у аморфному Ge є наслідком збереження ковалентних міжатомних зв'язків, які характерні для кристалічного стану цієї речовини.

Основна відмінність аморфної форми від кристалічної полягає в тому, що в першій із них тетраедри орієнтовані один відносно іншого неупорядковано [13]. Дані, отримані із аналізу КРР, не дозволяють зробити однозначний висновок про взаємне розміщення тетраедрич-

них груп атомів і збереженні в них відповідних кутів між зв'язками. Тому було запропоновано декілька моделей структури.

Мікрокристалітна модель. Аморфний стан елемента можна розглядати як сукупність дрібних (10 – 15 Å) кристалітів, розділених міжкристалітними областями. За вихідні дані моделі беруть параметри решітки і координатні числа певної кристалічної структури і припускають гаусовий розподіл відхилень атомів від центрів внаслідок розупорядкування [14].

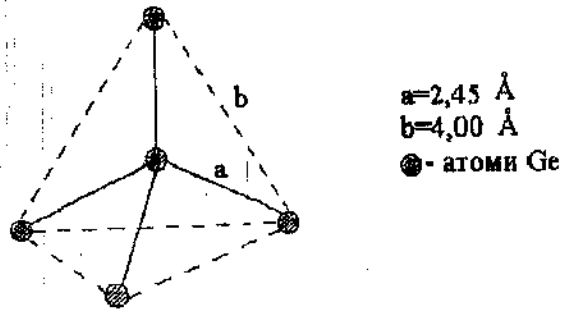


Рис. 1 Об'ємноцентрований тетраедр

В роботі [8] відмічається хороше узгодження KPP тетрагональної кристалічної модифікації Ge з усередненою експериментальною KPP аморфного Ge. Автори роботи [15] виявили при відпалі аморфних плівок Ge появу поряд з кристалітами кубічної структури, кристаліти метастабільної гексагональної модифікації Ge, на основі чого запропонували модель, згідно з якою аморфний Ge є сумішшю структурних елементів, які відповідають структурі кубічної і гексагональної решітки.

Недоліком мікрокристалітної моделі є те, що вона не описує розташування атомів в міжкристалітних областях. Ці області не можуть бути малими із-за необхідності при цьому значного спотворення довжин зв'язків і валентних кутів, що неможливо із енергетичних міркувань [11]. Якщо ж допустити існування достатньо великих перехідних областей, необхідно структуру всієї плівки розглядати як повністю розупорядковану. Крім того, модель не дозволяє пояснити виявлену в експерименті різницю в густині аморфної речовини і її кристалічного аналога.

Кластеріа модель. Модель базується на можливості невеликої кількості атомів (порядка 100) утворювати регулярне угруповання,

структура якого відрізняється від правильної кристалічної [11]. Енергетично таке розміщення атомів може виявитись більш вигідним і стати причиною формування аморфного стану речовини саме із таких кластерів. При цьому кластер не має фізичної поверхні поділу, а перехід від одного локального угруповання до іншого здійснюється неперервно через більш розупорядковані перехідні області [14]. Правда, в такому разі проблема, яка пов'язана з об'єднанням мікрокристалітів або кластерів в макроскопічне тіло, також не розв'язана.

У роботах [12, 16] вказується на наявність в аморфному Ge ланцюжків довжиною в 2-3 об'ємноцентрованих тетраедра, які статистично розвернуті відносно спільної вершини. Дещо спотворені тетраедри, групуючись, можуть утворювати п'ятичленні кільця [17] із яких неможливо побудувати кристалітну решітку. П'ятичленні кільця, в свою чергу, можуть об'єднуватися в правильні ікосаедри, центри яких співпадають з вершинами пентагонального додекаедра. Такі утворення атомів названі «аморфонами» [10, 18]. В принципі «аморфони» можуть стикуватися один з одним гранями, утворюючи тривимірні сітки, але трансляційної симетрії така структура не матиме.

Структура розплаву германію

Будова рідкого Ge відрізняється від будови кристалічного чи аморфного Ge [8, 10, 19-23]. При плавленні Ge відбувається зміна структури, яка супроводжується збільшенням γ , i n і обумовлена руйнуванням ковалентних зв'язків та поступовою металізацією розплаву.

Збільшення найближчої міжатомної відстані від 2,45 Å до 2,66 Å приводить до утворення більш щільної структури. Структуру розплаву Ge можна описати за допомогою розмитої решітки типу β -Sn (об'ємноцентрована тетрагональна решітка) [24, 25]. Задовільна інтерпретація експериментальних даних має місце, якщо покласти періоди решітки рівними $a=5,131 \text{ \AA}$ і $c=2,80 \text{ \AA}$ [10]. Для такої решітки найбільш інтенсивні лінії Дебая знаходяться при таких значеннях $S(\text{Å}^{-1})$: 2,449 (200); 2,556 (101); 3,464 (220); 3,54 (211). Середнє значення положення перших двох ліній ($2,497 \text{ \AA}^{-1}$) узгоджується з положенням головного максимуму кривої інтенсивності розплаву ($2,43 \text{ \AA}^{-1}$), положення двох інших ліній знаходяться в області побічного максимуму.

Параметри ближнього порядку в рідкому Ge також узгоджуються з відповідними параметрами для решіток типу β -Sn (табл.2).

Таблиця 2. Параметри ближнього порядку Ge [10]

Розплав Ge		Решітка типу β - Sn		Решітка типу алмазу	
$r_1, \text{Å}$	n_1	$r_1, \text{Å}$	n_1	$r_1, \text{Å}$	n_1
2,71	5,6	2,66 2,80	4 2	2,45	4

Найближче оточення атома Ge в решітці типу β - Sn складається із чотирьох атомів, які утворюють правильний тетраедр і знаходяться на відстані $r_1 = 2,66 \text{ Å}$. Два інших атоми розміщені на дещо більшій відстані $r_1 = 2,80 \text{ Å}$. Тобто, якщо усереднити $r_1' \text{ і } r_1''$, отримаємо:

$$r_1 = \frac{4r_1' + 2r_1''}{6} = 2,71(\text{Å}), \text{ і } n_1 = 2 + 4 = 6.$$

Структурні моделі аморфної сурми

Отримана дифракційними методами (рентгенографія, електроннографія) інформація [24-26] вказує на подібність ближнього порядку в аморфній сурмі з упорядкуванням в кристалі. Наявність на ФРРА максимуму при $r_1 = 2,87 \text{ Å}$ (табл.3), що відповідає першій координаційній сфері, яка вміщує три атома, свідчить про збереження в аморфному стані значної частки ковалентної взаємодії (рис.2).

Таблиця 3. Радіуси координаційних сфер (r) і координаційні числа (n) в кристалічній (ромбоєдрична решітка) і аморфній сурмі [28]

Кристалічна сурма	r	2,8	3,3	4,2	4,5	5,1	5,2	5,4	6,0	6,2
	n	7	7	7	0	5	3	4	6	0
Аморфна сурма	r	2,8	3,8	4,3	4,6	-	-	-	-	6,4
	n	3	5	0	0	-	-	-	-	0
	n	3	-	17	-	-	-	-	-	24

В роботі [27] зроблено висновок про наявність в аморфній сурмі шарової структури. Відстань між шарами ($3,85 \text{ Å}$) більша ніж в кристалічній решітці ($3,37 \text{ Å}$). Тобто, аморфна сурма побудована із площинних подвійних шарів обмеженої протяжності з гомеополлярними зв'язками в шарі і вандерваальсівськими між шарами.

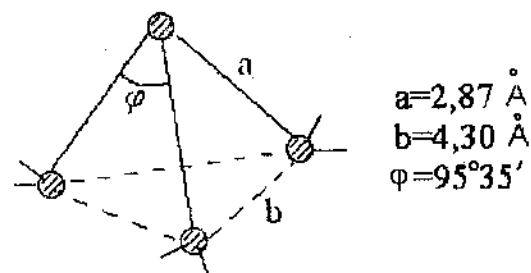


Рис.2 Ближній порядок в ромбоєдричній решітці сурми

Інші результати були отримані в роботі [29], де шівки напиштовались на колодцеві підкладки, що знаходились при кімнатній температурі, на відміну від [28], де напилення проводилось на підкладки NaCl при температурі рідкого азоту.

Відмінною особливістю інтерференційної функції отриманої в [29] є наявність біля першого піка побічного максимуму збоку більших значень S з вершиною при $S = 2,4 \text{ Å}^{-1}$ (табл.4).

Таблиця 4. Положення максимумів інтерференційної функції аморфної сурми

$S, \text{Å}^{-1}$	2,08	2,4	3,32	4,30	5,30	6,20	7,1	7,6	9,1	10,2	[29]
	2,1	-	3,29	4,40	5,09	6,28	7,12	-	9,36	10,4	[28]

Таблиця 5. Радіуси координаційних сфер (r) і координаційних чисел (n) в аморфній сурмі

[29]	r	-	3,77	4,35	-	6,20
	n	-	7	6	-	16
[28]	r	2,87	3,85	4,30	4,60	6,40
	n	3	-	17	-	24

Функції радіального розподілу атомів, які отримано в роботі [29] не мають максимуму, що відповідає найкоротшій міжатомній відстані $r = 2,87 \text{ Å}$ в кристалічній сурмі (табл.5). Робиться висновок, що ближній порядок сформувався без утворення ковалентних зв'язків, які обумовлюють існування комплексів Sb_4 (див.рис.2) з $n=3$. Більш чітко виражений металічний характер взаємодії атомів в аморфному Вісник Черкаського університету. 2000. Випуск 19 Серія "Фізико-математичні науки".

С.О. Колінько, В.С. Ковтуненко, Г.М. Дубровська

зразку приходить до стабілізації їх розподілу, близького до сферичної симетрії, на відміну від ромбоєдричної решітки кристалу. Реалізація в тонких плівках фаз із більш високою симетрією, ніж в масивному матеріалі, і поява аморфної структури може бути обумовлена виграшем в п верхній енергії подібних утворень порівняно з енергією кристалічних структур [29].

Послідовність максимумів КРР [29] можна описати на основі елементів ОЦК структури з параметром $a=4,35 \text{ \AA}$ і найкоротшою міжатомною відстанню $r_1=3,77 \text{ \AA}$ (табл.6).

Таблиця 6. Параметри ближнього порядку в аморфній сурмі і їх співвідношення з ОЦК структурою [29]

Аморфна сурма	r	3,77	4,35	6,20	-	7,54	8,8	-	9,8	10,7	13,5
	n	7	6	16	-	20	30	-	2,5	40	80
ОЦК	r	3,77	4,35	6,16	7,22	7,54	8,71	9,49	9,73	10,7	13,1
	n	8	6	12	24	8	6	16	24	24	6

Структура розплаву сурми

Структура рідкої сурми досліджена порівняно мало. Взагалі, робиться висновок, що при плавленні сурма змінює характер ближнього порядку в сторону ущільнення [21]. Ця зміна відбувається не стрибком при температурі плавлення, а поступово, в температурному інтервалі від температури плавлення 630,5 до 650°C. Структура рідкої сурми відрізняється від структури її аморфного, чи кристалічного стану [19] (табл.7), при цьому експериментальні КРР близькі до теоретичних, які можна отримати при «розмиванні» гексагональної щільноуп. кованої решітки [21].

Таблиця 7. Параметри ближнього порядку рідкої сурми [19]

$r, \text{ \AA}$	3,12	4,4	5,3	6,3	9,0
n	6	12	-	-	-

1. В.П. Іваницький, О.В. Лукша, Ю.Ю. Фирцак, П.А. Феннич, Физическая электроника, 23, 102 (1981).
2. В.П. Світлицький, Н.И. Довгошей, И.И. Мучичка, В.П. Іваницький, Изв.Ан.СССР. Неорган. материалы, 2, 341 (1985).
3. O. Luksha, V. Ivanitsky, S. Kolinko, J. Non-Cryst. Solids, 43, 136 (1991).

88

Вісник Черкаського університету. 2000. Випуск 19
Серія "Фізико-математичні науки".

Структура германію і сурми в некристалічних станах

4. С.А. Колінько, Структурная модификация аморфных пленок системы As-Se при напылении методами вакуумного термического испарения. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10, Ужгород. гос. ун-вер., Ужгород (1990).
5. В.С. Ковтуненко, С.О. Колінько, Вісник ЧГІ, 1, 67 (1998).
6. В.С. Ковтуненко, Г.М. Дубровська, С.О. Колінько, В.П. Іваницький, Вопросы атомной науки и техники, 4-5, 214 (1998).
7. С.О. Колінько, В.П. Іваницький, В.С. Ковтуненко, Г.М. Дубровська, УФЖ, 9, 1078 (2000).
8. А. Фельц, Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. Пер. с нем., Мир, Москва (1986).
9. Я.И. Стеция, ФТГ, 17, 118 (1975).
10. В.А. Шовский, В.П. Казимиров, С.П. Ялганский, Г.И. Баталин, В.С. Соколовский, Изв. АН СССР, 6, 63 (1983).
11. В.П. Захаров, В.С. Герасименко, Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии, Наукова думка, Киев (1976).
12. Ю.И. Масленников, Строение расплавов выявляемое дифракционными методами, В кн.: Физико-химические исследования металлургических процессов, Уральский политехн. ин-т, Свердловск (1979).
13. Р. Смит, Полупроводники. Пер. с англ., Мир, Москва (1982).
14. Ю.К. Ковнеристый, Э.К. Осипов, Е.А. Трофимова, Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов, Наука, Москва (1983).
15. В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Письма в ЖТФ, 14, 1621 (1988).
16. Н.И. Разикова, Л.А. Жукова, Неорган. матер., 23, 243 (1987).
17. Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, Мир, Москва (1974).
18. Л.А. Жукова, С.И. Попель, Кристаллография, 36, 733 (1991).
19. Л.И. Татарина, Структура твердых аморфных и жидких веществ. Наука, Москва (1983).
20. В.М. Глазов, С.Н. Чижевский, П.Н. Глаголева, Жидкие полупроводники, (1967).
21. Я.И. Дутчак, Рентгенография жидких металлов, Вища школа. Львов (1977).
22. Ю.Г. Полтавцев, УФН, 120, 581 (1976).
23. Г.И. Баталин, В.П. Казимиров, Кристаллография, 15, 850 (1970).
24. Н.А. Ватолин, Э.А. Пастухов, Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов, Наука, Москва (1980).
25. Y. Waseda, K. Suzuki, Z. Phys., 20, 339 (1975).
26. H. Hendus, H.K.F. Muller, Z. Naturforsch., 9a, 102 (1957).
27. H. Richter, H. Berckhemer, G. Breitling, Z. Naturforsch. 9a, 236 (1954).
28. Я.И. Стеция, Кристаллография, 18, 257 (1973).
29. Л.А. Жукова, О.Ю. Сидоров, Кристаллография, 3, 53 (1985).

Одержано редакцією 22.06.2000

Вісник Черкаського університету. 2000. Випуск 19
Серія "Фізико-математичні науки".

89