ТИПИ БЛИЖНЬОГО ПОРЯДКУ АТОМНОЇ СІТКИ АМОРФНИХ ПЛІВОК СИСТЕМИ Ge-Sb-Se

Е.І. Боркач, В.П. Іваницький, В.С. Ковтуненко, В.І. Сабов

Інженерно-технічний факультет, Ужгородський національний університет 88000, Ужгород, вул. Капітульна, 13

Приведені експериментальні результати електронографічних досліджень структури атомної сітки аморфних плівок системи Ge-Sb-Se з хімічними складами, розміщеними по всьому трикутнику Гібса. Встановлені основні типи ближнього та проміжного порядку, які реалізуються в таких конденсатах та запропоновані моделі їх атомної структури.

Вступ

Система Ge-Sb-Se, на відміну від інших потрійних халькогенідних систем, має важливу особливість. Вона полягає в тому, що область склоутворення в ній досить мала [1], тоді як область хімічних складів формування аморфних плівок практично охоплює весь трикутник Гібса. Причини такого відхилення для системи Ge-Sb-Se практично не досліджувалися. Більше того, в цій системі експериментально вивчалася структура як стекол, так і аморфних плівок лише для матеріалів із хімічними складами з дуже малої області склоутворення. Поза цією областю аморфні конденсати та їх структурнофазовий стан не вивчалися зовсім і такі дані в науковій літературі відсутні. З врахуванням все ширшого практичного використання аморфних плівок системи Ge-Sb-Se [2, 3], наведені вище нерозв'язані задачі є досить актуальними в сучасних дослідженнях некристалічних напівпровідників і є предметом розгляду в даній роботі.

1. Технологія виготовлення тонких плівок та методика досліджень їх структури

Для вакуумного осадження тонких плівок застосовували ΜИ серійну технологічну установку ВУП-5 із штатною системою для проведення дискретного випаровування термічного вихідних Температура випаровування матеріалів. вимірювалася Pt/Pt-Ro термопарою, яка вмонтовувалася у спеціальну складку на корпусі випарника. Температури випаровування складали 1400 К для речовин, збагачених германієм та близько 1000 К для інших матеріалів системи Ge-Sb-Se. Швидкості конденсації складали 0,5 – 10 нм/с.

Як підкладки для осадження плівок у більшості випадків використовували свіжі відколки вздовж площин (001) монокристалів NaCl (KCl) або ці ж відколки, вкриті тонким шаром (7 – 10 нм) вуглецю. Для структурних досліджень отримували зразки з товщинами в діапазоні від 70 до 150 нм.

якості речовин В вихідних для осадження плівок перевага надавалася стеклам відповідних хімічних складів. У тих випадках, коли вихідні матеріали було важко отримати у склоподібному виді, для вакуумного випаровування використовували монокристали відповідних сполук та механічні суміші хімічних елементів германію, селену і сурми.

Збагачені германієм і сурмою аморфні плівки необхідного хімічного складу отримувалися твердотільного методом синтезу на підкладці. Для цього у необхідній ваговій пропорції змішували прокалібровані розміром порошки за елементарних речовин. Отриману суміш використовували для проведення осадження плівок методом дискретного випаровування. У цьому випадку температура випарника підтримувалась вищою за 1400 K ефективного для швидкого випаровування найбільш тугоплавкого елемента нашої системи – германія. При осадженні плівок за хімічним складом дуже близьких до елементарної сурми, ми враховували той факт, що стабілізація аморфної стану сурми спостерігається лише у плівках, товщина яких не перевищує критичного значення [4].

Для вивчення структури атомної сітки використовувався метод електронографії. більшість із досліджуваних Оскільки зразків являють собою складні речовини подвійного потрійного хімічного та складу, то застосування методу розрахунку сумарних функцій радіального розподілу атомів для них є малоефективним. Більш інформативним було б проведення розрахунків парціальних функцій розподілу та побудова комп'ютерних моделей атомної сітки даних плівок. Але для великого масиву вивчених нами матеріалів кожне з зазначених завдань може бути предметом окремого масштабного дослідження, що виходить за рамки даної роботи. Тому у своєму аналізі ми зосередимося переважно на виявлені особливостей поведінки дифрактограм та на загальних закономірностях зміни їх параметрів при зміні хімічного складу аморфних плівок по всій системі Ge-Sb-Se.

Електронографічні дослідження аморфних плівок проводилися на спеціалізованому приладі – електронографі ЭМР-100. Визначення нормуючого множника та перехід до абсолютних значень інтенсивності проводилося за методикою, розробленою в роботі [5]. Вихідні табличні значення атомних амплітуд розсіювання електронів бралися із таблиць у [6].

Основними параметрами дифрактограм, які прийматимуться до уваги при вивчені структури атомної сітки в межах БП, є: положення першого (s_1) та другого (s_2) дифракційних піків; інтенсивності цих піків I_1 та I_2 ; ширини першого (Δs_1) та другого (Δs_2) дифракційних піків. В якості величин I_1 та I_2 нами бралися відстані від вершин відповідних піків до плавної кривої F^2 атомного фактору розсіювання аморфної плівки. Параметри Δs_1 та Δs_2 теж бралися на рівні проходження кривої F^2 .

У наших дослідженнях використовувалися лише пронормовані криві інтенсивності розсіювання електронів, приведені до абсолютних одиниць. Це дало нам змогу і інтенсивності дифракційних піків виражати в абсолютних одиницях, рівних 2,393·10⁻¹⁰ м.

2. Результати експериментальних досліджень та їх аналіз

У системі Ge-Sb-Se реалізуються різні речовини з суттєво відмінними між собою типами побудови атомної сітки. Тому при вивченні ближнього порядку (БП) даних об'єктів, доцільно розділити їх на кілька окремих підсистем, у кожній із яких простежуються певні закономірності побудови структури атомної сітки.

Аморфні плівки подвійної системи Ge-Sb до наших робіт практично не вивчалися. Виняток складають лише елементарні германій та сурма. Тому аналіз отриманих нами результатів розпочнемо саме 3 цих речовин. Експериментальні електронографічні дослідження свідчать, що по загальному вигляду дифрактограм аморфні плівки Ge_xSb_{100-х} умовно можна розділити на три групи. До першої з них відносяться конденсати з x > 70 ат. %. Їх дифрактограми містять два основні піки (рис. 1), інтенсивності і положення яких монотонно змінюються зі зміною хімічного складу зразків. Основою БП таких плівок є невпорядкована атомна сітка чистого германію. При цьому зазначимо, що для аморфних плівок Ge нами отримано параметри $s_1 = 31,3$ нм⁻¹ та $s_2 = 56,7$ нм⁻¹, що практично співпадає з результатами інших дослідників для даних зразків (s₁ = $30,9 \text{ нм}^{-1}$, $s_2 = 57,2 \text{ нм}^{-1}$). Дуже близькі і дифрактограми аморфних плівок Ge. отримані нами та в роботі [7]. Це свідчить про хорошу точність виконаних нами експериментальних вимірювань та про достатньо коректне проведення процедури нормування кривих інтенсивності.

Отримані нами криві інтенсивності розсіювання електронів від аморфних плівок германію практично співпадають з дифрактограмами [8, 9], які служили основою комп'ютерного моделювання їх структури. Використовуючи результати такого моделювання можна вважати, що



Рис. 1. Нормовані дифрактограми аморфних плівок $\text{Ge}_x\text{Sb}_{100-x}$ (1 – x = 100 ат.%, 2 – x = 90 ат.%, 3 – x = 80 ат.%, 4 – x = 70 ат.%, 5 – x = 60 ат.%, 6 – x = 50 ат.%, 7 – x = 40 ат.%).

основою будови атомної сітки аморфних плівок Ge є система переплетених та ув'язаних між собою тетраедрів [7].

Другу структурну групу утворюють аморфні плівки з $0 \le x < 30$ ат.%. Основу їх атомної сітки формують атоми Sb. У випадку елементарної сурми дифрактограма аморфної плівки містить піки, розміщені при $s_1 = 20,7$ нм⁻¹ та при s_2 = 34,3 нм⁻¹ (рис. 2). Це відповідає параметрам дифрактограм конденсатів, досліджених у роботах [10, 11], для яких перші піки розміщені при 20,8 і 33,2 нм⁻¹ відповідно. Використовуючи практичне співпадання даних параметрів, можна зробити висновок, що і в нашому випадку атомна сітка аморфних плівок сурми може бути описана запропонованою в [10, 11] шаруватою моделлю.

У третю групу структур входять плівки аморфні Ge_xSb_{100-x} 3 $40 \le x \le 60$ at.%. Їхні дифрактограми в загальному подібні до дифрактограм конденсатів, збагачених Ge. Але одночасно в них простежуються і риси, характерні для зразків збагачених сурмою. На перший погляд, це вказує на те, що атомна сітка таких зразків мала б бути перехідною між структурами БП двох описаних више груп аморфних плівок. Проте детальний аналіз концентраційних залежностей параметрів

дифрактограм суперечить такому допущенню. Їх поведінка при зміні х в діапазоні 30-70 ат.% Ge значно складніша. Положення піків s₁ та s₂ дійсно монотонно переходять від значень, характерних для плівок першої групи, до величин другої групи плівок. Цe відображає факт зміни в атомній сітці таких плівок концентрації атомних пар з різною міжатомною відстанню: великою для пар Sb-Sb, малою для пар Ge-Ge та проміжною для пар Ge-Sb.

Формування структури аморфних плівок системи Sb-Se також недостатньо досліджено. В попередніх роботах переконденсати вивчалися стехіоважно метричної сполуки Sb_2Se_3 та зразки елементарного селену з модифікуючими добавками сурми до 10 ат.%. В нашій роботі об'єктом досліджень були зразки із складами всій хімічними по даній подвійній системі. Їхні результати наведені на рис. 3.

Аналіз експериментальних даних свідчить про реалізацію в системі Sb-Se принаймні чотирьох груп структури атомної сітки в межах БП.

До першої групи відносяться плівки, атомна сітка яких будується на основі елементарної сурми. Вона обмежується хімічними складами з невеликою кількістю



Рис. 2. Нормовані дифрактограми аморфних плівок Ge_xSb_{100-x} (1 – x = 30 ат.%, 2 – x = 20 ат.%, 3 – x = 10 ат.%, 4 – x = 0 ат.%).



Рис. 3. Нормовані дифрактограми аморфних плівок Se_xSb_{100-x} (1 – x = 0 ат.%, 2 – x = 20 ат.%, 3 – x = 40 ат.%, 4 – x = 60 ат.%, 5 – x = 80 ат.%, 6 – x = 100 ат.%).

селену. Дифрактограми таких плівок мають дуже інтенсивний перший пік та кілька слабких наступних піків (рис. 3).

Збільшення в конденсатах концентрації селену до ~10 ат % веде до різких змін характеру дифрактограм. Це проявляється у стрімкому зменшені інтенсивності першого піку при малих змінах висоти другого піку. Одночасно спостерігається зближення між собою ширин цих піків за рахунок зменшення параметра Δs_1 та збільшення параметра Δs_2 . Дані закономірності дозволяють виділити другу групу структури атомної сітки плівок Se_xSb_{100-x}. Вона охоплює зразки з широким діапазоном хімічних складів при 10 ≤ *x* ≤ 50 at. %.

До третьої групи відносяться плівки

Se_xSb_{100-х} з концентраційного інтервалу 50 $\le x \le 90$ ат. %. Для дифрактограм цих об'єктів є характерними ряд особливостей. По-перше, на них з'являється різкий дифракційний пік в області малих *s*. Його присутність вказує на реалізацію в атомній сітці відповідних конденсатів проміжного порядку (ПП) [12]. По – друге, дифрактограми мають досить інтенсивний перший пік (рис. 3) при збереженні висоти другого піку на рівні, характерному для плівок всіх інших груп. По – третє, із ростом *x* від 50 до 90 ат. % Se ширина першого та другого піків дифрактограм збільшується.

В області x = 90 ат. % Se спостерігається досить різкий перехід до четвертої групи структур конденсатів Sb – Se. Для дифрактограм цих зразків характерним є зближення першого малокутового та першого основного піків з їх злиттям практично в один широкий дифракційний пік у випадку аморфних плівок чистого селену (рис. 3). Така поведінка дифрактограм свідчить про суттєву зміну характеру будови атомної сітки конденсатів Sb-Se третьої групи в порівнянні з конденсатами четвертої групи. У третій групі основою структури є структурні одиниці SbSe_{3/2} з різною концентрацією, які переважно формують шаруваті структурні фрагменти різного ступеня розупорядкування. B четвертій же групі атомна сітка утворюється переважно із ланцюжків Se_n та молекул Se₆ – Se₈, які в окремих локальних місцях з'єднуються між собою містковими атомами сурми. Основою такої структури аморфних плівок моделі Se_xSb_{100-x} з x > 90 ат. % є практичне співпадання наших дифрактограм плівок чистого селену із результатами багатьох інших робіт [7].

У системі Ge–Se теж можна виділити кілька груп плівок із різними типами структури атомної сітки (рис. 4).

До першої групи слід віднести аморфні плівки Ge_xSe_{100-x} в області складів з $60 < x \le 100$ ат.%. Основною закономірністю дифрактограм таких зразків є практична їх незмінність в якісному і кількісному відношенні в усьому зазначеному концентраційному діапазоні.

При цьому, як і у випадку збагачених



Рис. 4. Нормовані дифрактограми аморфних плівок Ge_xSe_{100-x} (1 – x = 100 ат.%, 2 – x = 90 ат.%, 3 – x = 80 ат.%, 4 – x = 70 ат.%, 5 – x = 60 ат.%, 6 – x = 50 ат.%, 7 – x = 40 ат.%).

Ge конденсатів системи Ge-Sb, базою БП атомної сітки виступає структура чистого аморфного германію (рис. 4). Додавання до нього селену у значних кількостях аж до 40 ат.% лише на ~ 10% зсуває положення другого піку дифрактограм у бік менших *s*, лишаючи незмінними всі інші параметри дифракційної картини. Така поведінка експериментальних даних вказує на малі зміни структури атомної сітки аморфних плівок Ge_xSe_{100-x} у діапазоні варіації хімічного складу від 0 до 40 ат.% Se.

Виявлені закономірності дозволять вилілити В концентраційній області $20 \le x < 60$ ат. % другу групу аморфних плівок Ge_xSe_{100-х}. Для неї, швидше за все, характерним є набір широкого спектру структур БП атомної сітки. При цьому кожен із типів БП реалізується у своєму вузькому концентраційному досить діапазоні і має свої геометричні та топологічні особливості.

В області $0 \le x \le 20$ ат.% Ge реалізується третя група аморфних плівок Ge_xSe_{100-x}. Для неї, подібно першій групі зразків, характерним теж є незмінність

основних параметрів дифрактограм (рис. 4). Але основою їх БП виступає вже атомна сітка аморфного селену, побудована із різних структурних фрагментів у виді кілець та переплетених між собою ланцюжків. Враховуючи близькість наших результатів з даними роботи [13, 14], використаємо окремі висновки детального аналізу та комп'ютерного моделювання методом молекулярної динаміки структури стекол Ge_xSe_{100-х} для вияснення особивостей будови атомної сітки аморфних плівок системи Ge-Se. Її основою є тетраедри GeSe_{4/2}. Але широкий розподіл кутів між хімічними зв'язками, які реалізуються в тетраедрах, свідчить, що останні досить сильно розупорядковані в порівнянні з ідеальним геометричним тетраедром. Зазначимо, що ширини піків дифрактограм аморфних плівок Δs_1 , Δs_2 на ~ 30 % менші, ніж для стекол. Це вказує на меншу ширину розподілу значно валентних кутів в атомній сітці аморфних плівок Ge_xSe_{100-х}, а відповідно і на меншу розупорядкування тетраедрів ступінь GeSe_{4/2} в них.

Нами електронографічно досліджувалися аморфні плівки багатьох хімічних складів по всій потрійній діаграмі Ge-Sb-Se. Аналіз отриманих даних вказує на доцільність розділення досліджуваних зразків на три групи. До перших двох відносяться аморфні плівки зі складами, що знаходяться В межах області склоутворення системи Ge-Sb-Se. У третю ж групу входять плівки з хімічними складами, які виходять за межі склоутворення.

Для знаходження загальних закономірностей поведінки параметрів дифрактограм при зміні хімічного складу для потрійних речовин слід вибрати певну узагальнену характеристику атомної сітки. Часто в якості такої характеристики використовують середнє координаційне число першої координаційної сфери \overline{Z} .

Характерні закономірності зміни форми дифрактограм аморфних плівок Ge-Sb-Se першої групи демонструє рисунок 5. Із нього видно, що в області склоутворення більшість конденсатів мають дифрактограми одного і того ж типу. Вони і утворюють першу групу структур атомної сітки. Для них характерні середні координаційні числа в межах від 2,2 до 2,8.

Зміна форми дифрактограм аморфних плівок із області склоутворення спостерігається лише для зразків, у складі яких міститься більше 85 ат. % Se. Такі об'єкти нами віднесено до структур другої групи і для них середні координаційні числа рівні 2,0 – 2,2. Загальний вигляд їх дифрактограми відповідає дифрактограмам чистого селену.

Типові дифрактограми аморфних плівок Ge-Sb-Se третьої групи зі складами поза межами склоутворення наведені на рис. 6. Характерною їх особливістю є різка зміна форми та параметрів при переході від однієї групи складів до іншої. При цьому не вдалося виявити нам певних закономірностей повелінки параметрів дифрактограм як при зміні концентрації одного із хімічних елементів так і при \overline{Z} значень варіаціях атомної сітки. Вірогідно, що в різних підобластях даної концентраційної області формуються аморфні плівки, які мають суттєво різну будову атомної сітки. Значною мірою докорінні відмінності структури БΠ аморфних плівок різних груп зумовлені різними вихідними станами речовин, з яких вони отримувалися. У випадку зразків з області склоутворення плівки осаджувалися у процесі випаровування порошку стекол відповідних хімічних складів. Тому мас-спектрометричний парового буде склад такого потоку визначатися головним чином структурою При вихідного скла. конденсації ж аморфних плівок третьої групи ДЛЯ випаровування використовували суміш порошків кристалів елементарних Ge, Sb та Se. У складі такої пари будуть присутні частинки, характерні для випаровування даних елементарних речовин. Зміна ж хімічного складу досягається варіацією різних співвідношення В порошку елементарних компонент. Відповідно змінюватиметься В паровому потоці різних концентрація частинок, шо зумовлюватиме формування аморфних плівок із суттєво різними типами будови атомної сітки.



Рис. 5. Нормовані дифрактограми аморфних плівок Ge-Sb-Se із області склоутворення: 1 – Ge₁₀Sb₁₀Se₈₀ (\overline{Z} = 2,3), 2 – Ge₁₅Sb₂₀Se₆₅ (\overline{Z} = 2,5), 3 – Ge₁₅Sb₂₅Se₆₀ (\overline{Z} = 2,55), 4 – Ge₂₅Sb₁₀Se₆₅ (\overline{Z} = 2,6), 5 – Ge₃₀Sb₅Se₆₅ (\overline{Z} = 2,65), 6 – Ge₂₅Sb₂₀Se₅₅ (\overline{Z} = 2,7).



Рис. 6. Нормовані дифрактограми аморфних плівок Ge-Sb-Se зі складами поза межами області склоутворення: $1 - \text{Ge}_{45}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{40}$ ($\overline{Z} = 3,05$), $2 - \text{Ge}_{35}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{60}$ ($\overline{Z} = 2,85$), $3 - \text{Ge}_{25}\text{Sb}_{40}\text{Se}_{35}$ ($\overline{Z} = 2,9$), $4 - \text{Ge}_{80}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{10}$ ($\overline{Z} = 3,7$), $5 - \text{Ge}_{20}\text{Sb}_{70}\text{Se}_{10}$ ($\overline{Z} = 3,1$), $6 - \text{Ge}_{40}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{20}$ ($\overline{Z} = 3,2$).

Література

- 1. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. Л.: изд-во ЛГУ, 1972. 247 с.
- 2. Physics and application of disordered materials / Ed. by M.Popescu. Bucharest: JNOE publishing house, 2002.
- Popescu M. Disordered chalcogenide optoelectronics materials: Phenomena and applications // J. optoelectronics and

advanced materials. - 2005. - V.7, №4. - P. 703-720.

- Shiddard M.H.B. Thin films of antimony on metallic substrates: crystallite orientation and critical thickness for the occurence of the amorphous-crystalline phase transition // J. Mater. Sci. Lett. -1985. – v.5, N9. – P. 1157–1159.
- 5. Стецив Я.И., Юречко Р.Я Дифракционные исследования структуры распла-

вов // Исследование металлических расплавов: Научные сообщения IV Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. – Свердловск, 1980. – С. 16-19.

- Бобик М.Ю., Іваницький В.П., Лукша О.В. Уточнення атомних електронних амплітуд для електронографії // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №4. – С. 840-843.
- Татаринова Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. – М.: Наука, 1983. – 152 с.
- Захаров В.П., Герасименко В.С. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии. – Киев: Наукова думка, 1976. – 280 с.
- Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. – М.: Мир, 1974.
- 10. Стецив Я.И. Новый способ определения нормирующего множителя при

электронографических исследованиях структуры аморфных веществ // Кристаллография. – 1973. – Т.18, №2. – С. 257-262.

- 11. Ravi Chander, Thangaraj R. Study of Thermal Parameters of $Sn_{10}Sb_{20}Se_{70-x}Te_x$ $(0 \le x \le 12)$ Chalcogenide Glasses. Chalcogenide Letters Vol. 5, No. 10, October 2008. – P. 229-237.
- Luca Cipelletti, Laurence Ramos. Slow dynamics in glasses, gels and foams // Current opinion in colloid and interface science. – 2002. – V.7. – P. 228-234.
- Шпак А.П., Рубіш В.М. Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми. – Київ: ІМФ НАНУ, 2006. – 120 с.
- 14. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе. – Ужгород: Закарпаття, 2004. – Т.1. – 292 с.

THE TYPES OF THE SHORT RANGE ORDER OF THE ATOM NETWORK IN THE Ge-Sb-Se AMORPHOUS FILMS

E.I. Borkach, V.P. Ivanitsy, V.S. Kovtunenko, V.I. Sabov

Uzhhorod state university, Kapitulna street, 13

The structure of chalcogenide semiconductors amorphous films on all system Ge-Sb-Se was investigated by electron diffraction method. The basic types of the short range order of the disorder network, realized in the amorphous films the given system are certain. Models of structure of amorphous condensates of system Ge-Sb-Se in various concentration areas are offered.

ТИПЫ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА АТОМНОЙ СЕТКИ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Ge-Sb-Se

Е.И. Боркач, В.П. Иваницкий, В.С. Ковтуненко, В.И. Сабов

Инженерно-технический факультет, Ужгородский национальный университет 88000, Ужгород, ул. Капитульная, 13

Приведены экспериментальные результаты электронографических исследований структуры атомной сетки аморфных пленок системы Ge-Sb-Se с химическими составами, размещенными по всему треугольнику Гиббса. Установлены основные типы ближнего и промежуточного порядка, которые реализуются в таких конденсатах. Предложены модели атомной структуры аморфных пленок с разными типами ближнего порядка.