

УДК 539.213.2.001.5

© 1990

## КРИТЕРИИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

*А. И. Попов, Н. Д. Васильева*

Рассматривается ближний и средний порядок в расположении атомов в некристаллических полупроводниках. Показано, что зависимость свойств некристаллических полупроводников от их предыстории определяется изменениями в среднем порядке в расположении атомов. На примере некристаллического селена с помощью экспериментальных исследований и компьютерного моделирования показано, что в качестве количественного критерия изменений среднего порядка материала целесообразно использовать энергетические характеристики — значения полной потенциальной энергии системы и различных ее составляющих.

### 1. Ближний и средний порядок в некристаллических полупроводниках

Фундаментальные свойства полупроводников определяются взаимным расположением атомов в материале (атомной структурой). В случае кристаллических тел, обладающих дальним порядком, вопросы атомной структуры в основном решены, поскольку результаты дифракционных экспериментов дают достаточную информацию для определения пространственного расположения атомов в этих материалах. В некристаллических телах из-за отсутствия дальнего порядка сложность задач исследования структуры материала значительно возрастает. Причем если понятие дальнего порядка однозначно определено как наличие трансляционной симметрии, то характеристики упорядочения структуры некристаллических твердых тел — ближний и средний порядок — до настоящего времени не имеют общепринятых определений [1-5]. Во многом это обусловлено тем, что для описания структуры некристаллических материалов чаще всего используются только геометрические характеристики (межатомные расстояния, координационные числа), применяемые в случае кристаллов.

Для описания ближнего и среднего порядка в расположении атомов некристаллических полупроводников необходимо решить несколько вопросов: разделить области ближнего и среднего порядка, определить протяженность среднего порядка и выработать критерии для его описания. Разделение областей ближнего и среднего порядка целесообразно проводить не по геометрическим признакам (первая, вторая координационные сферы), а по энергиям взаимодействия атомов. При этом наиболее сложным является случай, когда взаимодействия различных атомов определяются разными типами химических связей. Поэтому рассмотрим пример неорганического линейного полимера — некристаллического селена с сильным (ковалентным) внутримолекулярным и слабым (ван-дер-ваальсовым) межмолекулярным взаимодействием. Наиболее сильные взаимодействия, которые целесообразно отнести к ближнему порядку, существуют между ковалентно связанными атомами и определяются длиной и углом этой связи  $V_b$  и  $V_a$  (рис. 1), где  $V_b$ ,  $V_a$  — энергии деформации длин и углов ковалентных связей. Таким образом, в ближний порядок

входят первые ближайшие соседи (атомы  $b$  и  $d$  по отношению к атому  $c$ ), образующие первую координационную сферу, и частично атомы второй координационной сферы (атомы  $a$  и  $e$ ), находящиеся в той же молекуле, что и исходный атом (атом  $c$ ). Взаимодействиями второго порядка между атомами в данном случае являются взаимодействия атомов, находящихся в одной молекуле, определяющие величины двугранных углов  $V_{da}$ ; взаимодействия неподеленных пар электронов и ван-дер-ваальсово взаимодействие атомов  $V_v$ . Эти взаимодействия определяют средний порядок в расположении атомов. Следовательно, в случае селена средний порядок формируется атомами, входящими частично во вторую координационную сферу (атомы  $g$  и  $i$ , принадлежащие к соседним молекулам по отношению к атому  $c$ ) и в координационные сферы более высоких порядков.

Объективными трудностями исследования среднего порядка в расположении атомов некристаллических тел являются, с одной стороны, сферически-симметричные данные результатов прямых дифракционных экспериментов, не позволяющие непосредственно воссоздать пространственное расположение атомов в материале, а с другой — отсутствие хорошо выявляемых деталей, соответствующих среднему порядку, в результатах спектроскопических исследований (ИК и КР спектроскопии). Одним из не-

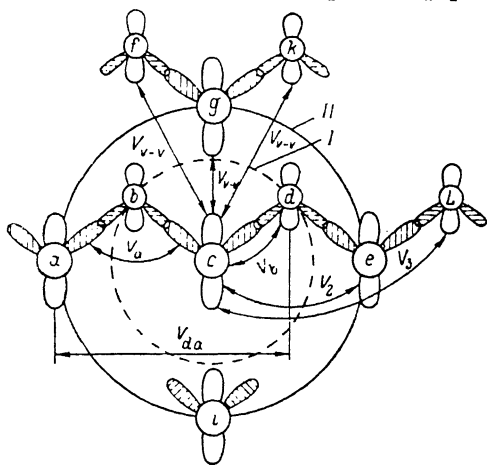


Рис. 1. Расположение атомов и молекул в халькогене.

I, II — 1-я и 2-я координационные сферы.

многих экспериментальных свидетельств существования и степени среднего порядка в некристаллических телах являются наличие и интенсивность дифракционного пика на кривых интенсивности рассеянного излучения при малых значениях  $s$  (порядка  $1 \text{ \AA}^{-1}$ ). Протяженность среднего порядка, как правило, оценивается по величине радиуса корреляции, т. е. расстояния, до которого парная корреляционная функция дает значения, отличные от нуля. Однако необходимо отметить, что само значение радиуса корреляции в значительной степени зависит от методики проведения дифракционного эксперимента и обработки его результатов. Методом воссоздания картины пространственного расположения атомов в некристаллических телах, а следовательно, и среднего порядка является моделирование структуры материала на основе результатов дифракционных экспериментов и энергетических характеристик системы.

Многочисленные дифракционные исследования показали, что изменения режимов изготовления образцов не влияют (или слабо влияют) на ближний порядок в расположении атомов материала, а зависимость свойств некристаллических полупроводников от режимов изготовления образцов определяется изменениями структуры на уровне среднего порядка. В связи с этим для исследования условий формирования среднего порядка и влияния на него различных факторов весьма важным является корректный выбор объектов дифракционного эксперимента и, следовательно, моделирования структуры.

## 2. Экспериментальные исследования структуры

Объектами исследования являлись слои некристаллического селена, полученные вакуумным напылением. Известно [6], что структура таких слоев зависит в первую очередь от скорости конденсации материала,

температуры подложки, состава остаточных газов. Для получения более упорядоченной структуры слоев последние изготавливались методом сублимации селена при температуре 210 °С, что обеспечивало низкие скорости напыления. Важным фактором является температура подложки в процессе конденсации слоя. Причем метод изготовления образцов путем серии последовательных циклов напыления материала на подложки с различной температурой вносит погрешность в результаты исследований за счет колебаний в процессе напылений других технологических параметров. При исследовании среднего порядка необходимо сведение таких погрешностей к минимуму. С этой целью в работе за один цикл напыления создавались толстые (толщиной до 100 мкм) слои некристаллического селена в процессе изготовления которых температура дуралюминиевой подложки изменялась по V-образному закону. Проведенный на основе теплофизического анализа расчет температур [7] показал, что в течение всего процесса напыления температура селенового слоя практически равна температуре подложки. (Разница температур не превышает 0.01 °С). Таким образом, в одном селеновом слое создавались области, получаемые при разных температурах подложки, и для выявления влияния температуры конденсации на атомную структуру некристаллического селена достаточно проведения исследования образцов, полученных с разной глубины одного и того же слоя. Получение таких образцов толщиной 400—500 Å и их электронографическое исследование «на просвет» осуществлялись путем последовательного снятия ультратонких срезов с помощью ультрамикротомы параллельно поверхности слоя по методике, описанной в [8], и проведения дифракционного эксперимента на срезах, полученных с разной глубины слоя.

Принятый в работе V-образный закон изменения температуры подложки обеспечивал получение одинаковых температур конденсации в начале и конце процесса, что давало возможность отделить влияние подложки на формирование структуры материала. При необходимости V-образный закон изменения температуры легко заменялся на L- или J-образный путем сдвига начала или окончания процесса напыления по оси времени. Напыление проводилось при давлении  $(1-5) \cdot 10^{-5}$  Тор и заканчивалось напуском газа в вакуумную камеру. Резкое охлаждение подложки в конце процесса имело целью предотвратить кристаллизацию селенового слоя и осуществлялось одновременно с напуском газа. Для выяснения влияния газовой среды на средний порядок в некристаллическом селене в ряде случаев вакуумная камера перед напылением промывалась  $\text{CO}_2$ , и по окончании напыления в камеру напускался не воздух, а  $\text{CO}_2$ .

Оптикомикроскопические и рентгенографические исследования показали, что полученные слои состоят в основном из некристаллического селена и имеют у подложки включения кристаллической (моноклинной и тригональной) фазы. Причем включения кристаллической фазы у подложки наблюдались в слоях, изготовленных как по V- и L-образному, так и J-образному законам изменения температуры, несмотря на существенное отличие в температурах конденсации в начале процесса напыления в этих образцах (80 и 40 °С соответственно), что объясняется стимулирующим влиянием на кристаллизацию селена дуралюминиевой подложки.

В ИК спектрах селеновых слоев, как правило, присутствуют пик поглощения при  $910 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующий о наличии молекул  $\text{SeO}_2$  в материале [9], а также пики в области  $1100 \text{ см}^{-1}$ , связанные, вероятно, с другими окислами. Исключение составляют слои, полученные при промывке вакуумной камеры до и после напыления двуокисью углерода, у которых указанные пики отсутствуют, а появляются пики при  $1420$  и  $2340 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие молекулам  $\text{CO}_2$ . Причем отсутствие существенного сдвига полос поглощения, характерных для  $\text{CO}_2$ , в ИК спектрах указанных слоев свидетельствует об отсутствии сильного взаимодействия молекул  $\text{CO}_2$  с селеном.

Электроннографические исследования проводились на ультратонких срезах, полученных с разной глубины слоев некристаллического селена, изготовленных по режимам, описанным выше. Нормированные кривые интенсивности рассеяния электронов  $I_n(s)$  для всех исследованных образцов вне зависимости от условий и режимов изготовления имели максимумы при  $s$ , равных 1.8—1.9, 3.4—3.5 и около  $5.4 \text{ \AA}^{-1}$ . Влияние температуры конденсации селена и остаточной газовой среды проявлялось в форме кривых  $I_n(s)$  при  $s$  менее  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$ . На рис. 2 в качестве примера приведены нормированные кривые интенсивности рассеяния электронов для трех областей селенового слоя, полученного при V-образном изменении температуры подложки в процессе напыления селена (без промывки вакуум-

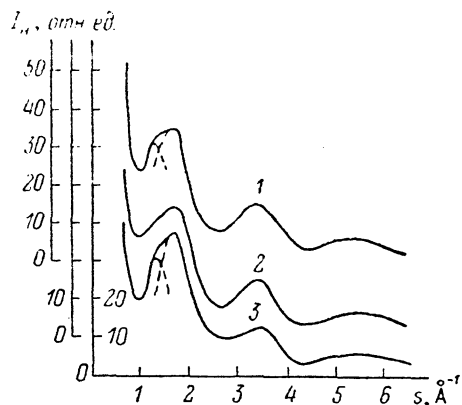


Рис. 2. Нормированная интенсивность рассеяния электронов для различных областей селенового слоя.

1 — у свободной поверхности, 2 — в середине слоя, 3 — ближе к подложке.

ной камеры  $\text{CO}_2$ ). В зависимости от температуры конденсации на кривых  $I_n(s)$  наблюдается или отсутствует плечо при  $s=1.3-1.4 \text{ \AA}^{-1}$  (штриховые линии на рис. 2) и изменяется его интенсивность. В некоторых случаях указанное плечо преобразуется в отдельный пик при тех же значениях  $s$ .

Расчет функций радиального распределения атомов (ФРРА) по кривым интенсивности рассеяния электронов показал, что режим и условия изготовления образцов практически не влияют на параметры первой коор-

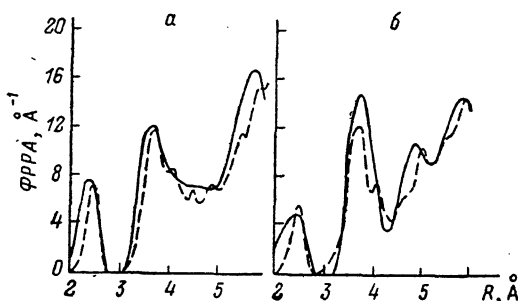


Рис. 3. Экспериментальные (сплошные линии) и модельные (штриховые линии) ФРРА для областей у поверхности (а) и в середине (б) селенового слоя.

динационной сферы и мало влияют на величину радиуса второй координационной сферы. Основные различия в форме ФРРА наблюдаются в области третьего максимума ( $4 \leq R \leq 5 \text{ \AA}$ ), который обусловлен атомами, ковалентно не связанными между собой. На рис. 3 представлены ФРРА селена, рассчитанные по  $I_n(s)$  (кривые 1, 2 на рис. 2) для области, прилегающей к свободной поверхности (рис. 3, а; температура конденсации  $80^\circ \text{C}$ ), и области из средней части слоя (рис. 3, б; температура конденсации  $40^\circ \text{C}$ ). Как видно из этого рисунка, в первом случае на ФРРА имеется максимум при  $R=4.65 \text{ \AA}$ , в то время как во втором случае область от 4 до 5 Å соответствует минимуму функции.

Таким образом, анализ кривых интенсивности рассеяния электронов и функций радиального распределения атомов свидетельствует, что изме-

нения условий и режимов изготовления слоев некристаллического селена мало влияют на ближний порядок в расположении атомов материала, но оказывают существенное влияние на средний порядок. Для получения количественных оценок влияния условий изготовления образцов на средний порядок в расположении атомов селена необходимо создание структурных моделей.

### 3. Моделирование структуры

Для создания моделей атомной структуры некристаллического селена использовался специально разработанный метод компьютерного моделирования [10, 11], характерными чертами которого являются использование исходного квазислучайного расположения атомов; двухэтапное преобразование исходного расположения атомов, включающее минимизацию различий экспериментальной и модельной ФРРА (первый этап) и минимизацию потенциальной энергии модели (второй этап); использование градиентных методов поиска оптимальных положений атомов на обоих этапах.

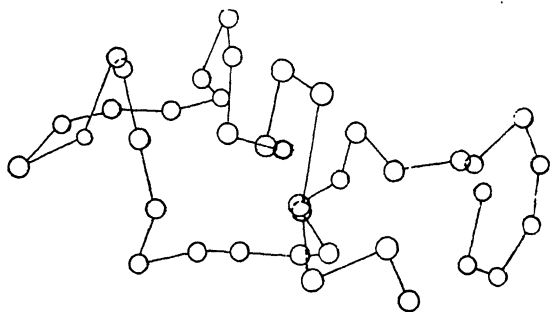


Рис. 4. Модель неупорядоченной цепочечной молекулы некристаллического селена.

Модели представляли собой внутреннюю область шара диаметром 29 Å, содержащего 420 атомов. При расчете потенциальной энергии моделей учитывались энергии деформации длин и углов ковалентных связей  $V_b$ ,  $V_a$ , являющиеся характеристиками ближнего порядка; энергия деформации двугранных углов  $V_{aa}$  и энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия и взаимодействия неподеленных пар электронов  $V_v$ , характеризующие средний порядок в расположении атомов (рис. 1). В свою очередь энергия  $V$  является суммой энергий взаимодействия между неподеленными парами электронов атома, принятого за центральный, и соседями второго  $V_2$  и третьего  $V_3$  порядка в той же молекуле, а также энергии межмолекулярного взаимодействия  $V_{v-v}$  (рис. 1).

Во всех случаях полученные модели (ФРРА двух моделей приведены на рис. 3) состояли из длинных неупорядоченных цепочечных молекул (пример такой молекулы приведен на рис. 4) и содержали небольшое количество (до 3 %) замкнутых колец. Соотношение количества цис- и транс-конфигураций в расположении атомов во всех моделях было близко к 1 : 1. Анализ статистических характеристик моделей атомной структуры, сформированной при разных температурах конденсации материала, показал [12, 13], что характер распределения параметров ближнего порядка в расположении атомов (длин и углов ковалентных связей) различается незначительно: средние значения длин связей во всех случаях совпадали с положением первого координационного максимума экспериментальной ФРРА; средние квадратические отклонения длин связей находились в пределах 0.13—0.18 Å (образцы, изготовленные без промывки вакуумной камеры  $\text{CO}_2$ ) и 0.21—0.28 Å (с промывкой вакуумной камеры  $\text{CO}_2$ ); средние значения углов связей составляли 113—120°, а их средние квадратические отклонения были около 18°. Распределения двугранных углов во всех моделях имели пологий характер без явно выраженных максимумов

со средним значением угла в диапазоне  $87-103^\circ$  и средним квадратическим отклонением около  $50^\circ$ .

Таким образом, анализ статистических параметров, общепринятых для описания структуры некристаллических материалов, не дает возможности объяснить отмеченные выше различия в экспериментальных кривых интенсивности рассеяния электронов и функциях радиального распределения атомов, связанные с различиями в среднем порядке.

Существенно более чувствительными к изменениям среднего порядка в расположении атомов оказались энергетические характеристики моделей. Значения полной потенциальной энергии системы  $V_n$  для моделей материала, полученного при более высоких температурах конденсации (область слоя у подложки,  $V_n = -291$  отн. ед.; у свободной поверхности,  $V_n = -240$  отн. ед.), значительно ниже, чем в материале, полученном при низких температурах (средние области слоя,  $V_n = -186$  отн. ед.). Таким образом, полная энергия системы является обратной функцией температуры конденсации материала. Замена воздуха на  $CO_2$  в качестве остаточного газа в вакуумной камере приводит к значительному увеличению полной потенциальной энергии системы при тех же температурах конденсации ( $V_n = -291$  и  $-8$  отн. ед. соответственно для областей слоев у подложки). Изменения полной потенциальной энергии в той или иной мере связаны с изменениями всех ее составляющих. Однако, как показал анализ [13-15], в наибольшей степени эти изменения обусловлены различным вкладом энергий взаимодействия неподеленных пар электронов и Ван-дер-Ваальса  $V_V$  и энергии деформации двугранных углов  $V_{da}$ , т. е. взаимодействий, определяющих средний порядок в расположении атомов. В свою очередь в зависимости от режимов и условий получения материала изменяется соотношение различных составляющих энергии  $V_V$ . В таблице приведены значения этих составляющих для областей слоя, полученных при разных температурах конденсации (без промывки вакуумной камеры  $CO_2$ ). Как видно из этой таблицы, структура материала, сформированного при различных температурах конденсации, отличается в основном различным межмолекулярным взаимодействием  $V_{V-V}$ , что свидетельствует о различной плотности упаковки молекул. Наиболее плотная упаковка, соответствующая меньшей энергии межмолекулярного взаимодействия, реализуется при повышенной температуре конденсации в области слоя у подложки.

Значения энергии  $V_V$  и ее составляющих (отн. ед.)

Температура конденсации, $^\circ C$	Положение в слое	$V_V$	$V_2$	$V_3$	$V_2 + V_3$	$V_{V-V}$
80	У подложки	-523	-78	-21	-99	-424
40	В средней части	-485	-83	-26	-109	-376
80	У свободной поверхности	-390	-74	-19	-93	-297

В слоях, полученных при промывке вакуумной камеры  $CO_2$ , увеличение полной потенциальной энергии  $V_n$  обусловлено увеличением всех ее составляющих. Однако зависимость потенциальной энергии от температуры конденсации материала в этом случае в основном определяется различиями не в межмолекулярном, а во внутримолекулярном ( $V_2, V_3, V_{da}$ ) взаимодействии. Наличие примесных молекул  $CO_2$ , располагающихся между молекулами селена (что подтверждается результатами ИК спектроскопии), приводит как к уменьшению плотности упаковки, так и к искажению цепочек молекул селена. Последнее в свою очередь ведет к изменению энергии внутримолекулярного взаимодействия.

Таким образом, различия в среднем порядке в атомной структуре селена, обусловленные различными условиями и режимами формирования материала, проявляются в изменении плотности упаковки и формы це

почечных молекул и могут быть количественно охарактеризованы значениями различных составляющих потенциальной энергии системы.

Проведенный анализ и исследования показывают, что зависимость свойств некристаллических полупроводников от предыстории материала и возможность структурной модификации их свойств обусловлены изменениями среднего порядка в расположении атомов материала, определяемого взаимодействием атомов, за исключением тех атомов, положение которых относительно атома, выбранного за центральный, определяется только длиной и углом ковалентной связи. Таким образом, средний порядок обусловлен взаимодействиями, определяющими величины двугранных углов, взаимодействиями неподеленных пар электронов и ван-дер-ваальсовым взаимодействием ковалентно несвязанных атомов. Экспериментальные методы исследования структуры некристаллических материалов позволяют оценивать изменения в среднем порядке в расположении атомов лишь на качественном уровне. Средством воссоздания пространственного расположения атомов некристаллического материала является моделирование его структуры. Однако анализ статистических геометрических характеристик моделей, общепринятых для описания структуры некристаллических материалов (распределения длин и углов ковалентных связей, двугранных углов), также не дает обобщенных количественных критериев для описания среднего порядка. Другими словами, используя геометрические характеристики, различия в среднем порядке можно количественно описать, лишь задав координаты всех атомов модели. Значительно более чувствительными к изменениям среднего порядка по сравнению с геометрическими характеристиками модели являются энергетические характеристики — значения полной потенциальной энергии и различных ее составляющих. Анализ указанных характеристик дает возможность количественно описать различия в среднем порядке в некристаллических полупроводниках, обусловленные изменениями условий и режимов изготовления материала.

Авторы выражают благодарность Г. З. Виноградовой за проведение ИК спектроскопических исследований селеновых слоев.

#### Список литературы

- [1] Lannin J. S. // JNCS. 1987. V. 97—98. P. 203—206.
- [2] Tsu R. // JNCS. 1987. V. 97—98. P. 163—166.
- [3] Lucovsky G. // JNCS. 1987. V. 97—98. P. 155—158.
- [4] Elliott S. R. // JNCS. 1987. V. 97—98. P. 159—162.
- [5] Gallener E. L. // Survey papers of the XV Int. Congress on glass. Leningrad, 1988. P. 103—128.
- [6] Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсibilизированный фотоэффект. М., 1980. 384 с.
- [7] Муравых А. И., Каралюнец А. В., Шейнин М. Г. // Тез. докл. Всес. конф. по электрографии. М., 1988. Ч. 2. С. 177—180.
- [8] Михалев Н. И., Попов А. И. // Тр. МЭИ. М., 1979. № 429. С. 44—47.
- [9] Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. 411 с.
- [10] Васильева Н. Д., Попов А. И., Халтурин В. П. // Proc. Int. Conf. «Amorphous semiconductor-82». Bucharest, 1982. P. 50—52.
- [11] Васильева Н. Д., Халтурин В. П. // Сб. научн. трудов МЭИ. М., 1986. № 108. С. 35—42.
- [12] Васильева Н. Д., Попов А. И. // Сб. научн. трудов МЭИ. М., 1987. № 145. С. 14—20.
- [13] Васильева Н. Д., Попов А. И. // Сб. научн. трудов МЭИ. М., 1988. № 171. С. 59—66.
- [14] Васильева Н. Д., Попов А. И. // Тр. Междунар. конф. «Некристаллические полупроводники-89». Ужгород, 1989. Ч. 1. С. 94—96.
- [15] Попов А. И., Васильева Н. Д. // Там же. С. 91—93.

Московский энергетический институт

Поступило в Редакцию  
5 декабря 1990 г.  
В окончательной редакции  
15 февраля 1990 г.