

FUNKCJE ROZKŁADU RADIALNEGO DLA PÓLPRZEWODNIKÓW AMORFICZNYCH As-Ge-S

M.Hyla, Z.Mandecki, J.Filipecki

Instytut Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna,
al.Armyi Krajowej 13/15, 42 201 Częstochowa

O.Szpotiuk, O.Mróz, A.Kowalski

Przedsiębiorstwo Naukowo-Produkcyjne „Karat”,
ul.Stryjska 202, 290031 Lwów

Do wyznaczenia funkcji radialnego rozkładu atomów w półprzewodnikach amorficznych As-Ge-S została zastosowana metoda rozpraszania promieni rentgenowskich. Funkcja rozkładu radialnego (RDF) otrzymana poprzez transformatę Fouriera z eksperymentów dyfrakcyjnych dostarczyła informacji o uporządkowaniu bliskiego zasięgu. Analiza funkcji rozkładu radialnego (RDF) oraz zredukowanej funkcji rozkładu (RRDF) pozwoliła na określenie liczb koordynacyjnych oraz odległości międzyatomowych odpowiadających pozycji najbliższych sąsiadów w badanych materiałach.

WSTĘP

Najistotniejszą cechą odróżniającą strukturę atomową ciała amorficznego od ciała krystalicznego jest brak uporządkowania dalekiego zasięgu. Z drugiej strony położenia atomów w ciele amorficznym nie są położeniami przypadkowymi. Można zauważyć istnienie dużej korelacji w lokalnym uporządkowaniu atomów. Chociaż brak uporządkowania dalekiego zasięgu powoduje przypadkowość położenia atomów w dalszych odległościach, struktura w skali atomowej jest nieprzypadkowa dla odległości rzędu kilku odległości międzyatomowych od danego atomu. Informacji o uporządkowaniu bliskiego zasięgu dostarcza funkcja radialnego rozkładu atomów (RDF). Bezpośrednim świadectwem istnienia

uporządkowania bliskiego zasięgu w postaci dobrze określonych najbliższych i kolejnych sąsiednich warstw jest obecność wyraźnie widocznych pików, pierwszego i drugiego, w funkcji RDF. Brak uporządkowania dalekiego zasięgu przejawia się faktem, iż oscylacje funkcji RDF zanikają powyżej trzeciego lub czwartego pików.

Funkcję rozkładu radialnego atomów RDF można otrzymywać, poprzez transformatę Fouriera, z eksperymentów dyfrakcyjnych. Inną postacią funkcji RDF jest tzw. zredukowana funkcja rozkładu radialnego atomów (RRDF) [1].

W pracy przedstawiono funkcje RDF dla półprzewodników amorficznych As-Ge-S.

EKSPERYMENT

Pomiary przeprowadzono dla próbek o składzie: $\text{As}_{28,6}\text{Ge}_{9,5}\text{S}_{61,9}$, $\text{As}_{11,8}\text{Ge}_{23,5}\text{S}_{64,7}$, $\text{As}_{6,25}\text{Ge}_{28,125}\text{S}_{65,626}$, $\text{As}_{16}\text{Ge}_{24}\text{S}_{60}$, $\text{As}_8\text{Ge}_{32}\text{S}_{60}$.

Do pomiarów rentgenowskich użyto dyfraktometru rentgenowskiego DRON 2.0 z goniometrem horyzontalnym GUR-5 i monochromatorem grafitowym w wiązce pierwotnej. Zastosowano lampę z anodą miedzianą o długości fali monochromatycznej wiązki promieni rentgenowskich wynoszącej $\lambda=0,154178$ nm. Promieniowanie rejestrowane było w zakresie kątowym od 10° do 140° (w skali 2θ) z krokiem $\Delta\theta=0,2^\circ$.

WYNIKI

Z natężenia promieniowania rozproszonego na substancji amorficznej otrzymujemy zredukowaną funkcję interferencji [2,3]:

$$F(k) = \int_0^{\infty} 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] \sin(kr) dr \quad (1)$$

gdzie: r -odległość od danego atomu; $\rho(r)$ -funkcja gęstości atomowej w odległości r od danego atomu w jednostce objętości; ρ_0 -średnia gęstość atomowa; k jest wektorem rozpraszania ($k=4\pi\sin\theta/\lambda$, gdzie λ -długość fali padającego promieniowania, 2θ jest kątem rozpraszania).

Funkcja rozkładu radialnego atomów (RDF) określa prawdopodobieństwo znalezienia sąsiedniego atomu w odległości między r a $r+dr$. Jest ona zdefiniowana jako:

$$H(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + rG(r) \quad (2)$$

$G(r)$ jest zredukowaną funkcją rozkładu radialnego atomów (RRDF) otrzymywaną poprzez transformatę Fouriera zredukowanej funkcji interferencji $F(k)$ i opisywaną wzorem:

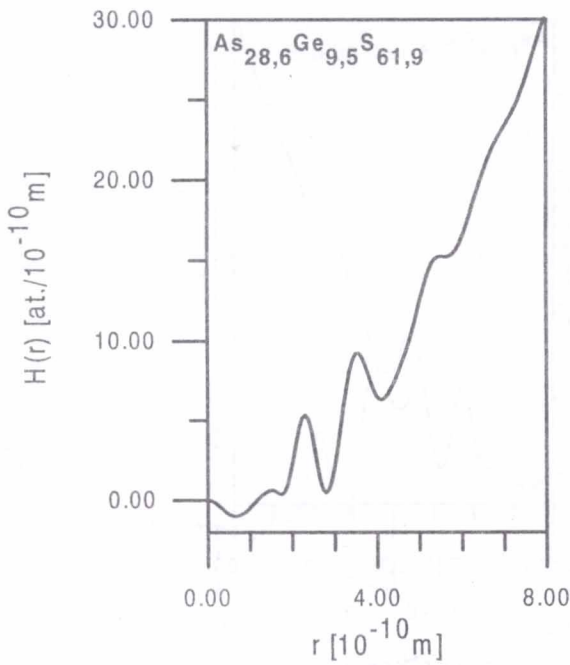
$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = (2/\pi) \int_0^\infty F(k) \sin(kr) dk \quad (3)$$

Funkcję RDF można więc przedstawić jako:

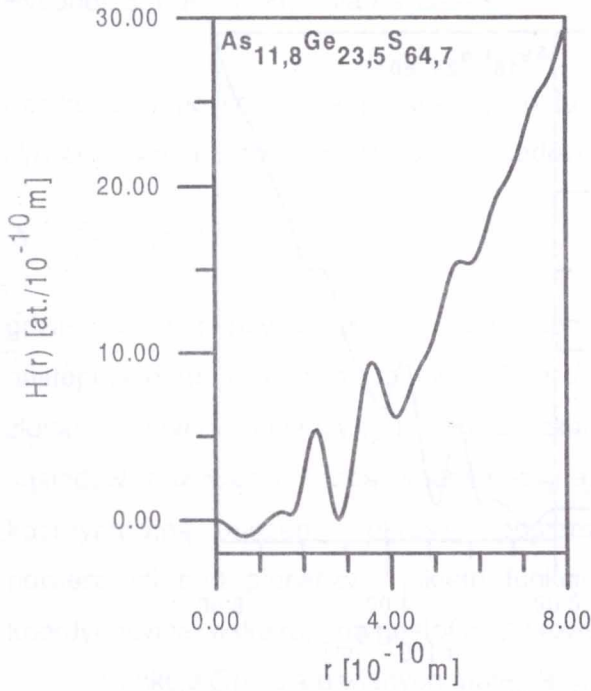
$$H(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + (2r/\pi) \int_0^\infty F(k) \sin(kr) dk \quad (4)$$

Funkcje $H(r)$ i $G(r)$ zostały obliczone według procedury Renningera-Kaplowa [4].

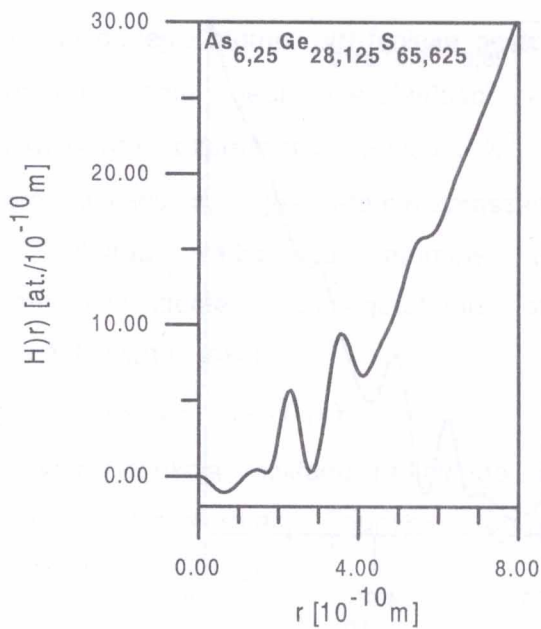
Rys.1-5 przedstawiają funkcje $H(r)$ dla badanych materiałów.



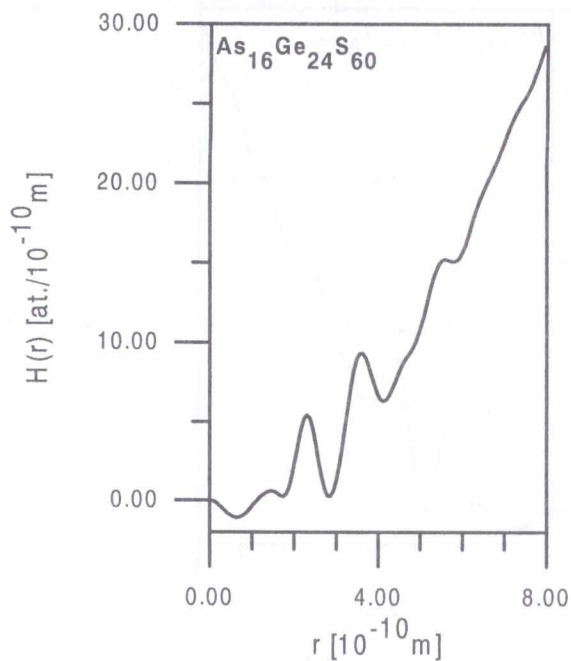
Rysunek 1. Funkcja $H(r)$ dla $\text{As}_{28,6}\text{Ge}_{9,5}\text{S}_{61,9}$.



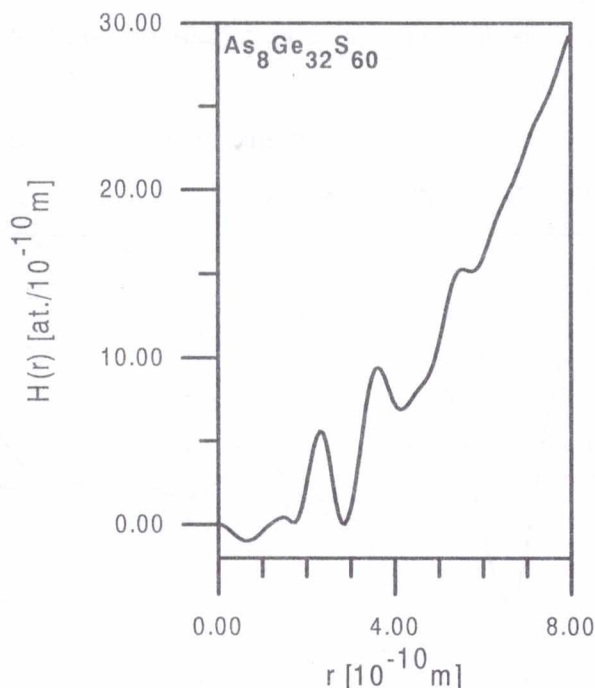
Rysunek 2. Funkcja $H(r)$ dla $\text{As}_{11,8}\text{Ge}_{23,5}\text{S}_{64,7}$.



Rysunek 3. Funkcja $H(r)$ dla $\text{As}_{6,25}\text{Ge}_{28,125}\text{S}_{65,625}$.



Rysunek 4. Funkcja $H(r)$ dla $\text{As}_{16}\text{Ge}_{24}\text{S}_{60}$.



Rysunek 5. Funkcja $H(r)$ dla $\text{As}_8\text{Ge}_{32}\text{S}_{60}$.

Scałkowana powierzchnia pierwszego dobrze określonego piksu funkcji $H(r)$ odpowiada liczbie najbliższych sąsiadów.

$$N = \int_{r_0}^r 4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (5)$$

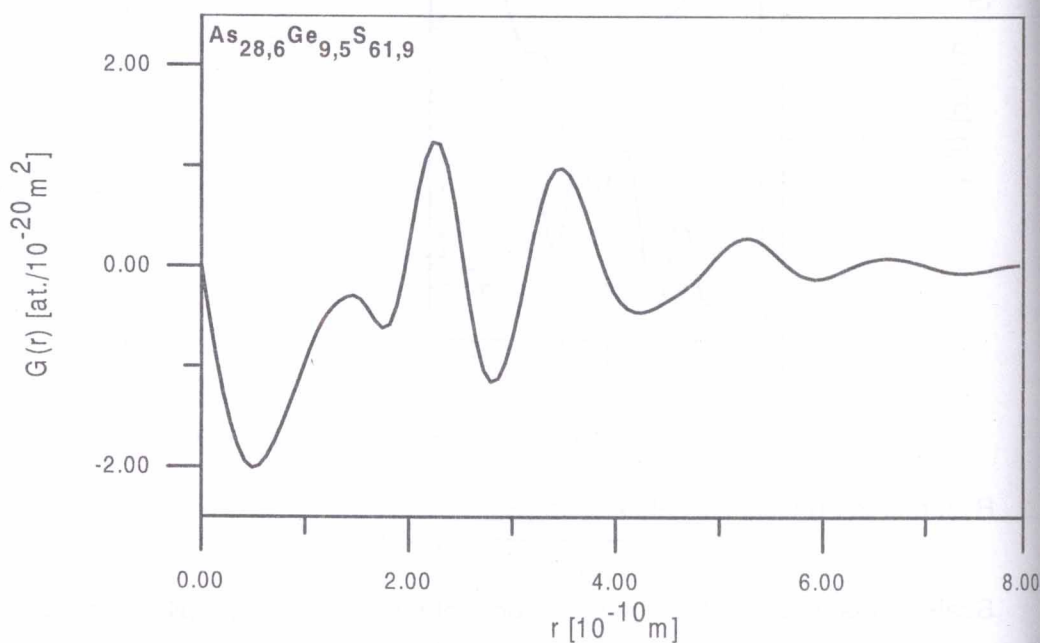
gdzie: r_0 i r odpowiadają minimum odpowiednio poprzedzającemu i następującemu po pierwszym piksu. Pole to jest równe liczbie atomów zlokalizowanych pomiędzy r_0 i r . Liczbę otaczających atom najbliższych sąsiadów nazywamy liczbą koordynacyjną. Tak więc średnią liczbę koordynacyjną możemy określić poprzez wyznaczenie całkowitej powierzchni pod pierwszym piksem funkcji $H(r)$ [3,5]. Wartość liczby koordynacyjnej wskazuje na gęstość upakowania atomów.

Funkcje $G(r)$ dla badanych materiałów przedstawiają Rys.6-10.

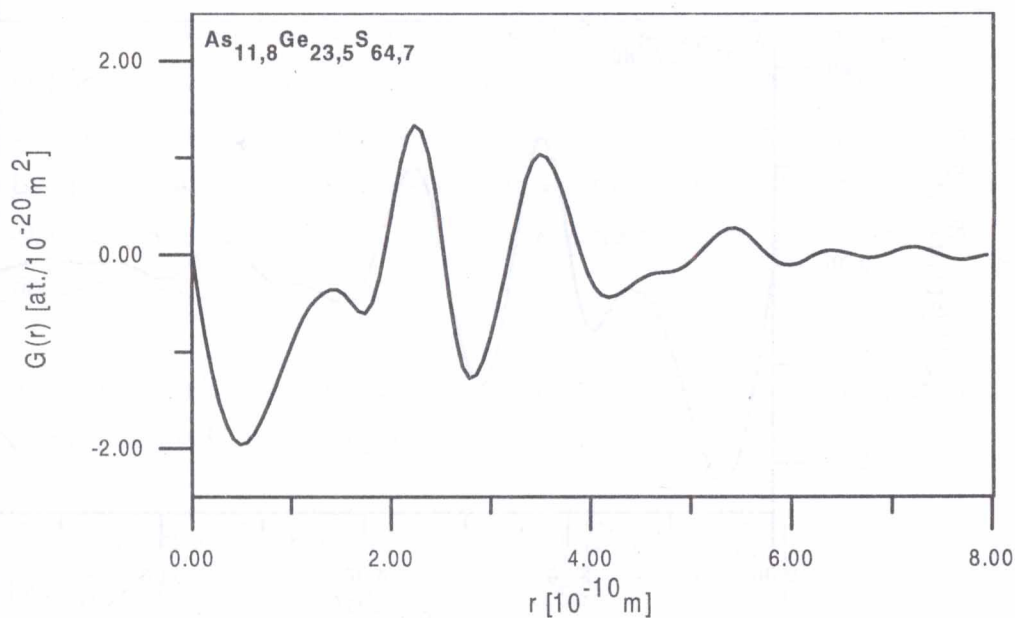
Maksima w funkcji $G(r)$ odpowiadają tym odległościom r , dla których lokalna gęstość $\rho(r)$ jest większa niż średnia gęstość atomowa ρ_0 ,

a minima tym odległościom r dla których jest ona niższa niż średnia gęstość atomowa ρ_0 .

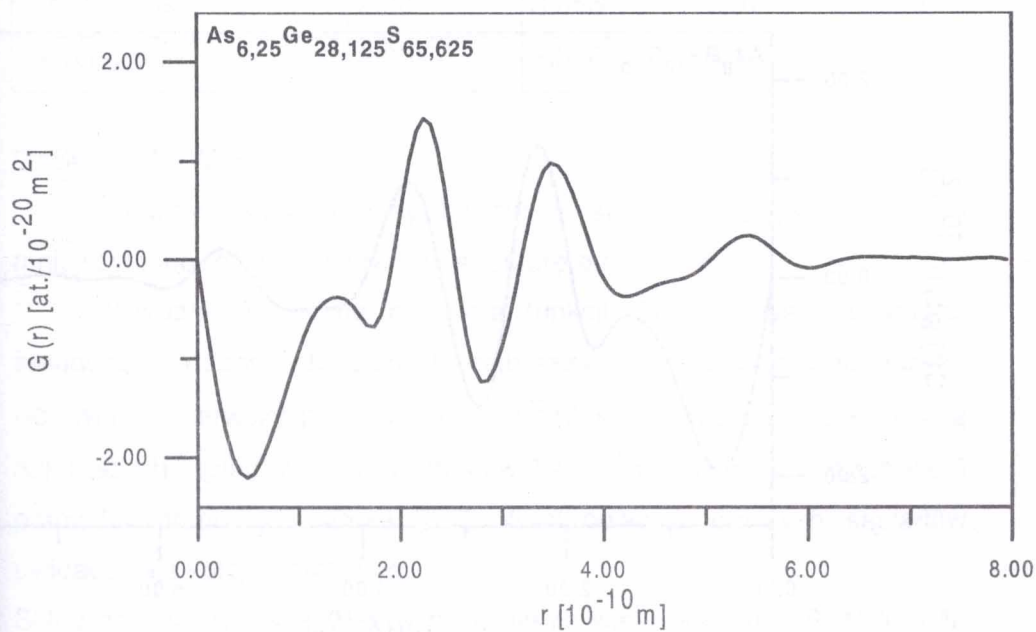
Kształt funkcji $G(r)$ wskazuje na istnienie uporządkowania bliskiego zasięgu w badanych materiałach do odległości około $6 \times 10^{-10} \text{ m}$.



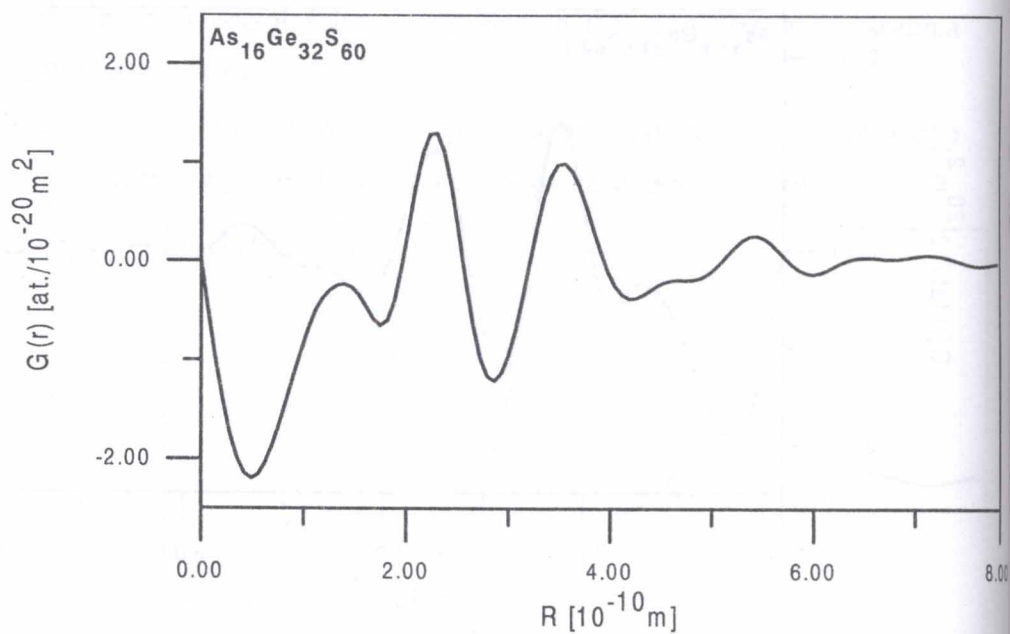
Rysunek 6. Funkcja $G(r)$ dla $\text{As}_{28,6}\text{Ge}_{9,5}\text{S}_{61,9}$.



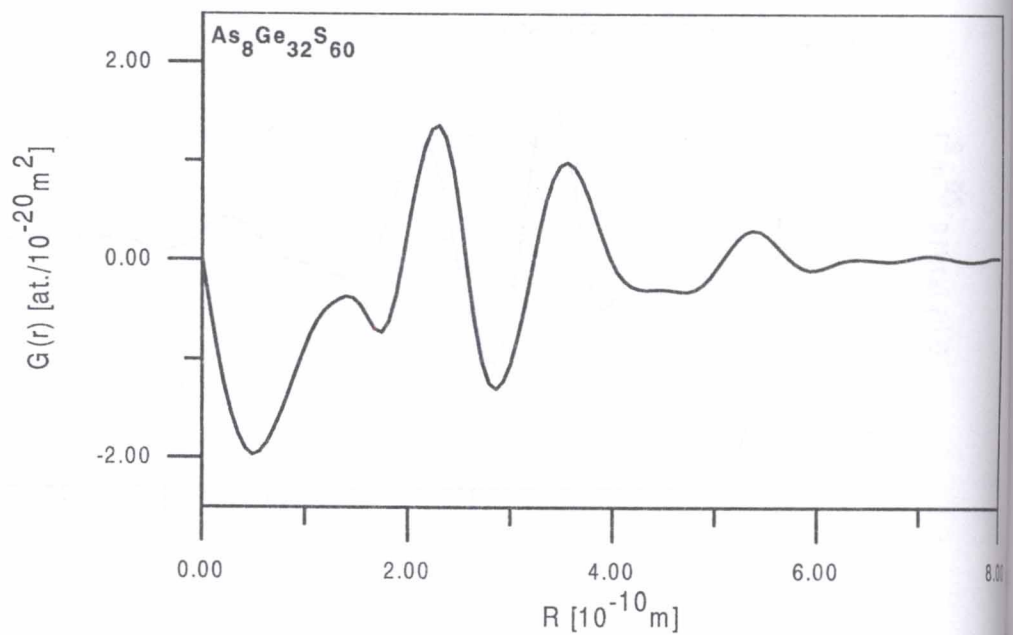
Rysunek 7. Funkcja $G(r)$ dla $\text{As}_{11,8}\text{Ge}_{23,5}\text{S}_{64,7}$.



Rysunek 8. Funkcja $G(r)$ dla $\text{As}_{6,25}\text{Ge}_{28,125}\text{S}_{65,625}$.



Rysunek 9. Funkcja $G(r)$ dla $\text{As}_{16}\text{Ge}_{24}\text{S}_{60}$.



Rysunek 10. Funkcja $G(r)$ dla $\text{As}_8\text{Ge}_{32}\text{S}_{60}$.

Pierwsze maksimum w funkcji $G(r)$ dla każdej z badanych próbek jest obserwowane dla $r_1=2,301 \times 10^{-10}\text{m}$, drugie dla $r_2=3,556 \times 10^{-10}\text{m}$.

W Tabeli 1 zostały zebrane średnie wartości liczb koordynacyjnych N dla badanych materiałów obliczone według wzoru (5) oraz położenia dwóch głównych pików funkcji $G(r)$; r_1 -położenie pierwszego pik; r_2 - położenie drugiego pik.

Tabela 1. Położenia pików r_1 i r_2 funkcji $G(r)$ oraz średnia liczba koordynacyjna N dla badanych próbek.

Skład chemiczny próbki	$r_1 [10^{-10}\text{m}]$	$r_2 [10^{-10}\text{m}]$	N
$\text{As}_{28,6}\text{Ge}_{9,5}\text{S}_{61,9}$	2,301	3,556	2,92
$\text{As}_{11,8}\text{Ge}_{23,5}\text{S}_{64,7}$	2,301	3,556	2,99
$\text{As}_{6,25}\text{Ge}_{28,125}\text{S}_{65,625}$	2,301	3,556	3,17
$\text{As}_{16}\text{Ge}_{24}\text{S}_{60}$	2,301	3,556	2,97
$\text{As}_8\text{Ge}_{32}\text{S}_{60}$	2,301	3,556	3,10

DYSKUSJA I WNIOSKI

Badany układ potrójny bogaty w siarkę $\text{As}_x\text{Ge}_y\text{S}_{1-x-y}$ z $x+y$ mniejszym lub równym 0,4 tworzy strukturę amorficzną.

Wyraźnie widoczne maksima funkcji $G(r)$ (pierwsze i drugie) świadczą o dobrze określonych najbliższych i kolejnych najbliższych warstwach. Pierwszy pik ($r_1=2,301 \times 10^{-10}\text{m}$) jest związany z obecnością najbliższych sąsiadów. Jego wartość wskazuje na obecność wiązań As-S pomiędzy arsenem i siarką [6,7]. Występowanie dalszych sąsiadów uwiadcniają kolejne maksima.

Skład chemiczny wskazywałby na istnienie wielu wiązań S-S, S-As i S-Ge, natomiast nie istnieją wiązania Ge-Ge, As-As i Ge-As, ze względu na rzadkie rozmieszczenie tych atomów w strukturze. Ponieważ trójwartościowy arsen wiąże się z trzema atomami siarki, więc liczba

koordynacyjna dla atomu arsenu wynosi $N=3$. Wartość doświadczalna liczby koordynacyjnej wyliczona jako pole pod pierwszym pikiem funkcji RDF również wynosi trzy, co świadczy, że atomem centralnym jest atom arsenu a atomy otaczające to atomy siarki. Położenie pierwszego pików w odległości $r_1=2,3 \times 10^{-10} \text{m}$ jest więc odległością pomiędzy atomami As-S. Druga warstwa atomów leżąca w odległości $r_2=3,5 \times 10^{-10} \text{m}$ od atomu centralnego As też składa się z atomów siarki. Świadczy to o tworzeniu się łańcuchów składających się z atomów siarki łączących atomy arsenu lub germanu. Stopień połączeń między łańcuchami zależy w istotny sposób od koncentracji łączących je domieszek. Ze wzrostem koncentracji As lub Ge liczba oddzielnych jednostek molekularnych szybko spada.

LITERATURA

1. R. Zallen, *Fizyka ciał amorficznych*, PWN, Warszawa (1994)
2. L. Dargel-Sulir, M. Pyka, A. Kozłowski, *Acta Phys. Polon.*, A62, 91 (1982)
3. L.I. Tatarinowa, *Struktura Twierdych Amorfnych i Zidkich Wjescziestw Moskwa* (1983)
4. A. Renninger, R. Kaplow, *Computer Program for Radial Distribution Analyses of X-ray, Electron Diffraction Data*, Massachusetts Institute of Technology (1968)
5. G.S. Cargill III in: *Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances*, ed. I. Hargittai and W.J. Orville-Thomas, Akademiai Kiado, Budapest, (1981)
6. K. Saitoh, O. Uemura, T. Usuki, Y. Kameda, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 192&193, 286 (1995)
7. T. Usuki, O. Uemura, S. Iwabuchi, Y. Kameda, M. Sakurai