

УДК 539.1.043+539.213+539.27

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

П. В. ПАВЛОВ

СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА АМОРФНОГО ГЕРМАНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 19 IV 1972)

Ионная бомбардировка кристаллов приводит к нарушению периодического расположения атомов в пространстве. При некоторых критических дозах облучения, зависящих от энергии и сорта ионов, кристаллическое состояние становится неустойчивым и переходит в аморфное состояние. Обратный переход возможен лишь при отжиге.

В настоящей работе, на основании анализа кривых радиального распределения атомной плотности, приводятся соображения о структуре ближнего порядка аморфного германия.

Объектом исследования были аморфные пленки германия, полученные напылением в вакууме на холодную подложку NaCl и бомбардировкой поликристаллических пленок германия (пленки напылялись на подложки NaCl, подогреваемые до 400°С) ионами Ar^+ , N^+ и Xe^+ . Энергия ионов $E = 50$ кэВ, доза $D = 6 \cdot 10^{15}$ ион/см². Для ионов Xe^+ $D = 6 \cdot 10^{12}$ ион/см². Вакуум в области мишени был не хуже $2 \cdot 10^{-5}$ тор. С целью уменьшения адсорбции органических паров при облучении применялась азотная ловушка, а мишень подогревалась до 100°С. Пленки облучались непосредственно на подложках NaCl. Толщина пленок была ~ 200 Å.

Расшифровка структуры ближнего порядка производилась по электрограммам при помощи метода фурье-анализа с использованием кривых почернения по методике, предложенной в (1).

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые радиального распределения для аморфных пленок германия, полученных напылением в вакууме и бомбардировкой ионами аргона. В табл. 1 дано положение максимумов на кривых радиального распределения для всех рассматриваемых нами случаев, здесь же для сравнения приведены межатомные расстояния в кристаллическом германии.

Сопоставление кривых радиального распределения показывает, что, независимо от способа получения пленок, кривые почти полностью идентичны. Так, первый и второй ближайшие пики находятся на расстояниях 2,45 и 3,97 Å, как и в кристаллическом германии. Площади под первыми двумя пиками соответствуют тому, что координация в первой и второй координационных сферах равна соответственно 4 и 12, т. е. снова как и в кристаллическом германии. Это говорит о том, что структура ближнего порядка аморфного германия сохраняется такой же, как и в кристаллическом германии. Основным элементом структуры остается тетраэдр с ребром 3,97 Å и длинами связей Ge—Ge, равными $\sim 2,45$ Å. Для других координационных сфер нет полного соответствия между расположением атомов в кристаллической и аморфной фазах. Например, на кривых радиального распределения (см. табл. 1) нет пика, соответствующего расстоянию 4,65 Å в кристаллическом германии, зато имеется пик на расстоянии 5,03–5,07 Å, которого нет вообще в кристаллическом германии. Отсюда следует, что аморфный германий составлен не только из материала со структурой типа алмаза и расстояниями, идентичными расстояниям в кристаллическом германии.

Аналогичная ситуация наблюдается и для аморфного кремния. Колеман и Томас ⁽³⁾, анализируя кривые радиального распределения для кремния, пришли к заключению, что аморфный кремний состоит из 60% материала, структура которого соответствует структуре типа алмаза, 40% — со структурой, в которой атомы расположены по закону пентагонального додекаэдра. Григоровичи и Манайла ⁽⁴⁾ постулировали такую же структуру для аморфного германия. Более того, в ⁽⁵⁾ показано, что

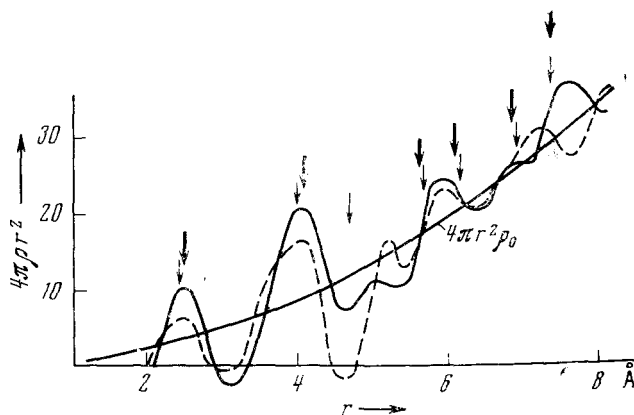


Рис. 1. Кривые радиального распределения для аморфных пленок германия, полученных сублимацией в вакууме и бомбардировкой ионами Ag^+ (пунктир). Стрелками указаны межатомные расстояния в кристаллическом германии

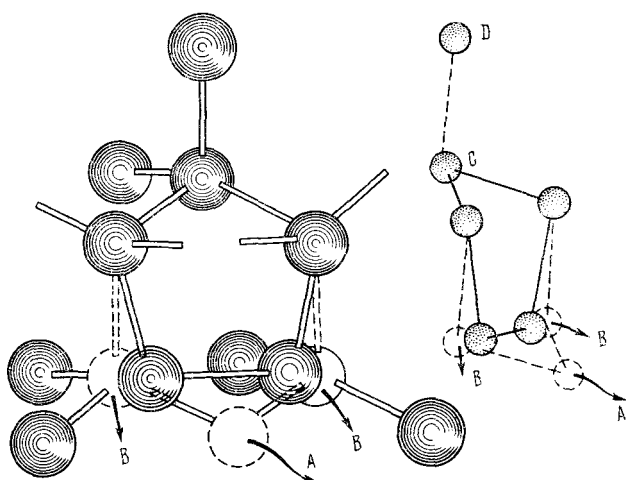


Рис. 2. Схема образования пентагональных колец в структуре типа алмаза при ионной бомбардировке. $AC = 4,65 \text{ \AA}$, $AD = 6,87 \text{ \AA}$

возможность образования пентагональных колец облегчается наличием дефектов (кластеров, микропустот и др.). Поэтому при ионной бомбардировке полупроводника, когда вносится большое количество самых разнообразных дефектов, по-видимому, вероятность образования пентагональных колец возрастает.

На рис. 2 приведена схема образования таких колец из гексагональных, являющихся характерными для идеальной структуры типа алмаза. При выбивании налетающим ионом атома А из узла атомы, находящиеся в положениях В, сблизятся настолько, насколько это позволяет жесткость

Положение максимумов кривой радиального распределения (в Å) для аморфного германия, полученного путем сублимации (1,2) и путем ионной бомбардировки Ar^+ (3), N^+ (4), Xe^+ (5), и межатомные расстояния в кристаллическом германии (6)

1	2 (2)	3	4	5	6	1	2 (2)	3	4	5	6
2,47	2,41—2,54	2,45	2,43	2,49	2,43	—	5,60	—	5,74	—	5,62
4,09	3,95—4,14	4,12	3,96	4,05	3,97	5,92	5,95—6,16	5,95	—	6,00	6,12
—	—	—	—	—	4,65	6,80	6,80	—	—	—	6,87
5,03	—	5,07	5,05	5,05	—	7,60	7,30	7,15	7,25	7,60	7,31

связи. Указанное сближение, естественно, будет облегчаться по мере накопления дефектов, так как появится возможность поворотов тетраэдров из атома германия. Образование пентагональных колец и их приспособление к архитектуре основного гексагонального мотива, по-видимому, приводит к появлению в структуре аморфного германия нового расстояния $\text{Ge}-\text{Ge}$, равного ~ 5 Å, наблюдаемого на всех кривых радиального распределения независимо от способа получения аморфного германия. Бомбардировка германия приводит к исчезновению расстояний 4,65 и 6,87 Å между атомами германия в положениях А и С и А и D (см. рис. 1, табл. 1 и рис. 2).

Таким образом, мы можем констатировать, что структура аморфных пленок германия, полученных напылением в вакууме, представляет смесь гексагональных и пентагональных колец (появляется новое расстояние 5,03—5,07 Å, исчезает расстояние 4,65 Å и сохраняется расстояние 6,80 Å). Структура аморфного германия, полученного ионной бомбардировкой, при дозах аморфизации преимущественно состоит из пентагональных колец (исчезают расстояния 4,65 и 6,80 Å и появляется новое расстояние ~ 5 Å). Это означает, что из каждого гексагона выбивается при аморфизации в среднем один атом, что соответствует концентрации ~ 17 ат.%. Из данных теоретического расчета кривых распределения вакансий ⁽⁶⁾ следует, что доза аморфизации соответствует концентрации вакансий ~ 16 ат.%, т. е. совпадение получается вполне удовлетворительное. Разумеется, указанная оценка является приближенной, так как расчетные значения концентрации вакансий зависят от принятого значения энергии смещения, модели выбивания атомов и оценка не учитывает рекомбинации.

Проведенный анализ структуры аморфного германия дает дополнительную информацию о механизме аморфизации и подтверждает ранее высказанную нами ⁽⁷⁾ точку зрения о том, что процессы аморфизации могут быть объяснены в рамках представлений об образовании точечных дефектов без привлечения гипотезы о тепловых пиках ⁽⁸⁾.

Горьковский исследовательский
физико-технический институт
Горьковского государственного университета
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
19 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Татарина, Тр. Инст. кристаллографии АН СССР, **11**, 104 (1955).
² H. Richter, G. Breitling, Zs. Naturforsch., **13a**, 988 (1959). ³ M. V. Coleman, D. I. Thomas, Phys. Stat. Sol., **24**, 3 (1967). ⁴ R. Grigorovici, R. Manaila, Thin Sol. Films, **1**, 344 (1967—1968). ⁵ M. H. Brodsky, J. Vac. Technol., **9**, 125 (1971). ⁶ П. В. Павлов, Д. И. Тетельбаум и др., ФТТ, **8**, № 9, 2679 (1966). ⁷ П. В. Павлов, Д. И. Тетельбаум, ДАН, **175**, № 4, 823 (1967). ⁸ J. R. Parsons, Phil. Mag., **12**, № 120, 1159 (1965).