

УДК 538.9

ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО ГЕРМАНИЯ ПО ДАННЫМ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2002 г. А. Н. Деев¹, Р. Г. Валеев¹, Ю. А. Бабанов², Ю. В. Рац¹, П. Н. Крылов³, В. М. Кобзиев³

¹Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

²Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 01.10.2001 г.

Методом EXAFS-спектроскопии изучалась локальная атомная структура германия, полученного в виде пленки на полиимидной подложке методом ионно-кластерного распыления. Предложен новый подход к решению обратной задачи EXAFS с использованием метода регуляризации по Тихонову с пробными функциями и итерациями. Получены парные корреляционные функции и параметры первых трех координационных сфер (длины связи, координационные числа, среднеквадратичные отклонения, коэффициенты асимметрии) для кристаллического и аморфного состояний материала.

ВВЕДЕНИЕ

Германий является одним из традиционных материалов в технологии получения электронных и оптических устройств. Известно, что монокристаллический Ge имеет кристаллическую решетку типа алмаза (параметр решетки $a = 5.658 \text{ \AA}$ при $T = 300 \text{ K}$), в которой радиусы первых трех координационных сфер равны 2.450, 4.001 и 4.691 $\text{\AA}$, их координационные числа – 4, 12 и 12.

Локальные структурные свойства кристаллического и аморфного Ge хорошо изучены различными методами: рассеянием рентгеновских лучей и нейтронов, спектроскопией протяженных тонких структур рентгеновских спектров поглощения – EXAFS-спектроскопией (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [1–3].

Результаты первых исследований кристаллического и аморфного Ge методом EXAFS-спектроскопии представлены в [4].

Многие авторы [5, 6] исследовали температурные зависимости параметров локальной атомной структуры Ge от кристаллического и аморфного состояний до жидкого. В литературе также приведены данные по зависимости параметров локальной атомной структуры Ge, аморфизованного ионами, от вносимой дозы [7, 8].

Традиционным методом обработки EXAFS-данных является фурье-фильтрация из нормированной осциллирующей части рентгеновского спектра поглощения вклада нескольких первых координационных сфер и многопараметрическая подгонка выделенного вклада. При этом параметрами подгонки являются параметры ближайшего атомного окружения – радиусы координационных сфер, соот-

ветствующие координационные числа, среднеквадратичные отклонения радиусов и параметры асимметрии.

В данной работе исследовались образцы кристаллического и аморфного Ge, полученные методом ионно-кластерного распыления порошка в вакууме на полиимидные подложки. Получены EXAFS-спектры на GeK-крае поглощения. Для определения парных корреляционных функций (ПКФ) из EXAFS-данных предложен новый подход к решению обратной задачи с использованием метода регуляризации по Тихонову с пробными функциями. В качестве последних использовались модельные ПКФ кристаллического Ge. Получены параметры для первых трех координационных сфер (длины связи, координационные числа, среднеквадратичные отклонения, коэффициенты асимметрии) для кристаллического и аморфного состояний материала.

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АЛГОРИТМ

Нормированная осциллирующая часть $\chi(k)$ рентгеновского спектра поглощения за K-краем в приближении однократного рассеяния связана с ПКФ $g(r)$ интегральным уравнением [9, 10]:

$$u(k) = \int_a^b A(k, r)g(r)dr, \quad (1)$$

где

$$u(k) = k\chi(k) - \int_b^{\infty} A(k, r) dr, \quad (2)$$

$$A(k, r) = -4\pi\rho_0 R(k) f(k, r) \exp[-2r/\lambda(k)] \times \sin[2kr + 2\delta_1(k) + \varphi(k, r)], \quad (3)$$

где ρ_0 – атомная плотность, $R(k)$ – редуцирующий фактор, k – волновое число, $f(k, r)$ и $\varphi(k, r)$ – амплитуда и фаза обратного рассеяния, $\lambda(k)$ – средняя длина свободного пробега фотоэлектрона, $2\delta_1(k)$ – фазовый сдвиг на центральном атоме; a, b – интервалы задания ПКФ $\{g(r) = 0$ при $r < a$ и $g(r) = 1$ при $r > b\}$. Все упомянутые функции могут быть рассчитаны с помощью программы FEFF [3, 10].

Уравнение (1) является интегральным уравнением Фредгольма 1-го рода, и нахождение его решения относительно $g(r)$ является обратной некорректно поставленной задачей. Один из традиционных методов решения подобных задач – метод регуляризации описан в [11].

При численном решении интегральное уравнение (1) было приведено к дискретной, матричной, форме. Далее было получено регуляризованное решение [9, 12]:

$$\mathbf{g} = [\mathbf{A}^* \mathbf{A} (\mathbf{1} + \mathbf{B})]^{-1} (\mathbf{A}^* \mathbf{u} + \mathbf{A}^* \mathbf{A} \mathbf{B} \mathbf{g}_{tr}), \quad (4)$$

где $\mathbf{g}_{tr}$ – пробная функция, $\mathbf{B}$ – трехдиагональная регуляризирующая матрица, вдоль главной диагонали которой находятся $\alpha + 2\beta$, а вдоль двух соседних – $(-\beta)$. Здесь α и β – безразмерные параметры регуляризации. Таким образом регуляризованная матрица $\mathbf{A}^* \mathbf{A} (\mathbf{1} + \mathbf{B})$ является положительно определенной матрицей, имеющей обратную.

Если положить $\mathbf{g}_{tr} = 0$, то мы получим, так называемое, тихоновское решение. Характерной особенностью такого решения будет наличие отрицательных выбросов, окружающих основные пики. Ситуация существенно улучшается, если пробная функция не сильно отличается от искомой ПКФ; например, положения максимумов пиков, их амплитуда и дисперсия могут быть неточными, но, тем не менее, решение (4) будет гораздо ближе к искомой ПКФ, чем пробная функция.

При исследовании кристаллических образцов методом EXAFS-спектроскопии в качестве пробной функции бралась ПКФ, вычисленная по известным кристаллографическим значениям.

Далее вводилась итерационная процедура уточнения пробной функции. Выделялись максимумы (выше 1/4 высоты) в области ожидаемого расположения и методом наименьших квадратов находились параметры аппроксимирующих гауссианов. В качестве новой пробной функции бралась сумма найденных гауссианов. Далее находилось решение с новой, уточненной, пробной функцией

и т.д. Полученное решение отличается от (4) введением оператора проекции P на сумму гауссианов:

$$\mathbf{g}_{n+1} = [\mathbf{A}^* \mathbf{A} (\mathbf{1} + \mathbf{B})]^{-1} (\mathbf{A}^* \mathbf{u} + \mathbf{A}^* \mathbf{A} \mathbf{B} \mathbf{g}_n), \quad (5)$$

Предложенная итерационная процедура легко осуществляется программным образом.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы были получены на модернизированной установке УВН-71-ПЗ с геттерным насосом, выполненным в виде магнетронного распылительного устройства с мишенью из Ti [13, 14]. Осаждение полупроводниковой пленки Ge осуществлялось методом ионно-кластерного распыления на полиимидную подложку в атмосфере Ar при остаточном парциальном давлении химически активных газов 10^{-9} – 10^{-11} Па и общем давлении 10^{-3} Па. При этом для получения аморфного слоя подложка поддерживалась при комнатной температуре, а в случае кристаллического слоя нагревалась до 300°C. Толщина слоя 0.2–0.5 мкм. Структурное состояние образцов контролировалось методами рассеяния рентгеновских лучей и микродифракцией.

EXAFS-спектры на GeK-крае поглощения были получены на спектрометре PAC-1 в геометрии на просвет. Использовалось тормозное излучение рентгеновской трубки БСВ-27 с Мо-антикатодом. Монохроматизация осуществлялась изогнутым кристаллом SiO_2 (1340) (межплоскостное расстояние $d = 1.18007 \text{ \AA}$ при $T = 300 \text{ K}$) с фокусировкой по Иоганну. Сканирование по углу осуществлялось гониометром ГУР-9 с шаговым двигателем (минимальный шаг 0.0025°). Во время съемки ~ 100 сканов набиралась статистика $\sim 3 \cdot 10^6$ импульсов на точку. При этом соотношение сигнал/шум $\sim 0.2\%$. Усреднением по многим сканам были получены EXAFS-спектры на GeK-крае поглощения ($E_K = 11104 \text{ эВ}$) для кристаллического и аморфного германия в диапазоне 10818–12114 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из экспериментальных данных были выделены нормированные осциллирующие части EXAFS-спектров для кристаллического и аморфного образцов. Они представлены на рис. 1 в сравнении с расчетным спектром, вычисленными программой FEFF [10] для кристаллического Ge с учетом многократного рассеяния. Из этих нормированных осциллирующих частей путем решения обратных задач с итерациями и пробной функцией, взятой в виде кристаллографической ПКФ, были получены ПКФ четвертой итерации (из пробных расчетов было выяснено, что 4 итерации – оптимальное количество для $\alpha = 2\beta = 0.05$). ПКФ представлены на рис. 2 вместе с ПКФ, восстановлен-

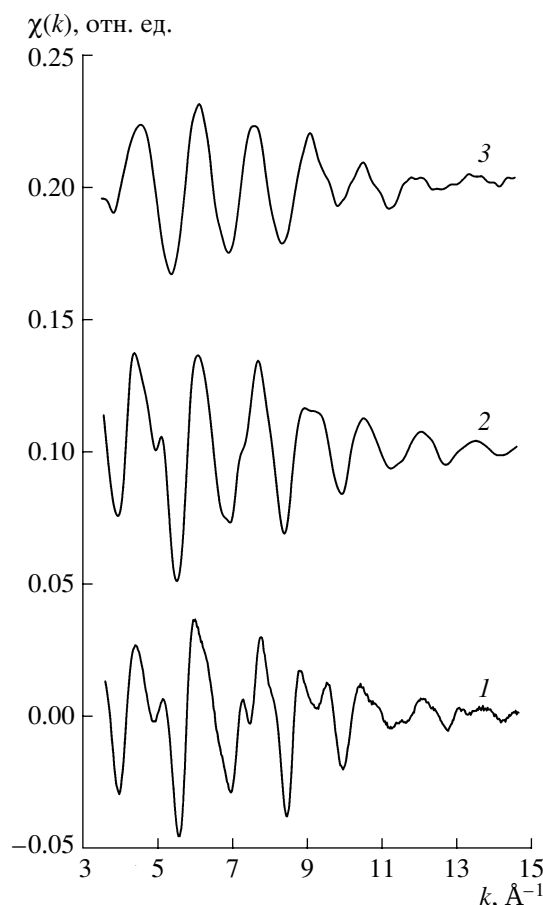


Рис. 1. Нормированные осциллирующие части EXAFS-спектров на GeK-крае поглощения: 1 – рассчитанная из кристаллографических данных с учетом вклада многократного рассеяния; 2 – экспериментальная для кристаллического состояния; 3 – экспериментальная для аморфного состояния. Кривые 2 и 3 смещены на 0.10 и 0.20, соответственно.

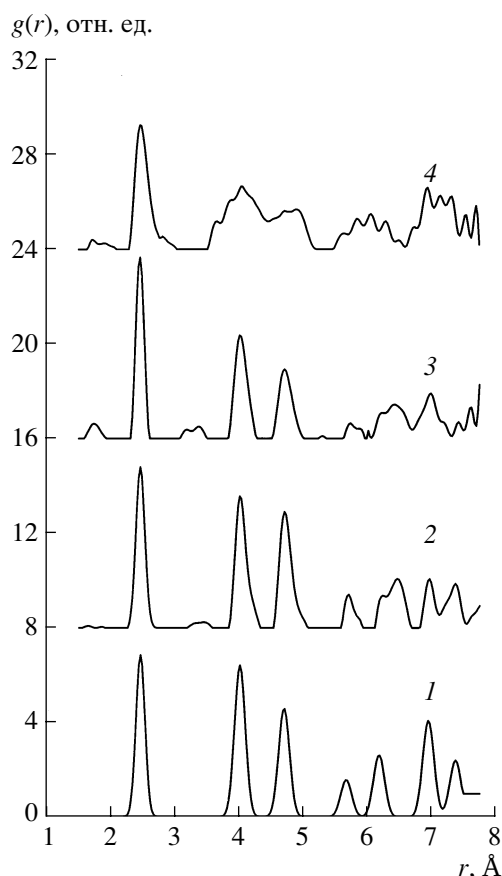


Рис. 2. Парные корреляционные функции: 1 – рассчитанная из кристаллографических данных; 2 – восстановленная из расчетной нормированной осциллирующей части (рис. 1', 1); 3 – восстановленная из экспериментальной $\chi(k)$ для кристаллического состояния (рис. 1, 2); 4 – восстановленная из экспериментальной $\chi(k)$ для аморфного состояния (рис. 1, 3). Кривые 2, 3 и 4 смещены на 8, 16 и 24, соответственно.

ной из “зашумленных” модельных данных (доля шума 0.5% от максимума огибающей). Полученные параметры локальной атомной структуры представлены в таблице.

Параметры первой сферы хорошо восстанавливаются как из модельных, так и экспериментальных данных в случае кристаллического состояния. В аморфном состоянии среднее ближай-

Параметры координационных сфер, полученные из ПКФ, после решения обратной задачи

Условия	R_1 , Е	N_1	α_1 , Å	β_1	R_2 , Å	N_2	R_3 , Å	N_3
Кристаллографическая модель	2.450	4	0.070	1	4.001	12	4.692	12
Восстановление из модельной $\chi(k)$	2.452 (0.005)	3.92 (0.20)	0.071 (0.010)	0.97 (0.04)	4.008 (0.008)	10.2 (1.0)	4.704 (0.010)	13.5 (1.5)
Кристаллическое состояние	2.447 (0.005)	3.86 (0.20)	0.072 (0.010)	0.97 (0.04)	4.008 (0.008)	8.0 (1.0)	4.700 (0.010)	7.2 (1.5)
Аморфное состояние	2.460 (0.005)	3.89 (0.20)	0.110 (0.010)	1.26 (0.04)	—	—	—	—

Обозначения. Здесь R_i – радиусы координационных сфер, N_i – соответствующие координационные числа, σ_1 – среднеквадратичное отклонение межатомного расстояния, β_1 – отношение правой полуширины пика к левой – коэффициент асимметрии. В скобках указаны погрешности

шее межатомное расстояние больше на 0.01 Å, распределение расстояний существенно шире и имеет асимметричную форму (рис. 2 и таблица), что в пределах ошибок находится в соответствии с данными [5–8]. Параметры 2- и 3- координационных сфер определяются неуверенно (кроме межатомных расстояний), что связано с неучетом вклада многократного рассеяния (он особенно велик для кристаллического состояния и существенно меньше для аморфного).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные EXAFS-исследования пленок кристаллического и аморфного германия, полученных методом ионного кластерного распыления. Получены нормированные осциллирующие части и решена обратная задача по восстановлению ПКФ методом, основанным на регулярном алгоритме [11] с пробными функциями и итерациями. Этот метод показал свою эффективность при решении обратной задачи для однокомпонентного материала. Он может быть использован для исследования методом EXAFS-спектроскопии локальной атомной структуры бинарных соединений в различных структурных состояниях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боровский И.Б., Ведринский Р.В., Крайзман В.Л. и др. // УФН. 1986. Т. 149. № 2. С. 275.
2. Lee P.A., Citrin P.H., Eisenberg P. et al. // Rev. Mod. Phys. 1981. V. 53. P. 769.
3. Rehr J.J., Albers R.C. // Rev. Mod. Phys. 2000. V. 72. № 3. P. 621.
4. Sayers D.E., Stern E.A., Lytle F.W. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 27. P. 1204.
5. Filipponi A., Di Cicco A. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 18. P. 12322.
6. Dalba G., Fornasini P., Grazioli M. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 15. P. 11034.
7. Ridgway M.C., Glover C.J., Yu K.M. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 19. P. 12586.
8. Glover C.J., Ridgway M.C., Yu K.M. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 7. P. 073204.
9. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия / Ред. Жидомиров Г.М. / Новосибирск: Наука, 1988. 306 с.
10. Zabinsky S.J., Rehr J.J., Ankudinov A. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 2995.
11. Тихонов А.Н. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. С. 501.
12. Babanov Yu.A., Vasin V.V., Ageev A.L. et al. // Phys. Stat. Sol. B. 1981. V. 105. P. 747.
13. Валеев Р.Г., Деев А.Н., Бабанов Ю.А. и др. // ФТП. 2001. Т. 35. № 6. С. 655.
14. Бесогонов В.В., Кобзиев В.Ф., Крылов П.Н. // ПТЭ. 2001. № 2. С. 269.

The Local Atomic Structure of the Crystalline and Disordered Germanium by Data of Exafs-spectroscopy Study

A. N. Deev, R. G. Valeev, Yu. A. Babanov, Yu. V. Rutz,
P. N. Krylov, V. M. Kobziev

The local atomic structure of crystalline and amorphous Ge layers evaporated by the ion-cluster sputtering method onto the polyimide substrate was studied by EXAFS. The new approach to solve the inverse EXAFS problem by Tikhonov's regularization method with trial function and iterations was proposed. Pair correlation functions and parameters of the first of three coordination sphere (bond lengths, coordination numbers, mean-square deviations and asymmetry parameters) for crystalline and amorphous states of material were determined.