

非晶态 As-Se 二元系短程结构的 EXAFS 研究*

王文采 葛森林 陈 玉

(北京大学物理系)

1985年11月1日收到

提 要

用12kW 转靶X射线衍射装置测定了非晶半导体 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$, $a\text{-AsSe}$ 以及 $a\text{-As}_{0.09}\text{Se}_{0.91}$ 的 k 吸收 EXAFS, $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 经 $T \leq T_g$ (玻璃转变温度)的不同温度处理后,亦进行了测定. 由获得的径向结构函数分析表明: 尽管 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 的短程结构与晶态 $c\text{-As}_2\text{Se}_3$ 十分相似,但经过低于 T_g 的退火处理后,其径向结构函数发生了一定的变化. 熔态淬火制备的 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 块体亦发生结构弛豫. 此外,在非晶态 As-Se 二元系中随 As 含量的变化,材料的近程结构亦不同.

一、引 言

$a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 是一种研究得较多的非晶态半导体,对其短程结构,利用大角散射法也曾作过一些研究工作^[1,2]. 但是,关于熔态淬火法制备的 As_2Se_3 非晶块体结构弛豫的研究,尚未见到有关报道. Nemanich 等人^[3]曾经研究了 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 薄膜的短程结构,发现非晶薄膜与淬态块体的结构有所不同,但经过玻璃转变温度的退火处理以后,非晶薄膜的结构即趋近于淬态块体. 结构弛豫与非晶材料性能及结构变化的关系是近年来非晶态研究中的重要课题之一,但是,绝大部分工作都集中在非晶态金属和合金方面,有关非晶态半导体结构弛豫的研究报道还不多.

扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS)是一种新的结构分析方法^[4]. 它是指多原子气体或凝聚态物质的X射线吸收系数在吸收限高能侧30—1000eV 范围内,随入射X光子能量的增大出现的起伏振荡. 这种振荡与吸收原子周围的原子对X射线吸收过程产生的光电子波的背散射密切相关,因而包含了吸收原子周围原子分布的结构信息. 由于X射线吸收限的能量是表征吸收原子特性的一个物理量,因而在多元系中通过测定其中某元素的EXAFS谱,经数据处理后即可获得该类原子周围近邻结构的有关参量. 所以,在多元系非晶态短程结构的研究上较通用的X射线大角散射法具有一定的优点,近年来得到相当的重视和发展.

本文利用12kW 转靶X射线衍射装置,通过测定EXAFS谱研究了 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 的短程结构及其退火后的结构变化,并对非晶态 As-Se 二元系中不同 As 含量对结构的影响

* 中国科学院科学基金资助的课题.

进行了分析。

二、实验方法和数据处理

非晶材料为熔态淬火法制备的块体。经 X 射线大角散射检验它们的散射均为典型的非晶漫散图象。将材料研磨成细粉, 均匀涂在 X 射线吸收系数很小的高分子聚合物薄膜上, 数层叠起制成试样。

用作对比的标样 As_2Se_3 晶体, 由非晶 As_2Se_3 块体等温加热晶化获得。晶化条件为: YT-8B 自动控温扩散炉在温度 $292 \pm 2^\circ\text{C}$, 真空度 $8 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 下, 保温一小时, 炉内缓冷至室温。处理后的材料, 经 X 射线衍射及扫描电子显微镜检测为晶态, X 射线能谱成份分析为: $\text{As}:\text{Se} = 2.02:3$ 。对 $\text{a-As}_2\text{Se}_3$ 在其它温度退火处理的热处理规程与晶化时相同, 但保温温度分别为 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 和 $180 \pm 2^\circ\text{C}$ 。180°C 对应于 $\text{a-As}_2\text{Se}_3$ 的玻璃转变温度 T_g 。

EXAFS 谱的测定采用透射法。实验在 RU-200 型 12kW 转靶 X 射线发生器和 D/max-rA 型 X 射线衍射仪上进行。LiF(200) 平晶作分光晶体。对 As-Se 二元系中两个组元的 k 吸收谱均进行了测定。选用的实验条件为, 管压 $V = 23\text{kV}$ 、管流 $I = 150\text{mA}$ (测定 As 的吸收谱); $V = 25\text{kV}$, $I = 180\text{mA}$ (测定 Se)。入射和散射狭缝均为 1° , 接收狭缝为 0.15mm , 阶梯扫描步长 $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ 。吸收前和吸收后的射线强度利用连续阶梯扫描法分别测定^[3]。入射的射线强度为 $\sim (1-2) \times 10^4/\text{s}$, 吸收后强度 $I \sim n \times 10^3/\text{s}$, 每步测定的时间 20s。

该二元系中分别以 As 或 Se 作为中心原子时, Debye-Waller 因子的测定是根据试样在室温和液氮温度下分别测定 k 吸收谱之后确定的。

实验数据取自同样实验条件下多次测量数据的平均值。由吸收曲线求出 EXAFS 谱采用通常的数据处理步骤^[4], 即分别扣除本底和单原子的吸收后获得。由 EXAFS 函数 $\chi(k)$ 经傅里叶变换后求得径向结构函数 RSF。最近邻结构参数的测定采用标样法。

三、实验结果及分析

表 1 和表 2 分别列出了由 As 或 Se 的 k 吸收 EXAFS 测定获得的有关非晶 As-Se

表 1 As-Se 非晶系中 As 的最近邻结构参量

参 量	试 样		a-As ₂ Se ₃		a-As ₂ Se ₃		a-As ₂ Se ₃		a-AsSe	
					90°C退火		180°C退火			
$r_1(\text{\AA})$			2.46	2.43 ^[6]	2.44		2.43		2.47	2.43 ^[6]
N_1 (配位数)			3.1	2.42 ^[6]	3.2		2.4		2.5	2.51 ^[6]
$\Delta\sigma_1^2$ ($\text{\AA}^2$)			0.0026		0.0032		0.0018		0.0036	

* $\Delta\sigma_1^2 = \sigma_{1a}^2 - \sigma_{1c}^2$ 表示非晶 (a) 与晶态 (c) 中第一配位层的原子与中心原子相对位置偏离的方均值之差

系第一配位层的结构参量。表 1 并给出了 Sagard 等人^[6]由 X 射线大角散射的研究结果, 以资比较。

表 2 As-Se 非晶系中 Se 的最近邻结构参量

参 量 \ 试 样	$r_1(\text{\AA})$	N_1	$\Delta\sigma_1^2(\text{\AA}^2)$
a-As ₂ Se ₃	2.49	2.2	0.0040
a-As _{0.03} Se _{0.97}	2.40	1.8	0.0041

由室温及液氮温度下分别测定 a-As₂Se₃ 的 EXAFS, 求出其第一配位层上的原子在这两个温度下的 σ_1^2 之差 $\Delta\sigma_1^2 = \sigma_{300\text{K}}^2 - \sigma_{80\text{K}}^2$ ^[4]。然后, 按照原子热振动的爱因斯坦模型, 还可以求出 a-As₂Se₃ 中以 As 或 Se 为中心原子、上述温度 T 时的 Debye-Waller 因子 $e^{-2k^2\sigma_T^2}$ 中的 σ_T^2 。其结果列于表 3。

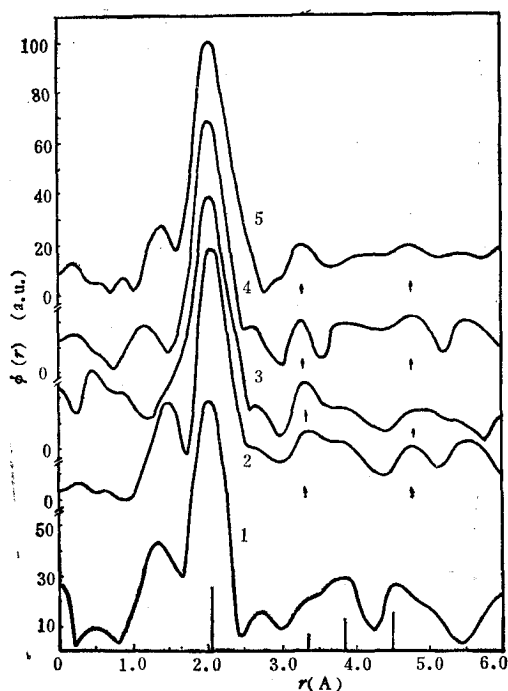


图 1 c-As₂Se₃ 及非晶 As-Se 系中 As 作为中心原子的径向结构函数 图中并示出晶态中近邻配位层对应的平均原子间距(未作相移修正), 曲线 1 为 c-As₂Se₃; 曲线 2 为 a-As₂Se₃; 曲线 3 为 a-As₂Se₃, 90°C 退火; 曲线 4 为 a-As₂Se₃, 180°C 退火; 曲线 5 为 a-AsSe

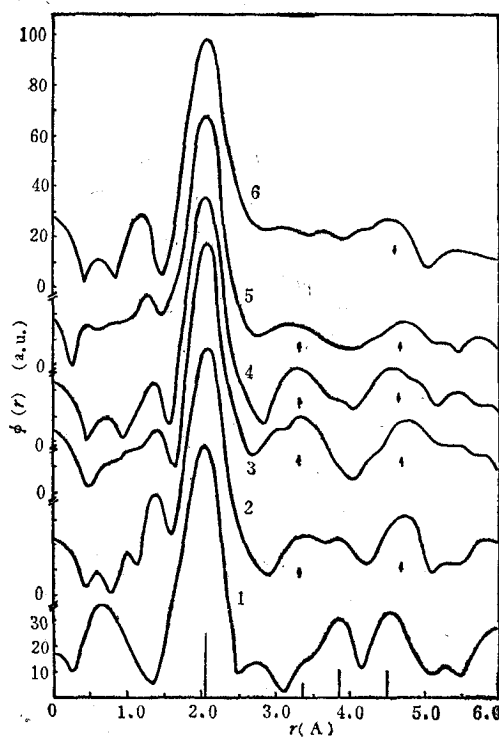


图 2 c-As₂Se₃ 及非晶 As-Se 系中 Se 作为中心原子的径向结构函数 其它说明同图 1, 曲线 6 为 a-As_{0.03}Se_{0.97}

表 3 a-As₂Se₃ 的 σ_T^2

中心原子 \ 参 量	$\sigma_{300K}^2(\text{\AA}^2)$	$\sigma_{300K}^2(\text{\AA}^2)$
As	0.0036	0.0019
Se	0.0044	0.0022

晶态 As₂Se₃ 以及 As-Se 二元非晶系中分别以 As 或 Se 原子为中心时的径向结构函数亦由图 1 和图 2 示出。

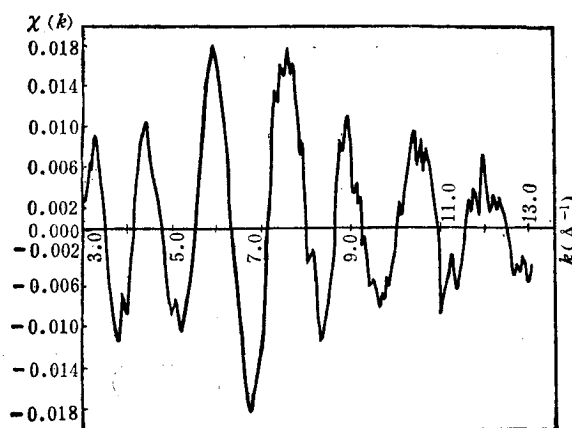
由列出的数据,可以明显地看出:

1. 晶态 As₂Se₃ 的第一近邻距 r_1 为 2.41 Å, 故 a-As₂Se₃ 的 r_1 较相应的晶态稍大。而且,所测定的其它非晶的第一近邻距: $r_{a-\text{AsSe}}$ 与 $r_{a-\text{As}_2\text{Se}_3}$ 相近, 而 $r_{a-\text{As}_{0.05}\text{Se}_{0.95}} < r_{a-\text{As}_2\text{Se}_3}$ 。退火后, a-As₂Se₃ 的 r_1 减小。

2. 与 c-As₂Se₃ 比较, a-As₂Se₃ 中第一配位层的原子存在位置无序 $\Delta\sigma_1^2$, 不同温度退火后,其 $\Delta\sigma_1^2$ 亦发生变化。

3. 非晶的 RSF 除第一峰外,随着距离的增大, c-As₂Se₃ 的一些结构峰已不再出现,表明其结构的长程无序。但是,如图 1 和图 2 所示, a-As₂Se₃ 的 RSF, 无论是以 As 还是以 Se 作为中心原子的分布函数,均在 4.7 Å 附近出现一个小的结构峰。这相应于材料中 5 Å 左右的原子层间距。而且,此峰在 a-As₂Se₃ 退火以后,以及 a-AsSe, a-As_{0.05}Se_{0.95} 的 RSF 上仍然出现,只是幅度降低、峰形变宽。

图 1 和图 2 上, 4.7 Å 附近的峰不大明显,这与本实验的分辨率不够高有一定关系。按照傅里叶变换的抽样定理, $2r\Delta k = \pi$, 而 $\Delta E(\text{eV}) \sim 7.6k\Delta k(\text{\AA}^{-1})$ 。因此,要分辨出 4.7 Å 处的峰,要求测定 EXAFS 谱的能量分辨率,在 $k = 5\text{\AA}^{-1}$ 处, $\Delta E = 12.7\text{eV}$, 随 k 值的增大, ΔE 亦增大。在本实验的条件下,我们通过测定 w 的 $L\gamma_3$ 发射线的宽度,得到在 $E = 11674.58\text{eV}$ 处, $\Delta E \sim 14.8\text{eV}$, Ag 的 $k\alpha_1$ 发射线二级衍射的线宽求得 $E = 11082.77\text{eV}$ 处, $\Delta E \sim 18.5\text{eV}$ 。因此,在测定的波段范围, ΔE 约为 15—18eV。分辨

图 3 a-As₂Se₃ 中 As 的 k 吸收 EXAFS 函数 $\chi(k)$

4.7 Å 附近的峰主要取决于 $k > 6 \text{ Å}^{-1}$ 的高 k 值 EXAFS 信息。另外,虽然由于射线强度较弱,高 k 部分的信息存在噪音的影响,但是,如图 3 所示,As 的 k 吸收 EXAFS 在 $k < 11 \text{ Å}^{-1}$ 的范围,谱的信噪比仍比较好。所以,从实验条件分析,分辨 4.7 Å 处的结构峰是可能的。此外,RSF 是由多次测量的原始数据平均后进行数据处理求得,以减小噪音的影响;改变 k 的取值范围,作过多次数据处理,4.7 Å 处的峰均出现。 $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ 经退火处理后,RSF 在 4.7 Å 附近也对应有峰。所以,在本实验的精度范围,可以确定 RSF 上的这个峰是和材料的一定结构特征相联系。

四、结 果 讨 论

1. 关于 $\text{c-As}_2\text{Se}_3$ 的结构。 As_2Se_3 晶体结构的研究指出^[7],它属于单斜晶系。As-Se 组成四面体三角锥单元,As 原子位于锥顶;这些小四面体通过 As, Se 原子交替连结形成 12 个原子组成的 As_6Se_6 原子环(图 4(a))。由此连结起来的小四面体构成一个原子层,这种原子层平行排列即构成晶体,如图 4(b) 所示。原子层内的 As, Se 原子由共价键结合,其价数分别为 3 和 2。而原子层间的结合则为范德瓦耳斯力。

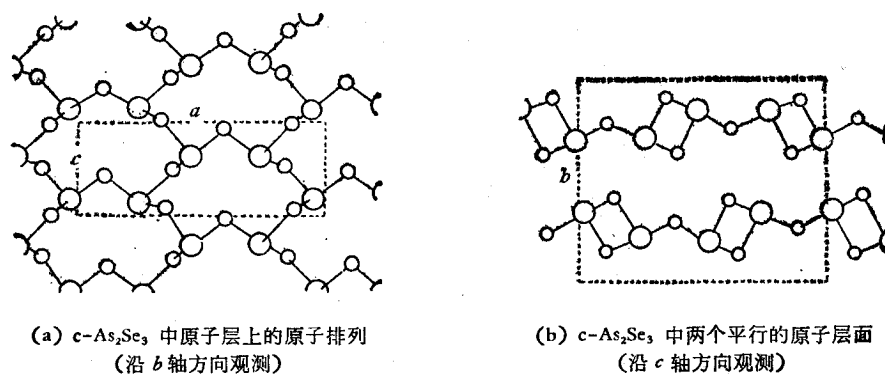


图 4

○为 As 原子; ◐为 Se 原子

根据其晶体结构,可以计算出以 As 或 Se 原子为中心的近邻配位层的原子与中心原子间的平均间距 r_i ,见表 4。

表 4

中心原子	$r_1(\text{Å})$	$r_2(\text{Å})$	$r_3(\text{Å})$	$r_4(\text{Å})$
As	2.41	3.64	4.3	4.6
Se	2.41	3.68	4.3	4.6

其中, $\sim 3.6 \text{ Å}$ 是 As_6Se_6 环中同类原子的最小间距, 4.6 Å 对应环内同类原子的第二间距,而 4.3 Å 则与原子层间的最小间距相对应。

本实验获得的 $\text{c-As}_2\text{Se}_3$ 的 RSF,其第二峰按高斯函数分解后,各峰的峰位见图 1 和图 2。它们分别和一定的原子间距值相对应。但由于 $\chi(k)$ 中包含相移因子,故傅氏变换

后 RSF 的峰位比相应原子间距的实际值要小. 与表 4 列出的 r_i 值比较, 不同的配位层相移因子的修正值不同. 例如, 对 r_1 相移因子的修正值即为 $0.38 \text{ \AA}$.

2. a-As₂Se₃ 结构研究已发表的工作多数是利用大角散射技术^[1,2,6]. 这些研究指出, a-As₂Se₃ 的最近邻是 As-Se 异类原子键合, r_1 为 $2.43\text{--}2.44 \text{ \AA}$; r_2 为 $3.65\text{--}3.7 \text{ \AA}$, 对应于原子层中 Se-Se 最小间距. 这些值以及最近邻配位层的配位数均与 c-As₂Se₃ 的相应值十分一致. 但是, 在 r 为 $4.3 \text{ \AA}$ 及 $4.6 \text{ \AA}$ 附近未发现结构峰, 而散射强度在 k 为 $1.2 \text{ \AA}^{-1}$ 处出现相当强的第一峰. 据此, 不少研究者认为, a-As₂Se₃ 中不仅保持有晶态的 As-Se₃ 小四面体, 而且也存在层状结构, 原子层的最小间距约为 $5 \text{ \AA}$. 只是与晶态相比, 其构成原子层的小四面体及其之间的连结发生畸变, 因而, 原子层也存在畸变.

对多元系, 大角散射法求得的全径向分布函数无法区分不同类别的原子, 仅仅表示系统中各类原子平均的结果. 而由某元素的 EXAFS 谱求得的径向结构函数则表示该元素作为中心原子时周围原子沿径向的分布状态. 显然, 后者将给出较多的结构信息.

本实验由二元系中两个组元的 EXAFS 测定, 获得了分别以 As, Se 为中心原子时周围原子的径向分布. 由表 1 和表 2 列出的结果, 非晶 As₂Se₃ 中的最近邻: 对于 As, $r_1 = 2.46 \text{ \AA}$, $N_1 = 3.1$; 对于 Se, $r_1 = 2.49 \text{ \AA}$, $N_1 = 2.3$. As 和 Se 原子各自的最近邻间距值十分接近, 最近邻配位数也符合它们各自的共价键要求.

实验所用的设备, 由于射线的强度较弱, 因而信号中高 k 部分存在噪音的影响. 特别是被研究材料中 Se 的 k 吸收 EXAFS 信息非常微弱, 噪音的影响使确定以 Se 为中心原子的近邻结构的误差较大. 然而, 本实验获得的 a-As₂Se₃ 中 As, Se 各自的最近邻间距值仍相当接近, 故与 As, Se 异类原子作为最近邻的观点是相当好的吻合.

表 1 和表 2 中列出的 $\Delta\sigma_1^2 = \sigma_{1a}^2 - \sigma_{1c}^2$, σ_{1a}^2 和 σ_{1c}^2 分别表示 a-As₂Se₃ 和 c-As₂Se₃ 中吸收原子与最近邻原子的相对位置偏离的方均值. 因此, $\Delta\sigma_1^2$ 即可表示非晶的第一配位层原子位置偏离晶态的程度. 例如, a-As₂Se₃ 中以 As 原子为中心时 $\Delta\sigma_1^2 = 0.0026 \text{ \AA}^2$, $\sqrt{\Delta\sigma_1^2} \sim 0.05 \text{ \AA}$, 而 $r_1 = 2.46 \text{ \AA}$, 故最近邻 As-Se 原子的相对位置与晶态中比较, 平均约有 2% 的偏离.

a-As₂Se₃ 的 RSF 当 r 大于 r_1 时, c-As₂Se₃ RSF 上的一些峰已不存在. 其近程仅有的两个小峰: 由 Se 的 RSF 上的 r_2 为 $3.3 \text{ \AA}$, 对应于小四面体的 Se-Se 间距; 另外, 在 r 约为 $4.7 \text{ \AA}$ 处也存在一个小峰, 而且当 a-As₂Se₃ 经退火处理后获得的 RSF 上该峰还发生一些变化. 因此, 我们认为其峰位相应的原子间距即对应于 a-As₂Se₃ 中原子层大约 $5 \text{ \AA}$ 的最小层间距.

3. 由表 3 给出的 a-As₂Se₃ 的 Debye-Waller 因子之 σ_1^2 值, 室温下以 As 或 Se 原子为中心原子时, 原子热振动导致中心原子与最近邻原子相对位移的方均值分别为: $\sigma_{300K}^2 = 0.0036 \text{ \AA}^2$ (As); $\sigma_{300K}^2 = 0.0044 \text{ \AA}^2$ (Se). 有关数据尚未见报道. 与 a-Ge 的研究结果相比^[8], ($\sigma_{295K}^2 = 0.0036 \text{ \AA}^2$), 其值十分接近. 由于它们最近邻原子间均为共价键结合, 故 σ_{300K} 是可以比拟的.

比较 a-As₂Se₃ 的 σ_{300K}^2 和 $\Delta\sigma_1^2$ 值, 不难看出, 其第一配位层的原子与中心原子间的相对位置由于热振动无序造成的偏离及其与晶态的偏离, 两者偏离的百分数差别不大. 晶体中同样存在原子热振动引起的位置偏移, 其大小决定于原子间的相互作用和温度. 由

此, 本实验给出 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 中最近邻原子无序的线度与室温下该材料中的原子热振动相当, 也表明其最近邻结构与晶态差别不大。

4. 实验揭示出块体非晶 As_2Se_3 经低于玻璃转变温度的退火处理后, 与淬态相比其 RSF 显示出一些微小的变化。第一近邻距 r_1 减小, 更接近于 $c\text{-As}_2\text{Se}_3$ 的最近邻间距。此外, RSF 上 $4.7 \text{ \AA}$ 附近的峰高度降低、峰宽增大, 因而比淬态的峰更不明锐。

RSF 的上述变化对应于材料中原子排布的变化。 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 中虽然仍存在原子层结构。但是, 与晶态相比其原子层存在畸变。与层间距相对应的结构峰比较宽就是这种原子层不规整的反映。而经过退火处理后, 该峰进一步加宽, 表明原子层间距值分布在更大的范围。考虑到退火后最近邻距值更趋近于晶态, 因此, 退火处理的效果是: 在局域范围内进行了原子位置的调整, 每个原子的最近邻配位更好地满足共价键结合的要求, 同时淬态原子排列的畸变得到了“松弛”, 使系统的畸变能降低。这将导致结构中的原子层也成为局域性的。据此, 可以说明退火导致的结构函数的变化。因此, $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 块体经 T_g 以下退火处理后亦发生了结构弛豫。

5. $a\text{-AsSe}$ 和富 Se 的 $a\text{-As}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ 合金, 其 RSF 上 $4.7 \text{ \AA}$ 处的峰亦均不如 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 的明显, r_1 值分别为 $2.47 \text{ \AA}$ 和 $2.40 \text{ \AA}$, 前者接近于而后者小于 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 的 r_1 值。As 和 Se 的共价半径分别为 $1.20 \text{ \AA}$ 和 $1.16 \text{ \AA}$, 两者相差 $0.04 \text{ \AA}$ 。本实验测定的 As-Se 非晶二元系的 r_1 值均大于它们的共价半径之和。所以, 富 Se 合金 r_1 值的减小是其近邻原子间形成 Se-Se 同类原子键合的一种表征。同时, 其 RSF 上表征原子层特征的峰也更不明显, 这都支持其中存在 Se_6 环结构的观点^[9]。

五、结 语

$a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 及其退火后 k 吸收 EXAFS 的测定以及 $a\text{-AsSe}$, $a\text{-As}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ 的 EXAFS 研究指出, 尽管在这些非晶中 As-Se₃ 小四面体单元仍然存在, 但是它们的 RSF 的不同还是明显的。本工作表明, 淬态 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ 中亦存在结构弛豫, 原子排列“松弛”的结果将使其中的原子层亦成为局域性的。

实验所用的非晶块体材料由中国科学院上海硅酸盐研究所提供, 深致谢意。杨春来、段战国、黄健康和吴长江参加了部分实验和数据处理工作, 作者亦表示感谢。

参 考 文 献

- [1] A. L. Renninger and B. L. Averbach, *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 1507.
- [2] K. S. Liang, *J. Non-Cryst. Solids*, **18**(1975), 197.
- [3] R. J. Nemanich, G. A. N. Connell, T. M. Hayes and R. A. Street *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 6900.
- [4] E. A. Stern, D. E. Sayers and F. W. Lytle, *Phys. Rev.*, **B11**(1975), 4836.
- [5] 陈玉、王文采、稽益民, *物理*, **13**(1984), 350.
- [6] Y. Sagard, O. Uemura, S. Okuyama and T. Satow, *Phys. Stat. Sol.*, **A31**(1975), K33.
- [7] A. A. Vaipolin, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **10**(1965), 596.
- [8] E. A. Stern *et al.*, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 5521; E. D. Crozier *et al.*, *Can. J. Phys.*, **59**(1981), 876.
- [9] G. Lucovsky, F. L. Galeener, R. H. Geils and R. C. Keezer, in "The Structure of Non-Crystalline Materials", edited by P. H. Gaskell and E. A. Davis (Taylor and Francis, London, 1977).

STUDY ON THE SHORT RANGE STRUCTURES OF BINARY AMORPHOUS ARSENIC-SELENIUM SYSTEM BY EXAFS

Wang Wen-cai Ge Sen-lin Chen Yu

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

The EXAFS of amorphous semiconductor $a\text{-As}_2\text{Se}_3$, $a\text{-AsSe}$, $a\text{-As}_{0.95}\text{Se}_{0.95}$ and $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ after annealing at different temperatures lower than T_g are measured by 12 kW rotating anode X-ray diffraction equipment. Analyses of the determined radial structural functions shows that although the short range structure of $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ is very similar to that for crystalline As_2Se_3 , some changes take place in its radial structural function after annealing. The structural relaxation in $a\text{-As}_2\text{Se}_3$, quenched from melt, has also been observed. The short range structures for different components of As in binary As-Se system seem to be different.