Les rayons X et la structure des amorphes

M. Popescu

► To cite this version:

M. Popescu. Les rayons X et la structure des amorphes. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-33-C4-40. 10.1051/jp4:1996404 . jpa-00254287

HAL Id: jpa-00254287

<https://hal.science/jpa-00254287>

Submitted on 1 Jan 1996

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les rayons X et la structure des amorphes

M. Popescu

Institut de Physique et Technologie des Matériaux, 76900 Bucarest - Magurele, B.P. MG. 7, Roumanie

Résumé: On décrit les trois types d'ordre dans les solides non-cristallins: l'ordre à courte distance, l'ordre intermédiaire et le super-ordre. Après avoir montré comment la figure de diffraction de rayons X exprime ces types d'ordre on discute les modèles de structure développés pour quelques solides amorphes: les semiconducteurs tétraédriques, les carbones amorphes de type diamant et les pnictides à coordination trois (arsenic). Finalement on met en évidence les performances de l'étude par modèles avec l'assistance de l'ordinateur.

Abstract: The three types of order in the non-crystalline solids are described: the short range order, the intermediate range order or medium-range order and the super-order. After pointing out how the diffraction patterns express the various types of ordering in the amorphous network, we discussed the structural models developed for some amorphous materials: tetrahedral semiconductors, diamond like-carbons and the triple coordinated pnictides (e.g. arsenic). We showed the performances of the computer-assisted modelling studies.

1. INTRODUCTION

Avec l'avènement des semiconducteurs amorphes et des verres métalliques dans les années '60 le problème de la structure des solides désordonnés a été actualisé de nouveau. Vue l'importance de la structure pour les propriétés électrophysiques de ces matériaux, les études ont été multipliées et diversifiées. Toutefois, l'outil numero un pour le dévoilement des détails structuraux resta la diffraction de rayons X. En même temps l'ambiguïté structurale inhérente qui accompagne les fonctions de distribution radiale a constitué un handicap pour les structuristes. C'est pourquoi pendant les années '70 ont été développées des méthodes complémentaires pour l'étude des réseaux désordonnés, en particulier les méthodes de modélisation, assistées par l'ordinateur.

L'idée de réseau homogène non-cristallin a été émise en 1932 par Zachariasen [1] et ensuite appliquée au SiO_2 . Les premiers modèles réalistes des semiconducteurs amorphes ont été développés par Polk et al. [2,3], Steinhardt et al. [4,5] et Popescu [6] avec l'utilisation de l'ordinateur. La construction physique du modèle en utilisant des unités structurales et la relaxation énergétique des ensembles d'atomes permettent d'extraire les paramètres de la structure. Ces paramètres vont être comparés aux données expérimentales afin de valider le modèle.

Pour les verres métalliques Finney [7] a développé le premier modèle d'empilement dense, aléatoire de sphères rigides.

La structure à une échelle plus grande a été révélée par des études systématiques de diffraction à très petits angles.

La crête d'absorption de rayons X et, surtout, sa structure étendue (EXAFS) [8], a été largement utilisée pour la détermination de l'ordre chimique dans les composés amorphes. La structure étendue de la crête Raman (EXRAS) obtenue par réflexion [9] ouvre la voie vers le déchiffrement de l'ordre chimique des semiconducteurs alliés aux halogènes (H, Cl, F) qui sont des matériaux d'une grande importance pour les applications électroniques.

2. DESORDRE ET ORDRE DANS LES AMORPHES

2.1 Ordre à courte distance

Si l'ordre parfait caractéristique à l'état cristallin est perdu, ce qui reste est l'ordre dans les premières distances interatomiques, surnommé ordre à courte distance. Ce type d'ordre est déterminé par des liaisons chimiques fortes pour les solides covalents et ioniques, et par les liaisons chimiques et les nécessités stériques pour les métaux et les verres métalliques. L'ordre à courte distance n'est tout à fait identique à celui du cristal. De petites déviations d'angle et de distance de liaison sont le coût qui doit être payé pour satisfaire la demande de liaison chimique entre les atomes.

2.2 Ordre intermédiaire

Vers la fin des années '70 on a trouvé que certains solides amorphes, en particulier les verres chalcogénures, possèdent un degré d'ordre plus avancé que les premières distances interatomiques [10]. Ce type d'ordre a été nommé *ordre intermédiaire* ou *ordre à distance moyenne* [11] et depuis 1980 il a été l'objet d'un très grand nombre de travaux.

L'ordre intermédiaire est propre à des réseaux atomiques avec coordination faible (2 ou 3) mais il a été montré également dans les semiconducteurs tétraédriques et dans les verres métalliques. L'ordre intermédiaire s'étend jusqu'à 1-2 nm. À l'opposé de l'ordre à courte distance qui est déterminé par les liaisons fortes (covalentes, ioniques), l'ordre intermédiaire est contrôlé par les forces faibles caractéristiques des interactions dans les structures ouvertes.

2.3 Super-ordre

Les études de modélisation ont montré la possibilité de construire des structures amorphes qui ne soient pas à proprement parler des réseaux continus et homogènes mais des réseaux avec domaines homogènes (amorphites) séparés par des frontières ayant un désordre accru [12]. Ce nouveau type d'ordre dans l'amorphe peut être considéré comme un super-ordre.

D'autre part, Barna et al. [13] ont découvert par microscopie électronique des formations colonnaires dans les couches de germanium amorphe. Plus tard la structure colonnaire a été identifiée dans beaucoup d'autres matériaux amorphes déposés sur des supports refroidis. La structure colonnaire peut être considérée comme un super-réseau amorphe. Récemment, le superordre dans les amorphes semiconducteurs tétraédriques a été démontré expérimentalement [14,15].

La raison de l'apparition du super-ordre est l'abaissement de l'énergie libre totale quand la structure homogène est brisée.

3. L'ORDRE AMORPHE VU PAR LES RAYONS X

Si l'outil principal pour l'acquisition des informations structurales est le faisceau de rayons X il faut connaître l'empreinte sur la figure de diffraction de chaque type d'ordre.

L'ordre à courte distance est montré par le comportement aux grands angles de la courbe d'intensité diffractée. Les oscillations larges de l'intensité doivent être connues jusqu'aux plus grands vecteurs d'onde possibles dans l'espace réciproque (théoriquement jusqu'à l'infini) pour avoir des erreurs minimales dans la transformation de Fourier de la figure de diffraction, c'est à dire dans la fonction de distribution radiale (FDR).

L'ordre intermédiaire se rattache aux grandes distances dans l'amorphe et c'est pourquoi le signe de cet ordre doit être cherché dans la région de petits angles de diffraction.

On a démontré que beaucoup de solides amorphes ayant indubitablement la possibilité d'arrangements réguliers sur des distances nanométriques comme, par exemple, les verres chalcogénures ou l'arsenic, présentent un aspect spécifique: un premier maximum étroit de diffraction (PMED). La position, l'intensité et la largeur de ce maximum (ou pic) constituent la source d'information structurale à distances moyennes. L'effet de l'ordre intermédiaire sur la courbe de distribution radiale est d'habitude faible et sans grande pertinence.

Quant au super-ordre, il y a des indications sur l'effet joué dans le profil du PMED et dans la région qui contient aussi le pre-pic du maximum principal de diffraction. Mais l'information la plus convaincante résulte de la modélisation sur des bases énergétiques [16].

4. MODELES DE STRUCTURE AMORPHE

La construction des modèles physiques fournit une base pour l'investigation de l'ordre atomique dans les amorphes. Mais un modèle avec la topologie des liaisons bien précisée n'est pas suffisant. Il faut faire de lui un modèle réaliste, c'est à dire il faut introduire dans le modèle les forces d'interaction entre les atomes avec des constantes appropriées pour l'intensité des différentes interactions et pour les longueurs de liaisons et angles entre liaisons.

L'étape essentielle est la relaxation énergétique du modèle. Dans les cas exposés ci-dessous on a utilisé un potentiel d'interaction de type Keating [17]. Dans le cas de la participation des atomes métalliques on a utilisé un potentiel Pak-Doyama [18] et pour les petits agglomérats d'atomes métalliques le potentiel Lennard-Jones [19] s'avéra très convenable. Pour les verres chalcogénures ont été utilisés aussi des termes d'interaction faible.

La relaxation a été entreprise en vue d'obtenir la structure d'énergie libre minimale. Un procédé Monte-Carlo déroulé sur ordinateur réalise cette tâche. La relaxation nécessite environ $\sim 10^3$ - 10^4 mouvements aléatoires à pas décroissant par atome. Finalement, ont été calculées les fonctions de distribution radiale atomo-électroniques et les fonctions d'interférence. Ces fonctions ont été comparées avec les courbes expérimentales.

4.1 Amorphes élémentaires tétraédriques

Le germanium et le silicium amorphes ainsi que le carbone amorphe de type diamant ont été modélisés par des modèles de réseau aléatoire, homogène et par des modèles avec domaines amorphes séparés par des frontières spécifiques. Le modèle avec 2052 atomes [20] reproduit très bien les paramètres expérimentaux du germanium amorphe. Il incorpore moins d'ordre que le petit modèle avec 155 atomes qui est incapable de reproduire la largeur et l'intensité des pics situés à grandes distances sur la courbe de distribution radiale.

La figure 1 présente les courbes de distribution radiale calculées sur les modèles relaxés, comparées avec la courbe expérimentale du germanium amorphe. Le tableau 1 montre les paramètres structuraux principaux des modèles et d'une échantillon typique de germanium amorphe.

Figure 1: Les histogrammes de distribution radiale pour les modèles relaxés du germanium amorphe
 A: modèle aléatoire homogène avec 155 atomes B: modèle aléatoire, homogène avec 2052 atomes
Figure 1: The radial distribution histograms for the relaxed models of amorphous germanium,
 A: continuous random network model with 155 atoms B: continuous random network model with 2052 atoms.

Tableau 1: Les paramètres structuraux des modèles du germanium amorphe comparés avec ceux de l'expérience

Paramètre	Modèle A (155 atomes)	Modèle B (2052 atomes)	Expérience
La déviation quadratique moyenne de la distance de liaison entre atomes, r_0	0,037 Å	0,072 Å	0,074 Å
La distorsion des angles tétraédriques, α	7,215°	10,644°	9,7°

La figure 2 présente le modèle avec frontières internes composé de deux amorphites (405 atomes). La figure 3 montre la courbe d'intensité diffractée mesurée sur un échantillon de carbone amorphe de type diamant et les courbes des modèles M1 et M2 adaptées au carbone en partant du modèle de la figure 2. Le modèle M1 représente une adaptation directe du modèle pour le silicium amorphe en modifiant les constantes de force et la distance d'équilibre, dans la liaison tétraédrique. Dans le modèle M2 la frontière contient des couches atomiques de graphite.

Figure 2: Le modèle de l'amorphe tétraédrique avec structure de domaines (201+204 atomes)

Figure 2: The model of a tetrahedrally bonded amorphous material with domain (amorphitic) structure (201 + 204 atoms)

Figure 3: Les courbes de l'intensité de diffraction pour les modèles de carbone amorphe de type diamant M1: modèle de réseau homogène aléatoire tétraédrique M2: modèle avec deux amorphites et frontières graphitisées. a-C: carbone amorphe de type diamant [21].

Figure 3: The diffraction pattern of the models for the diamond-like carbon.

M1: continuous random network model with tetrahedral bonding M2: model with two amorphites and graphitised boundaries.

C'est ce dernier modèle qui correspond le mieux à la courbe d'intensité expérimentale. On voit clairement que la structure des frontières entre amorphites est reflétée principalement dans la région située entre les deux premiers pics de diffraction aux petits angles. C'est là que le super-ordre doit être cherché.

Un point de grand intérêt est la structure des semiconducteurs tétraédriques (Si,Ge) à l'état liquide. La simulation par modèles [22] a démontré que la fusion est accompagnée par la réorganisation de la première sphère de coordination atomique en deux sous-couches et que les constantes de force de distorsion angulaire des liaisons covalentes diminuent considérablement.

4.2 Arsenic amorphe

L'arsenic solide est un élément à triple coordination. Il est caractérisé par une structure cristalline en couches. La figure de diffraction de l'arsenic amorphe présente un PMED remarquablement intense qui a attiré l'attention des structuristes. Nous avons calculé les figures de diffraction pour trois modèles différents: a) le modèle de Greaves et al. [23] homogène et isotrope, sans couches marquées b) le modèle de Beeiman [24] qui comporte des fragments de couches très diversifiés, avec une distribution bimodale des cavités structurales et notre modèle [25] aux couches désordonnées. La figure 4 illustre les résultats. Le modèle en couches désordonnées est de loin le plus proche de la structure de l'amorphe, vu la reproduction du pic PMED. La structure en couches de l'amorphe a été prouvée par le calcul de la distance entre deux couches voisines quand on passe de l'ordre cristallin parfait à

l'ordre à l'empilement de couches à structure désordonnée. L'expansion Δ trouvée expérimentalement ($\Delta = d_{\text{amorph}} - d_{\text{cryst}} = 5,85 - 5,50 = 0,35 \text{ \AA}$) correspond très précisément à l'expansion estimée par la modification de l'épaisseur d'une monocouche quand on passe de l'état parfaitement ordonné à l'état désordonné ($0,38 \text{ \AA}$).

Figure 4 Le premier pic de diffraction étroit dans plusieurs modèles d'arsenic amorphe (A) et la distribution des cavités structurales dans les mêmes modèles (B)

1- modèle Beeman [24]; 2- modèle Greaves [23]; 3- modèle Popescu [25]; a-As: As amorphe; c-As: As cristallin

Figure 4: The first sharp diffraction peak (FSDP) in some models of amorphous arsenic (A) and the hole size distribution in the models (B)

1-Beeman model; 2- Greaves model; 3- Popescu model; a-As: amorphous As; c-As: crystalline As

5. CONCLUSIONS

L'ordre dans l'amorphe est complexe et d'une grande variété. On peut distinguer trois types fondamentaux d'ordre : l'ordre à courte distance, l'ordre intermédiaire et le super-ordre. L'empreinte de ces ordres peut être trouvée dans les figures de diffraction des rayons X. Toutefois les détails structuraux qui caractérisent l'ordre dans le désordre peuvent être révélés seulement par modélisation. Le pouvoir de la simulation structurale par modèles a été démontré par la réussite de la modélisation de quelques catégories de matériaux amorphes: semi-conducteurs tétraédriques, diélectriques tétraédriques et l'amorphe élémental à coordination trois, l'arsenic.

References

- [1] Zachariasen W.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **54** (1932) 3841-3852.
- [2] Polk D.E., *J. Non-Cryst. Solids*, **5** (1971) 365-376.
- [3] Polk D.E. et Boudreaux D.S., *Phys. Rev. Lett.*, **31** (1973) 92-95.
- [4] Steinhardt P., Alben R., Duffy M.S. et Polk D.E., *Phys. Rev.* **B8** (12) (1973) 6021-6023.

- [5] Steinhardt P., Alben R. et Weaire D., *J. Non-Cryst. Solids*, **15** (1974) 199-214.
- [6] Popescu M., *Thèse de Doctorat*, Bucarest, 1975.
- [7] Finney J.L., *Proc. Roy. Soc.* **A319** (1970) 479-485.
- [8] Lytle F.W., Sayers D.E. et Stern E.A., *Phys. Rev.* **B11**(1975) 4825-4835.
- [9] Popescu M., *Phys. Lett.* **73A** (1979) 260-262.
- [10] Popescu M., *Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic '78"*, Pardubice, Czechoslovakia, Sept. 1978, **1** (1978) 185-193.
- [11] Phillips J.C., *J. Non-Cryst. Solids*, **34** (1979) 153-181.
- [12] Popescu M., *J. Non-Cryst. Solids*, **90** (1987) 331-334.
- [13] Barna Á., Nagy I., Radnóczy Gy, Thomas P. et Tóth L., *Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '76"*, Balatonfüred, 20-25 Sept. 1976, Akadémiai Kiadó, Budapest 1977, p.449-454.
- [14] Viscor P., *J. Non-cryst. Solids*, **101**, (1988) 156-169.
- [15] Popescu M., *Rev. Roum. Phys.*, **36**(10) (1991) 907-914.
- [16] Popescu M., *Rom. Rep. Phys.*, **46**(9) (1994) 88-886.
- [17] Keating P.N., *Phys. Rev.*, **145** (1966) 637-645.
- [18] H.M. Pak et Doyama M., *J. Fac. Eng. Univ. Tokyo*, **B30** (1969) 11-15.
- [19] Popescu M., *Proc. 4-th Intern. Conf. on Heterog. Catal.*, Varna, Bulgaria, 1979, p.79-84.
- [20] Popescu M., *J. Non-Cryst. Solids*, **75** (1985) 477-482.
- [21] Li F. et Lannin J.S., *Phys. Rev. Lett.*, **65**(15) (1990) 1905-1908.
- [22] Popescu M., *J. de Physique*, **42**(10), Coll. **C4**, (1981) C4-1043 - C4-1046.
- [23] Greaves G.N., Elliott S.R. et Davis E.A., *Adv. Phys.*, **28**(1) (1979) 49- 58.
- [24] Beeman D., *Communication personnelle* (les coordonnés du modèle structural).
- [25] Popescu M., *Proc. intern. Conf. "Amorph. Semic. '78"*, Pardubice, Czechoslovakia, **1** (1978) 203-206.