

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В ТОНКИХ АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ СИСТЕМ $Tl-S$ И $Tl-Se$

Д.И. ИСМАИЛОВ, М.Ф. АЛИЕВА, Р.М. СУЛТАНОВ,
Ф.И. АЛИЕВ, Р.Б. ШАФИЗАДЕ

Институт Физики АН Азербайджана,
Баку-143, пр. Г. Джавида, 33
(Поступило 27.04.95)

Исследован ближний порядок тонких аморфных пленок системы $Tl-S$, полученных одновременным испарением компонентов Tl и S . Для всех обнаруженных фаз Tl_2S_3 , Tl_4S_3 , TlS и Tl_2S_5 построены кривые радиального распределения атомов и определены параметры ближнего порядка.

1. Введение. В системе $Tl-S$ [1] по результатам термических и рентгенографических исследований установлены четыре стехиометрических соединения: Tl_2S , Tl_4S_3 , TlS и Tl_2S_5 . Только фаза состава Tl_2S имеет конгруэнтную точку плавления (450°C). В [2] приведен уточненный вариант диаграммы состояния системы $Tl-S$, установлено, что в системе $Tl-S$ существуют промежуточные фазы: Tl_2S_5 (28,6 ат. % Tl), Tl_8S_{17} (32,0 ат. % Tl), TlS (50,0 ат. % Tl), Tl_4S_3 (57,1 ат. % Tl) и Tl_2S (66,7 ат. % Tl).

Фаза Tl_8S_{17} в случае длительного хранения, при комнатных температурах, или отжига распадается на фазы Tl_2S_5 и TlS . В [2] подтверждено существование соединения Tl_2S_5 , что подвергалось сомнению в [1]. Согласно [2] фаза Tl_2S_5 образуется перитектически из Tl_8S_{17} и серы. Массивные аморфные образцы в интервале составов от TlS до Tl_2S_5 получены путем охлаждения расплава в холодной воде. Ближний порядок в них изучен рентгеновским методом [3]. Электронографическими исследованиями тонких пленок TlS , полученных при одновременном и последовательном испарении компонентов - таллия и серы, установлено существование вышеуказанных соединений за исключением Tl_2S_2 [4]. В [6] впервые получены аморфные пленки составов TlS , испарением готового сплава в вакууме, и определены параметры ближнего порядка в них. Структурные данные по фазам системы $Tl-S$ приведены в [1 - 4].

2. Методика эксперимента. Аморфные пленки соединений Tl_2S , Tl_4S_3 , TlS , Tl_2S_5 толщиной $\sim 300 \text{ \AA}$ были получены одновременным испарением таллия и серы из двух источников на свеже сколотые грани

щелочно-галоидных кристаллов $NaCl$ в вакууме 10^{-4} Па. Источники, из которых испарялись Tl и S , располагались на расстоянии 13 см друг от друга и на высоте 7 см над плоскостью конденсации. Количество испаряемых Tl и S составляло соответственно 18,0 и 8 мг, скорость осаждения ~ 30 Å/с. Для предотвращения окисления таллия и реиспарения серы (селена) в процессе термообработки в электронографе исследуемые пленки с двух сторон покрывались защитным слоем аморфного углерода [7]. Суммарная толщина аморфных углеродных пленок

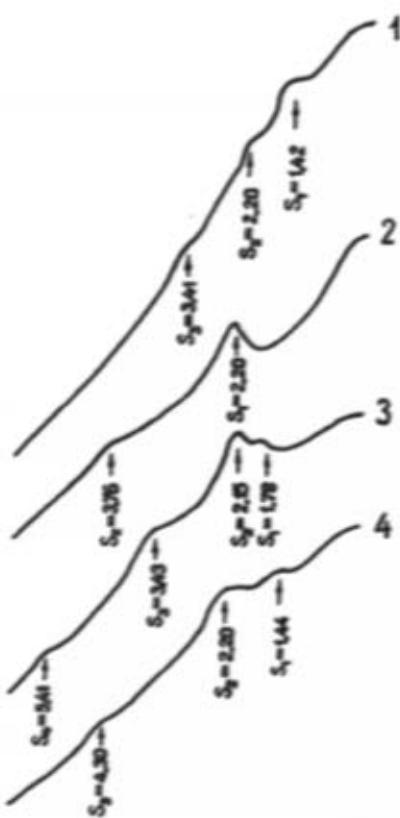


Рис. 1. Микрофотограммы от электронограмм аморфных пленок системы $Tl-S$.

- 1 - Tl_2S ,
- 2 - Tl_4S_3 ,
- 3 - TlS ,
- 4 - Tl_2S_1 .

не превышала 100 Å. Как показали полученные от образцов (аморфных и закристаллизованных) электронограммы, наличие защитных слоев лишь незначительно увеличивает фон дифракционных картин.

При последовательном испарении Tl и S , независимо от порядка насыщения, образуются лишь аморфные пленки фаз Tl_xS_3 и TlS . Следовательно симметричного фазообразования при последовательном и одновременном осаждении компонентов не наблюдается. Образующиеся аморфные фазы охватывают интервал составов от Tl_2S до Tl_2S_5 , что значительно шире интервала, полученного быстрым охлаждением расплавов ($TlS-Tl_2S_3$) [3]. Полученные нами тонкие аморфные пленки стабильны при комнатной температуре. Аморфные пленки фазы $TlSe$ получали, как осаждением синтезированного селенида таллия указанного состава, так и осаждением компонентов. В последнем случае образующиеся бинарные пленки помещались в углеродную капсулу, как описано выше.

От аморфных пленок всех составов была получена серия электронограмм, микрофотограммы которых приведены на рис. 1, с различными значениями $S = 4\pi \sin \Theta / \lambda_e$. Здесь Θ - угол рассеяния, λ_e - длина волны электронов.

При термической обработке пленок аморфных фаз Tl_2S и Tl_xS_3 (рис. 1; кривые 1 и 2, соответственно) при 150°C образуются поликристаллический Tl_2S [1] и текстурированный Tl_xS_3 [8]. Дифракционная картина (ДК) аморфной фазы TlS (рис. 1, кривая 3) полностью совпадает с таковой для аморфного TlS , полученного осаждением сплава в вакууме [6]. Отжиг при 180°C соответствующей аморфной пленки приводит к образованию текстурированного TlS , кристаллизующегося в известной тетрагональной решетке [2]. Четвертую аморфную фазу Tl_2S_5 (рис. 1, кривая 4), наблюдавшуюся в области, более богатой серой, удалось закристаллизовать в результате длительного нагрева ниже 100°C . Этот процесс вызывает переход аморфной фазы в кристаллическую со структурой красного Tl_2S_5 [2]. Электронограммы получались на электронографах ЭР-100 и ЭМР-102 при ускоряющем напряжении 75 кВ.

Зависимость же интенсивности дифрагированного пучка электронов I от S записывалась в режиме непосредственной регистрации электронного тока. Кривые интенсивности рассеяния электронов от аморфных фаз получались, как и в случае [6], с помощью системы измерения методом сканирования ДК перед неподвижным датчиком высокой чувствительности. Использование системы электрометрической регистрации интенсивностей с противополем значительно улучшает точность структурных исследований. Для учета фона и нормировки экспериментальной кривой интенсивности применялся метод [9].

Для всех исследуемых аморфных фаз системы $Tl-S$, а также для $Tl-Se$ по экспериментальным значениям интенсивности рассеяния электронов построены кривые радиального распределения атомов (КРРА) по формуле [10]:

$$4\pi r^2 \sum_{\text{ат}} k_n S_n(r) = 4\pi r^2 S_0 \sum_n k_n + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty \sin(S) \sin S(r) dS \quad (1)$$

Здесь: знак \sum - суммирование по молекулярному составу; k_n - эффективная рассеивающая способность атома, входящего в исследуемое вещество, которая является постоянной величиной для данного атома:

$$k_n^{ax} = (z_n / z_s)^{0.75} \quad , \quad (2)$$

где z_n - порядковый номер атома в периодической системе элементов, z_s -порядковый номер наиболее легкого атома соединения, $S(r)$ -функция распределения атомной плотности, $4\pi r S(r) dr$ - среднее число атомов в сферическом слое толщиной dr , S_0 - средняя плотность атомов в единице объема ($\text{ат}/\text{\AA}^3$)

$$S = 4\pi \frac{\sin \Theta}{\lambda}; \quad i(S) = \frac{I_H^k(S) - \sum_n f_n^2}{f_{ax}^2} \quad (3)$$

I_H^k - нормированная кривая экспериментальной интенсивности когерентного рассеяния, $\sum f_n^2$ - суммарный атомный фактор рассеяния, f_{ax}^2 - нормировочная функция, называемая единичной, в соответствии с [10] и определяемая как сумма f_n^2 - кривых для всех атомов, деленная на сумму k_n^2 :

$$f_{ax}^2 = \sum_n f_n^2 / \sum_n k_n^2$$

Тогда для вычисления интенсивности рассеяния имеем

$$i(S) = \left(\frac{I_H^2(S)}{\sum_n f_n^2} - 1 \right) \sum_n k_n^2 \quad (4)$$

3. Результаты и их обсуждение. На рис. 2 приведены кривые радиального распределения атомов (КРРА) для аморфных пленок Tl_2S , Tl_2Se , Tl_2S_3 и Tl_2S_5 . Сравнение КРРА для Tl_2S , полученных в данной работе и в работе [6], показало хорошее их совпадение, что указывает на

незначительную зависимость интенсивности рассеяния электронов от защитного слоя аморфного углерода. Это можно объяснить малым значением рассеивающей способности атомов углерода по сравнению с таковыми для атомов таллия и серы, а также относительно малым количеством углерода в исследуемой пленке. Поэтому ошибки в определении параметров ближнего порядка (числа ближайших соседей и радиусов координационных сфер), связанные с вышеуказанным вкладом в интенсивность рассеяния электронов при построении КПРА аморфных пленок, можно считать незначительными, как показано ниже, в случае $TlSe$, так же, как и в случае TlS , роль защитного слоя незначительна. КПРА для TlS содержит (рис. 2, кривые 3), как и в случае [6], три максимума: радиус первой координатной сферы $r_1 = 2,45 \text{ \AA}$, а второй - $r_2 = 3,35 \text{ \AA}$ и $r_3 = 4,0 \text{ \AA}$, площади под соответствующими пиками равны $\Delta_1 = 26$, $\Delta_2 = 40$, $\Delta_3 = 145$, что хорошо согласуется с нашими же данными [6].

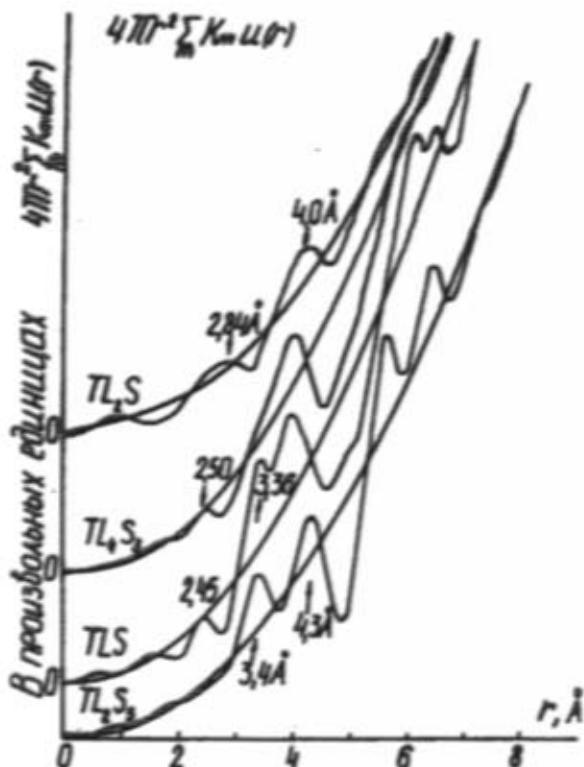


Рис. 2. КПРА для аморфных пленок Tl_2S , Tl_4S_3 , TlS и Tl_2S_5 .

Для аморфной углеродной пленки толщиной $\sim 100 \text{ \AA}$ на КПРА выявляются максимумы при $r_1 = 1,5 \text{ \AA}$ и $r_2 = 2,55 \text{ \AA}$ [11]. Из сравнения значений r для TlS и углерода яствует, что второй максимум углерода совпадает с первым максимумом для TlS . Однако, в случае аморфного углерода значение высоты максимума составляет всего $l = 8 \text{ A}^{-1}$, а в случае аморфного TlS [6] $\sim 80 \text{ A}^{-1}$. Отношение их составляет 1:10. Аналогичное значение получается и для отношения соответствующих площадей под максимумами. Если учитывать тот факт, что углерод в исследуемых пленках составляет всего 1/4 часть вещества, то значение отношения вышеуказанных площадей получается приблизительно 1:40, т.е. вклад защитного слоя аморфного TlS углерода в КПРА аморфного TlS составит $\sim 3\%$.

Подробный анализ данных КПРА TlS показал, что r_1 - это расстояние между атомами таллия и серы. Сумма ковалентных (тетраэдрических) радиусов таллия и серы согласно [12] равна $1,47 + 1,04 = 2,51 \text{ \AA}$, что очень близко к значению r_1 . Расчет соответствующего координационного числа дает $r_1 = 3,93 = 4$, что свидетельствует о тетраэдрическом окружении атомов таллия и серы в аморфной пленке TlS . Аналогичные тетраэдры обнаружены и для кристаллических TlS и Tl_2S_3 , а также для массивных аморфных образцов состава TlS [5]. Расстояние $r_2 = 3,35 \text{ \AA}$ также можно отнести к расстояниям между атомами таллия и серы: так в кристаллическом TlS расстояние $Tl-S$ равно $3,32 \text{ \AA}$. Расчет соответствующего координационного числа (к. ч.) дает $n_2 = 6$. Значение $r_3 = 4,00 \text{ \AA}$ можно представить как расстояние $Tl-Tl$ и $S-S$, а соответствующее к. ч., получаемое из эксперимента, равно 5,60.

В массивном аморфном TlS [3] так же, как и в кристаллическом Tl_2S_3 , лишь 1/3 часть всех атомов таллия тетраэдрически окружена атомами серы, в то время, как в кристаллическом TlS , 1/2 часть всех атомов таллия имеет подобное окружение. В аморфной же пленке TlS , согласно нашим данным, каждый атом таллия имеет четыре ближайших соседа. Расстояние $r_1 = 2,45 \text{ \AA}$, что несколько меньше соответствующего расстояния $r = 2,60 \text{ \AA}$ в кристаллической решетке и расстояния $r = 2,50 \text{ \AA}$ в массивном аморфном образце. Поэтому можно говорить об увеличении степени ковалентности химической связи между ближайшими разноименными атомами в аморфных пленках моносульфида таллия. Эти данные могут объяснить стабильность аморфных пленок TlS по сравнению с массивными аморфными образцами.

Это согласуется с экспериментальными данными [6], где показано, что кристаллизация массивных образцов происходит сравнительно легко - при температуре 30°C, а пленочные образцы сохраняют аморфную структуру при комнатной температуре более 6-ти месяцев и кристаллизуются при 120°C. Координационные числа $n_1 = 4$, $n_2 = 6$, а также отношения $r_1/r_2 = 1,65$; $r_2/r_1 = 1,39$ свидетельствуют о тетраэдрическом и октаэдрическом расположениях ближайших соседей в аморфном TlS , т.е. об определенном сходстве структур аморфной пленки и кристалла. В массивном аморфном образце TlS структура близкого порядка близка к таковой в кристаллическом Tl_2S_3 [5].

Выводы

- Показано, что в системе $Tl-S$ порядок осаждения компонентов существенно влияет на фазовый состав плоскости конденсации. При одновременном осаждении компонентов число аморфных фаз больше, чем при последовательном.

- В аморфных пленках TlS силы связи с ближайшими разноименными атомами усиливаются по сравнению с таковыми в массивных образцах, в аморфных пленках TlS каждый атом таллия имеет четыре ближайших соседа.

Литература

- Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962, т. 2, с. 1488.
- Васильев В.П., Никольская А.В., Чернышев В.В., Герасимов Я.И. Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 1973, т. 9, № 6, с. 900-903.
- Cerrinal L., Hruby A., Journ. Non-Cryst. Solids. 1978, v. 30, № 2, p. 191-209.
- Алиев Ф.И., Исмаилов Д.И., Иванова И.В., Шафизаде Р.Б. Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 1968, т. 22, № 4, с. 574-576.
- Cerrinal L., Hruby A., Journ. Non-Cryst. Solids. 1979, v. 34, p. 275-295.
- Алиев Ф.И., Исмаилов Д.И., Шафизаде Р.Б. Кристаллография, 1982, т. 27, вып. 6, с. 1168-1170.
- Алиев Ф.И., Исмаилов Д.И., Иванова И.В., Шафизаде Р.Б. Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 1986, т. 22, № 4, с. 574-576.
- Leclerc B., Barielly M., Acta crystallogr. B. 1973, v. 29, pt. II, p. 2334.
- Набиев И.Д., Стецье Я.И., Волощук Я.В. Кристаллография, 1967, т. 12, вып. 2, с. 584-586.
- Татаринова Л.И. Электронография аморфных веществ. М.: "Наука", 1972, с. 102.
- Kakinoki S., Katoda K., Hanawa J. Acta cryst. 1960, v. 13, № 1, p. 171-179.
- Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инбенбом В.Л. Современная кристаллография. М.: "Наука", 1979, т. 2, с. 359.

D.I. İsmayılov, M.F. Əliyeva, R.M. Sultanov, F.I. Əliyev, R.B. Şəfizadə

**$Tl-S$ VƏ $Tl-Se$ SİSTEMLƏRİNİN NAZİK AMORF
TƏBƏQƏLƏRİNĐƏ YAXIN NİZAM**

$Tl-S$ sistemine daxil olan nazik amorf təbeqələrinin yaxın nizam quruluşları tədqiq edilmişdir. Tədqiq edilen Tl_2S_3 , Tl_4S_3 , TlS və Tl_2S_5 fazalar üçün atomların radial paylanması eyriləri qurulmuş və onların yaxın nizam parametrləri təyin edilmişdir.

D.I. Ismailov, M.F. Aliyeva, R.M. Sultanov, F.I. Aliev, R.B. Shafizade

**SHORT-RANGE ORDER IN THIN AMORPHOUS FILMS OF $Tl-S$
AND $Tl-Se$ SYSTEMS**

Short-range order structure has been studied in thin amorphous films of $Tl-S$ system. Atomic radial distribution curves for Tl_2S_3 , Tl_4S_3 , TlS and Tl_2S_5 phase have been calculated and short-range order parameters have been determined in this thin films.