

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ СИСТЕМ Pb-S И Pb-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 22.01.96)

Настоящая работа посвящена определению ближнего порядка в халькогенидах таллия и является продолжением материала, опубликованного в [1].

На основе анализа межатомных расстояний в соединенных системах Pb-S , Pb-Se показано, что в ближнем порядке аморфных фаз сохраняются структурные мотивы, характерные для кристаллической решетки.

На КРРА для PbS_2 (рис.2, см.[1]) выявлены три максимума: при $r_1=2,50 \text{ \AA}$, $r_2=3,25 \text{ \AA}$ и $r_3=4,00 \text{ \AA}$. Второй максимум при $r_2=3,25 \text{ \AA}$ слабо выражен. Площади под соответствующими максимумами: $\Delta_1=56$, $\Delta_2=18$, $\Delta_3=410$. Очевидно, $r_1=2,50 \text{ \AA}$ - это расстояние Pb-S . Расчет соответствующего числа ближайших соседей одного атома таллия дает $n_{\text{бл},\text{п}}=2,07$. Однако, известно, что для халькогенидов таллия характерно тетраэдрическое окружение, т.е. $n=4$. Можно предположить, что для аморфных халькогенидов таллия лишь 1/2 часть атомов таллия окружена тетраэдрически. Расчет значения соответствующей площади под максимумами КРРА проводился по формуле:

$$\Delta = 2K_a \cdot K_b \cdot m_{\text{аб}} \cdot n \quad [9]$$

где K_a и K_b - рассеивающие способности атомов сорта a и b ; n - число атомов входящих в химическую формулу исследуемого вещества; $m_{\text{аб}}$ - число атомов сорта b , находящихся около атома a .

Расчетное значение Δ оказалось равным 54, что очень близко к экспериментально полученному $\Delta_1=56$. Известно, что в кристаллической решетке PbS_2 1/4 часть атомов таллия окружена атомами серы. Расчетная площадь под соответствующим максимумом оказывается равной $\Delta=27$, т.е. почти вдвое меньшая соответствующего экспериментального значения для аморфных пленок PbS_2 , что и следовало ожидать, исходя из вышесказанного.

Таким образом, в аморфной пленке состава PbS_2 тетраэдры PbS_4 расположены так же, как и в случае кристаллического PbS , где цепочки этих тетраэдров связаны ребрами. Радиус второй координационной сферы $r_2=3,25 \text{ \AA}$ несколько меньше, чем радиус $r_2=3,36 \text{ \AA}$, соответствующий второму максимуму на КРРА аморфного PbS . Такое же расстояние $r=3,25 \text{ \AA}$ хорошо выявлено на КРРА расплавленного PbS [2]. Оно также встречается в кристаллической решетке PbS [3]. Расстояния $r=3,25 \text{ \AA}$ и $r=3,04 \text{ \AA}$ хорошо согласуются и с октаэдрическими (к.ч.=6) радиусами, равными согласно [4], $1,64 \text{ \AA}$ и $1,82 \text{ \AA}$ для ионов Pb^{2+} и S^{2-} , соответственно. Поэтому расстояние $r_2=3,25 \text{ \AA}$ для аморфного PbS_2 можно отнести к расстояниям между атомами Pb-S . Оценка значения координационного числа, соответствующего второму максимуму на КРРА, затруднена в связи с его слабым выявлением.

На третьем максимуме (см. рис.2 [1]), по-видимому, отражены расстояния Pb-Pb и S-S . Если предположить, что атомы серы образуют гексагональную плотнейшую упаковку, как и в случае кристаллического

PbS ($n_{\text{бл},\text{п}}=6$), то для окружения таллия расчетным путем находим: $n_{\text{бл},\text{п}}=4,1$. Аналогичное окружение атомов таллия получается и в случае кристаллического PbS .

Таким образом, по нашим данным следует, что в аморфных пленках PbS_2 1/2 часть атомов таллия окружена тетраэдрически атомами серы, так же, как и в случае кристаллической решетки PbS . В то же время окружение остальных атомов таллия, как и в случае кристаллического PbS_2 [5], по-видимому, не имеет конкретной геометрической формы. Полученные результаты показывают, что аморфная пленка PbS_2 имеет структуру, элементами которой являются области со структурой ближнего порядка аморфного PbS , но несколько разрыхленной.

Кривая функции радиального распределения атомов аморфного PbS (рис.2, см.[1]) содержит два максимума при $r_1=2,84 \text{ \AA}$ и $r_2=4,10 \text{ \AA}$; соответствующие площади под этими кривыми $\Delta_1=37$, $\Delta_2=88$. В кристаллическом PbS имеется расстояние $r_2=2,88 \text{ \AA}$ между атомами таллия и серы. Поэтому первую координационную сферу аморфной пленки PbS можно интерпретировать как расстояние между атомами таллия и серы. Расчет числа ближайших соседей атомов серы вокруг одного атома таллия дает $n_{\text{бл},\text{п}}=2,75$, а для ближайших соседей атома таллия - $n_{\text{бл},\text{п}}=5,6$. В кристаллической решетке PbS [3] атом таллия имеет к.ч. $n_{\text{бл},\text{п}}=3$. В отличие от всех других халькогенидов таллия, в соответствии с данными [3], PbS характеризуется координацией атома Pb с $n_{\text{бл},\text{п}}=3$. Атомы таллия образуют искаженный октаэдр, внутри которого размещен атом серы, т.е. $n_{\text{бл},\text{п}}=6$. Поэтому здесь наблюдается значительный разброс в межатомных расстояниях Pb-S (от $2,70$ до $3,15 \text{ \AA}$). Это обстоятельство на КРРА аморфного PbS проявляется в уширении первого максимума. Вторая координационная сфера $r_2=4,10 \text{ \AA}$ отвечает расстояниям Pb-Pb и S-S . Если предположить, что в аморфном PbS атомы серы образуют гексагональную плотную упаковку ($n_{\text{бл},\text{п}}=6$), то расчет числа ближайших одноименных атомов таллия дает значение $n_{\text{бл},\text{п}}=2$.

Таким образом, по нашим данным ближние порядки аморфной и кристаллической фаз PbS совпадают друг с другом.

На КРРА PbS_2 (рис.2, см.[1]) выявлены два максимума при $r_1=3,40 \text{ \AA}$ и $r_2=4,25 \text{ \AA}$; соответствующие площади под максимумами $\Delta_1=90$ и $\Delta_2=155$.

Предположим, что первому максимуму соответствует расстояние Pb-S . Расчет числа ближайших соседей атома таллия дает $n_{\text{бл},\text{п}}=6,6$, а для соседей серы

$n_{\text{П,С}}=2,7-3$. Эти значения близки к соответствующим значениям для жидкого PbS [3]: $r_1=3,2$; $n_{\text{П,П}}=6,2$; $n_{\text{П,С}}=3,0$. Полученное нами координационное число $n_{\text{П,П}}=6,6$ и межатомное расстояние ($r_1=3,40 \text{ \AA}$) указывают на то, что октаэдрический мотив окружения атомов таллия играет преобладающую роль в упаковке атомов и в аморфной фазе PbS_2 .

Второй максимум при $r_2=4,25 \text{ \AA}$ соответствует межатомным расстояниям П-П и S-S. Для числа ближайших соседей таллия при условии, что атомы серы образуют гексагональную плотнейшую упаковку ($n_{\text{С,С}}=6$), вычисленное значение $n_{\text{П,П}}=2,1$. Для массивного аморфного PbS_2 [5] получено $n_{\text{П,П}}=4,5$, т.е. почти в два раза больше, чем экспериментально полученное значение $n_{\text{П,П}}$ для аморфных пленок PbS_2 . Здесь так же, как и в случае PbS_2 различие в значениях $n_{\text{П,П}}$ можно объяснить разрыхленностью структуры пленок.

В диаграмме состояния системы П-Се [6] указывается на существование селенидов таллия: PbSe (66,7 ат.% П), Pb_2Se (50 ат.% П) и Pb_3Se_2 (40 ат.% П).

Аморфные массивные образцы получают лишь для составов ПS, ПSe до Се [7].

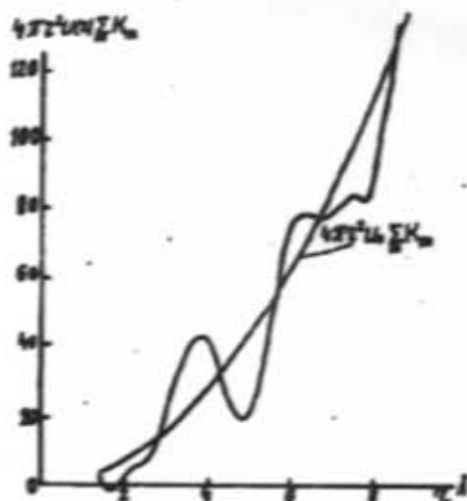


Рис. Кривая радиального распределения атомов в аморфном ПSe.

На КРРА аморфного ПSe (рис.1) выявлено три максимума при $r_1=2,70 \text{ \AA}$, $r_2=3,45 \text{ \AA}$ и $r_3=4,10 \text{ \AA}$; соответствующие площади под максимумами равны $\Delta_1=8$,

$\Delta_2=26$, $\Delta_3=60$.

Расстояние $r_1=2,70 \text{ \AA}$, очевидно, является расстоянием П-Се. В кристаллической решетке самое короткое межатомное расстояние П-Се равно $r_1=2,68 \text{ \AA}$ [7]. Сумма ковалентных (тетраэдрических радиусов таллия и селена, согласно [4], равно $1,44 \text{ \AA} + 1,14 \text{ \AA} = 2,58 \text{ \AA}$ и близка к значению радиуса первой координационной сферы r_1 КРРА аморфного ПSe. Расчет значения соответствующего координационного числа дает $n=2,09 \approx 2$. Здесь, как было показано, и для системы П-Се, наиболее вероятным должно быть к.ч., равное $n=4$. А это может быть в случае, когда не все, а 1/2 часть атомов таллия окружена атомами селена. Расчет значения площади под соответствующим максимумом дает $\Delta=7,7$, что близко к экспериментально найденному значению площади $\Delta_1=8$ для аморфного ПSe.

Таким образом, в случае аморфных пленок ПSe половина всех атомов таллия в веществе окружена тетраэдрически атомами селена, так же, как и в кристаллической решетке ПSe.

Второй максимум при $r_2=3,45 \text{ \AA}$ можно интерпретировать на основе межатомных расстояний П-Се. В кристаллической решетке ПSe межатомные расстояния П-Се, равны $r=3,42 \text{ \AA}$. Расчет соответствующего к.ч. дает $n_2=6,8$. В кристаллической решетке атомы таллия окружены 3 атомами селена на расстоянии $r=3,42 \text{ \AA}$. Поэтому можно говорить о смешанной координации атомов П, ближайшими соседями которых могут быть шесть и более атомов селена. Наиболее вероятным здесь, по-видимому, являются координации с к.ч., равными $n=6$ и $n=8$. Координационное число $n=6$ соответствует октаэдрической координации, а $n=8$, как и в кристаллической решетке, томсоновскому кубу.

Третий максимум на КРРА аморфного ПSe соответствует межатомным расстояниям П-П и Se-Se. Расчет числа ближайших соседей атомов таллия дает $n_{\text{П,П}}=6,6$ при условии, что атомы селена образуют гексагональную плотнейшую упаковку ($n_{\text{С,С}}=6$).

Таким образом, по нашим экспериментальным данным, структурными элементами тонкой аморфной пленки ПSe являются тетраэдры, октаэдры и томсоновский куб из атомов селена, в которых размещены атомы таллия. Ближние порядки аморфного и кристаллического ПSe близки друг другу.

Результаты анализа структурных данных для вышеприведенных аморфных пленок приведены в табл.1.

Таблица 1.

Фаза	Радиус координац. сферы			Площадь пика			Источник
	$r_1, \text{ \AA}$	$r_2, \text{ \AA}$	$r_3, \text{ \AA}$	n_1	n_2	n_3	
PbS	2,84	4,10	-	5,5	2,75	-	[2,3]
Pb_2S_3	2,50	3,25	4,00	4	5,6	-	[2,3]
ПS	2,42	3,36	4,00	4	6,0	5,65	[2,3]
PbS_2	3,43	4,33	-	2,6	6,6	-	[2,3]
ПSe	2,70	3,45	4,10	4	4	-	[8]

Выводы

1. В тонких аморфных пленках TI-S сохраняются структурные элементы кристаллических состояний, которым соответствуют наиболее короткие межатомные расстояния и координационные числа.
2. В аморфных пленках TI-Se половина атомов тал-

лия окружена тетраэдрически атомами селена, как и в кристаллической решетке TISe.

3. Структурными элементами в аморфной пленке TISe являются тетраэдры, октаэдры и томсоновский куб из атомов селена, в которых размещены атомы таллия.

[1] Д.М. Исмаилов, М.Ф. Алиева, Р.М. Султанов, Ф.И. Алиев, Р.Б. Шафизаде. "Физика", 1995, № 3, с.48-63.
 [2] Ю.Г. Полтавцев. Кристаллография, 1976, т.21, в.6, с.1169-1174.
 [3] Л.И. Ман. Кристаллография, 1970, т.15, в.1, с.471-476.
 [4] Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, Б.Л. Инден-бам. Современная кристаллография, М., "Наука", 1979, т.2, с.359.
 [5] L. Cerrinka. A. Hruby. Journ. Non-Cryst. Solids,

1978, v.30, № 2, p.191-209.
 [6] М. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов, М., Металлургиядат, 1962, т.2, с.1488.
 [7] L. Cerrinka. A. Hruby. Journ. Non-Cryst. Solids, 1979, v.34, p.275-295.
 [8] Ф.И. Алиев, Л.И. Татарникова. Электронографическое исследование аморфного TISe. Кристаллография, 1966, т.2, в.3, с.389-392.
 [9] Л.И. Татарникова. Электронография аморфных веществ. М., "Наука", 1972, с.102.

C.İ. İsmayılov, M.F. Əliyeva, R.M. Sultanov, F.İ. Əliyev, R.B. Şafizadə

TI-S və TI-Se SİSTEMLƏRİNİN NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNDƏ YAXIN NİZAMLILIQ

Bu iş hallium halogenidlərində yaxın nizamlılığın təyin olunmasına bəsr olunub və [1]-də çap olunmuş materialların davamıdır. TI-S və TI-Se birləşmələrində atomlararası məsafələrin analizi əsasında göstərilir ki, amorf fazada kristal qəfəse uyğun quruluş elementləri saxlanılır.

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

SHORT-RANGE ORDER IN THIN FILMS OF TI-S AND TI-Se SYSTEMS

The present paper abstract deals with the determination of short-range order in chalcogenides of tellurium and it is the continuation of material published in [1]. On the basis of analysis of interatomic distances in compounds of TI-S, TI-Se systems it is shown that in amorphous phase the structural character properties of crystal lattice are retained.

Редактор: Т.Р. Мехмиев