

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР В СИСТЕМЕ ВИСМУТ-СЕРА И ИЗМЕНЕНИЯ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ Bi_2S_3 , СТИМУЛИРОВАННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Г.М. АХМЕДОВ

*Институт Физики НАН Азербайджана,
Баку – 1143, пр. Г. Джавида-33*

Yüksək enerjili elektronların difraksiyası metodu ilə Bi – S sistemini təşkil edən kimyəvi elementlərin buxarlandırılmaları ilə nazik təbəqələr halında fazaəmələgəlmə prosesləri tədqiq edilmişdir. Nazik təbəqələrin alınma şəraitlərindən – onların adi halda və ya gərginliyi $3000 \text{ V}\cdot\text{sm}^{-1}$ olan elektrik sahəsinin təsiri altında alınmalarından asılı olaraq Bi_2S_3 amorf təbəqələrinin yaxın nizam quruluşları təyin olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, elektrik sahəsinin təsiri altında alınmış amorf təbəqələrdəki atomlararası məsafələr xarici təsir olmadan kondensə edilmiş təbəqələrdəkinə nisbətən daha qısadır.

Методом дифракции электронов высоких энергии – электронографии исследовано образование фаз в пленочном состоянии, полученных совместным испарением компонентов системы Bi - S. Экспериментально исследованы зависимость ближнего атомного порядка в аморфных пленках Bi_2S_3 от условий получения тонких слоев - осажденных как под воздействием на молекулярного пара внешнего электрического поля напряженностью 3000 Всм^{-1} , так и вне поля. Установлено, что межатомные расстояния и радиусы координационных сфер в пленках, полученных в условиях воздействия электрического поля, несколько укорачиваются по сравнению с таковыми без воздействия поля.

The method of diffraction electron with high energy – electronography investigates formation of phases in the film condition, received by joint evaporation the components of system Bi - S. Experimentally investigated dependence of the near nuclear order in amorphous layered Bi_2S_3 from conditions of reception of thin layers - besieged as under influence on molecular pair an external electric field intensity 3000 Vcm^{-1} , and outside of a field. It is established, that internuclear distances and radiuses of coordination spheres in layered, received in conditions of influence of an electric field, are a little shortened in comparison with those without influence of a field.

В материаловедении большое внимание уделяется халькогенсодержащим пленочным материалам, в которых могут быть реализованы аморфные и сверхструктурные состояния, обеспечивающие целый спектр полезных свойств, высокую твердость в сочетании с коррозионной стойкостью и хорошей проводимостью [1-2]. Структура и свойства любых веществ, представляющие практический интерес, во многом определяются способом их получения. Поскольку фазовый состав и физические свойства аморфных или монокристаллических пленок, получаемых испарением в вакууме, могут отличаться от свойств объемных стекол массивных монокристаллических образцов соответствующих составов, то из-за различий в способах получения соединений систем Bi-S и методах интерпретаций экспериментальных результатов сложно сопоставлять данные различных авторов.

Соединения сульфидов (селенидов, теллуридов) висмута обладают ценными свойствами, в которых сочетаются термоэлектрические, магнитооптические и другие полупроводниковые свойства и актуальность исследований влияния внешних воздействий, стимулирующие структурные превращения – изменения структурных характеристик в тонких аморфных пленках халькогенсодержащих полупроводниковых, предопределяется перспективами изготовления различных приборов, а также их применения в оптоэлектронике [3-4]. Значительное влияние на структуру и свойства пленок полупроводниковых соединений оказывает условие образования пленок, природа и характер внешних высокоэнергетических воздействий на тонкие наноразмерные аморфные слои.

Вопросы фазообразования в системе Bi - S в пленочном состоянии и структуры ближнего порядка различных соединений данной системы не исследованы, а имеющиеся в литературе данные посвящены в основном вопросам синтеза отдельных соединений.

Настоящая работа посвящена электронографическому исследованию конденсатов системы Bi - S, полученных совместным испарением компонентов, установлению условий формирования пленок с различной субструктурой и изучению ближнего порядка в аморфных пленках, полученных как в условиях отсутствия каких-либо внешних воздействий, так и в условиях воздействия на молекулярного пара электрического поля напряженностью 3000 Вхсм^{-1} .

Фазовый состав образующихся пленок в условиях одновременного и последовательного осаждения висмута и серы изучали методом электронографического структурного анализа на электронографах ЭГ и серийного производства марки ЭМР-102.

Под одновременным испарением следует понимать такое испарение, при котором оба компонента начинают испаряться в одно и то же время.

Испарителями служили вольфрамовые навитые корзиночки конического профиля, расположенные на расстоянии 120 мм друг от друга и на высоте 60 мм над плоскостью конденсации.

В эти корзиночки были помещены навески Bi и S по 11,1 и 2,4 мг соответственно.

Испарение производилось на монокристаллические NaCl, KCl и целлулоидные подложки, находящиеся при комнатной температуре. При испарении появляются 2

молекулярных потока. Каждый из молекулярных потоков существует независимо друг от друга, хотя их частицы пронизывают один и тот же объем. При окончании испарения на подложках получаем бинарное поле равное расстоянию между источниками.

Электроннографический анализ образующихся на плоскости конденсации пленок (рис.1) показал, что при одновременном испарении висмута и серы в достаточно широкой области плоскости конденсации образуются аморфные пленки рис.2а с значениями $S=4\pi\sin\theta/\lambda=16,7; 28,2; 47,8 \text{ nm}^{-1}$. Кристаллизация аморфных пленок при 323К позволила установить фазу состава Bi_2S_3 . Расчет электронограмм от поликристалла (рис.2б) показывает, что тонкие пленки Bi_2S_3 толщиной $\sim 25 \text{ nm}$ кристаллизуются на основе ромбической сингонии с периодами элементарных ячеек кристаллической решетки $a=1,12; b=1,13; c=0,398 \text{ nm}$, ПГС $D5_8$, что хорошо согласуется с данными, приведенными в [5]. На электронограммах, полученных от пленок, расположенных ближе к навескам Bi и S , получается, в основном, та же картина, но наряду с линиями чистого Bi_2S_3 наблюдаются дифракционные линии Bi и S . Отжиг образцов до 443 К в течении 25-30 минут и последующее электроннографирование показало, что распределение фаз по плоскости конденсации не

изменилось. Параметры решетки Bi_2S_3 остаются неизменными. У края Bi получается $\text{Bi}+\text{Bi}_2\text{S}_3$, а у края S получается $\text{Bi}_2\text{S}_3+\text{S}$, т.е. наблюдаются излишки компонентов, не вошедших в реакцию с образованием другого соединения сернистого висмута. В очень узкой области плоскости конденсации (рис. 1) получается $\text{Bi}+\text{Bi}_2\text{S}_3+\text{S}$.

При последовательном осаждении Bi , S образующиеся пленки Bi_2S_3 при комнатной температуре аморфны. Фазовый состав пленок не отличается от случая одновременного осаждения компонентов. Как и при одновременном испарении, сразу после осаждения на плоскости конденсации формируется Bi_2S_3 с излишками Bi и S . Изменение порядка напыления компонентов не приводит к изменениям в характере фазообразования.

При осаждении синтезированного соединения Bi_2S_3 на подложки LiF с $T_{\text{п}}=363-373\text{K}$ также образуются поликристаллические пленки. Рекристаллизация поликристаллических пленок при температуре 433-443К приводит к формированию текстурированных пленок (рис.2в). В области температур подложек от 463 – 473 К образуется смесь поликристаллического образца с мозаичным монокристаллом.

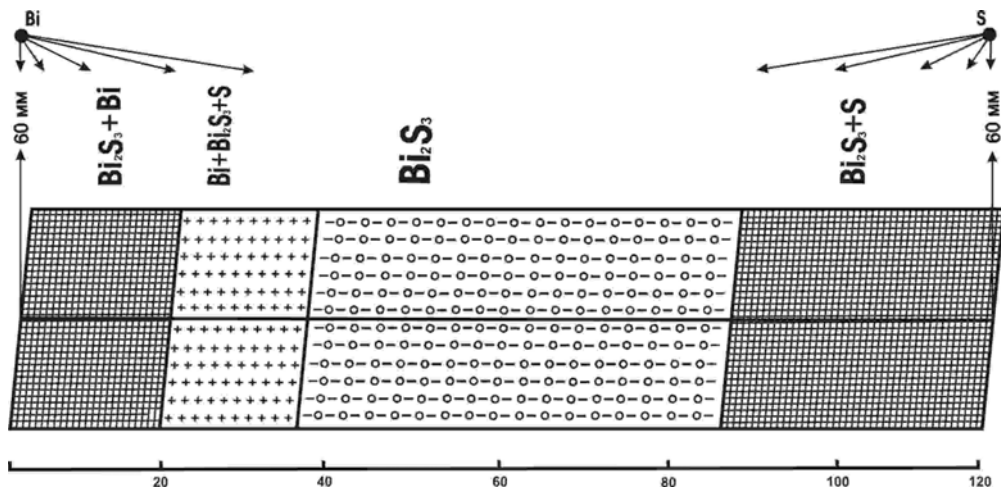


Рис. 1. Схема распределения фаз в плоскости конденсации для системы Bi-S

С повышением температуры подложек интенсивности дифракционных линий, соответствующих поликристаллу, уменьшаются, а точечных рефлексов свидетельствующих об образовании монокристаллических блоков, становится больше. Дальнейшее повышение температуры подложек LiF до 423К приводит к образованию монокристалла высокого совершенства, на электронограммах от которого видны точечные рефлексы (рис.2г).

При более высоких температурах нарушается монокристалличность образующихся пленок.

Образцы пригодные для определения ближнего порядка в аморфном Bi_2S_3 получены двумя способами: совместным

осаждением Bi и S из двух источников испарения, а также испарением синтезированного соединения состава Bi_2S_3 на свежие сколы по плоскости (100) монокристаллов NaCl и KCl , имеющие комнатную температуру. Толщина пленок составляла 25-30нм.

Микроструктуру аморфных пленок Bi_2S_3 исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, позволяющим непосредственно наблюдать аморфное состояние слоев, образующихся в условиях воздействия на молекулярный пар внешнего электрического поля и пленок, формирующихся вне поля. Для того, чтобы аморфная пленка не заряжалась и не

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР В СИСТЕМЕ ВИСМУТ-СЕРА И ИЗМЕНЕНИЯ БЛИЗНЕГО....

разрушалась в момент включения накала электронной пушки в режиме ускоряющего напряжения 60кВ, соответствующего нормальной работе электронного микроскопа серийного производства марки ЭМВ-100Б, пленки Bi_2S_3 наносились с поверхности дистиллированной воды на опорные сетки с размерами ячеек от 0,05 до 0,005мм. Пленка под действием электронного пучка заряжается в том случае, если сторона, квадрата ячейки сетки равна или больше 0,1мм. При расположении пленки между двумя сетками и при наличии хорошего механического контакта такой двойной сетки с держателем объекта, полностью исключается наличие заряда и уменьшается нагрев тонкой пленки электронным пучком.

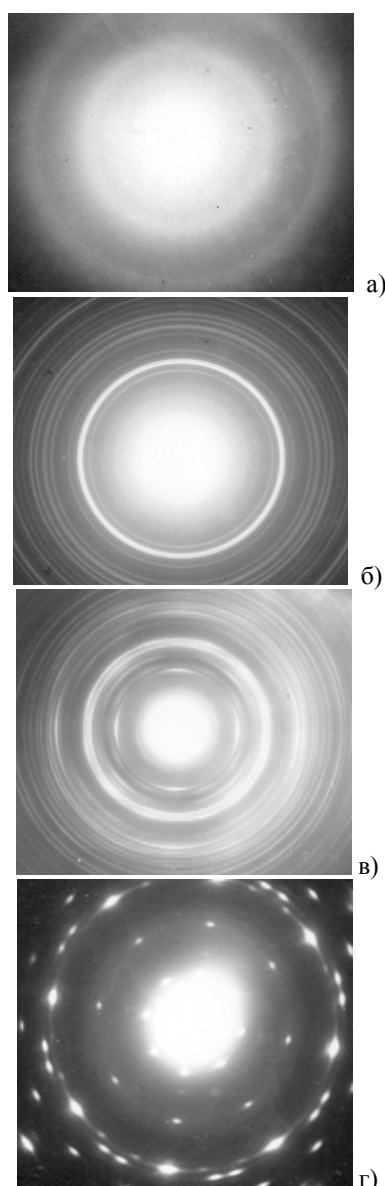


Рис.2. Электронограммы образцов Bi_2S_3 , полученных при различных температурах подложек: а – аморфный, $T_n = \text{комн.}$; б – поликристалл, в – текстура ($\varphi = 30^\circ$), $T_n = 433\text{K}$; г – мозаичный монокристалл, $T_n = 523\text{K}$

Параметры ближнего порядка атомной структуры аморфного Bi_2S_3 определяли по результатам электронографических исследований на приборе ЭМР-102 и расчетом функции радиального распределения атомов (ФРРА) методом интегральных уравнений [6-8], в основе которого лежит формула, данная в [5]. Дифракционная картина аморфного Bi_2S_3 , на которой хорошо видны три диффузные линии с значениями $S=4\pi\sin\theta/\lambda=16,7; 28,2; 47,8\text{nm}^{-1}$ приведена на рисунке 2а. Аморфные пленки устойчивы при комнатной температуре и кристаллизуются в температурном интервале 423-443К в течении 10-15мин в ромбической решетке с периодами элементарной ячейки $a=1,115; b=1,129; c=0,398\text{nm}$ [9].

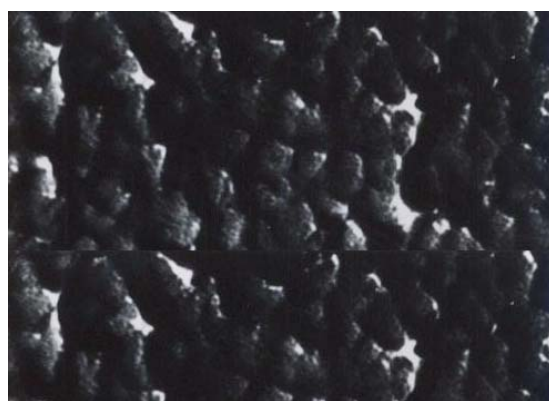


Рис.3. Микроструктура аморфного Bi_2S_3 (увеличено 10000)

Рассеяние электронов от аморфной фазы Bi_2S_3 , т.е. кривая зависимости интенсивности дифрагированного пучка электронов I от $S=4\pi\sin\theta/\lambda$, где θ - угол рассеяния, λ – длина электронной волны, получено двумя методами: с помощью электрической регистрации электронного тока на приборе ЭМР-102 при напряжении 50кВ с использованием фильтра неупругих электронов и микрофотометрическим [8]. Учет некогерентного фона и нормировка экспериментальной интенсивности проведены способами, предложенными в [10]. Кривые радиального распределения атомов (КРРА) аморфной Bi_2S_3 микроструктуры проведены на рис.3. Построенные, по указанными выше способами интенсивностям, они хорошо согласуются между собой. Верхний предел интегрирования $S=90\text{nm}^{-1}$. КРРА (рис.4) содержит три изолированных максимума.

Радиус первой координационной сферы $r_1=0,230\text{nm}$, второй – $r_2=0,345\text{nm}$ и третьей – $r_3=0,450\text{nm}$. Расстояние $r_1=0,230\text{nm}$, очевидно, является расстоянием между разноименными атомами висмута и серы: тетраэдрические ковалентные радиусы Bi и S равны 0,12 и 0,104, соответственно. Соответствующее координационное число n_1 , установленное по площади, находящейся под первым пиком КРРА равно $3,97 \approx 4$, что свидетельствует о тетраэдрическом окружении атомов висмута и серы в аморфных слоях Bi_2S_3 . Расстояние $r_2=0,345\text{nm}$ также можно отнести к расстоянию между атомами висмута и серы, поскольку известно что, в кристаллической решетке трехвалентный висмут имеет окружение, состоящее из

двенадцати атомов серы, расположенными на расстоянии 0,338нм. Расчет соответствующего числа соседей дает $n_2=5,96 \approx 6$, что меньше соответствующего координационного числа в решетке кристалла Bi_2S_3 . Полученные значения координационных чисел для первой и второй координационных сфер свидетельствуют о тетраэдрическом и октаэдрическом окружении атомов в аморфном Bi_2S_3 . Радиус третьей координационной сферы $r_3=0,450\text{нм}$ соответствует набору межатомных расстояний $\text{Bi} - \text{Bi}$, $\text{S} - \text{S}$ для третьей координационной сферы в кристаллическом Bi_2S_3 . Расчет соответствующего координационного числа дает значение $n_3=5,88$.

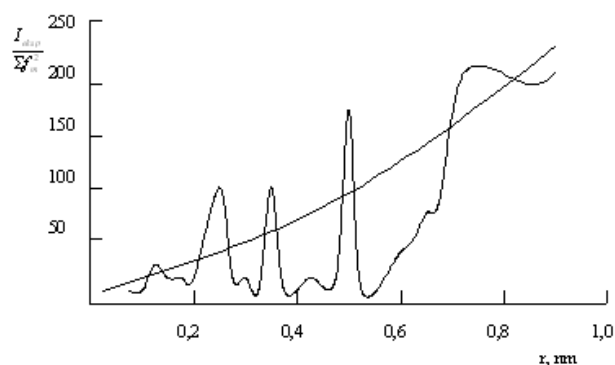


Рис.4. Кривая радиального распределения аморфного Bi_2S_3

Таким образом, нами установлено, что на подложках LIF возможны формирования образцов Bi_2S_3 с различной субструктурой, а полученные для аморфных пленок Bi_2S_3 экспериментальные данные свидетельствуют о схожести структур ближнего порядка в аморфном и кристаллическом Bi_2S_3 . Ковалентные связи, действующие между атомами в кристаллической решетке, сохраняются и в аморфных пленках.

В аморфных пленках, полученных в условиях воздействия на молекулярный пар внешнего электрического поля напряженностью 3000Вхсм^{-1} межатомные расстояния – радиусы координационных сфер несколько укорачиваются ($r_1=0,227\text{нм}$, второй – $r_2=0,340\text{нм}$ и третьей – $r_3=0,420\text{нм}$), т.е. получается более устойчивое состояние аморфной фазы Bi_2S_3 . При этом матрицы аморфных пленок также как и в случае тонких слоев, осажденных вне электрического состоят из тетраэдрических и октаэдрических окружений атомов.

Автор приносит свою благодарность заведующему лабораторией электронографии Института Физики НАН Азербайджана Дж.И. Исмаилову за создание исключительно благоприятных условий при проведении экспериментов, обсуждение работы и полезные советы.

- | | |
|--|---|
| <p>[1]. Дж. Филлипс. Взаимная диффузия и реакции. (М., Мир, 1982), с. 576</p> <p>[2]. Ю.А. Скаков, Н.В. Еднерал, Х.А. Мазорра, В.С. Крапошин. Научные труды N 147. М., Металлургия, 1983, с. 8</p> <p>[3]. А.М. Андриеш, В.В. Пономарь, В.Л. Смирнов, А.В. Мирнос. Квантовая электроника, 1986, т.13, №6, с.1093-1117</p> <p>[4]. С.И. Калинин, В.П. Иваницкий, В.В. Химинец, Н.И. Довгошей. Поверхность. Физика, химия, механика, 1984, №12, с.100-103</p> <p>[5]. М. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов. М., Металлургиздат 1982, т.2, с. 488</p> | <p>[6]. Н.Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946, 359с.</p> <p>[7]. И.З. Фишер. Статистическая теория жидкостей. М.: ИФМЛ, 1961, 284с.</p> <p>[8]. Л.И. Татарина. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука, 1983, 151с.</p> <p>[9]. М. Хажен, К. Андерко. Структура двойных сплавов: в 2-х т., т.1, М.: Металлургиздат, 1962, 608с.</p> <p>[10]. И.Д. Набитович, Я.И. Стецев, Я.В. Волощук. Определение когерентной интенсивности и интенсивности фона на экспериментальной кривой рассеяния электронов. Кристаллография, 1967, т.12, №4, с.584-590.</p> |
|--|---|

Daxil olunub: 01.07.2007