



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005"
International Conference "Fizika-2005"
Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
 İyun
 June 2005
 Июнь

səhifə
 page 149-151
 стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

**РАДИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ В АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ
 TlGaSe₂ И TlInS₂**

ИСМАИЛОВ Д. И., АЛЕКПЕРОВ Э. Ш., СУЛТАНОВ Р. М., АЛИЕВ Ф. И.

*Институт Физики НАНА,
 Баку, Аз-1143, пр.Г. Джавида 33*

Исследовано ближний атомный порядок в тонких аморфных пленках TlGaSe₂ и TlInS₂ полученных термическим напылением. С помощью сферически симметричной функции радиально распределение атомов, установлены параметры характеризующие ближний атомный порядок в указанных аморфных пленках. Показано, определенное сходства структур ближнего порядка аморфных и кристаллических фаз TlGaSe₂ а также TlInS₂ – I, TlInS₂ – II, TlInS₂ – III кристаллизующиеся в моноклинной, тетрагональной и ромбической структурах соответственно.

Termiki buxarlanma ilə alınmış TlGaSe₂ və TlInS₂ nazik amorf təbəqələrin yaxın nizam quruluşları tədqiq edilmişdir. Atomların radial paylanma əyriləri qurularaq, koordinasiya sferalarının radiusunu təyin edən amorf təbəqələrdə ən yaxın atomlararası məsafələr və koordinasiya ədədləri təyin olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, TlGaSe₂ və müvafiq olaraq mono-klin, tetraqonal, rombik quruluşlarda kristallaşan TlInS₂ – I, TlInS₂–II, TlInS₂ – III amorf təbəqələrindəki atomların yaxın nizam quruluşları uyğun kristallik qəfəslərdəkinə oxşardır.

There have been investigated the near order in thin amorphous films TlGaSe₂ and TlInS₂ obtained by thermal spraying. By spherically symmetrical function atom distribution is radial, parameters being characteristic of near atomic order in above – mentioned amorphous films have been established. There have been shown certain likeness of near order of amorphous and crystalline phases of TlGaSe₂ and TlInS₂ – I, TlInS₂ – II, TlInS₂ – III crystallizing in monoclinic, tetragonal and rhombic structures, respectively.

Метод построения функции радиального распределения атомов (ФРРА) позволяет установить параметры, характеризующие структуру ближнего атомного порядка в аморфных пленках. С помощью этой сферически симметричной функции находят величины ближайших межатомных расстояний, определяющих радиусы координационных сфер r и число ближайших соседних атомов - координационных чисел (КЧ), вокруг выбранного из начального, определения, которых являются конечной целью интегрального анализа аморфных, стеклообразных и жидких веществ.

Зависимость экспериментальной интенсивности когерентного рассеяния электронов I от $S=4\pi\sin\theta/\lambda$, где θ -угол рассеяния, λ -длина волны электронов, записывалась в режиме непосредственной регистрации электронного тока. Расчет ФРРА проводили по методике, изложенной в [1] и вычислялась по формуле

$$4\pi r^2 \sum_m K_m U_m(r) = 4\pi r^2 U_0$$

$$\sum_m k_m + \frac{2r\alpha}{\pi} \int_0^\infty si(s) \sin(sr) ds \quad (1),$$

здесь - $U_m(r)$ - функция атомной плотности; $4\pi r^2 U_m dr$ - выражает среднее число атомов, находящихся в сферическом слое толщиной dr ; U_0 - средняя атомная плотность в данном объеме и определяется из выражения $U_0 = d/Mm_n$, где d - плотность аморфного вещества в г/см³, M - молекулярная масса вещества, m_n - масса атома водорода, равная $1,65 \cdot 10^{-24}$ г.

Аморфные пленки TlGaSe₂ толщиной 30 нм, пригодные для исследования ближнего порядка получали препаративанием синтезированного вещества методом вакуумного термонапыления. Подложками служили свежее сколотые по плоскости (001) монокристаллы NaCl и целлулоид. Степень вакуума составляла $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Электронограммы полученные из свеженанесенных образцов содержали диффузные

кольца, соответствующие значениям $S=4\pi\sin\theta/\lambda=0,2102; 0,3445; 0,4473 \text{ nm}^{-1}$.

Кристаллизация аморфных пленок приводила к образованию поликристаллического TlGaSe_2 с параметрами известной моноклинной решетки $a=1,0772$; $b=1,0771$; $c=1,5636 \text{ nm}$, $\beta=100^\circ 6'$, ПГС Сс, $z=16$ [2].

Для аморфных пленок TlGaSe_2 кривая интенсивности рассеяния электронов получена микрофотометрически и на электронографе ЭМР-102 снабженный системой электрометрического измерения интенсивностей дифракционных отражений. Данная система позволяла отфильтровывать неупруго рассеянных электронов. Использование системы регистрации с противоположным знаком значительно улучшает точность структурных определений.

Учет некогерентного фона и нормировка экспериментальной кривой интенсивности проводилась методом указанным в [1]. Плотность аморфного TlGaSe_2 принималась равной $5,76 \text{ г/см}^3$, т. е. порядка 10% меньше плотности кристаллической фазы ($\rho_{\text{кр}}=6,40 \text{ г/см}^3$) [2]. Атом галлия в соединении TlGaSe_2 приняв за единицу ($K_{\text{Ga}}=1$), рассеивающие способности таллия и селена, оказались равными 2,055 и 1,072 соответственно. Средняя атомная плотность в единице объема TlGaSe_2 оказалась равной $U_0=0,08 \text{ nm}^{-3}$.

Построив кривую зависимости $I_3(S)/\sum_m f_m^2(S)$ от S , проведена плавная кривая, соответствующая $I_3(S)/\sum_m f_m^2(S)$ таким образом, что площади под максимумами и минимумами (рис. 1) примерно равны, т.е.

$$\int_{S_1}^{S_2} \left[\frac{I_3(s)}{\sum_m f_m^2(s)} - \frac{I_c(s)}{\sum_m f_m^2(s)} \right] ds \approx 0 \quad (2)$$

Здесь S_1 и S_2 - нижний и верхний пределы интегрирования при Фурье-преобразовании интерференционной функции. Интегрирование производилось от $S_1=0,5$ до $S_2=1,2 \text{ nm}^{-1}$ с шагом $0,5 \text{ nm}^{-1}$. Среднее значение нормирующего множителя определенное по формуле (3) $\alpha_{\text{cp}}=18,18$.

По данным полученным для интенсивностей (рис.1) и нормированной функции $i(s)$ (рис.2) построена кривая радиального распределения атомов (КРРА) аморфного TlGaSe_2 (рис.3). Расчет ФРРА проведен на компьютере IBM-4 PENTIUM. На КРРА аморфного TlGaSe_2 (рис.3) отчетливо выявлены два максимума при $r_1=0,239 \text{ nm}$ и $r_2=0,340 \text{ nm}$. Значение соответствующих площадей равны: $\Delta_1=8,6$; $\Delta_2=24,6$.

Радиус первой координационной сферы КРРА очень близок к среднему значению расстояний Ga-Se в тетраэдрах GaSe_4 в кристаллической решетке TlGaSe_2 $r_2=0,240 \text{ nm}$. Сумма ковалентных радиусов атомов галлия и селена $0,126+0,124=0,40 \text{ nm}$ также близка к значению r_1 . Соответствующее КЧ равно 4.

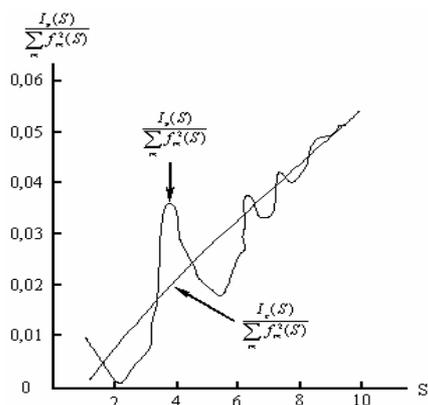


Рис. 1. Кривая $\frac{I_3(S)}{\sum_m f_m^2(S)}$ и $\frac{I_c(S)}{\sum_m f_m^2(S)}$ для аморфного TlGaSe_2 .

Таким образом, можно утверждать о ковалентном характере связи между атомами галлия и селена в аморфном TlGaSe_2 , также как и в кристаллическом.

Радиус второй координационной сферы $r_2=0,340 \text{ nm}$, соответствует расстояниям между атомами таллия и селена. В кристаллической решетке TlGaSe_2 ионы таллия окружены шестью атомами селена. Здесь имеется набор расстояний Tl-Se от 0,323 до 0,348 nm. Среднее значение из этих расстояний равно $r \approx 0,3390 \text{ nm}$. Сумма ионных (а также атомных) радиусов таллия и селена, равна $\sim 0,330 \text{ nm}$, что очень мало отличается от r_2 . Расчет соответствующего КЧ дает 6.

Третий максимум при $r=0,46 \text{ nm}$ соответствует расстояниям между одноименными атомами.

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты свидетельствуют от определенном сходстве структуры ближнего порядка аморфной и кристаллических фаз TlGaSe_2 .

На основе экспериментальных интенсивностей полученных от аморфных пленок TlInS_2 - I, TlInS_2 - II, TlInS_2 - III кристаллизующиеся в моноклинной, тетрагональной и ромбических решетках [3] соответственно, построены кривые $I_3(s)/\sum_m f_m^2$ и интерференционной функции $i(s)$.

$I_3(s)/\sum_m f_m^2$ и интерференционной функции $i(s)$.

КРРА аморфного TlInS_2 - I построенная вышеуказанным методом содержит два ярко выраженные максимума при $r_1=0,250 \text{ nm}$; $r_2=0,336 \text{ nm}$. Соответствующие им площади под максимумами равны $\Delta_1=18,5$; $\Delta_2=40,5$. Сумма ковалентных радиусов индия и серы ($\text{In} - \text{S}$) $0,144+0,104=0,248 \text{ nm}$ отвечает первому максимуму обнаруженному при $r_1=0,250 \text{ nm}$. Расчет КЧ соответствует значению $n_1=4$.

Второй максимум на КРРА аморфного TlInS_2 - I соответствует расстояниям между ионами таллия и серы. Значение суммы ионных радиусов Tl^{1+} и S^{2-}

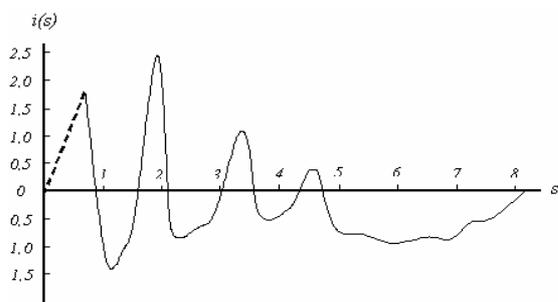


Рис.2. Интерференционная функция рассеяния электронов в аморфном TlGaSe₂

0,136+0,182=0,318 нм близко к r_2 . Расчет КЧ соответствует значению $n_2=6$, что указывает на октаэдрическое окружение ионов таллия с атомами серы. Полученные нами параметры ближнего порядка для аморфного TlInS₂ – I показывают, что структуры ближнего порядка аморфного TlInS₂ – I и кристаллического TlInS₂ моноклинной модификации близки.

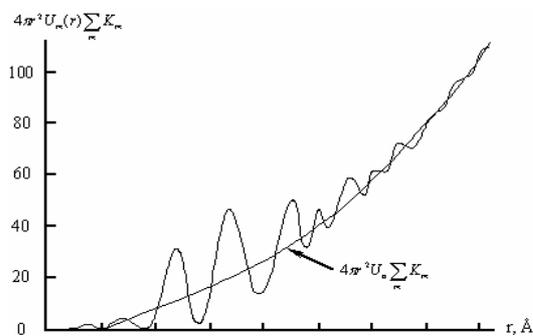


Рис. 3 Кривая радиального распределения атомов TlGaSe₂.

На КРРА аморфного TlInS₂ – II выявлены два максимума $r_1=0,245$; $r_2=0,320$ нм. Соответствующие площади под максимумами равны $\Delta_1=19,5$; $\Delta_2=47,5$. Первый максимум при $r_1=0,245$ нм отвечает расстояниям между атомами индия и серы. Сумма ковалентных радиусов In и S равно 0,248 нм. В этом случае КЧ приравнивается $n_1=4,4 \approx 4$. Параметры ближнего порядка аморфных пленок TlInS₂ – II свидетельствуют о ковалентности связи между атомами индия и серы, а также о тетраэдрическом окружении атомов индия в аморфном TlInS₂.

Второй максимум при $r_2=0,320$ нм соответствует расстоянию между ионами таллия и серы, которые равно 0,136+0,182=0,318 нм. Число ближайших соседей таллия при этом равно $n_2=7,0$. Полученное значение показывает, что часть атомов таллия окружена шестью атомами (октаэдрическое окружения), а другая часть восемью атомами серы. Это свидетельствует о более плотной упаковке структурных единиц в аморфном TlInS₂ – II, чем это имеет место в случае аморфного TlInS₂ – I.

Таким образом, по нашим данным аморфный TlInS₂ – II и кристаллический TlInS₂ тетрагональной модификации имеют близкую структуру ближнего порядка.

Радиусы первых трех координационных сфер, установленных на КРРА, аморфного TlInS₂ – III таковы: $r_1=0,252$; $r_2=0,330$; $r_3=0,430$ нм. Площади под соответствующими максимумами равны $\Delta_1=17,2$; $\Delta_2=42,0$; $\Delta_3=63,0$.

Первый максимум при $r_1=0,252$ нм соответствует расстоянию между атомами индия и серы. Значение суммы ковалентных радиусов индия и серы $r=0,248$ нм близко к значению r_1 , при этом число ближайших соседей индия равно $n_1=4$. Второй максимум при $r_2=0,330$ нм соответствует расстоянию между ионами таллия и серы. Значение суммы ионных радиусов 0,136 + 0,182 = 0,318 нм близка значению для r_2 . Согласно [4] в гексагональной решетке TlInS₂ имеется расстояния Tl – S = 0,253 нм, а ионы таллия находятся в шестерной координации. Однако значение суммы ковалентных октаэдрических радиусов атомов индия и серы, равное 0,153+0,130=0,283 нм значительно больше, чем полученное нами значение $r_1=0,252$ нм, а также $r=0,253$ нм найденное в [3]. Расстояния $r_1=0,252$ нм соответствует тетраэдрическому окружению атомов индия. Отсутствие соответствующих структурных данных ромбического TlInS₂ создает определенные трудности для полного и четкого анализа структуры ближнего порядка в аморфном TlInS₂ – III. Однако, полученные нами экспериментальные данные хорошо согласуются с данными о том, что тройные соединения TlB³C₂⁶ (где B – In,Ga; C – S, Se, Te), а также твердые растворы на их основе обладают полупроводниковыми свойствами.

- [1]. Набитович И. Д., Стецов Я. И., Волощук Я. В. Определение когерентной интенсивности и интенсивности фона по экспериментальной кривой рассеяния электронов// Кристаллография, 1967, т. 12, № 4, с 584-590
- [2]. Muller D.,Hahn H. Zur Struktur des TlGaSe₂ // Z. anorg. allq. Chem. 1978, № 438, pp. 258-272
- [3]. Ismailov D.I., Alieva M.F., Alekperov E.Sh., et al. Electron diffraction investigation of structural diversity of Amorphous films of polymorphic TlInS₂ //Semiconductors, 2003, vol.37, №7, pp.744 – 747
- [4]. Агаев К.А., Гасымов В.А., Чырагов М.И. Электронографическое определение структуры тонких пленок TlInS₂ // Кристаллография, 1973, т.18, №2, с.366 – 368