

УДК 621.315.592

Фазовый состав пленок системы Bi–S и формирование Bi_2S_3 с различной субструктурой

© Г.М. Ахмедов[†]Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
371143 Баку, Азербайджан

(Получена 5 июня 2007 г. Принята к печати 20 июня 2007 г.)

Методом электронографии исследовано образование фаз в системе Bi–S. Показано, что при последовательном осаждении Bi и S независимо от порядка напыления, а также при одновременном испарении компонентов выделяется фаза состава Bi_2S_3 . Образующиеся пленки при комнатной температуре аморфны. Аморфные тонкие слои Bi_2S_3 стабильны при комнатной температуре и кристаллизуются в пределах ~ 423 К. Установлены условия формирования пленок состава Bi_2S_3 с различной субструктурой.

PACS: 73.61.Jc, 71.23.Cq

1. Введение

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.

Вопросы фазообразования в рассматриваемой системе в пленочном состоянии не исследованы, а имеющиеся в литературе данные [3] посвящены в основном вопросам синтеза отдельных соединений. Данная работа посвящена электронографическому исследованию конденсатов системы Bi–S, полученных совместным испарением компонентов, и определению условий формирования аморфных, поликристаллических, текстурированных и монокристаллических пленок состава Bi_2S_3 .

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

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 появляется 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.

Электронографический 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. 2, a) со значениями $S = 4\pi \sin \theta / \lambda = 16.7, 28.2, 47.8 \text{ нм}^{-1}$. Кристаллиза-

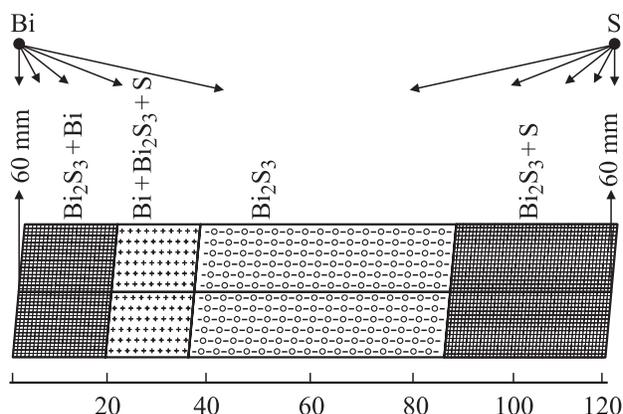


Рис. 1. Схема распределения фаз в плоскости конденсации для системы Bi–S.

[†] E-mail: exmedovqurban@rambler.ru

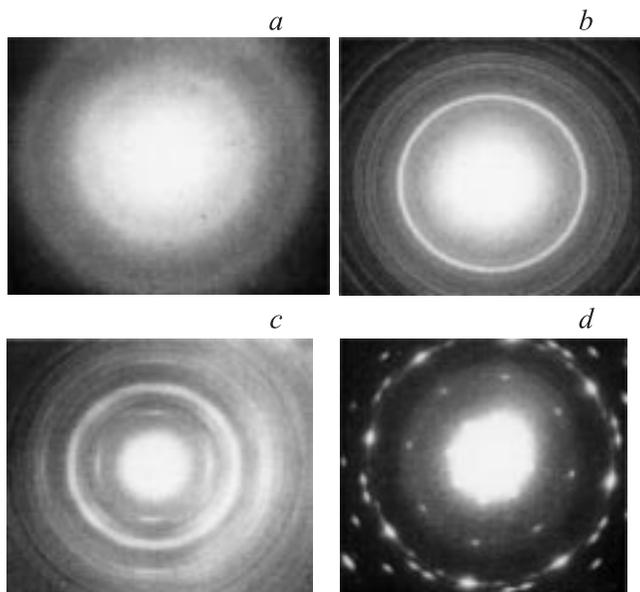


Рис. 2. Электрограммы образцов Bi_2S_3 , полученных при различных температурах подложек: *a* — аморфный, $T_s =$ комнатная; *b* — поликристалл, *c* — текстура ($\varphi = 30^\circ$), $T_s = 433$ К; *d* — мозаичный монокристалл, $T_s = 523$ К.

ция аморфных пленок при 323 К позволила установить фазу состава Bi_2S_3 . Расчет электрограмм от поликристалла (рис. 2, *b*) показывает, что тонкие пленки Bi_2S_3 толщиной ~ 25 нм кристаллизуются на основе ромбической сингонии с периодами элементарных ячеек кристаллической решетки $a = 1.12$, $b = 1.13$, $c = 0.398$ нм, ПГС $D5_8$, что хорошо согласуется с данными, приведенными в [3]. На электрограммах, 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 течение 25–30 мин и последующее электрографирование 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 вошедшие 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 концентрации 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 $T_s = 363–373$ К также образуются поликристаллические пленки. Рекристаллиза-

ция поликристаллических пленок при температуре 433–443 К приводит к формированию текстурированных пленок (рис. 2, *c*). В области температур подложек от 463–473 К образуется смесь поликристаллического образца с мозаичным монокристаллом.

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 423 К приводит к образованию монокристалла высокого совершенства, на электронограммах от которого видны точечные рефлексы (рис. 2, *d*). При более высоких температурах нарушается монокристалличность образующихся пленок.

Таким образом, на подложках LiF возможно получение образцов Bi_2S_3 с различной субструктурой.

Автор выражает благодарность заведующему Лабораторией электрографии Института физики НАН Азербайджана за предоставленную возможность работы на электронографе серийного производства марки ЭМР-102 и ценные обсуждения экспериментальных результатов.

Список литературы

- [1] Дж. Филлипс. *Взаимная диффузия и реакции* (М., Мир, 1982).
- [2] Ю.А. Скаков, Н.В. Еднерал, Х.А. Мазорра, В.С. Крапошин. *Научные труды* № 147 ((М., Металлургия, 1983) с. 8.
- [3] М. Хансен, К. Андерко. *Структура двойных сплавов* (М., Металлургиздат, 1982) т. 2.

Редактор Л.В. Беляков

The phased structure of the films Bi-S system and formation Bi_2S_3 with different substructure

Q.M. Akhmedov

Institute of Physics of National Academy
Sciences of Azerbaijan,
371143 Baku, Azerbaijan

Abstract Formation of phase has been investigated by electron diffraction method in Bi-S system. It is shown, that the phase of Bi_2S_3 structure is allocated at consecutive sedimentation of Bi and S , irrespective of the order of vacuum deposition and also at simultaneous evaporation of components. Formed films are amorphous at a room temperature. Amorphous thin layers are stable at a room temperature and crystallized at ~ 423 К temperature. It was established the formation condition of the thin films with different substructure.