

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Tl-In-S И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ СВЕРХРЕШЕТОК В TlInS_2

ИСМАИЛОВ Дж. И.

Институт Физики НАН Азербайджана

Рентгенографическими исследованиями, проведенными в [1] показано, что кристаллизующиеся в тетрагональной решетке и относящиеся к пространственной группе симметрии (ПГС) $I4/mcm$ кристаллы TlInS_2 являются диморфными. В зависимости от температуры роста TlInS_2 кристаллизуется в низкотемпературной – α и высокотемпературной – β модификациях с параметрами решеток, $a = 0,800$; $c = 0,672$ нм и $a = 0,768$; $c = 2,976$ нм соответственно. Приведенные в работе [2], результаты рентгенографических исследований не согласуются с данными [1]. Согласно [2], полученные из расплава при различных температурах кристаллы TlInS_2 существуют в двух моноклинных с постоянными $a = 0,776$; $b = 0,776$; $c = 3,001$ нм и $a = 0,777$; $b = 0,774$; $c = 2,400$ нм с ПГС $P2_1(m)$ – β TlInS_2 , и одной гексагональной с $a = 0,767$; $c = 1,498$ нм, ПГС $P6/mcm$ – α TlInS_2 модификациях. Структурные характеристики фазы TlInS_2 с триклинной решеткой, зафиксированной также в [2] таковы: $a = 0,770$; $b = 0,770$; $c = 1,490$ нм; $\alpha = 90^\circ 11' \pm 5$, $\beta = 90^\circ 26' \pm 5$. Отсутствие у автора совершенных монокристаллов делало дискуссионным вопрос категорического утверждения возможности существования этой фазы TlInS_2 . Это обстоятельство привело к тому, что при обсуждении экспериментальных результатов полученных по порошкограммам, в конечном итоге эта фаза им была отнесена к тетрагональной симметрии с параметрами, согласующимися с [1].

В более поздней работе [3] сообщается о синтезе и изучении двух модификаций TlInS_2 с центросимметричной моноклинной элементарной ячейкой, с параметрами, $a = 1,095$; $b = 1,095$; $c = 1,514$ нм, ПГС C_{2h}^6 и кристаллизующийся в орторомбической структуре и имеющий гексагональную подячейку: $a = 0,656$; $b = 0,381$; $c = 1,494$ нм, ПГС D_{6h}^{22} .

Начиная с [4-5] опубликовано большое количество работ посвященных вопросам физико-химическим, электрофизическим и оптическим свойствам объемных кристаллов TlInS_2 , в то время как пленочное состояние исследовано мало. Нам известна лишь работа [6]. Известно, что физические и оптические свойства, а в некоторых случаях и структура полупроводниковых пленок резко отличаются от свойств монокристаллов соответствующего состава. В этой связи исследования фазообразования с возможным прогнозированием и управлением образования новых фаз, включая и сверхрешеток появление, которых приводит к возникновению новых свойств, уже, казалось бы, детально изученных материалов, фазовых превращений и особенностей субструктуры халькогенсодержащих соединений в виде тонких пленок с участием в них серы, селена, теллура имеют особые значения в технологии тонкопленочных структур, позволяющие интенсифицировать научно-технические разработки, являются весьма актуальными.

В данной работе электронографическим методом исследованы условия образования пленок системы Tl-In-S с плавно изменяющимся составом, и изучены возможности существования той или иной фазы TlInS_2 (характеризующийся полиморфностью и образующий различные структуры) в зависимости от условия получения пленок, рассматривается возможность фазовых переходов, а также образования сверхструктур соразмерных с той или другой фазой, не обнаруженных до сих пор в массивных образцах.

Электроннографическое исследование пленок, образующихся при одновременном испарении таллия, индия, и серы, производимое из трех вольфрамовых источников в виде конически навитых спиралей устанавливаемые вдоль плоскости подложек, которыми служили свежесколотые монокристаллы каменной соли показало, что этим обеспечивается получение однородных пленок. Образуются соединения систем Tl-S , In-S , содержащие четыре и три аморфные фазы соответственно, именно в той области подложек, где по расчетам концентраций исходных компонентов следовало, и ожидать образования рядов соединений указанных систем. Термообработка пленок при температурах $150-250^\circ\text{C}$ приводит к кристаллизации аморфных слоев Tl_2S , Tl_4S_3 , TlS , Tl_2S_5 , In_6S_7 , In_2S_3 , In_3S_5 . Все закристаллизованные пленки кроме фазы состава Tl_4S_3 , которая проявляет текстурированность с осью "с" перпендикулярная поверхности подложки получают поликристаллическими. В результате взаимодействия химических элементов, как при одновременном, так и при последовательном их испарении возможно получение и тройного соединения состава TlInS_2 .

Оказалось, однако, что указанное тройное соединение в отличие от других соединений системы $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6_2$ имеет определенные специфические особенности, характерные только для этого соединения. Первой из этих особенностей является полиморфность образующихся аморфных пленок состава TlInS_2 , т.е. на плоскости конденсации наблюдаются отличающимися своими $S=4\pi\sin\theta/\lambda$ три различные аморфные пленки, кристаллизующиеся в тетрагональных [5], моноклинных и ромбических сингониях [3]. При этом независимо от порядка напыления компонентов в случае последовательного испарения аморфные пленки ромбической фазы не образуются; получают аморфные фазы лишь тетрагональной и моноклинной структуры. Вторая специфическая особенность проявляется в диморфности моноклинной фазы TlInS_2 . Другая – третья особенность заключается в том, что чем большее скорость осаждения, соответственно и скорость взаимной диффузии элементов, тем дальше располагаются, друг от друга границы раздела аморфных фаз пленок TlInS_2 . Термообработка аморфных пленок при $\sim 200^\circ\text{C}$ полученных от подложек, расположенных на расстоянии 55 мм от центра испарителя таллия в сторону испарителя серы, находившихся по середине плоскости конденсации, позволила выявить поликристаллического TlInS_2 моноклинной решетки [2] с периодами $a = 0,777$; $b = 0,774$; $c = 2,404$ нм, ПГС $\text{P2}_1/\text{m}$. Дальнейший рекристаллизационный отжиг этой пленки при 350°C приводит к фазовому переходу и образованию моноклинной ячейки с постоянными $a = 0,776$; $b = 0,776$; $c = 3,001$ нм, [2], ПГС остается неизменной. Аморфные пленки полученные на подложках находящихся непосредственно под источником серы вследствие термообработки (220°C) кристаллизуются в тетрагональной сингонии TlInS_2 [1]. Кристаллизация аморфных пленок, при температуре $\sim 240^\circ\text{C}$ находящихся на подложках, расположенных на расстоянии 5-7 мм от центра плоскости конденсации в сторону испарителя индия, позволила установить ромбическую фазу TlInS_2 [3]. Кристаллизованные пленки ромбической фазы TlInS_2 текстурированы. Все наблюдаемые рефлексы на электронограмме от косой текстуры (рис.1) индицируются на основе структурных характеристик [3].

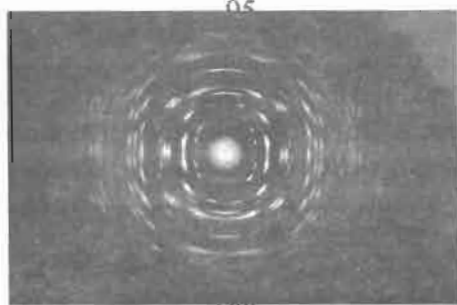


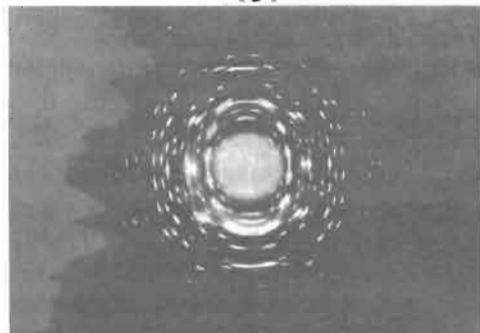
Рис.1. Электронограмма от текстурированных пленок ромбического TlInS_2 ($\varphi=60^\circ$), ось текстуры $[100]$ TlInS_2 .

Рекристаллизационный отжиг текстурированных пленок TlInS_2 приводит к возникновению сверхструктурной решетки (рис.2) ромбической фазы TlInS_2 . Электронограммы от текстур полученных с термообработанных образцов при 280°C , помимо основных рефлексов, характерных для известной ромбической решетки содержат новые слабые сверхструктурные отражения, и располагаются они строго по слоевым линиям образующие эллипсы. Совокупность всех рефлексов, наблюдаемых на электронограмме от косой текстуры (рис.2) удастся проиндцировать при значений параметров; $a_{\text{св.стр}} \approx 2a_0 = 1,305$; $b_{\text{св.стр}} \approx 2b_0 = 0,758$; $c_{\text{св.стр}} \approx 2c_0 = 2,981$ нм. Закон погасания присутствующих отражений позволяет отнести наблюдаемую структуру к ПГС $\text{D}_{6h}^4\text{-P6}_3/\text{mmc}$.

Сравнение линий электронограмм от аморфных TlInS_2 кристаллизующиеся в тетрагональных, моноклинных и ромбических модификациях показало, что образующие их частицы имеют определенные эффективные размеры, отличающиеся друг от друга. Точные значения истинных размеров зерен аморфных TlInS_2 полученные при комнатной температуре колеблются в интервале 4 – 7 нм и составляют для тетрагональной, моноклинной и ромбической фазы 4; 7; 5,0 нм соответственно. Исследуя зависимость размеров частиц от температуры, играющая важную роль в вопросах реакции между таллием, индием и серой установлено, что конденсирующие на предварительно подогретые подложки ($T_n \sim 80^\circ\text{C}$), зернообразующие аморфные пленки TlInS_2 , изменяются в размерах, сравнительно частиц полученных при $T_n = \text{комн.}$, и составляют в этом случае 4,5 нм для тетрагональных, 7,5 и 5,5 нм для моноклинных и ромбических фаз.

Таким образом, атомы одинакового по составу соединения TlInS_2 образуют стабильные при комнатной температуре различные по структуре аморфные пленки трех модификаций, т.е. различные по величине атомные сферы вследствие изменений ионных радиусов по разному группируясь, образуют как бы полиморфные модификации аморфных пленок TlInS_2 .

131



141

Рис.2. Электронограмма от текстуры сверхструктурной фазы ромбического TlInS_2 ($\varphi=60^\circ$) ось текстуры $[100] \text{TlInS}_2$.

Вышесказанное становится корректным и в том объяснении, что в структурах тетрагональной и моноклинной модификации TlInS_2 с фиксированными в них 64 атомами нет, сколько нибудь значительных по объему ячеек пустот (в ромбической модификации TlInS_2 то же самое). В таких внутренне напряженных и, как правило, легко поддающимися деформациям решетках, с локализованными на них различных источников напряжений структурах свободная энергия резко повышена. Вероятность стимулирования в этом случае энергетических провалов в образовании кристаллических структур в них высока, и как следствие в таких случаях в пленочном состоянии диктуется создание многоформных аморфных структур одного и того же соединения состава TlInS_2 .

Проведены также исследования тонких пленок тетрагональной модификации $\alpha - \text{TlInS}_2$ [1,4], полученные вакуумным испарением на предварительно подогретых монокристаллических подложках NaCl , KCl , LiF , находящихся при различных температурах. Электронографическим анализом при температуре подложек $\sim 290^\circ\text{C}$

зафиксирована сверхструктурная фаза тетрагональной решетки с параметрами $a_{\text{св.стр}} \approx 3a_0 = 2,46$; $c_{\text{св.стр}} \approx 2c_0 = 1,82$ нм.

Закон погасания рефлексов присутствующих на электронограммах (рис.3) полученных от монокристаллических пленках образующихся на поверхности KCl приводит к ПГС $I4_1/amd$. Расчет электронограмм показал, что на кристаллах KCl существует одна единственная ориентировка монокристаллов сверхструктурной



Рис.3. Электронограмма от монокристалла $TlInS_2$ тетрагональной сингонии (сверхструктура). Угол съемки $\varphi=0^\circ$.

фазы $TlInS_2$, дающая наиболее интенсивные рефлексы: (001) и [100] $TlInS_2$ параллельна (001) и [100] KCl. Одна элементарная ячейка сверхструктурной фазы $TlInS_2$ при указанном эпитаксиальном соотношении сопрягается с четырьмя ячейками подложки. При этом относительное несоответствие параметров сопрягающихся сеток составляет всего $\sim 2\%$. Проведен анализ термической устойчивости обеих сверхструктурных фаз при повышенных температурах, вплоть до 450°C . В пленках сверхструктурных $TlInS_2$ в пределах этой температуры не наблюдаются структурные изменения. Образования сверхрешеток объясняются упорядочением структурных дефектов в решетках исходных фаз.

ВЫВОДЫ

В системе $Tl-In-S$ при одновременном испарении компонентов, а также независимо от порядка напыления при последовательном осаждении Tl , In , и S выделены различные – 8 по составу и 10 по структуре – соединения: Tl_2S , Tl_4S_3 , TlS , Tl_2S_5 , In_6S_7 , In_2S_3 , In_3S_5 , $TlInS_2$ (тетрагональная, моноклинная, ромбическая). Установлена возможность получения различных тонких пленок аморфных фаз, относящихся к той или иной модификации кристаллически полиморфного $TlInS_2$. Установлены существования двух сверхструктурных фаз состава $TlInS_2$.

- [1] Hahn H., Weltman B. Uber ternare Chalkogenide des Thalliums mit Gallium und Indium. Naturwissenschaften, 1967, B.U., H.2, S. 42
- [2] Isaacs T.J. Determination of crystal Symmetry of the polymorphs of Thallium Indium disulfide, $TlInS_2$. Z. fur Crystallographic, 1971, Bd.141, S.104-108.
- [3] Muller D., Poltman F.E., Hahn H. Zur-stuktur ternarer Chalkogenide des Thalliums mit Aluminium, Gallium und Indium. Z. Naturforsch., 1974, 29B, H ½, S. 117-118.
- [4] Guseinov G.D., Mooser E., Kerimova E.M., Gamidov R.S., Alekseev. I.V. and Ismailov M.Z. On Some Properties of $TlInS_2(Se_2, Te_2)$ Single Crystal. Phys. Stat.Sol., 1969, V.34. №I, PP. 33-34.
- [5] Guseinov G.D., Abdullaev G.B., Bidzinova S.M., Seidov F.M., Ismailov M.Z. and Pashaev A.M. On New Analogs of $TlSe$ -type semiconductore compounds. Physics Letters, 1970, V.33, №77, PP. 421-422.
- [6] Агаев К.А., Гасымов В.А., Чирагов М.И. Электронографическое определение структуры тонких пленок $TlInS_2$. Кристаллография, 1973, в.2, №18, с.366-368.

TI-In-S SİSTEMİNİN ELEKTRONOQRAFIYA ÜSULU İLƏ TƏDQIQI VƏ TlInS₂-DƏ İFRAT QƏFƏS ƏMƏLƏ GƏTİRÇN FAZA KEÇİDLƏRİ

İSMAYILOV C.D.

Tl-In-S sistemində elektronografiya üsulu vasitəsilə fazaəmələgəlməsi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, müəyyən şəraitlərdə Tl-S, In-S birləşmələrinin bircins plyonkaların almaq mümkündür. TlInS₂ birləşməsində iki ifratstruktur fazın mövcudluğunu qeydə alınmışdır.

ELECTRON DIFFRACTION RESEARCH OF FILMS OF TI-In-S SYSTEM AND PHASE TRANSITIONS WITH FORMATION OF SUPERLATTICES IN TlInS₂

ISMAILOV D.I.

Phase formation of films of Tl-In-S system has been investigated by electron diffraction method. Is shown, that the receptions homogeneous films of compounds of Tl-S, In-S systems are under certain conditions possible. The existence of two superstructural phases of TlInS₂ are established.