

СВЕРХСТРУКТУРНЫЕ ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ TlInS₂

Ю.Г. АСАДОВ, М.Ф. АЛИЕВА

*Институт физики НАН Азербайджан
AZ 1143, Баку, пр.Г.Джавида 33*

Электроннографическим методом исследованы условия формирования пленок TlInS₂ толщиной ~30нм на поверхности кристаллов NaCl. Установлены возможности получения пленок TlInS₂ в аморфном, поликристаллическом и текстурированном состояниях. Показано, что при температуре 453К образуется сверхструктурная фаза состава TlInS₂.

Впервые в [1] показано, что TlInS₂, кристаллизующийся в тетрагональной решетке, является диморфным, и кристаллизуется в низкотемпературной α - и высокотемпературной β -модификациях с параметрами решеток $a=0,800$; $c=0,672$ и $a=0,768$; $c=2,976$ нм соответственно, пространственная группа симметрии (ПГС) I4/mcm. Согласно [2], результаты которых не согласуются с данными [1], кристаллы TlInS₂ существуют в двух моноклинных модификациях 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 P2₁ (m) – β TlInS₂ и одной гегсагональной - с периодами решетки $a=0,767$; $c=1,498$ нм, ПГС P6/mcm- σ TlInS₂.

О синтезе и изучении двух модификаций TlInS₂ с центросимметричной моноклинной ячейкой с периодами $a=1,095$; $b=1,095$; $c=1,514$ нм, ПГС C_{2h}⁶ и орторомбической с параметрами $a=0,656$; $b=0,381$; $c=1,494$ нм, ПГС D_{2h}² сообщается в [3]. Для устранения разногласий в химико-аналитических сведениях, представляющие разные толкования химической формулы TlInS₂ и для установления не только координат атомов, но и их “сортности”, рентгенографическими структурными исследованиями [1-3] установлено, что TlInS₂ является тройным сульфидом, где катион таллия имеет ионный характер. Трехвалентный индий обладает ковалентным характером связи. Химическая формула соединения TlInS₂ согласно зарядам должна записываться как Tl⁺[In³⁺ X₂].

Настоящая работа посвящена изучению возможности существования той или иной фазы TlInS₂ в пленочном состоянии, характеризующейся полиморфностью и образующей различные структуры. Идентификация образцов, состоящая в тщательной проверке химического состава и содержания в них посторонних фаз, позволяющая правильно интерпретировать полученные данные и приписать результаты эксперимента однофазным образцам с известным химическим составом, производилась нами электроннографическим анализом. Постоянные решетки определялись с точностью $\pm 0,05\text{\AA}$.

Испарение элементов системы Tl-In-S с целью получения тонких пленок с плавно изменяющимся составом производилось по методике [4]. Давление остаточных газов в вакууме составляло $\sim 10^5$ Па.

Электроннографический анализ образующихся пленок в системе Tl-In-S показал, что при одновременном и последовательном испарении элементов образующиеся фазы по составу и структуре соответствуют соединениям систем Tl-S [5], In-S [6]. Наблюдались структурные различия исходных и термообработанных образцов. Пленки TlInS₂ толщиной ~ 30 нм, полученные при комнатной температуре и подвергшиеся термообработке в пределах 473К, в отличие от других соединений систем A³B³C⁶₂, имеют специфическую особенность, характерную только для этого соединения. На плоскости конденсации наблюдаются три различные аморфные пленки TlInS₂, расположенные достаточно близко друг от друга с отличающимися $S=4\pi\sin\theta/\lambda$,

кристаллизующиеся в тетрагональных [1], моноклинных [2] и ромбических структурах [3]. Значения $S=4\pi\sin\theta/\lambda$, соответствующие диффузным линиям на электронограммах, полученных от аморфных пленок, относящиеся к различным модификациям TlInS₂ приведены в Таблице 1.

Таблица 1.

Характеристики кристаллических и аморфных фаз TlInS₂.

Фаза	Сингония	ПГС	a, нм	b, нм	c, нм	$S=4\pi\sin\theta/\lambda$ нм ⁻¹	Источник
TlInS ₂	Тетрагон.	I4/mcm	0,774		3,003	23,61;39,25;62,74	1
“-----“	“-----“	“-----“	0,800		0,672		7
“-----“	“-----“	“-----“	0,768		2,976		7
“-----“	Гексагон.	P6/mcm	0,767		1,498		2
“-----“	Моноклин.	P2 ₁ /m	0,776	0,776	3,001		2
“-----“	“-----“	“-----“	0,777	0,774	2,40	20,32; 26,06;38,43	2
“-----“	“-----“	C _s ⁴ , C _{2h} ⁶	1,095	1,095	1,514		3
“-----“	Ромбическ	D _{6h} ²	0,656	0,381	1,494	15,02;24,73;38,86	3

Сравнение микрофотометрированных диффузных линий электронограмм от аморфных пленок TlInS₂, кристаллизующихся в тетрагональных, моноклинных и ромбических модификациях, показало, что образующие их частицы имеют отличающиеся размеры, равные 4÷4,5; 6,5÷7; 5÷6 нм соответственно.

Термическая обработка аморфных пленок TlInS₂ в интервале температур 323÷423К приводит к их кристаллизации. Закристаллизованные пленки тетрагональной [1] и моноклинной [2] структур получают поликристаллическими. Аморфные пленки TlInS₂ (Рис.1) ромбической фазы [3] проявляет текстурированность, также как и фаза состава Tl₄S₃ [5]. Ось текстуры (ось "с") перпендикулярна поверхности подложки.



Рис.1.

Электронограмма от аморфных пленок TlInS₂.

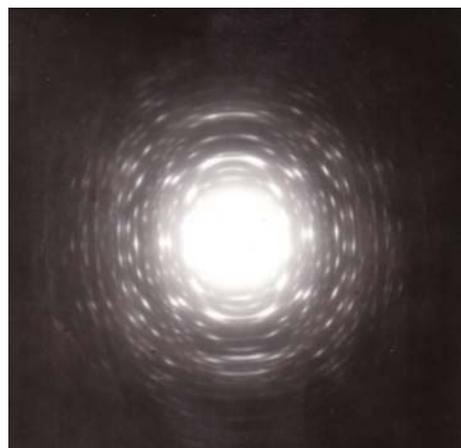


Рис.2.

Электронограмма от косой текстуры ромбической TlInS₂.

Электронограммы от текстур термообработанных образцов (453К), помимо основных рефлексов, характерных для известной ромбической решетки, содержат новые слабые сверхструктурные отражения, которые располагаются строго по слоевым линиям, образующим эллипсы. Совокупность всех рефлексов, наблюдаемых

на электронограмме от косо́й текстуры (Рис.2) удаётся проиндцировать при значениях параметров $a \approx 2a_0 = 1,305$; $b \approx 2b_0 = 0,758$; $c \approx 2c_0 = 2,981$ нм. Присутствующие отражения позволяют отнести наблюдаемую структуру к ПГС $D_{6h}^4-P_3/mmc$.

Проведен анализ термической устойчивости обнаруженной сверхструктурной фазы вплоть до температуры 623К; в пределах этих температур никакие структурные изменения не замечены. Образование сверхструктурной фазы можно объяснить упорядочением образующихся структурных дефектов в решетке начальной фазы. Сверхрешетка может образоваться как их комбинацией, так и тем, что атомы серы в ромбической $TlInS_2$, согласно [3], слегка смещены от центров тетраэдров, образованных ионами металлов в направлении In-In. Это и стимулирует при повышенных температурах образование сверхструктуры ромбической решетки $TlInS_2$, имеющей производную от гексагональной подъячейки, также как и для исходной ромбической фазы упомянутой в [3].

1. H. Hahn, B. Weltman, *Naturwissenschaften B.U.*, **H2** (1967) 42.
2. T.Z. Isaacs, *Z. fur-Crystallografic*, **141** (1971) 104.
3. D. Muller, F.E.Poltman, H.Hahn, *Z. Naturforsch.*, (1974) B.29B, H 1/ 2, s. 117.
4. Д.И.Исмаилов, Ф.И.Алиев, Р.М.Султанов, Р.Б.Шафизаде, *Неорг.материалы*, **27** (1991) 474.
5. Ф.И.Алиев, Д.И.Исмаилов, И.В.Иванова, Р.Б.Шафизаде, *Неорг.материалы*, **22** (1986) 574.
6. Ф.И.Алиев, Взаимодействие, фазообразование, структура и кинетика кристаллизации тонких пленок систем A^3-B^6 , Диссертация д.ф.-м.н., Баку, (1993).
7. G.D.Guseinov, E.Mooser, E.M.Kerimova, R.S.Gamidov, I.V.Alekseev, M.Z.Ismailov, *Phys. Stat. Sol.*, **34** (1969) 40.

SUPERSTRUCTURE TEXTURED $TlInS_2$ FILMS

Yu.G.ASADOV, M.F.ALIYEVA

The conditions of the formation of the $TlInS_2$ films ~30nm thick on the surface of NaCl crystals have been investigated by the electron diffraction method. The possibilities of the production of the $TlInS_2$ films in amorphous, polycrystalline and textured have been established. It has been shown that the superstructure phase of the $TlInS_2$ appeared at temperature 453K.

İFRAT QURULUŞLU TEKSTURLAŞMIŞ $TlInS_2$ TƏBƏQƏLƏRİ

Yu.G.YSIDOV, M.F.ƏLIYEVA

NaCl üzərinə çökdürülmüş və qalınlığı 30nm olan $TlInS_2$ nazik təbəqələri elektronqrafik üsül ilə tədqiq edilmişdir. $TlInS_2$ təbəqələrinin amorf, polikristall və teksturlaşmış hallarında alınma şəraitləri müəyyən olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, 453K-də $TlInS_2$ -də ifrat quruluşlu faza əmələ gəlir.

Редактор: М.Алиев