

Электроннографическое исследование многоструктурности аморфных пленок полиморфного $TlInS_2$

© Д.И. Исмаилов[¶], М.В. Алиева, Э.Ш. Алекперов, Ф.И. Алиев

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

(Получена 23 декабря 2002 г. Принята к печати 27 декабря 2002 г.)

Электроннографическим методом исследованы условия образования пленок системы $Tl-In-S$. Показано, что система сплавов с плавно изменяющимся составом содержит в себе все соединения данной системы. Установлено, что образующиеся аморфные пленки состава $TlInS_2$ полиморфны, т.е. на плоскости конденсации наблюдаются с отличающимися $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$ три различные аморфные пленки, кристаллизующиеся в тетрагональных, моноклинных и ромбических сингониях.

1. Введение

Среди трехкомпонентных полупроводниковых соединений, в которых удается управлять полупроводниковыми свойствами в широких пределах, наибольшее внимание привлекают соединения элементов III и VI групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева — соединения типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$.

Несмотря на наличие большого количества публикаций, посвященных вопросам структурного анализа соединений $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$, в которых освещены рентгенографические исследования различных соединений, входящих в указанную систему [1–12], соединения системы $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ в пленочном состоянии в настоящее время исследованы еще достаточно мало и знания в этой области еще очень ограничены и носят лишь предварительный характер. Кратко излагая основные результаты, полученные нами за последние годы по таким соединениям, хотелось бы указать на то, что нашими экспериментальными исследованиями были изучены тонкие пленки составов $TlInSe_2$, $TlInTe_2$, $TlGaSe_2$ [13–15] в широком интервале температур — от комнатной до -50°C и при температурах подложек, приблизительно на $50-70^\circ\text{C}$ меньших температуры плавления соединений.

Были установлены условия получения их в аморфном состоянии с соответствующими $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$ с последующим определением для них кинетических параметров кристаллизации, а также возможности существования в них длиннопериодных сверхструктурных фаз вышеуказанных составов.

Цель настоящей работы — получение тонких пленок сплавов системы $TlInS$ при плавном изменении процентного содержания компонентов (в случае одновременного и последовательного испарения) в полученных сплавах и определение условий формирования тонких слоев тройного соединения состава $TlInS_2$.

2. Методика эксперимента

Испарение пленок системы $TlS-InS$ производилось в вакууме при давлении остаточных газов не более 10^{-5} Па. Три источника из вольфрамовых конически навитых спиралей устанавливались вдоль плоскости конденсации так, что крайние спирали, из которых испарялись Tl и In , находились на расстоянии 15 см друг от друга и на высоте 7 см над свежесколотыми монокристаллами каменной соли, служившими подложками, на которые и производилась конденсация паров отдельных элементов. Третий источник с серой находился на высоте 8 см от плоскости подложек и точно между источниками Tl и In . Такое расположение источников испарения относительно подложек, которые обезгаживались в вакууме при температуре 250°C в течение 2 ч, обеспечивало получение наиболее однородных пленок. Вначале, получая отдельные слои Tl , In , Sn , выясняли закон распределения препарированного элемента вдоль подложки. Затем, определив концентрацию атомов вдоль клиньев, выбирали такой режим испарения, чтобы при одновременном или последовательном испарении таллия, индия и серы удалось бы равномерно получить на плоскости конденсации концентрации атомов, соответствующие соединениям системы $Tl-In-S$. Система сплавов, полученная таким образом, с плавно изменяющимся составом содержит в себе примерно от 0 до 100% таллия, от 100 до 0% индия и от 100% серы в центре до 0% на краях плоскости и, следовательно, содержит в себе все соединения данной системы.

При получении пленок системы $Tl-In-S$ для предотвращения окисления таллия и реиспарения серы и индия в процессе последующей термообработки пленки помещали в углеродные капсулы, как это было сделано в [16–18]. Фазовый состав пленок суммарной толщиной $\sim 500 \text{ \AA}$ (с учетом углеродных пленок, толщина которых не превышала 100 \AA), образующихся в условиях одновременного и последовательного осаждения таллия, индия и серы, изучали на электроннографических ЭГ и ЭМР-102 методом на пропускание. По имеющимся в литературе сведениям, в системе $Tl-In-S$ образуются следующие фазы: Tl_2S , Tl_4S_3 , TlS , TlS_2 , Tl_8S_{17} , Tl_2S_5 , In_2S ,

[¶] E-mail: physic@physics.ab.az

Характеристики кристаллических и аморфных фаз системы Tl–In–S

Фаза	Сингония	Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	S = 4π sin θ/λ			Источник
Tl ₂ S	Гексагональная	R ₃	12.20		18.17	1.420	2.200	3.410	[16,19]
Tl ₄ S ₃	Моноклинная	P2 ₁ /a	7.87	7.76	13.03	2.200	3.760		[16,20]
TlS	Тетрагональная	I4/mcm	7.79		6.80	1.780	2.150	3.430	[16,21]
TlS ₂	„	P4 ₂ /nmc	23.20		54.80				[16,22]
Tl ₂ S ₅ (красная)	Ромбическая	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	6.66	6.52	16.75	1.440	2.200	4.300	[16,23]
Tl ₂ S ₅ (черная)	„	Pbcn	23.45	8.88	10.57				[16,21]
Tl ₈ S ₁₇	Кубическая		10.60						[16]
In ₂ S									[24]
InS									[24]
In ₆ S ₇	Моноклинная	P2 ₁ /m	9.09	3.89	17.71	1.930	3.110	4.700	[25]
In ₃ S ₄	Гексагональная		9.86		20.50				[26]
In ₂ S ₃	Тетрагональная	I4/amd	7.61		32.24	2.110	3.380	5.360	[27]
In ₄ S ₅	Гексагональная		7.59		20.30	2.450	3.810	4.200	[26]
TlInS ₂	Тетрагональная	I4/mcm	7.74		30.03	2.361	3.925	6.274	[1]
TlInS ₂	„	I4/mcm	8.00		6.72				[28]
TlInS ₂	„	I4/mcm	7.68		29.76				[28]
TlInS ₂	Гексагональная	P6/mcm	7.67		14.98				[29]
TlInS ₂	Моноклинная	P2 ₁ /m	7.76	7.76	30.01				[29]
TlInS ₂	„	P2 ₁ /m	7.77	7.74	24.0	2.032	2.606	3.843	[29]
TlInS ₂	„	Cs ⁴ C ⁶ _{2h}	10.95	10.95	15.14				[5]
TlInS ₂	Ромбическая	D ² _{6h}	6.56	3.81	14.94	1.502	2.473	3.886	[5]

InS, In₆S₇, In₄S₅, In₃S₄, In₂S₃. Кристаллографические данные для In₂S и InS в литературе отсутствуют. Структурные характеристики соединений системы Tl–In–S для массивных образцов и значения S = 4π sin θ/λ, соответствующие диффузным линиям на электронограммах, полученных в настоящей работе от аморфных пленок той или иной фазы, приведены в таблице.

3. Результаты и их обсуждение

Электроннографическое исследование пленок, образующихся при одновременном осаждении паров таллия, индия и серы на подложки, находящиеся при комнатной температуре, показало, что области подложек, где по расчетам концентраций исходных компонентов с наибольшей вероятностью следовало ожидать образования соединений рядов систем Tl–S и In–S, содержат четыре и три аморфные фазы соответственно.

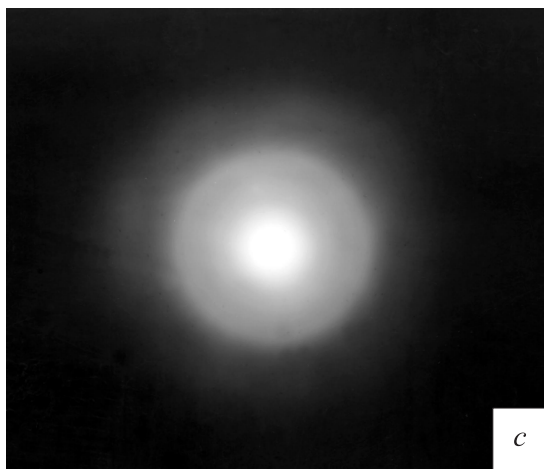
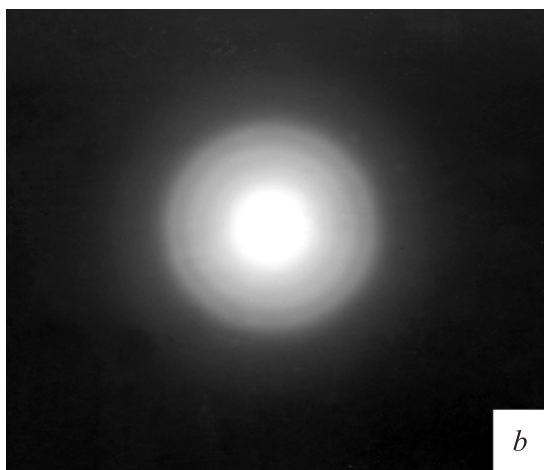
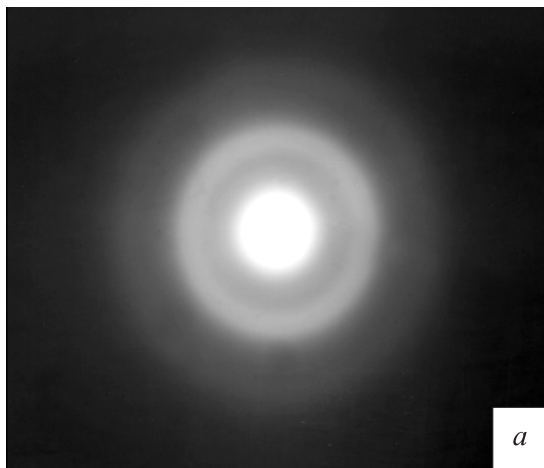
Значения S = 4π sin θ/λ, соответствующие диффузным ореолам, наблюдаемым на электронограммах, полученных от различных соединений системы Tl–In–S, приведены в таблице. Термическая обработка пленок в колонне электронографа при температурах 150–250°C вызывает кристаллизацию пленок. Все закристаллизованные пленки — Tl₂S, Tl₄S₃, TlS, Tl₂S₅, In₆S₇, In₂S₃, In₃S₅, кроме Tl₄S₃, получают полукристаллическими. Tl₄S₃ проявляет текстурированность. Ось структуры (ось „с“) перпендикулярна поверхности подложки.

Оказалось, что в исследованном интервале температур TlInS₂ в отличие от других соединений системы

A^{III}B^{III}C₂^{VI} (TlInSe₂, TlGaSe₂, TlInTe₂, TlGaTe₂, TlGaS₂) обладает некоторыми специфичными только для этого соединения особенностями. Первой из этих особенностей является то, что при одновременном испарении образующиеся аморфные пленки состава TlInS₂ полиморфны, т. е. на плоскости конденсации, расположенные достаточно близко друг от друга, наблюдаются с отличающимися своими S = 4π sin θ/λ три различные аморфные пленки, кристаллизующиеся в тетрагональных [28], моноклинных [5] и ромбических структурах [5]. При этом в зависимости от способа получения пленок, к примеру — в случае последовательного испарения, независимо от порядка напыления компонентов получают аморфные фазы лишь тетрагональной и моноклинной структуры.

Аморфные пленки ромбической фазы в этом случае не образуются. Второй специфической особенностью этого тройного соединения является наблюдающаяся здесь диморфность моноклинной фазы TlInS₂.

Далее, еще одна — третья особенность заключается в том, что чем больше скорость испарения, соответственно и скорость взаимной диффузии элементов, тем дальше располагаются друг от друга границы раздела аморфных фаз пленок TlInS₂. И наконец, известно, что в пленках системы In–S [30] в отличие от системы Tl–S [16] (где аморфные пленки образуются в широком интервале составов) наблюдается лишь одна аморфная фаза состава In₂S₃. Наличие третьего компонента в системе Tl–In–S приводит к образованию аморфных пленок наравне с In₂S₃ и фазы состава In₆S₇, In₃S₅.



Электроннограммы аморфных пленок тетрагональной (a), моноклинной (b) и ромбической (c) модификации.

Не располагая достаточно достоверными данными о влиянии таллия на образование аморфных пленок In–S, тем не менее мы склонны предполагать, что последнее является, видимо, следствием влияния таллия с резко различающимися радиусами ионов сравнительно с ионами In и S, не дающими образовать кристаллическую решетку с прочными связями, и потому аморфные

пленки здесь получают так же, как и в системе Tl–S, достаточно в широком интервале составов.

Термообработка аморфных пленок, полученных на подложках, расположенных на расстоянии 55 мм от центра испарителя таллия в сторону испарителя серы, находившихся по середине плоскости конденсации, позволила выявить поликристаллический TlInS₂ моноклинной решетки [29] с периодами $a = 7.77$, $b = 7.74$, $c = 24.04$ Å; пространственная группа $P2_1/m$. Дальнейший рекристаллизационный отжиг этой пленки при 400°C приводит к фазовому переходу и образованию известной моноклинной ячейки с постоянными $a = 7.76$, $b = 7.76$, $c = 30.01$ Å [29], пространственная группа симметрии остается неизменной.

При термообработке аморфных пленок при 220°C, полученных на подложке, находящейся непосредственно под источником серы, последние кристаллизуются в тетрагональной сингонии TlInS₂ [1]. Кристаллизация аморфных пленок, при температуре ~ 240°C находящихся на подложках, расположенных на расстоянии 5–7 мм от центра плоскости конденсации в сторону испарителя индия, позволила установить ромбическую фазу TlInS₂ [5]. На рисунке представлены электроннограммы от аморфных фаз TlInS₂.

Сложнее обстоит вопрос с пониманием образования полиморфных аморфных пленок TlInS₂. Однако известно, что существенным фактором, определяющим формирование аморфных фаз, является принцип, согласно которому в системах, где отношение атомных радиусов превышает 1.10, более вероятно образование аморфных структур [31].

В рассматриваемой системе TlS–InS это отношение для пары Tl–S равно 1.8, а для In–S составляет 1.7 (Tl ~ 1.71 Å; In ~ 1.66 Å; S ~ 0.95 Å), и поэтому образование аморфных систем здесь наиболее вероятно, чем и объясняется в этом случае получение нейтральных комплексов типа аморфных пленок различных модификаций соединения TlInS₂.

Таким образом, атомы одинакового по составу соединения TlInS₂ образуют стабильные при комнатной температуре, различные по структуре аморфные пленки. Этому способствует и то, что в структурах тетрагональной, моноклинной и ромбической модификации TlInS₂ нет сколько-нибудь значительных по объему ячейки пустот с фиксированными в них 64 атомами. В таких внутренне напряженных и, как правило, легко поддающихся деформациям решетках с локализованными на них частичными дисклинациями, решеточными дислокациями и другими источниками напряжений свободная энергия резко повышена, поэтому вероятность стимулирования энергетических провалов в образовании кристаллических структур в них высока. Как следствие, в таких случаях в пленочном состоянии неизбежно создание многоформных аморфных структур одного и того же соединения состава TlInS₂.

4. Заключение

Независимо от порядка напыления при последовательном осаждении Tl, In и S, а также при одновременном испарении компонентов 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), $TlInS_2$ (моноклинная), $TlInS_2$ (ромбическая). Установлена возможность получения различных тонких пленок аморфных фаз кристаллически полиморфного $TlInS_2$, относящихся к той или иной модификации $TlInS_2$.

Список литературы

- [1] H. Hahn, B. Weltman. *Naturwissenschaften*, **2**, 42 (1967).
- [2] T.I. Isaaks, Z. Kristallog. B, **141**, 104 (1971).
- [3] T.I. Isaaks. *J. Appl. Cryst.*, **6**, 413 (1973).
- [4] R. Muller, D. Von, G. Eulenberger, H. Hahn. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **398**, 207 (1973).
- [5] D. Muller, F.E. Poltman, H. Hahn. *Z. Naturforsch.*, **296** (1/2) 1974.
- [6] K.J. Range, E. Engert, W. Muller, K. Weisse. *Z. Naturforsch.*, **296**, (3,4), 181 (1974).
- [7] M. Gottlieb, T.I. Isaacs, J.D. Feichtner, G.W. Roland. *J. Appl. Phys.*, **45** (12), 5145 (1974).
- [8] R.S. Kobre, M.M. Joulm-Pousal, M. Guittard. *Bull. Soc. Chem., France*, **9** (10), 1884 (1974).
- [9] T.I. Isaacs, R.H. Hopkins. *J. Cryst. Growth*, **29**, 121 (1975).
- [10] T.I. Isaaks, J.D. Feichtner. *J. Sol. St. Chem.*, **14**, 260 (1975).
- [11] K.J. Range, G. Mahlberg. *Z. Naturforsch.*, **32** (11), 1354 (1977).
- [12] D. Muller, H. Hahn. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **438**, 258 (1978).
- [13] Д.И. Исмаилов, Ф.И. Алиев, Р.М. Султанов, Р.Б. Шафизаде. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **27** (3), 474 (1991).
- [14] D.I. Ismailov, R.M. Sultanov, F.I. Aliyev, R.B. Shafizade. *Thin Sol. Films*, **205** (1–5), 1 (1991).
- [15] Д.И. Исмаилов, Э.Ш. Алекперов, М.Ф. Алиева, Р.М. Султанов, М.А. Нуриев, Ф.М. Алиев, Р.Б. Шафизаде. *Поверхность*, **12**, 113 (1999).
- [16] Ф.И. Алиев, Д.И. Исмаилов, И.В. Иванова, Р.Б. Шафизаде. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **23** (4), 574 (1986).
- [17] Ф.И. Алиев, Д.И. Исмаилов, Р.М. Султанов, Р.Б. Шафизаде. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **23** (10), 1643 (1987).
- [18] Д.И. Исмаилов, Ф.И. Алиев, Р.М. Султанов, Р.Б. Шафизаде. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **27** (3), 474 (1991).
- [19] М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов. Справочник* (М., Металлург, 1962) т. 2.
- [20] V. Leclerc, M.V. Baielly. *Acta Crystallogr. B*, **29** (pt II), 2334 (1973).
- [21] H. Hahn, W. Klingler. *Z. Anorg. Chem. B*, **260** (1), 110 (1949).
- [22] M. Soulard, M. Tournoux. *Bull. Soc. Chem., France*, **3**, 791 (1971).
- [23] В.И. Васильев, А.В. Никольская, Я.И. Герасимов. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **9** (4), 553 (1973).
- [24] З.С. Медведева. *Халькогениды III-B подгруппы периодической системы* (М., Наука, 1968).
- [25] W.J. Dujjin, J.H. Hogg. *Acta Crystallogr.*, **20**, 66 (1966).

- [26] М.И. Заргарова, Р.З. Гамидов. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **3** (6), 1085 (1967).
- [27] G. King. *Acta Crystallogr.*, **15**, 512 (1962).
- [28] G.D. Cuseinov, E. Mooser, E.M. Kerimova, R.S. Gamidov, I.V. Alekseev, M.Z. Ismailov. *Phys. St. Sol.* **34** (1), 33 (1969).
- [29] T.I. Isaaks. *Z. Krist. B*, **141**, 104 (1971).
- [30] Э.Г. Эфендиев, Ф.И. Алиев, Р.Б. Шафизаде. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **8** (4), 728 (1987).
- [31] Д.И. Исмаилов. Автореф. канд. дис. (Баку, 1968).

Редактор Л.В. Беляков

Electron diffractometry research of multi-structura amorphous films of polymorphous $TlInS_2$

D.I. Ismailov, M.F. Alieva, E.Sh. Alekperov, F.I. Aliev

Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Azerbaijan,
370143 Baku, Azerbaijan

Abstract Conditions for $TlInS$ system films formation have been studied by a method of electron diffractometry. It has been established, that amorphous films of $TlInS_2$ composition are polymorphous ones, i.e. there appear three different amorphous films with various $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$, that are crystallizing in tetragonal, monocline and rhombic syngonies on the condensation surface.