

ОБРАЗОВАНИЕ СВЕРХРЕШЕТОК ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В TlGaSe_2

Р.М. СУЛТАНОВ, Ф.И. АЛИЕВ, Р.Б. ШАФИЗАДЕ, Э.Ш. АЛЕКПЕРОВ

*Институт Физики Академии Наук Азербайджана,
370143, г.Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Д.И. ИСМАИЛОВ, М.Ф. АЛИЕВА,

*Азербайджанский Государственный Педагогический Университет им. Н.Туси,
370000, Баку, ул. Уз. Гаджибекова 34*

Электроннографическим методом исследованы условия формирования пленок TlGaSe_2 толщиной порядка 300 Е на поверхности кристаллов NaCl , KCl и аморфного целлулоида. В зависимости от температуры подложек установлены возможности получения пленок TlGaSe_2 в аморфном, поликристаллическом и в монокристаллическом состоянии. Показано, что при температуре подложек NaCl -370°C образуется сверхструктурная фаза состава TlGaSe_2 .

В системе $A^{III}-B^{III}-C_2^{VI}$ образуется ряд соединений: TlInS_2 , TlInSe_2 , TlInTe_2 , TlGaS_2 , TlGaSe_2 , TlGaTe_2 [1].

Имеется большое количество работ, посвященных различным свойствам тройных соединений указанной группы, на которых разработаны эффективные фоточувствительные полупроводниковые материалы, нашедшие применение в качестве чувствительных элементов фотодатчиков, приемников оптического излучения, тензодатчиков и т.д. Из вышеуказанных систем исследованы взаимодействие компонентов, структуры ближнего порядка образующихся фаз, процесс кристаллизации в тонких пленках Tl-In-Se [2-4]. В [5] сообщается о синтезе и изучении структуры соединения TlGaSe , являющегося наиболее интересным из них. Структура его была определена рентгенографически и показано, что она изоструктурна с TlSe , и образует отдельный структурный тип пространственной группы $I4/mcm$. Параметры тетрагональной решетки TlGaSe_2 таковы: $a=8,053$, $c=6,417$ Е, число молекул в элементарной ячейке $z=4$, $[v=416,2 \text{ Е}^3]$. Приведенные в последующей работе [6], опубликованной практически одновременно с [5], результаты не согласуются друг с другом. Согласно [6] TlGaSe_2 обладает моноклинной сингонией с параметрами кристаллической решетки $a=10,772$; $b=10,771$; $c=15,636$ Е, $\beta=100,6^\circ$. Фаза с тетрагональной решеткой вообще не зафиксирована. Это обстоятельство делает дискуссионным вопрос о возможных модификациях указанного соединения.

В предлагаемой работе изучены возможности существования той или иной фазы TlGaSe_2 в зависимости от условий получения пленок и рассмотрена возможность фазовых переходов из одной модификации в другую, а также образования сверхструктур, соразмерных с той или с другой фазой и не обнаруженных до сих пор в массивных образцах.

На основании проведенных нами исследований установлены следующие особенности формирования пленок состава TlGaSe_2 : пленки TlGaSe_2 толщиной ~300 Е, приготовленные испарением синтезированного вещества на кристаллы NaCl , KCl и на целлулоид, находящиеся при комнатной температуре, получают в аморфном состоянии. На электроннограмме (рис.1) наблюдается три диффузных кольца, соответствующие значениям

$S=4\pi s \sin \theta / \lambda = 2,102; 3,445; 4,473 \text{ Е}^{-1}$. Хранение аморфных пленок в течение 4-х месяцев, при комнатной температуре не приводит к самопроизвольной кристаллизации. Аморфная фаза на поверхности указанных подложек образуется вплоть до температуры подложек $T_s=140^\circ\text{C}$. Кристаллизация отделенных от подложки аморфных пленок в колонне электроннографа при температуре 160°C и скорости нагрева 20 град/сек приводит к образованию поликристаллического TlGaSe_2 с известной моноклинной решеткой.



Рис. 1. Электроннограмма аморфной пленки TlGaSe_2 .

Испарение TlGaSe_2 на подогретые до 170°C подложки также приводит к образованию поликристаллической пленки. При увеличении температуры подложек до 210°C , образуются пленки, электроннограммы которых показывают, что наблюдаемые отражения можно разделить на две группы. К первой относятся дифракционные рефлексы, индицирующиеся в моноклинной сингонии с вышеуказанными параметрами элементарных ячеек. Вторая группа отражений (сплошные линии с расположенными на них точками) индицируется на основе тетрагональной модификации [5]. С ростом температуры подложек до 250°C количество линий моноклинной фазы уменьшается.

Пленки, полученные на подложках NaCl , KCl , находящиеся при $T_s=260^\circ\text{C}$ с последующей выдержкой при дан-

ной температуре более 30 минут, обнаруживают присутствие лишь тетрагональной фазы $TiGaSe_2$. Эта фаза сохраняется при комнатной температуре.

Совершенно иная картина наблюдается при получении пленок на подложках $NaCl$, подогретых выше $290^\circ C$. Электронограммы от образующихся при этих условиях пленок свидетельствуют о наличии преимущественной ориентации кристалликов. Однако образовавшаяся текстура несовершенна. Рефлексы на электронограммах размыты, наблюдается раздвоение рефлексов. Распределение интенсивностей в самих пятнах не подчиняется никаким закономерностям. Наконец, при температуре подложки, порядка $330^\circ C$, получаются образцы, на электронограммах которых присутствуют рефлексы, расположенные строго по слоевым линиям. По электронограммам от указанных пленок (рис. 2) установлено, что кристаллики $TiGaSe_2$ образуют текстуру с осью "с", перпендикулярной подложке. Были определены параметры тетрагональной решетки с периодами $a=8,05$, $c=13,05$ Э. Систематика угасаний приводит к пространственной группе $I4-S_4^2$, отличной от той исходной фазы, которая относится к группе $I4/mcm$. Здесь период "а" остается неизменным, однако для периода "с" получается значение, близкое к величине пространственной диагонали ячейки исходной фазы. Это говорит о появлении некоего упорядочения, происходящего не по всем направлениям ячейки, а только вдоль оси "с".

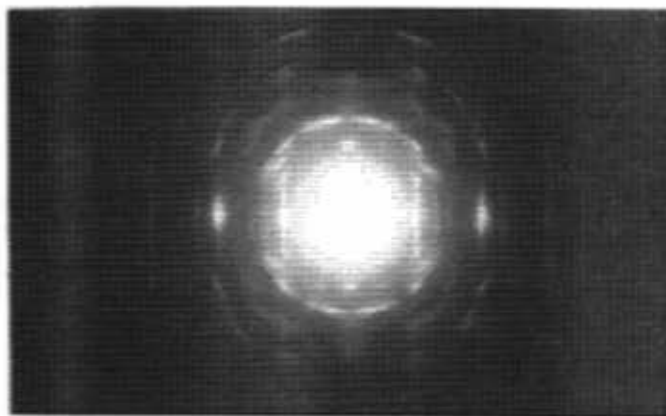


Рис. 2. Электронограмма текстурированных пленок $TiGaSe_2$.

Пленки $TiGaSe_2$, выращенные на монокристаллических ($NaCl$) подложках при $T_x=350-370^\circ C$ были монокристаллические с различной степенью совершенства. По точным электронограммам были определены периоды решетки (съемка со стандартом NH_4Cl), которые оказались равными $a=2a_0=15,98$ Э; $c=2c_0=11,68$ Э. На рис. 3 представлена электронограмма от монокристаллической пленки сверхструктуры $TiGaSe_2$. Период "с" определялся по электронограммам, снятым под углом $\varphi=35^\circ$. Установлена пространственная группа $I4_1/amd (D_{2d}^{19})$. Причиной образования совершенных монокристаллических пленок со сверхпериодами является хорошее кристаллографическое соответствие сопрягающихся плоскостей подложки и новой фазы. При эпитаксиальном росте $TiGaSe_2$ на $NaCl$ одна элементарная ячейка сверхструктурной фазы сопрягается с 3 ячейками $NaCl$, при этом относительное несо-

ответствие сопрягающихся сеток составляет 5%. Монокристаллические пленки $TiGaSe_2$ ориентируются плоскостью $|001|$, параллельной грани $|100| NaCl$. По данным [5] ячейка содержит 4 формульные единицы. Следовательно в ячейке сверхструктурной $TiGaSe_2$ должно быть 16 формульных единиц т.е. по 16 атомов Ti, Ga и 32 атома Se .

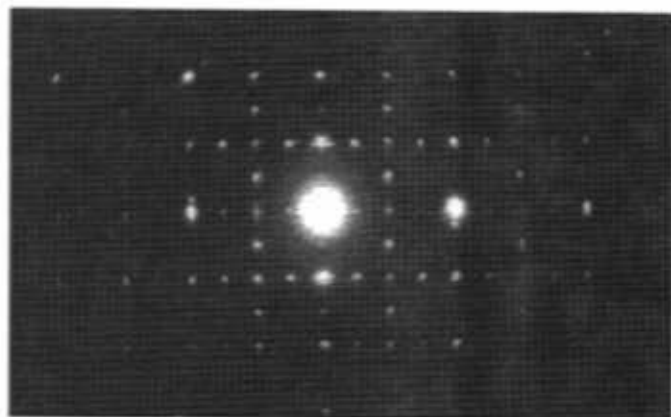


Рис. 3. Электронограмма монокристалла $TiGaSe_2$.

Из приведенных результатов можно сделать вывод, что моноклиническая $TiGaSe_2$ является метастабильной фазой, и в результате бездиффузионных фазовых переходов в конечном итоге должна образоваться термодинамически более устойчивая тетрагональная фаза $TiGaSe_2$. Для интерпретации рентгеновских данных нами предлагается следующая модель. Структура $TiGaSe_2$ слоистая и представляет собой чередующиеся пакеты, составленные из двух противоположных больших тетраэдрических групп состава $[Ga_4S_{10}]$, соединенных между собой ван-дер-ваальсовыми силами [5,6]. Расстояния между пакетами 3 Э. Можно полагать, что при наличии такой слабой связи во время термической обработки, испытывая деформацию в динамическом режиме, моноклиническая слоистая структура $TiGaSe_2$ распадается на отдельные структурные фрагменты, которые выстраиваются в цепочечную тетрагональную структуру типа $TiSe$. Таким образом, показано, что фазовое превращение, связанное с перестройкой слоев в $TiGaSe_2$, приводит к образованию ее тетрагональной модификации. Подобные процессы образования тетрагональных фаз наблюдались при исследовании фазовых превращений в тонких пленках халькогенидов IV подгруппы периодической системы. В [7] было показано, что тетрагональная модификация является промежуточным образованием и проявляется вследствие обогащения (объединения) объекта одним из компонентов. Возможно, что подобные процессы реализуются и для рассматриваемой нами системы. Подчеркнем, что указанная тетрагональная модификация $TiGaSe_2$ никогда не наблюдалась при кристаллизации аморфных пленок, полученных испарением синтезированного соединения. Тетрагональная модификация $TiGaSe_2$ возникает лишь в результате перекристаллизации моноклинической модификации. Отличие периодов обнаруженных сверхрешеток, (в первом случае изменение периода "а", а во втором и "а" и "с") может быть связано с различной степенью упорядоченности ато-

мов и вакансий селена в тетрагональной решетке, претерпевающей деформацию. При упорядочении положения атомов селена в исходной структуре становятся дефектными, и так как основная тетрагональная решетка является

ся упорядоченной, то сверхструктурная фаза образуется в результате упорядочения дефектных позиций атомов селена.

- | | |
|---|---|
| [1] G.D. Guseinov, A.M. Ramazanov, E.M. Kerimova, M.Z. Ismailov. Phys. Status Solodi, 1967, v.22, № 2, k117-k122. | [5] K.Z. Range, G.Mahlberg, S. Obenland. Z.Naturf., 1977, 32B, s.1354-1355. |
| [2] Д.И. Исмаилов, Ф.Н. Алиев, Р.Б. Шафизаде. Докл. АН Азерб. ССР, 1989, т.45, № 11-12, с.27-29. | [6] D.Müller. Z.für anorg. und Allgem. chemie, 1978, B438, № 1, s.258-272. |
| [3] Д.И. Исмаилов, Ф.Н. Алиев, Р.М. Султанов, Р.Б. Шафизаде. Поверхность, 1991, № 5, с.113-116. | [7] Р.Б. Шафизаде. Фазообразование и кинетика фазовых превращений в тонких пленках A^I-B^{VI} , Баку, Элм, 1983, с.168. |
| [4] D.I. Ismailov, R.M. Sultanov, F.I. Aliyev, R.B. Shafizade. Thin Solid Films, 1991, № 205, p.1-5. | |

D.I. İsmayılov, M.F. Əliyeva, R.M. Sultanov, F.İ. Əliyev, R.B. Şafizadə, E.Ş. Ələkbərov

FAZA KEÇİDLƏRİ ZAMANI İFRAT QURULUŞLU $TiGaSe_2$ TƏBƏQƏLƏRİNİN ƏMƏLƏ GƏLMƏSİ

NaCl, KCl və amorf selluloid üzərinə çökdürülmüş 300 E tərkibli $TiGaSe_2$ nazik təbəqələri elektronqrafik üsul ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, althqların temperaturundan asılı olaraq amorf, polikristal və monokristal təbəqələrinin alınması mümkündür. Göstərilmişdir ki, 370°C-də NaCl monokristal üzərində epitaksial böyümə zamanı $TiGaSe_2$ -nin ifrat quruluşlu fazası əmələ gəlir.

D.I. Ismailov, M.F. Alieva, R.M. Sultanov, F.I. Aliev, R.B. Shafizade, E.Sh. Alekperov

FORMATION OF SUPERLATTICES AT PHASE TRANSFORMATIONS IN $TiGaSe_2$

The conditions of the film formations of $TiGaSe_2$ with the thickness 300 E on the surface of crystals NaCl and KCl and the amorphous celluloid have been investigated by the electronographic method. The possibility of films production of $TiGaSe_2$ in amorphous, polycrystalline and monocrystalline states in dependence on the substrate temperature are established. It is shown, that the superstructural phase of $TiGaSe_2$ forms at the substrate temperature 370°C.

Дата поступления 26.06.96

Редактор: Ф.М. Гашимзаде