

УДК 546.683:542.943:543.428.3

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОКИСЛЕННЯ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ТАЛІЮ

*Г. Д. Данилюк, О. О. Балицький, В. П. Савчин*

Львівський національний університет імені Івана Франка  
Факультет електроніки, вул. Драгоманова 50, м. Львів  
e-mail: annadd@ukr.net

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОКИСЛЕННЯ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ТАЛІЮ

*Г. Д. Данилюк, О. О. Балицький, В. П. Савчин*

Дослідження процесів окислення халькогенідів талію проводили з використанням методів катодолюмінесцентного (КЛ) та електронно-мікроскопічного (ЕМ) з аналізом дисперсії вторинних X-променів (EDX). Проаналізовано термодинамічні характеристики процесів окислення.

**Ключові слова:** окислення, оксид, халькогеніди, катодолюмінесценція (КЛ), термодинамічні параметри, електронно-мікроскопічний метод (ЕМ-EDX)

### THE STUDY OF PROCESSES OF THE CHALCOGENIDES THALLIUM OXIDATION

*H. Danylyuk, O. Balytskii, V. Savchyn*

The study of processes of the chalcogenides thallium oxidation carried out using cathodeluminescence (CL) and electron microscopic (EM) analysis of variance with the secondary X-rays (EDX) methods. Analysis of thermodynamic properties of oxidation processes.

**Keywords:** oxidation, oxide, chalcogenides, cathodeluminescence (CL), thermodynamic parameters, method of electron microscopic (EM-EDX)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ТАЛЛИЯ

*А. Д. Даньлюк, А. А. Балицкий, В. П. Савчин*

Исследование процессов окисления халькогенидов таллию осуществляли с использованием катодолюминесцентного (КЛ) и электронно-микроскопического (ЭМ) с анализом дисперсии вторичных X-лучей (EDX) методов. Проанализированы термодинамические характеристики процессов окисления

**Ключевые слова:** окисление, оксид, халькогениды, катодолюминесценция (КЛ), электронно-микроскопический (ЭМ) метод, термодинамические параметры

#### Вступ

Окисдування напівпровідникових кристалів є одним із найпоширеніших методів створення гетероструктур для різноманітних практичних застосувань. Фазовий хімічний склад межі розділу окисдованого напівпровідника є головним чинником, який визначає властивості таких структур. Для багатьох напівпровідників, зокрема елементарних, процеси формування

оксидних плівок на їх поверхнях є добре вивченими. Серед сполук  $A^3B^6$  окреме місце посідає півсульфід талію ( $Tl_2S$ ). Саме структура півсульфід талію — власний оксид першою привернула увагу, як ефективний фотоелектричний сенсор [1], та навіть промислово використовувалася в перших кінопроекторах. Неконтрольованість хімічного складу власного оксиду, а отже, і недостатня відтворюваність пристроїв спонукала

низку досліджень, які приписували власному оксиду формули сульфатів, сульфідів та навіть сульфоксилатів талію [2,3]. Однак, останні термогравіметричні дослідження [4] практично виключили можливість формування вищевказаних складних сполук. Тому узагальнення закономірностей формування власних оксидів на поверхні шаруватого кристалу  $Tl_2S$  та дослідження люмінесцентних характеристик власного оксиду видається актуальною задачею.

### 1. Методики досліджень процесів формування оксидних шарів

Монокристали  $Tl_2S$  вирощували методом Бріджмена-Стокбаргера із попередньо синтезованих сплавів. Оксидування здійснювали тривалою (до одного місяця) та короткотерміною (до 5 хвилин) витримкою на повітрі за кімнатної температури монокристалічних зразків півсульфіду талію, сколотих у вигляді тонких пластин перпендикулярно до осі спайності шарів  $c$ , та, для порівняння, пластин металічного талію.

Для аналізу сформованих на поверхні кристалів  $Tl_2S$  та металічного  $Tl$  оксидних шарів використовували катодолюмінесцентний (КЛ) та електронномікроскопічний (ЕМ) з аналізом дисперсії вторинних  $X$ -променів (EDX) методи. КЛ використовували тому, що дана методика добре зарекомендувала себе для аналізу межі розділу напівпровідник — власний оксид, встановлення фазового складу та розподілу фаз в оксидних плівках, утворених на поверхні інших представників родини  $A^{III}B^{VI}$  [5–8].

КЛ збуджували в діапазоні температур 77–180 К в імпульсному режимі (тривалість та частота імпульсів  $\tau = 3$  мкс,  $f = 20$  Гц відповідно). Енергія електронного пучка становила 9 кеВ, струм у пучку — 200 мкА, діаметр електронного пучка на зразку — 1 мм. Монохроматизоване (за допомогою ДМР-4) світіння реєстрували фотопоможувачами ФЭУ-62, ФЭУ-106 в інтервалі 1.2–4 еВ. Топологію та елементний склад окислених поверхонь досліджували на скануючому електронному мікроскопі EVO-40XVP із системою елементного мікроаналізу INCA Energy 350.

### 2. Результати досліджень та обговорення.

Дані ЕМ-EDX окислених зразків приведено в табл. 1. Окислення свіжесколотого зразка  $Tl_2S$  на повітрі за кінетикою можна зіставити з

окисленням металічного талію [9]. Поверхневий окисний шар формується за час, сумірний з часом відкачки камери електронного мікроскопа. Дані EDX вказують, що після такої витримки близько половини поверхневих атомів талію зв'язані з киснем у формі півоксиду, решта — залишаються структурними елементами півсульфіду талію (див. табл. 1). Електронномікроскопічні дослідження фіксують практично бездефектну поверхню з характерними для шаруватих кристалів сходинками сколу. Швидке окислення поверхні добре узгоджується з особливостями кристалічної структури  $Tl_2S$ : наявністю інверсних щодо типових шаруватих халькогенідів  $InSe$ ,  $GaSe$ ,  $GaS$ ,  $GaTe$  елементарних шарів у сандвіч структурах кристалічної ґратки [10]. Ця інверсія полягає в закінченні шарів не халькогеном, а металом, що в рази пришвидшує адсорбційні процеси. Елементний склад окисленого зразка за стехіометрією відповідає півтораоксиду талію, що зумовлено як дифузійними процесами кисню вглиб зразка, так і подальшим термодинамічно вигідним [11] окисленням півоксиду талію до  $Tl_2O_3$ . Порівнюючи дані елементного аналізу з профілями поверхні, можливо зробити висновок, що острівці більше збагачені оксидом талію, ніж долинні ділянки, де значно вищою є концентрація адсорбованого вуглецю. Щодо окисленого металічного талію, то ситуація не змінюється: впадини рельєфу містять більшу кількість вуглецю, тоді як пагорби — оксиду талію. Зауважимо, що стехіометрія оксиду є ближчою до  $TlO_2$ , хоча автори стверджують що сполука  $Tl_2O_{3+\delta}$  термодинамічно стабільніша за діоксид талію за навіть за високих значень параметра  $\delta$ .

Детальніше зупинимось на термодинамічних характеристиках процесів окислення. Зміна вільної енергії Гіббса хімічної реакції  $\Delta G_r^0$  запишемо як

$$\Delta G_r^0 (\text{реакції}) = \sum \Delta G_r^0 (\text{продуктів}) - \sum \Delta G_r^0 (\text{реактантів}).$$

Розрахована згідно з індивідуальними термодинамічними даними [12]  $\Delta G_r^0$  реакцій окислення для  $Tl_2S$  та  $Tl$  (табл. 2) вказує, що термодинамічно вигідними є реакції, як з утворенням пів-, так і півтораоксиду талію. Причому для реакцій з утворенням  $Tl_2O_3$  значення вільної енергії Гіббса значно менші, ніж для реакцій з утворенням півоксиду.

Табл. 1

EM-EDX результати окисдування сполук  $Tl_2S$  та металічного  $Tl$ 

Зразок	Елемент, лінія	Ваговий %	Атомний %	EDX Спектр	Топологія поверхні
Свіжо-сколотий $Tl_2S$	О K	1.74	13.12		
	S K	9.08	34.20		
	Tl M	89.18	52.68		
Окислений $Tl_2S$ (точка 1)	С K	11.62	45.18		
	О K	9.39	27.43		
	S K	7.61	11.08		
	Tl M	71.38	16.31		
Окислений $Tl_2S$ (точка 2)	С K	6.24	30.41		
	О K	8.82	32.28		
	S K	8.44	15.40		
	Tl M	76.50	21.91		
Окислений $Tl$ (точка 1)	С K	8.71	39.58		
	О K	11.46	39.09		
	Tl M	79.84	21.33		
Окислений $Tl$ (точка 2)	С K	6.80	33.71		
	О K	11.39	42.43		
	Tl M	81.81	23.85		

На перший погляд такий результат суперечить експериментальним даним, де на початкових стадіях формується  $Tl_2O$ . Однак слід врахувати, що термодинамічні розрахунки проведені за відповідними реакціями для рівноважних умов. У нашому ж випадку суттєву роль віді-

грають дифузійні процеси, причому, як дифузія кисню через поверхню всередину кристала, так і дифузія халькогена, який вивільняється у результаті реакції. Тому в глибині зразка існує нестача кисню, що кінетично обґрунтовує реакції 1 та 3 (для окисдування моля вихідної

сполуки потрібно в три рази менше кисню, ніж для окисування за реакціями відповідно 2 та 4). У разі тривалого окисування (дифузії значної кількості кисню вглиб зразка) відбувається окислення згідно з реакціями 2 і 4, а подальше окислення півоксида талію згідно з реакцією 5.

Табл. 2

Можливі реакції окисування сполук системи Тl-S-O

№	Об'єкт окисування	Реакції окисування	$\Delta G_r^0$ , кДж/моль
1	Tl <sub>2</sub> S	$Tl_2S + \frac{1}{2} O_2 = Tl_2O + S$	-65,3
2		$Tl_2S + \frac{3}{2} O_2 = Tl_2O_3 + S$	-233,6
3	Tl	$Tl + \frac{1}{4} O_2 = \frac{1}{2} Tl_2O$	-153,1
4		$Tl + \frac{3}{4} O_2 = \frac{1}{2} Tl_2O_3$	-321,4
5	Tl <sub>2</sub> O	$Tl_2O + O_2 = Tl_2O_3$	-168,3

Люмінесцентні дослідження підтверджують вказане припущення. Яскраво виражені люмінесцентні властивості притаманні лише кристалам Tl<sub>2</sub>S, окисленим у відкритій атмосфері упродовж тривалого часу. Спектр містить низькоенергетичну смугу близько 1.9 еВ та високоенергетичну з максимумом при 2.23 еВ (рис. 1а), причому положення максимумів суттєво не залежить від температури. Спираючись на дослідження [13], з яких оптичну ширину забороненої зони півтораоксида талію можна оцінити як 2.25 еВ, та факт, що півоксид талію має значно більшу [9], а відповідний півсульфід — значно меншу [14] ширину забороненої зони, спостережуване випромінювання характеризує реком-

бінаційні механізми в Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Тоді, як короткотермінове окислення як Tl<sub>2</sub>S, так і металічного талію не призводить до появи КЛ свічення, довготермінова витримка Tl на повітрі відображається в схожій високоенергетичній смузі КЛ при 2.25 еВ (рис. 1в). Отже, на нашу думку, смуга при ~2.25 еВ зумовлена власною люмінесценцією Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тоді як низькоенергетична смуга зв'язана, очевидно, з реальною структурою оксиду (наявністю структурних дефектів та домішок). Дещо вища інтенсивність КЛ окисленого металічного талію пояснюється різними типами реакцій: заміщення сірки киснем для Tl<sub>2</sub>S є очевидно менш енергетично вигідним за окислення металічного талію. У даному випадку суттєву роль також відіграють і дифузійні процеси, причому, як дифузія кисню через поверхню всередину кристала, так і дифузія халькогена, який вивільняється у результаті реакції. Цікавою є температурна залежність КЛ для окисленого Tl<sub>2</sub>S (рис. 1б). Видно, що спочатку відбувається явище термічного гасіння смуги люмінесценції при 1.9 еВ (з енергією активації близько 0.04 еВ). Після збіднення цього домішкового рівня аналогічний процес проходить і для високоенергетичної смуги з дещо більшою енергією активації (0.065 еВ). Зістаючи КЛ окисленого Tl<sub>2</sub>S з спектрами окисленого металічного талію природно припустити, що частина атомів сірки в процесі окисування залишається в структурі півтораоксида талію і слугує ізовалентними акцепторами. Після відносно швидкого термічного збіднення цих рівнів починає домінувати власна люмінесценція Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що повністю корелює зі смугою КЛ окисленого Tl.

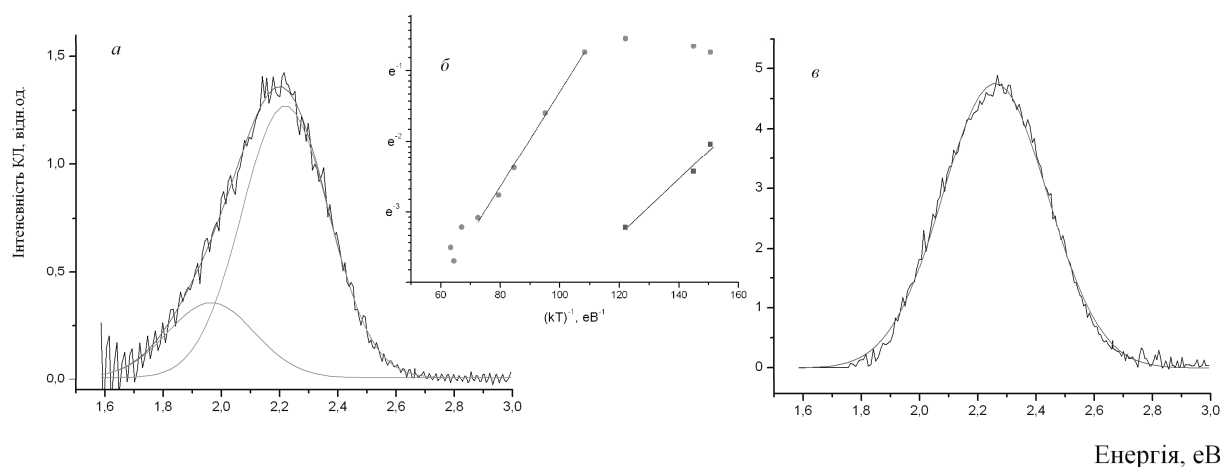


Рис. 1. Спектр КЛ (при 77 К) окисленого Tl<sub>2</sub>S (а), температурна залежність низькоенергетичної (квадрати) та високоенергетичної (кружечки) смуг КЛ та їх апроксимація методом найменших квадратів (б), спектр КЛ (при 77 К) окисленого Tl (в)

## Висновки

Отже, формування оксидної плівки на поверхні сколювання монокристалів півсульфіду талію супроводжується утворенням  $Tl_2O$  на початковій стадії та  $Tl_2O_3$  у оазі тривалого окислення, в значній мірі корелюючи з окисними процесами на поверхні металічного талію. Окисленим до  $Tl_2O_3$  зразкам притаманні яскраво виражені люмінесцентні властивості. КЛ власного оксиду півсульфіду талію характеризується конкуруючими випромінювальними процесами, тоді як для окисленого талію характерний єдиний канал власної випромінювальної рекомбінації в  $Tl_2O_3$ . Отримані дані добре узгоджуються з результатами термодинамічного аналізу з урахуванням особливостей дифузійних процесів.

## Література

- Case T. W. Thallofide cell-a new photo-electric substance // *Physical Review*. — 1920. — №15. — P. 289–292.
- Fentress J., Selwood P. W. Thallous sulfoxylate isomerism // *Journal of American Chemical Society*. — 1948. — № 70 — P. 711–716.
- Lovell D. J. Cashman Thallous Sulfide Cell // *Applied Optics*. — 1971. — № 10. — P.1003–1008.
- Dimitrov R. I., Boyanov B. S. Oxidation of metal sulphides and determination of characteristic temperatures by DTA and TG// *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2000. — № 61. — P. 181–189.
- Berchenko N. N., Balitskii O. A., Lutsiv R. V., Savchyn V. P., Vasylytsiv V. I. Characteristics of phase formation during GaSe oxidation // *Materials Chemistry and Physics*. — 1997. — № 51. — P. 125–129
- Balitskii O. A., Berchenko N. N., Savchyn V. P., Stakhira J. M. Characteristics of phase formation during indium selenides oxidation // *Materials Chemistry and Physics*. — 2000. — № 65. — P. 130–135.
- Balitskii O. A., Savchyn V. P., Savchyn P. V., Fiyala Ya. M. Phase formation in surface layers of GaTe and InTe single crystals during thermal oxidation in air// *Functional Materials*. — 2005. — № 12. — P. 206–211.
- Balitskii O. A., Savchyn V. P., Savchyn P. V. Thermal oxidation of indium and gallium sulphides// *Physica B*. — 2005. — № 355. — P. 365–369.
- Pankajakshan V. S., Neelakandan K., Menon C. S. Thallium thin film oxidation investigated by an optical absorption method// *Thin Solid Films*. — 1989. — № 168. — P.165–168.
- Giester G., Lengauer C. L., Tillmanns E., Zemann J.  $Tl_2S$ :Re-determination of crystal structure and stereochemical discussion// *Journal of Solid State Chemistry*. — 2002. — № 168. — P. 322–330.
- Tsirlina G. A., Safonova O. V., Petrii O. A. Thermodynamical analysis of non-stoichiometric thallium oxides and reactivity prediction for electrosynthesis// *Electrochimica Acta*. — 1997. — № 42. — P. 2943–2946.
- Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник // Изд. 2-у, М.: Химия, 1978. — 392 с.
- Liu J. — F., Wang S. — X., Yang K. — Z. Electrodeposition and characterization of thallium(III) oxide films// *Thin Solid Films*. — 1997. — № 298. — P. 156–159.
- Estrella V., Nair M. T. S., Nair P. K. Crystalline structure of chemically deposited thallium sulfide thin films// *Thin Solid Films*. — 2002. — № 414. — P. 289–295.