

УДК 621.315.592

**ОБРАЗОВАНИЕ СВЕРХРЕШЕТОК
В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$**

Э.Ш.АЛЕКПЕРОВ^{*,}, Э.С.ГАРАЕВ^{*},
Н.М.НАСРУЛЛАЕВ^{*}, Д.И.ИСМАИЛОВ^{**}**
**Бакинский Государственный Университет*
***Институт физики НАН Азербайджана*
aeldar@physics.ab.az

Методом электронографического структурного анализа исследованы фазовые превращения в пленках $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$ толщиной 30 нм. Установлено, что реакции взаимодействия атомов тройного соединения с примесными атомами Ge приводят к образованию твердых растворов замещения во всем интервале составов ($0.02 \leq x \leq 0.09$ ат.%) на основе сверхрешеток и позволяют прецизионно управлять параметрами "a" и "c" наноразмерных пленок $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$. Образующаяся сверхрешетка с тетрагональной сингонией обладает удвоенными периодами по отношению к исходным фазам.

Ключевые слова: эпитаксиальные пленки, термический метод, сверхрешетка.

Имеется большое количество работ, посвященных различным свойствам тройных соединений, входящих в систему $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$, на которых разработаны эффективные фоточувствительные полупроводниковые материалы, нашедшие применение в качестве чувствительных фотодатчиков, приемников оптического излучения тензодатчиков и т.д. [1-3]. Многие из соединений групп $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ кристаллизуются в различных модификациях и в решетках с упорядочением разупорядоченных вакансий, а в некоторых случаях с разупорядочением упорядоченных вакансий. В большинстве соединений указанных групп определенная часть катионных узлов вакантна, что существенно отличает их по природе и величине химических сил связей от других полупроводниковых материалов. Собственная дефектность, возможные отклонения от стехиометрии, содержание значительной концентрации посторонних примесей, склонность к окислению и всевозможным нарушениям структуры решетки и политипия обуславливают большие трудности исследования.

Детальными исследованиями, проведенными в [4] установлено, что в разрезе $TlTe - GaTe$ при соотношении 1:1 образуется конгруэнтно плавающее при 993 К тройное соединение состава $TlGaTe_2$.

Синтезированное тройное соединение $TlGaTe_2$ – серо – стального цвета вещество в воздухе плавится при 1046 К [5], а растворяется в растворе HNO_3 . Параметры тетрагональной решетки $TlGaTe_2$ равны: $a=0,8429(6)$; $c=0,6885(4)$ (нм), $z=4$; ПГС $I4/mcm$, плотность $\rho = 7,164$ г/см³ [6].

Для создания новых приборов или совершенствования существующих (с целью получения высокой подвижности управляемой концентрации носителей зарядов), новые материалы, либо новые методики их получения, либо новые физические свойства. В нашем случае в зависимости от количества примесей, введенных в полупроводник, можно достичь довольно высокой концентрации свободных носителей зарядов. Как нам известно, в настоящее время имеются лишь три метода, составляющие главные направления поиска структурирования сверхрешеток, возникновение которых приводит к появлению новых свойств материалов: 1) модулированное пространственное распределение примесей в полупроводниках; 2) периодическое сочетание как физически, так и химически совместимых полупроводниковых слоев; 3) ориентированная кристаллизация, дающая возможность получить однородные высокосовершенные монокристаллические пленки с минимальным количеством дефектов.

В настоящей работе рассмотрено влияние примесей Ge на образование эпитаксиальных пленок $TlGaTe_2$, полученных термическим методом, а также возможность фазовых переходов из одной модификации в другую и образования сверхструктур, соразмерных с той или другой фазой.

Методика приготовления образцов и эксперимент

Исследованные пленки $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$ ($x=0.03 - 0.09$ ат.%) толщиной 30 нм получены в испарителе ВУП – 5 в вакууме 3×10^{-4} Па. Скорость осаждения паров синтезированного вещества $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$ на подложки из свежих сколов монокристаллов NaCl, KCl и сеточек, покрытых целлулоидом, составляла 3 нм/с. Расстояние между подложками и испарителем вещества соответствует 8 см. Во избежание окисления пленок подложки предварительно покрываются очень тонкой углеродной пленкой толщиной 3-4 нм. Непосредственно после конденсации молекулярных пучков на пленки наносился угольный слой вышеуказанной толщины. Следующий вариант получения пленок $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$ ($x=0.02 - 0.09$ ат.%) был осуществлен осаждением вещества $TlGaTe_2$ и Ge одновременно и последовательно из разных вольфрамовых печей во вышеуказанном режиме с последующей их термообработкой. Исследуемые аморфные поликристаллические и монокристаллические пленки получались на указанных подложках с температурой от $T_n=204$ К до $T_n=455$ К. Пленки с различной субструктурой и количество примеси исследованы методом дифракции электронов высоких энергий в электронографе заводского производства марки ЭМР – 102 с электрической регистрацией интенсив-

ностей дифракционных линий, в котором постоянное прибора соответствует $2L\lambda=5.196$ мм нм.

Результаты и их обсуждение

На основании проведенных нами исследований установлены следующие особенности формирования пленок состава $TlGa_{0,97}Ge_{0,03}Te_2$. Пленки $TlGa_{0,97}Ge_{0,03}Te_2$ толщиной 30 нм, полученные термическим методом на кристаллах NaCl, KCl и целлулоиде находящихся при температуре $T_n=240$ К, получают в аморфном состоянии. На снятых от аморфных пленок электронограммах наблюдаются три диффузных кольца с соответствующими значениями $S=4\pi\sin\theta/\lambda= 21.26; 33.85; 49.93$ нм⁻¹ (рис.1). Аморфная фаза на поверхности указанных подложек образуется вплоть до температуры $T_n=265$ К. Хранение аморфных пленок в течение трех месяцев при температуре 280К не приводит к самопроизвольной кристаллизации. Старение аморфных пленок в течение трех месяцев приводит к понижению температуры кристаллизации от 380К до 365К.

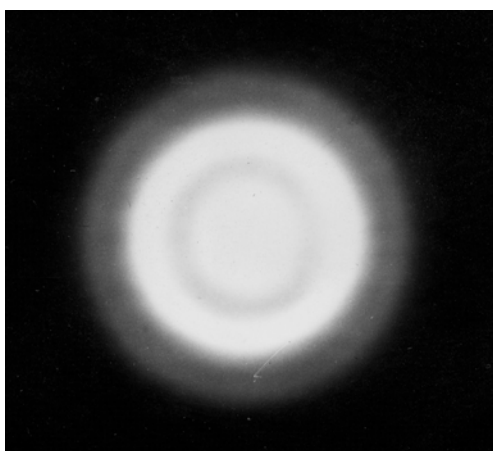


Рис. 1. Электронограмма от аморфного $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$.

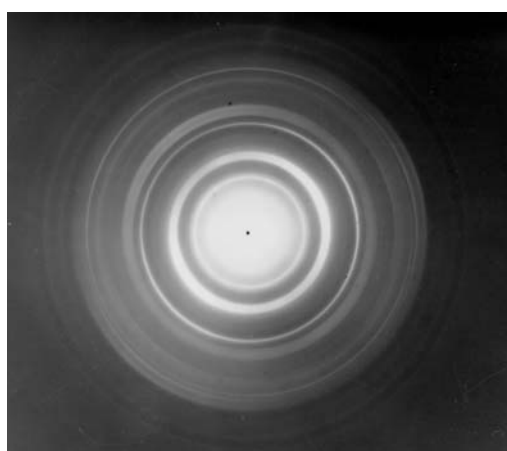


Рис. 2. Электронограмма от поликристалла $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$: смесь моноклинной и тетрагональной модификаций.

Кристаллизация отделенных от подложки аморфных пленок в колонне электронографа при температуре 384К и скорости нагрева 30 град/с с последующей выдержкой этой температуры в пределах 12 минут приводит к образованию поликристаллического $TlGa_{0,97}Ge_{0,03}Te_2$ с измененными элементарными ячейками тетрагональной решетки (рис.2).

Расчет электронограммы от этого поликристаллического $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$ приведен в таблице 1.

**Расчет электронограммы от поликристалла тетрагонального
TlGa_{1-x}Ge_xTe₂**

№	I _{hkl}	2Г _{hkl} (мм)	d _{эксп.} (нм)	d _{теор.} (нм)	hkl
1.	слаб.	15,2	0,425	0,423	200
2.	оч.оч.сильн.	18,6	0,347	0,343	002
3.	сред.	21,5	0,300	0,302	211
4.	сильн.	24,7	0,263	0,266	202
5.	оч.слаб.	28,2	0,228	0,225	222
6.	сильн.	31,0	0,208	0,211	312
7.	слаб.	35,5	0,182	0,180	402
8.	слаб.	39,4	0,164	0,165	510
9.	оч.оч.слаб.	43,2	0,150	0,149	440
10.	слаб.	47,3	0,137	0,137	442
11.	оч.оч.слаб.	52,1	0,124	0,124	631
12.	слаб.	55,2	0,117	0,117	640

Осаждение вышеуказанных веществ на подложки, подогретые до T_п=456К, приводит к образованию сверхструктурной фазы монокристаллической пленки (рис.3).

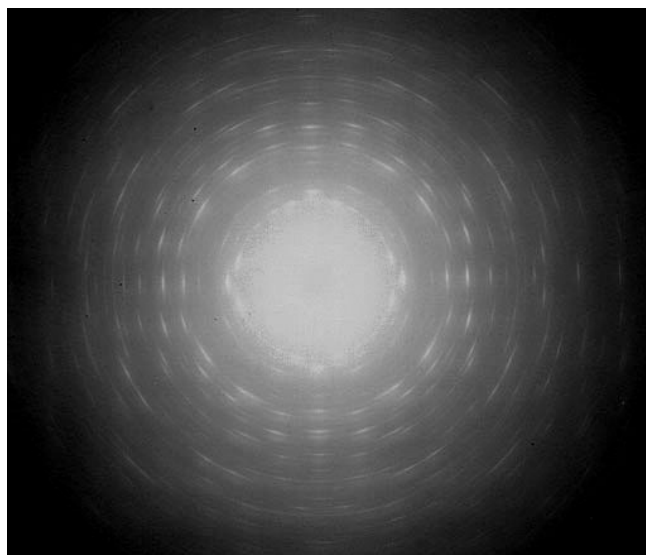


Рис. 3. Электронограмма от монокристалла сверхструктурной фазы TlGa_{1-x}Ge_xTe₂.

Отметим, что температура образования и роста эпитаксиальных пленок TlGaTe₂ нелегированных примесями Ge, составляет 483К. Сверхструктурная фаза, создаваемая примесными атомами Ge, приводит к статистическим отклонениям атомов от занимаемых положений. При этом сверхрешетка TlGa_{1-x}Ge_xTe₂ (x=0.02 – 0.09 ат.%) с тетрагональной сингонией обладает удвоенными периодами по отношению к исходным фазам: a ≈ 2a₀ = 1.754 нм; c ≈ 2c₀ = 1.432 нм, пространственная группа I4₁/amd,

$z=4$, соответственно. При эпитаксиальном росте $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$ на NaCl одна элементарная ячейка сверхструктурной фазы сопрягается с тремя ячейками NaCl, при этом относительное несоответствие сопрягающихся сеток составляет 2%. Плоскость (100) пленок параллельна подложке NaCl [10].

В настоящей работе установлено, что реакции взаимодействия атомов тройного соединения с примесными атомами Ge приводят к образованию твердых растворов замещения на основе сверхрешеток. Твердые растворы замещения могут образоваться как путем прямого обмена атомов местами, так и перемещением по вакантным узлам кристаллической решетки с плотной упаковкой, что соответствует расчетам, проведенным в [7,8]. В [9] показано, что примесные атомы приводят к статистическим однородным деформациям кристаллических решеток твердых растворов. Периоды элементарных ячеек твердых растворов $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$ приблизительно линейно зависят от концентрации примесей и подчиняются закономерности, установленной Вегардом. Зависимость периодов тетрагональных сверхрешеток “а”, “с” от состава “х” в твердых растворах $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$ представлена на рис.4. Такие явления отмечаются и в работе [10]. Примесные атомы в твердом растворе $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$ обуславливают статистически однородные деформации кристаллических решеток в сверхструктурных фазах. Замещающие друг друга атомы имеют различные валентности. Поскольку решетка в целом должна быть нейтральной, т.е. чтобы происходила компенсация валентности, исходные трехвалентные ионы матрицы Ga (3+) в соединении $TlGaTe_2$ соответственно могут быть заменены четырехвалентными ионами Ge с компенсацией заряда соответствующим количеством дырок – электронных вакансий. Образуя твердые растворы замещения на основе сверхрешеток, со смешанной валентностью, флуктуируя между (2+) и (4+) с чем и объясняется сильный разброс постоянных сверхрешеток $1.699 \leq a \leq 1.769$; $1.373 \leq c \leq 1.443$ наблюдаемых на электронограммах от монокристаллических пленок $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$ соответственно.

Таким образом примеси германия в $TlGaTe_2$ во всем интервале составов ($0.02 \leq x \leq 0.09$ ат.%) способствуют образованию твердых растворов по структурам сверхрешеток и позволяют прецизионно управлять параметрами (“а” и “с”) нанотолщинных эпитаксиальных пленок $TlGa_{1-x}Ge_xTe_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Георгобиани А.Н., Матиев А.Х., Хамхоев Б.М., Евлоев А.М. Неорг. матер., 2005, т.41, с.148-151.
2. Мальсагов Ах.У. Обзор литературы по полупроводниковым соединениям типа $A^I B^{III} C_2^{IV}$, $TlB^{III}C_2^{IV}$, Нальчик: ЭЛЬ-ФА, 2007, 462 с.
3. Durny R., Hill A.E., Tomlinson R.D. Thin Solid Films, 1980, v.69, p.L11.

4. Боднар И.В., Иьчук Г.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. Поверхностно-барьерные структуры $\text{In}/p\text{-CuGa}_3\text{Te}_5$ и $\text{In}/p\text{-CuGa}_5\text{Te}_8$ ЛФТП. 2006. т.40. №9. с.89-92.
5. Гусейнов Г.Д., Абдуллаева С.Г., Сеидов Ф.М., и др. Физико-химическое исследование системы $\text{PbTe} - \text{GaTe}$ // Журн. физ. химии. Деп. ВИНТИ, 1975, № 2357, с.300-305.
6. Гусейнов Г.Д., Керимова Э.М., Наджафов А.И. Кристаллическая структура, рост кристаллов и физико-химический анализ систем монохалькогенидов элементов III Б подгруппы. Кристаллическое свойство соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}$ и $\text{Tl A}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{IV}}$ (где А – Ga, In; В – S, Se, Te) / Препринт ИФАН Азерб. ССР, Баку, 1984, №1, 42 с.
7. Müller D., Eulenberger G., Hahn H. Über ternäre Thallium chalcogenide mit Thalliuselenidstruktur // Zeitsch. Allg. Chem., 1973, v.398, № 2, p.207- 220.
8. Абдуллаев Г.Б., Джафаров Т.Д. Атомная диффузия в полупроводниковых структурах. М.:Атомиздат, 1980, 280 с.
9. Фистуль В.И. Сильно легированные полупроводники. М.: Наука, 1967, 415 с.
10. Алекперов Э.Ш., Шарифова А.К., Исмаилов Д.И. Кинетика кристаллизации нанотолщинных аморфных пленок $\text{TlGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$ // Кристаллография, 2009, т.54, №3, с.550-553.

$\text{TlGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$ EPITAKSIAL NAZİK TƏBƏQƏLƏRDƏ İFRAT QƏFƏSİN YARANMASI

E.Ş.ƏLƏKBƏROV, E.S.QARAYEV, N.M.NƏSRULLAYEV, C.İ.İSMAYILOV

XÜLASƏ

Qalınlığı 30nm olan $\text{TlGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$ nazik təbəqəsində baş verən faza – quruluş çevrilmələri elektronqrafik üsulla tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, üçqat birləşmənin atomlarının müəyyən miqdarda ($0.02 \leq x \leq 0.09$ at.%) Ge aşqar atomları ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası nəticəsində ifrat-qəfəsə malik yerdəyişmə bərk məhlulları yaranır. Belə ki, yaranmış ifrat-qəfəsli bərk məhlulların “a” və “c” qəfəs sabitlərini Ge atomlarının miqdarından asılı olaraq dəyişdirmək mümkündür. Tetraqonal sinqoniyaya malik ifrat quruluşlu $\text{TlGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$ nanoölçülü nazik təbəqəsinin qəfəs - ölçü sabitləri ilkin faza ilə müqayisədə təxminən iki dəfə böyüməsi müəyyən edilmişdir.

Açar sözləri: epitaxial təbəqə, termik metod, ifrat qəfəs.

FORMATION OF SUPERLATTICES IN EPITAXIAL FILMS $\text{TlGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$

E.Sh.ALEKPEROV, E.S.GARAYEV, N.M.NASRULLAYEV, J.I.ISMAYILOV

SUMMARY

The phase transformations in $\text{TlGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$ film thickness of 30 nm are investigated by the method of structural electron diffraction analysis. It is established that the reaction of atomic ternary compound of Ge with impurity atoms leads to the formation of substitutional solid solutions over the entire range of compositions ($0.02 \leq x \leq 0.09$ at.%) based on superlattices and allows precisely controlling "a" and "c" parameters of nanoscale films of $\text{TlGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}_2$. The formed superlattice with the tetragonal syngony possesses twice the period with respect to the initial phases.

Key words: epitaxial film, the thermal method, superlattice.

Postupila v redakciju: 14.04.2011 g.

Prinyato k печати: 17.06.2011 g.