

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОТОЛЩИННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
 $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$  и  $TlGa_{1-x}Ge_xSe_2$

Э. Ш. АЛЕКПЕРОВ

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

Методом электронографии исследовано взаимодействие примесей олова и германия с соединениями  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$ . Количество примесей в интервале  $0,02 \leq x \leq 0,12$  ат.% способствует образованию ограниченных твердых растворов составов  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ ;  $TlGa_{1-x}Ge_xSe_2$ . Таким образом, становится возможным прецизионно управлять параметрами решетки тонких пленок соединений, которые входят в группу  $A^3B^3C_2^6$ .

Продолжается возрастающий интерес к структурным и электронным свойствам твердых растворов. Твердые растворы на основе сверхструктурных фаз того или иного соединения, эпитаксиально выращенные на тех или иных монокристаллических подложках, позволяют создавать приборы с характеристиками микроэлементных баз. О влиянии примесей на образование твердых растворов на основе сверхструктур известно достаточно мало и пока не удается сформулировать простые и общие правила, согласно которым можно было бы предсказать появление твердых растворов на основе сверхрешеток при тех или иных условиях получения тонких эпитаксиальных пленок [1,2]. Потребности развивающейся полупроводниковой техники вообще и разработки полупроводниковых коммутационных материалов, в частности, вызывают интенсивные исследования процессов диффузии различных примесей в полупроводниках. Подобные исследования, наряду с решением технических задач, представляют широкий научный интерес, так как дают сведения о кристаллической решетке с её дефектами, структурных особенностях и характерах химических связей.

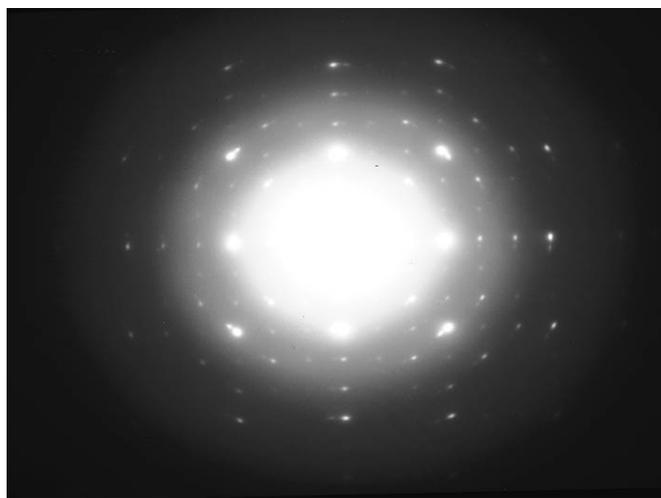
Данная работа посвящена влиянию атомов Sn и Ge в виде примесей на формирование твердых растворов на основе сверхструктурных фаз тройных соединений составов  $TlInS_2$ ,  $TlGaSe_2$ , входящих в группу  $A^3B^3C_2^6$ .

Исследуемые пленки  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  толщиной  $\sim 30$  нм, препарированные испарением синтезированных веществ в установке ВУП-4 в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па на предварительно подогретые KCl и NaCl при температурах 563К и 633К соответственно, с последующей выдержкой в течении 30 мин. показывают, что образуются монокристаллические пленки высокого совершенства. Все дифракционные отражения, зафиксированные на электронограммах соединений  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$  от сверхструктурных фаз с тетрагональными решетками с минимальным количеством дефектов, индицируются соответственно с параметрами  $a_{св.стр.} = 3a_0 = 2,46$ ;  $c_{св.стр.} = 2c_0 = 1,82$  нм,  $a_{св.стр.} = 2a_0 = 1,598$ ;  $c_{св.стр.} = 2c_0 = 1,168$  нм [3,4,5]. Согласно закону погасаний рефлексов, присутствующих на электронограммах, определено, что пленки сверхструктурных фаз соединений относятся к пространственной группе симметрии кристаллов  $I4_1/amd - D_{4h}^{19}$  [6,7]. Тетрагональная модификация  $TlGaSe_2$  возникает в результате рекристаллизации моноклинной модификации. Причиной образования совершенных монокристаллических пленок со сверхпериодами является хорошее

кристаллографическое соответствие сопрягающихся плоскостей подложек и новых кристаллических фаз.

В настоящей работе изложены экспериментальные данные электронографических исследований модулированного пространственного распределения примесей в полупроводниках, т.е. кинетики роста сверхструктурных тонких пленок  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$  с примесями химических элементов Sn и Ge. Обнаружена редкая в физике и химии реакция взаимодействия, при которой образуются твердые растворы замещения на основе сверхструктурных фаз составов  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ ,  $\text{TlGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$  ( $x=0,02\div 0,12$  ат.%).

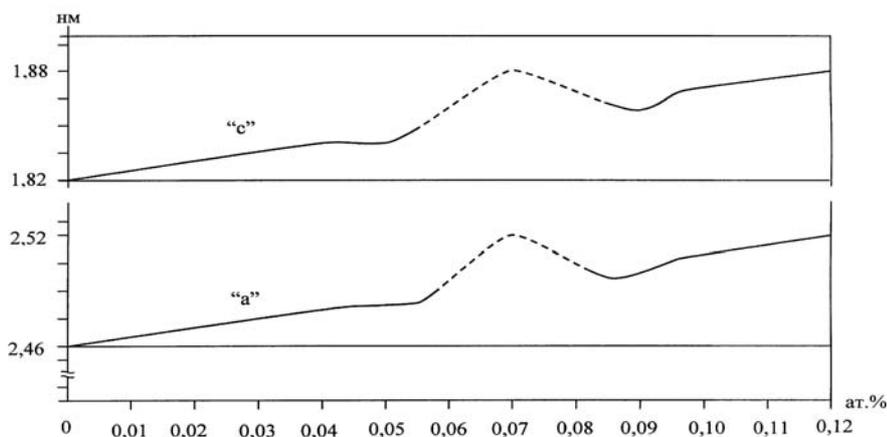
Различное дозированное содержание олова, начиная с добавок от 0,02 ат.% до границы растворимости Sn в образцах  $\text{TlInS}_2$  в пределах 0,12 ат.%, способствует образованию твердых растворов по структуре суперрешетки  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$  (Рис.1), позволяет прецизионно управлять структурными характеристиками тонких эпитаксиально растущих пленок сверхструктурных фаз. Подложками служили ионные щелочно-галлоидные кристаллы KCl. Олово, введенное в качестве примеси в соединение  $\text{TlInS}_2$ , вследствие термообработки пленок толщиной  $\sim 30$  нм, растворяясь, перемещается по узлам сверхструктурной тетрагональной решетки  $\text{TlInS}_2$  и подвергает её деформации порядка 0,06 нм в сторону увеличения периодов кристаллической решетки сверхструктуры, а также способствует уменьшению температуры эпитаксиального роста пленок сверхструктур на  $\sim 8\%$ .



**Рис.1.**

Электронограмма твердого раствора  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$  (0,12 ат.%).

На Рис.2 представлена зависимость периодов решетки "а" и "с" от состава ( $x$ ) в твердом растворе  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ , соответствующая закономерности, установленной Вегардом.

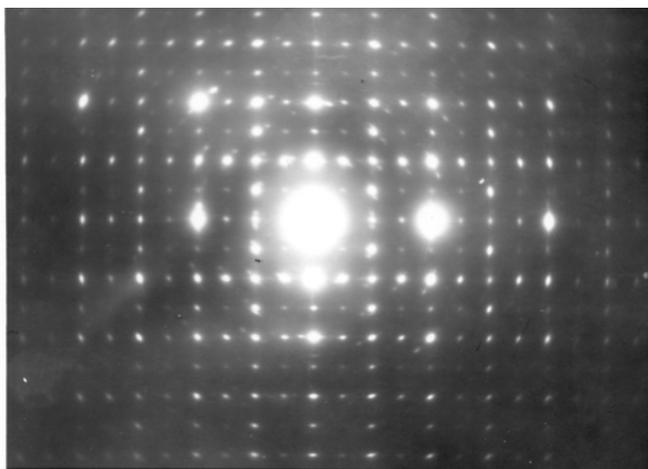


**Рис.2.**

Зависимость периодов решетки твердых растворов  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$  от концентрации примеси.

Монокристаллы твердых растворов на основе сверхструктурных фаз ориентируются плоскостью (100)  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$  // (100) KCl. Выявлено, что при указанном соотношении одна элементарная ячейка сверхструктуры сопрягается с четырьмя ячейками KCl. Относительное несоответствие сопрягающихся кристаллических сеток в этом случае составляет  $\sim 2\%$ .

Рост легированных примесью Ge монокристаллических пленок сверхструктурной фазы состава  $TlGaSe_2$  тетрагональной сингонии, обладающей удвоенными периодами по отношению к исходной фазе  $a_{св.стр.} \approx 2a_0 = 1,598 \text{ нм}$ ;  $c_{св.стр.} \approx 2c_0 = 1,168 \text{ нм}$  и описывающейся с пространственной группой симметрии

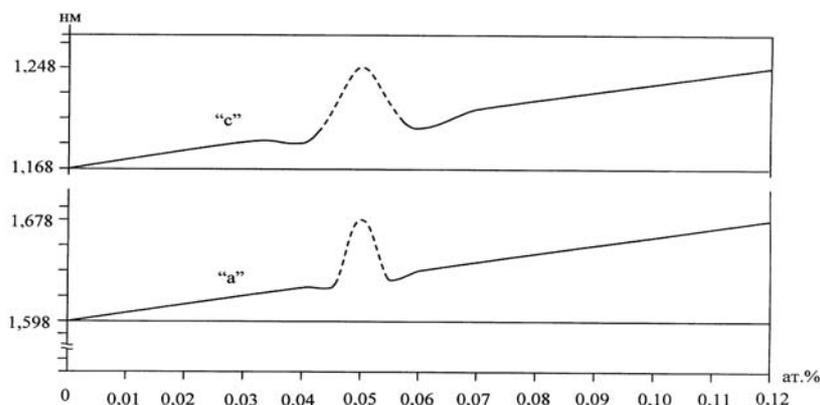


кристаллов  $I4_1/amd$ , происходит при 633K. Монокристаллические пленки  $TlGa_{1-x}Ge_xSe_2$  (Рис.3) ориентируются плоскостью (100), параллельной грани (100) NaCl. Для периодов элементарных ячеек твердых растворов стехиометрического состава деформация сверхрешеток достигает своих максимальных значений в пределах 0,08нм.

**Рис.3.**

Электроннограмма твердого раствора  $TlGa_{1-x}Ge_xSe_2$  (0,12 ат.%).

Это изменение приблизительно линейно зависит от концентрации  $[0,02 \leq x \leq 0,12 \text{ ат.}\%]$  и подчиняется закономерности, установленной Вегардом, также как и в случае твердых растворов составов  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$  (Рис. 4).



**Рис.4.**

Зависимость периодов решетки твердых растворов  $TlGa_{1-x}Ge_xSe_2$  от концентрации примеси.

Таким образом, установлено, что при значениях ( $x$ ) 0,05 и 0,07 ат.% для растворов  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$  и  $TlGa_{1-x}Ge_xSe_2$ , соответственно, наблюдается скачкообразное максимальное увеличение периодов. Эти значения периодов достигаются так же при  $x = 0,12$  ат.%.

Примеси олова в  $TlInS_2$  и германия в  $TlGaSe_2$ , перемещаясь по узлам сверхструктур путем элементарных дискретных перемещений, подвергают сверхрешетки деформациям, образуя твердые растворы замещения на основе сверхструктурных фаз соединений группы  $A^3B^3C_2^6$  составов  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$  и  $TlGa_{1-x}Ge_xSe_2$ .

Поскольку решетка в целом должна быть нейтральной, чтобы происходила компенсация валентности, исходный трехвалентный ион матрицы  $Ga(3^+)$  в  $TlGaSe_2$  соответственно может быть заменён ионами четырехвалентного германия с компенсацией заряда соответствующим количеством дырок – электронных вакансий.

Полученные результаты объясняются изменением структуры и концентрации дефектов. Разупорядочение в сверхструктуре объясняется тем, что отдельные положения, занятые полностью атомами в исходных структурах, становятся дефектными, при этом положения, относящиеся в начальных структурах к одной правильной системе точек (структурно – эквивалентные), становятся различными.

Автор приносит благодарность Исмаилову Д. И. за полезные обсуждения и ценные замечания.

1. K.Osamura, O.Murakami, S.Tomilie, *J. Phys. Japan*, **21** (1966) 1848.
2. Б.И.Болтакс, *ЖТФ*, **26** (1956) 457.
3. Д. И.Исмаилов, М. Ф. Алиева, Э. Ш. Алекперов, Ф. И. Алиев, *ФТП*, **37** (2003) 772.
4. D.I.Ismailov, E.Sh.Alekperov, M.F.Aliyeva, R.M.Sultanov, *Surface Investigation*, **15** (2000) 1897.
5. Д.И.Исмаилов, Э.Ш.Алекперов, М.Ф.Алиева и др., *Поверхность, РАН*, **12** (1999) 113.
6. Д.И.Исмаилов, Э.Ш.Алекперов, М.Ф.Алиева, IV Национальная конференция РСНЭ 2003, ИК РАН, Москва, 17 – 23 ноября, (2003) 214.
7. T.Isaacs, R.Hopkins, *J. Cryst. Growth*, **9** (1975) 121.

#### NANOQALINLIQLI $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ VƏ $TlGa_{1-x}Ge_xSe_2$ BƏRK MƏHLULLARININ TƏDQIQI

E. Ş. ƏLƏKBƏROV

Elektronografiya üsulu ilə qalay və germanium aşqarlarının  $TlInS_2$  və  $TlGaSe_2$  birləşmələri ilə qarşılıqlı təsiri tədqiq olunmuşdur. Alınmış  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$  və  $TlGa_{1-x}Ge_xSe_2$  bərk məhlullar aşqarın miqdarı  $0,02 \leq x \leq 0,12$ at.% həddində olduqda alınır. Beləliklə,  $A^3B^3C_2^6$  qrupuna daxil olan nazik təbəqəli birləşmənin qəfəs parametrlərinin müəyyən qədər tam dəqiqliklə dəyişdirilməsinin mümkünlüyü görünür.

#### INVESTIGATION OF NANO-THICK SOLID SOLUTIONS OF $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ and $TlGa_{1-x}Ge_xSe_2$

E. Sh.ALEKPEROV

The interaction between impurity (Sn, Ge) and compounds ( $TlInS_2$  and  $TlGaSe_2$ ) have been investigated by electron diffraction method. Impurity quantity in interval of  $0,02 \leq x \leq 0,12$ at.% promoted the formation of bounded solid solution of composition of  $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$  and  $TlGa_{1-x}Ge_xSe_2$ . So it was possible precisely to control of the lattice parameters of thin films of  $A^3B^3C_2^6$  group compounds.

Редактор:М.Алиев