

PACS:621.315.592

ФОРМИРОВАНИЕ СВЕРХСТРУКТУРЫ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$

Э.Ш. Алекперов¹, А.М. Назаров²

¹Бакинский государственный университет

²Институт физики НАНА

alekperoveldar@mail.ru

Резюме: Рассмотрены фазовые превращения в пленках твердых растворов $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ толщиной 30 нм, полученных при взаимодействии атомов тройного соединения $TlInS_2$ с внедренными в качестве примеси атомами Sn. Установлено, что образованы твердые растворы замещения с сверхструктурой в интервале составов $0.02 \leq x \leq 0.09$. Электронографическим методом выявлена принадлежность сверхструктуры к тетрагональной сингонии, которая обладает утроенными параметрами по отношению к исходной фазе.

Ключевые слова: эпитаксиальные пленки, дифракция, электронограмма, аморфная пленка, подложка, монокристалл

1. Введение

На основе тройных соединений группы $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ получены фоточувствительные полупроводниковые материалы, нашедшие применение в качестве фотодатчиков и приемников оптического излучения [1-4]. Многие из соединений $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ кристаллизуются в различных модификациях, как с упорядочением вакансий, так и с их разупорядочением. В большинстве соединений указанной группы определенная часть катионных узлов вакантна. Это существенно отличает их по природе и величине сил химической связи от других полупроводниковых материалов [5,6]. Собственная дефектность, возможные отклонения состава от стехиометрии, значительная концентрация посторонних примесей, склонность к окислению и всевозможным нарушениям структуры решетки, а также политипия обуславливают трудности в интерпретации результатов. Для создания новых приборов нужны материалы с управляемыми физическими свойствами и высокой подвижностью носителей заряда. В зависимости от количества примесей, введенных в полупроводниковые соединения $TlInS_2$, можно получить твердые растворы $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ и достичь довольно высокой подвижностью свободных носителей заряда.

В настоящей работе исследовалось влияние примеси Sn на структуру эпитаксиальных пленок $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$, полученных методом термического испарения в вакууме, а также изучалась возможность существования фазовых переходов из одной модификации в другую и образования сверхструктур, соразмерных с той или другой фазой.

2. Методика эксперимента

Эпитаксиальные пленки твердых растворов $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ получались испарением соединения $TlInS_2$ и химического элемента Sn в вакууме 3×10^{-3} Па на установке ВУП-5. В качестве подложек использовались монокристаллы целлулоида, NaCl, KCl, KJ

находящиеся при температуре 223÷323 К. На установке ЭМР-102 методом дифракции электронов высоких энергий и с регистрацией интенсивности дифракционных линий исследована нанотолщинные пленки $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0.02\div 0.09$). С помощью медь-константановой термопары измерялась температура фарфорового основания, на котором находились подложки.

Распределение состава конденсата по координатам на плоскости конденсации определяли с помощью известной в кристаллографии [7] формулы

$$q = \frac{Q}{4\pi h^2} \frac{1}{(1+\alpha)^{3/2}},$$

здесь q – количество вещества на единице поверхности подложки; Q – количество испаряемого вещества; h – расстояние от источника испарения до любой точки по плоскости конденсата; коэффициент $\alpha=x/h$, где x – расстояние от точки, находящейся непосредственно под испарителем, до какой-либо точки на поверхности подложки. Толщина пленок вычислялась по формуле

$$H = \frac{q}{\rho},$$

где ρ – плотность вещества в г/см³. Полученные пленки находились в углеродной капсуле толщиной 2-3 нм, во избежание окисления и испарения при термообработке. Толщина исследуемых пленок контролировалась спектрометром Spekoг-250, а состав – атомно-абсорбционным спектрометром ShimadzuAA-6300.

3. Результаты и их обсуждение

Тонкие плёнки, полученные на подложках при низких температурах, находились в аморфном состоянии и имели однородную мелкозернистую структуру с размером зерен 3.5 – 4.0 нм. На электронограмме от аморфной пленки $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ зарегистрированы два диффузных максимума со значениями $S=4\pi\sin\theta/\lambda$ (где λ – длина волны электрона, а θ – угол Брэгга), равным 27.34; 38.26 нм⁻¹. Хранение аморфных пленок в вакууме 10⁻² Па, при комнатной температуре в течение 3-х месяцев привело к значительному снижению температуры кристаллизации (на 20 К).

Термообработка аморфных пленок толщиной 30 нм при температуре 388 К в течение 20 мин. с последующим охлаждением до комнатной температуры в вакууме со скоростью 5 К/мин приводила к образованию поликристаллического твердого раствора $TlIn_{0.93}Sn_{0.07}S_2$ с увеличенными до 5% параметрами элементарных ячеек тетрагональной сингонии. Продолжая термообработку плёнок, состоящих из дезориентированных кристалликов, при температуре $T=488$ К продолжительностью 30 минут наблюдаем фазовый переход с образованием совершенной текстурированной плёнки. При осаждении веществ на подложки монокристалла КJ, подогретые до 468 К, наблюдался эпитаксиальный рост пленок. После термообработки полученных эпитаксиальных плёнок на подложках КJ при температуре $T=508$ К продолжительностью 10 минут наблюдалось формирование пленок сверхструктурной фазы $TlIn_{0.93}Sn_{0.07}S_2$, которая обладала утроенными по отношению к исходной фазе периодами решетки: $a=3a_0=2.197$ нм; $c=3c_0=7.618$ нм. С помощью закона погасания рефлексов на электронограммах, полученных от сверхструктурных монокристаллических плёнок $TlIn_{0.93}Sn_{0.07}S_2$, индцировались в тетрагональной сингонии спр. гр. I4/mcm (рис.1). Повышение температуры подложки до 490 К и снижение скорости осаждения конденсатов до минимума привели к повышению совершенства структуры эпитаксиальных пленок.

Элементарная ячейка сверхструктурной фазы сопрягалась с тремя ячейками подложки КЖ. Несоответствия сопрягающихся сеток решеток подложка – пленка составили ~3.5%. Ориентационные соотношения при эпитаксиальном росте исследуемых пленок можно выразить следующим образом: (100) [001] $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ // (001) [011] КЖ, как указано на рис.2.

4. Заключение

Анализ полученных результатов показал, что взаимодействие тройного соединения $TlInS_2$ с примесными атомами Sn приводит к образованию твердых растворов замещения и формированию сверхструктуры. Твердые растворы замещения могут образоваться как путем прямого обмена атомов местами, так и их перемещением по вакантным узлам кристаллической решетки с плотной упаковкой. Опираясь на представления, изложенные в [8], мы считаем, что атомы Sn располагаются в узлах кристаллической решетки.

На подложках КЖ получены монокристаллические плёнки $TlIn_{0.93}Sn_{0.07}S_2$ тетрагональной сингонией с пр. гр. $I4/mcm$ со сверхструктурой утроенными периодами решетки: $a=3a_0=2.197$ нм; $c=3c_0=7.618$ нм. Параметры элементарной ячейки твердого раствора $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$ ($0.02 \leq x \leq 0.09$) линейно зависит от концентрации примесей и подчиняются закону Вегаарда.

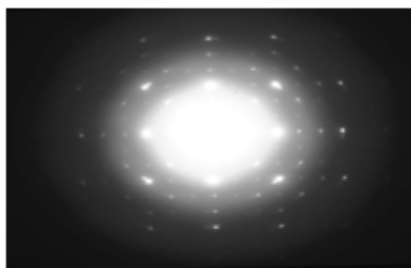


Рис.1. Электронограмма сверхструктурной фазы $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$.

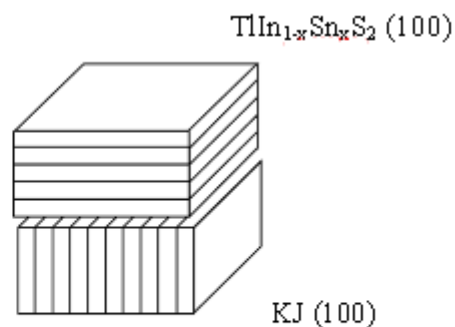


Рис.2. Схема расположения плоскостей при эпитаксиальном росте пленок $TlIn_{1-x}Sn_xS_2$.

Литература

1. Мальсагов Ах.У. Обзор литературы по полупроводниковым соединениям типа $A^IVB^III C_2^{IV}$, $Tl^III C_2^{VI}$. Нальчик: ЭЛЬ-ФА, 2007. 692с.
2. Пашаев А.М., Джафаров Т.Д. Физические основы нанoeлектроники. Баку, 2014, 87 с.
3. Kavetskyu T.S., Shpotyuk O.I., Boyko V.T. // J. Phys. and Chem. Of solids. 2007.V.68. P.712.
4. Филачев А.М., Таубкин И.И., Трищенко М.А. Твердотельная фотоэлектроника. М.:Физматкнига, 2012. 363 с.
5. Ismailov D.I., Aliyeva M.F., Alekperov E.Sh., Aliyev F.I. Electron diffraction Investigation of Structural Diversity of Amorphous Films of Polyvarphic $TlInS_2$ // Semiconductors. 2003, V.37, №7, P.744-747.
6. Henkel W., Hochheimer H.D., Carlone C. et. al. High-Pressure Raman Study of the Ternary Chalcogenides $TlGaS_2$, $TlGaSe_2$, $TlInS_2$ and $TlInSe_2$ // Phys. Rev. B, 1982.V.26. №6. P.3211-3221.

7. Авилов А.С. Прецизионная электронография. Дис. док. физ.-мат. наук: 01.04.18. Москва, 1999. 274 с.
8. Абдуллаев Г.Б., Джафаров Т.Д. Атомная диффузия в полупроводниковых структурах. М.: Атомиздат. 1980. 280 с.

TLIN_{1-x}SN_xS₂ EPITAKSIAL TƏBƏQƏLƏRİNDƏ ÜST QURULUŞLARIN FORMALAŞMASI

E.Ş. Ələkbərov, A.M. Nəzərov

Xülasə: 30nm qalınlıqlı TLIn_{1-x}Sn_xS₂ təbəqələrində faza transformasiyaları elektron difraksiya üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, üçqat birləşmə atomları ilə aşqar kimi tətbiq edilmiş Sn atomları arasında qarşılıqlı təsir $0.02 \leq x \leq 0.09$ mol. %. tərkib aralığında üst quruluşlu əvəzetmə qatı məhlulların meydana gəlməsinə gətirib çıxarır. Başlanğıc mərhələsi ilə əlaqədar üçqat parametri olan tetraqonal bir sistemə sahib üst quruluş aşkarlanmışdır.

Açar sözlər: epitaksial təbəqə, difraksiya, elektron diffraksiya modelləri, amorf təbəqəsi, substrat, monokristal

THE FORMATION OF SUPERSTRUCTURES IN EPITAXIAL FILMS TLIn_{1-x}Sn_xS₂

E.Sh. Alakbarov, A.M. Nazarov

Abstract: Phase transformations in TLIn_{1-x}Sn_xS₂ films with a thickness of 30 nm were investigated by the electron diffraction method. It has been established that the interaction of atoms of the ternary compound with Sn atoms implanted as an impurity leads to the formation of substitution solid solutions with a superstructure in the composition range of $0.02 \leq x \leq 0.09$ mol. %. A superstructure with a tetragonal system, which has threefold parameters with respect to the initial phase, has been revealed.

Key words: epitaxial films, diffraction, electron diffraction pattern, amorphous film, substrate, single crystal