

РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНОЇ ДОСКОНАЛОСТІ КРИСТАЛІВ ZnSe<Mg>

О.М.Сльотов

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012
e-mail: : oe-dpt@chnu.cv.ua

Досліджено дифракційне відбивання рентгенівських променів у кристалах ZnSe<Mg>. Проводиться аналіз основних параметрів, які характеризують структурні зміни в кристалічних ґратках селеніду цинку. Розглядаються можливі процеси, що впливають на структурні властивості кристалів.

Вступ

Селенід цинку залишається одним з перспективних матеріалів сучасної твердотільної електроніки [1]. Фізико-хімічні властивості цієї сполуки істотно залежать від типу легуючої домішки, технології її введення тощо. Серед легуючих матеріалів важливу роль відіграють ізовалентні. Введення їх у напівпровідники сприяє покращенню цілої низки параметрів – радіаційної і температурної стійкості, ефективності крайового випромінювання тощо [2]. Найбільш простим способом створення ізоелектронної ситуації в кристалах є легування домішками, атоми яких належать до тієї ж групи періодичної системи, що й один з компонентів сполуки. По відношенню до ZnSe однією з таких ізовалентних домішок є магній, вплив якого на структурні властивості напівпровідників практично не вивчено. Тому актуальним є питання дослідження поведінки ізовалентної домішки Mg у ґратці ZnSe. При цьому одним з важливих методів вивчення структурної досконалості кристалів ZnSe<Mg> є рентгенодифракційні дослідження, результати яких наводяться в даній роботі.

Об'єкти та методика досліджень

Вихідні кристали ZnSe отримувалися вирощуванням з розплаву під тиском інертного газу і в процесі росту спеціально не легувалися. При кімнатних температурах вони мали слабку електронну провідність $\sim 10^{-10}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Їх легування ізовалентною домішкою Mg проводилося методом дифузії. Попередньо кристали ZnSe розрізалися, шліфувалися і полірувалися на підкладинки типорозміром 4×4×1 мм³ і завантажувалися разом з наважкою домішки у кварцові ампули, які відкачувалися до 10⁻⁴ Тор і запаювалися. Водночас деякі зразки вакуумувалися без наважки Mg з метою вивчення впливу температури, при якій проводилася дифузія домішки.

Структурні властивості кристалів ZnSe і ZnSe<Mg> аналізувалися за результатами дослідження рентгенодифракційного відбивання. Їх вимірювання проводилися на двокристальному спектрометрі [3]. K_{α} складова рентгенівського діапазону довжин хвиль вилучалася з випромінювання рентгенівської трубки БСВ-22 з мідним анодом за допомогою системи щілин. Рентгенотопографічні дослідження зразків здійснювалися за модифікованим методом Берга-Барета. У цьому випадку

використовувалася рентгенівська установка ДРОН-3М з гоніометром ГУР-8, гоніометричними приставками ГП-14, ГП-15, реєструючим пристроєм БР-1. Дослідження структурної досконалості проводилися при неруйнуючих режимах, що дозволяли виконувати багаторазові виміри як безпосередньо вихідного ZnSe, так і зразків після температурної обробки чи подальшої дифузії в них Mg при однакових умовах процесу легування (температура, час дифузії тощо).

Результати експерименту та їх обговорення

Вплив домішки магнію на досконалість структури кристалів селеніду цинку досліджувався за дифракцією рентгенівських променів. Отриманні криві дифракційного відбивання (КДВ) дозволили визначити основні параметри, що характеризують структурні зміни в кристалічній ґратці ZnSe. Зіставлялися результати дії двох факторів: домішки Mg і температури її входження при дифузії. На рис. 1 наведено КДВ вихідного кристалу (крива 1), після його термообробки при температурі дифузії (крива 2) та зразка, легованого магнієм (крива 3). Спостерігається істотна зміна напівширини $b_{1/2}$ отриманих кривих. При цьому тільки термообробка зменшує її різницю $\Delta b_{1/2}$ на $10''$. Водночас введення домішки магнію

призводить до зростання $\Delta b_{1/2}$ на $22''$ по відношенню до вихідного кристала. Необхідно зазначити, що дія вказаних вище факторів протилежна за впливом на структурну досконалість ґратки ZnSe. Наведені вище дані про $b_{1/2}$ і $\Delta b_{1/2}$, а також результати аналізу можливих змін у ґратці ZnSe напруг ε , параметра Δa та міжплощинної відстані Δd з кривих дифракційного відбивання наведено в таблиці 1. Обчислення проводилися за відомими виразами [4].

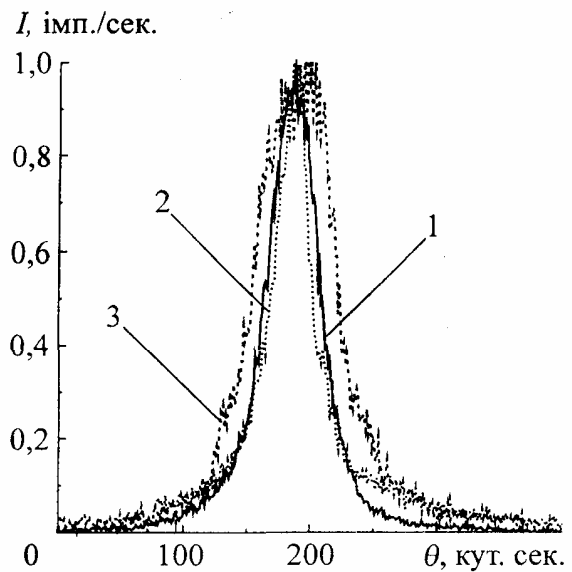


Рис. 1 Нормовані за інтенсивністю криві дифракційного відбивання вихідних (1), після термообробки (2) та легованого магнієм (3) кристалів ZnSe.

Таблиця 1

Матеріал	ZnSe	ZnSe 1000°	ZnSe<Mg>
Напівширина $b_{1/2}$, кут. сек.	45	35	67
$\Delta b_{1/2}$, кут. сек.	—	-10	22
Напруга деформації $\varepsilon, \cdot 10^{-5}$	—	1,346	2,859
Зміна періоду ґратки $\Delta a, \cdot 10^{-5} \text{Å}$	—	7,628	16,202
Зміна міжплощинної відстані $\Delta d, \cdot 10^{-5} \text{Å}$	—	1,557	3,307
Площини відбивання	422	422	422

Отримані результати досліджень рентгенодифракційного відбивання свідчать

про вплив домішки Mg та температури її дифузії на структуру ZnSe. При цьому за-

значені фактори викликають зміну ансамблю дефектів кристалічної ґратки. Відомо, що серед них значну роль відіграють власні точкові дефекти (ВТД), які й визначають електрофізичні та оптичні властивості ZnSe [1, 5]. Тому буде логічним припустити, що саме перерозподіл ВТД і обумовлює наявні зміни у структурі кристалів селеніду цинку.

Домінуючим типом ВТД у ZnSe є вакансії цинку V_{Zn} і селену V_{Se} . Вони визначають особливості фотолумінесценції нелегованих кристалів. Зокрема, домінуючим є оранжеве випромінювання, що формується внаслідок рекомбінації на донорно-акцепторних парах (ДАП), до складу яких входять двозарядні від'ємні вакансії цинку V_{Zn}'' (акцептори) і однозарядні додатні вакансії селену V_{Se}^{\bullet} (донори) [5]. Попередньо проведені дослідження люмінесценції кристалів ZnSe після їх легування Mg виявили гасіння оранжевого випромінювання і розгорання інтенсивної синьої смуги [6]. Це вказує на те, що зменшується концентрація V_{Zn} як одного з компонентів ДАП, що визначає природу оранжевого випромінювання. У цілому близькі значення ковалентних радіусів атомів Zn (1,38 Å) і Mg (1,27 Å) та їх ізовалентність можуть бути вирішальними факторами для заміщення атомів цинку домішкою магнію. Це позначається на структурних властивостях ZnSe<Mg>. Розглянемо можливі процеси в його кристалічній ґратці.

Попередні дослідження змін у кристалічній ґратці ZnSe після легування ізовалентною домішкою (ІВД) [7] показали, що внаслідок легування напівпровідникової сполуки ІВД виникає зміщення одного з основних атомів (катиона А чи аніона В) у напрямку введеної домішки. У нашому випадку атоми елемента другої групи Mg заміщують катіонні атоми Zn. При цьому має місце тільки локальне зміщення атома Se із центра статичного тетраедра. У свою чергу, саме таке локальне спотворення кристалічної ґратки ZnSe, імовірно за все, і

визначає зміни в КДВ, які спостерігаються на досліді (рис. 1).

Необхідно відзначити, що комплексні дослідження електрофізичних, оптичних та структурних властивостей кристалів сполук II-VI при їх легуванні ІВД виявили також перебудову ансамблю ВТД [8]. У нашому випадку ізовалентна домішка Mg викликає як утворення центрів заміщення Mg_{Zn} , так і додаткову генерацію вакансій у катіонній підґратці та міжвузловинних атомів металоїду, причому $[V_{Zn}] < [Se_i]$ [9]. У цілому ж структурна досконалість вихідних кристалів ZnSe при їх легуванні домішкою Mg не змінюється. Це підтверджується дослідженнями дифракційних топограм, отриманих для вихідних і легуваних кристалів ZnSe у $Cu K_{\alpha}$ випромінюванні (рис. 2). Їх аналіз вказує на монокристалічну будову і достатньо високу структурну досконалість об'єктів досліджень. Злиття $K_{\alpha 1}$ і $K_{\alpha 2}$ рефлексів на топограмі ZnSe<Mg> свідчить про зростання деформації у кристалі (рис. 2, б). Водночас відсутні зображення окремих фаз домішки, що вказує на рівномірний характер її розподілу. Все це узгоджується з отриманими вище результатами аналізу кривих дифракційного відбивання.

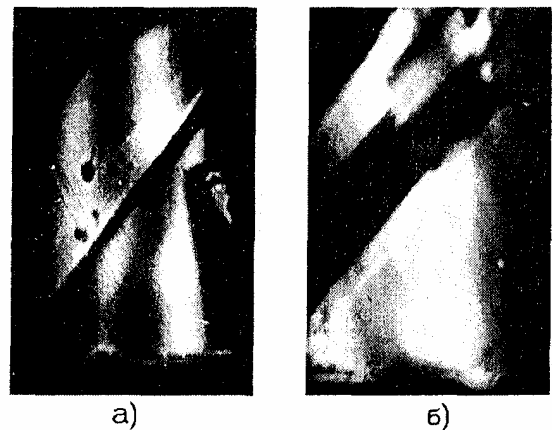


Рис. 2 Топограми кристала ZnSe (а) та ZnSe, легуваного Mg (б), зняті в $Cu K_{\alpha}$ випромінюванні.

На завершення зазначимо, що проведені рентгенодифракційні дослідження не виявили утворення твердого розчину при використаних умовах легування. Про це

також свідчать результати досліджень довгохвильового краю оптичного поглинання. Ширина забороненої зони всіх досліджуваних зразків не змінюється і становить $E_g = 2.7$ eВ, що узгоджується з літературними відомостями [1, 5, 7].

Висновки

Структурна досконалість кристалів ZnSe не змінюється внаслідок легування

ізовалентною домішкою Mg. Вона не утворює окремих фаз, розподіляється рівномірно і призводить до перебудови ансамблю власних точкових дефектів. Значені дефекти визначають форму дифракційних кривих відбивання.

Автор висловлює подяку М.Д. Раранському за допомогу при обговоренні результатів роботи.

Література

1. Физика соединений $A^{II}B^{VI}$, под ред. А.Н.Георгобиани и М.К.Шейнкмана (Наука, Москва, 1986).
2. В.К.Баженов, В.И.Фистуль, ФТП 18, 1345 (1986).
3. З.Г.Пинскер, Рентгеновская кристаллооптика (Наука, Москва, 1982).
4. Г.П.Кушта, Рентгенографія металів (Видавництво Львівського університету, Львів, 1952).
5. Д.Д.Недеогло, А.В.Симашкевич, Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. (Штиинца, Кишинев, 1984).
6. М.М.Slyotov, Technical Physical Letters 27, 48 (2001).
7. О.В.Махний, О.М.Сльотов, І.М.Фодчук, Науковий вісник ЧДУ 86, 73 (2000).
8. Ю.Н.Дмитриев, В.Д.Рыжиков, Л.П.Гальчинецкий, Термодинамики изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений A^2B^6 (ВНИИ, Харьков, 1990).
9. В.П.Махний, Н.Д.Раранский, А.М.Слетов, И.В.Ткаченко, Матеріали міжнародної конференції МКФТТП (Івано-Франківськ, 2003), т.1, с.214-215.

X-RAY INVESTIGATION OF STRUCTURAL PERFECTION OF ZnSe<Mg> CRYSTALS

A.M.Slyotov

Yu. Fedkovych Chernivtsi National University,
Kotsyubynskoho St. 2, Chernivtsi, 58012
e-mail: oe-dpt@chnu.cv.ua

Diffraction reflection of X-rays in ZnSe<Mg> crystals is investigated. The main parameters characterizing structural changes in zinc selenide host crystal are analyzed. Possible processes affecting the structural properties of ZnSe crystals are considered.