

УДК 621.315.592;

ISSN.1729-4428

В.П.Махній¹, М.Ф.Павлюк², Ю.І.Семенишин²

Структурні властивості гетерошарів селеніду кадмію, отриманих методом ізовалентного заміщення

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 58012, Чернівці, Україна, E-mail: oe-dpt@chnu.edu.ua
²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Галицька 201, 58012, Івано-Франківськ, Україна, E-mail: pavlyuk@pu.if.ua

Проведено порівняльний аналіз мікроструктури, X-променевих топограм та кривих гоїдання гетерошарів селеніду кадмію, отриманих ізовалентним заміщенням на монокристалічних підкладках α -CdSe і β -ZnSe.

Ключові слова: селенід кадмію, ізовалентне заміщення, структура, X-промені.

Стаття постуила до редакції 19.02.2005; прийнята до друку 15.05.2006.

Відомо [1], що селенід кадмію може у принципі мати як кубічну (β), так і гексагональну (α) кристалічні структури. Натомість, незважаючи на те, що ентальпії утворення кристалічних ґраток α - і β -CdSe досить близькі між собою, об'ємні кристали, зазвичай, кристалізуються у гексагональній модифікації. Саме вона є стабільною у часі, а спроби отримання кристалів β -CdSe до цього часу завершувались невдачами. Зауважимо, що синтез плівок та шарів одного структурного типу також представляє значні труднощі внаслідок дії різних факторів, які детально аналізуються авторами [2]. У зв'язку з цим широко розповсюджені технологічні методи не можуть забезпечити виготовлення плівок CdSe обох модифікацій зі стабільними у часі параметрами. Один з можливих і перспективних шляхів вирішення цієї проблеми – метод ізовалентного заміщення (ІВЗ), особливості і позитивні риси якого описано у роботі [3]. У даній статті вивчаються основні структурні властивості гетерошарів (ГШ) селеніду кадмію створених методом ІВЗ.

Базові кристали α -CdSe і β -ZnSe вирощені з розплаву стехіометричного сплаву під тиском інертного газу. Підкладки типорозміром $4 \times 4 \times 1$ мм³ проходили поетапні хімічне і механічне полірування у травнику складу C_2O_3 : HCl = 2:3 на протязі 30-40 сек. Гетерошари, виготовлені шляхом ізотермічного відпалу при 1100 K підкладок α -CdSe і β -ZnSe у насиченій парі Se і Cd які заміщують відповідні елементи базових кристалів. Концентрація залишкових (незаміщених) атомів S або Zn не перевищує 0,1 % мол., оскільки не впливає на

фундаментальні константи матеріалів гетерошарів, зокрема, ширину забороненої зони E_g . Натомість ці залишкові атоми у ГШ відіграють роль ізовалентних домішок (ІВД), які призводять до низки позитивних ефектів. Так, зокрема, синтезованим гетерошарам на відміну від об'ємних кристалів та інших епітаксійних плівок CdSe [4], притаманна ефективна екситонна люмінесценція [5]. Крім того, ІВД сприяють формуванню своїх ансамблів власних точкових дефектів у відповідних ГШ, які визначають електропровідність, а також температурну та радіаційну стійкість фізичних параметрів і характеристик матеріалів [6,7].

Перейдемо до аналізу результатів металографічних та X – променевих досліджень, які можуть дати пряму інформацію про типи кристалічної структури ГШ та їх дефективність. Типові мікротопографії поверхонь досліджуваних шарів представлені на рис.1, на яких чітко видно різницю у фігурах травлення. У випадку гетероструктур CdSe/ZnSe фігури являють собою трикутники, що свідчить про присутність базової площини (111) кубічної модифікації. Це видається цілком закономірним, оскільки вихідні пластинки ZnSe також були орієнтовані у даній площині. Шестикутні фігури травлення для гетероструктур CdSe/CdS вказують на площину (001) гексагональних підкладок α -CdSe. Таким чином кристалічна структура гетерошару селеніду кадмію повністю адекватна структурі базової підкладки. Звернемо увагу на те, що фігури травлення не змінюють своєї конфігурації (трикутники на шестикутники і навпаки) при зміні товщини ГШ. Це свідчить про відсутність критичної товщини переходу

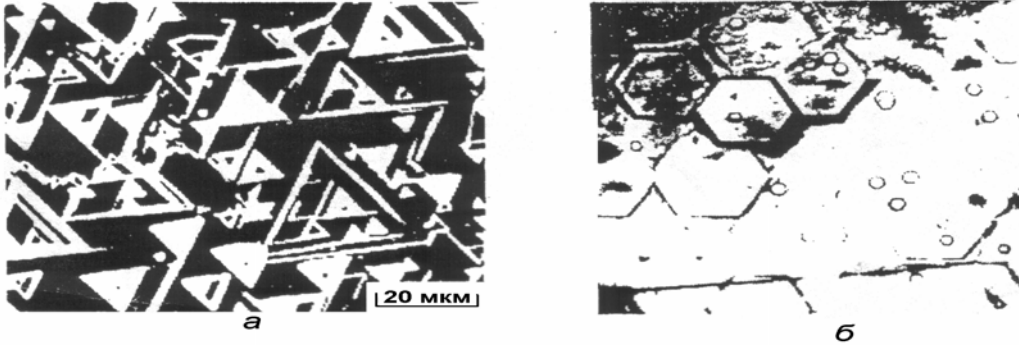


Рис.1. Мікроструктура поверхні шарів CdSe, вирощених на β-ZnSe (а) і α-CdS (б)

кристалічної структури шару до стабільної гексагональної модифікації, яка характерна для інших методів отримання плівок селеніду кадмію [2]. Даний факт є переконливим аргументом на користь методу ІВЗ перед іншими відомими технологічними способами створення матеріалів зі стабільною у часі кристалічною структурою.

Необхідність використання дифракції відбитих Х-променів викликана великими коефіцієнтами їх поглинання, а також значною кількістю дефектів (точкові, двійники, дислокації тощо) у реальних кристалах. При цьому існує дві схеми відомого методу Брега-Баррета [8]. Перша з них (симетрична) реалізується при дифракції Х-променів від системи кристалічних площин. Які паралельні вхідній поверхні кристала, при виконанні закону Вульфа-Брега:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

тут λ – довжина хвилі, а $n=1,2,3$; а

використовувати значення міжплощинних кутів ψ , які розраховуються за формулою:

$$\cos \psi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (3)$$

Вирази (1) – (3) дозволяють розрахувати не тільки кути дифракції при відомих значеннях сталих ґраток, але й обернену задачу, тобто за відомими θ та ψ знайти a і c . Вони виявились рівними $a=6,05 \text{ \AA}$ для β -CdSe і $a=4,3 \text{ \AA}$ та $c=7,007 \text{ \AA}$ для α -CdSe і добре узгоджуються з відомими літературними даними.

Зрозуміло, що будь-які спотворення атомних площин повинні відобразитись на відповідних Х-променевих топограмах. Деяка розмитість рефлексів K_2 – серії для базових кристалів α -CdSe та β -ZnSe викликана структурними порушеннями, які виникають у процесі їх вирощування. Відомо, що температура росту T_p кристалів сульфідів кадмію дещо вища від T_p селенідів цинку ($T_p \text{ CdSe} \approx 1750\text{K}$

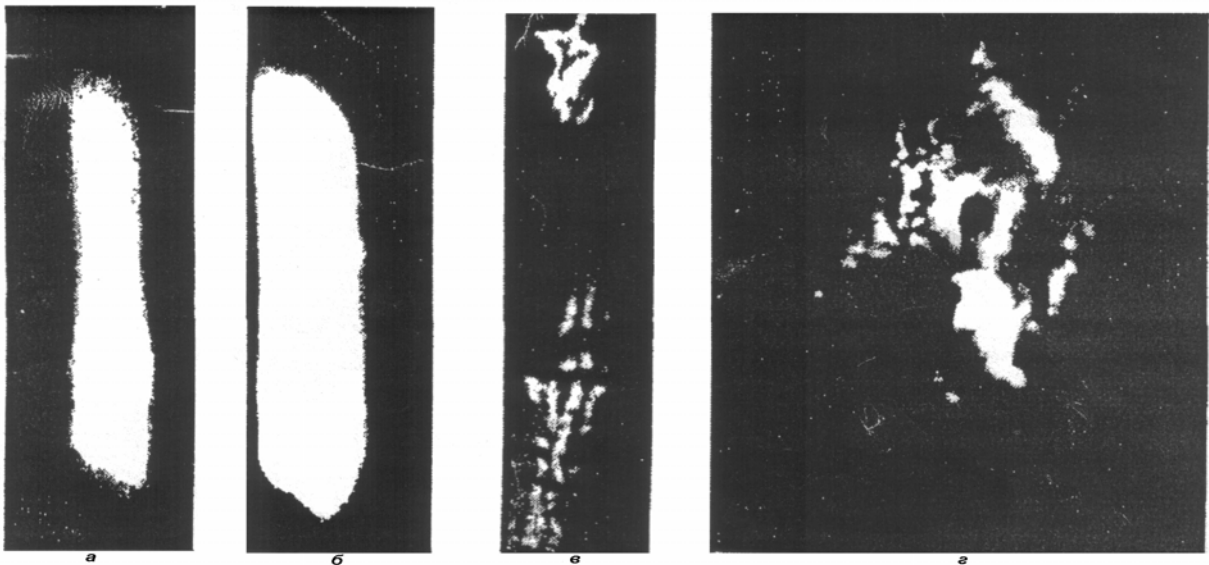


Рис.2. Х-топограми кристалів CdS (а), ZnSe (в) та гетерошарів α-CdSe (б) і β-CdSe (г). Відбивання (0006) (а), (б) і (222) (в), (г): CuKα.

$$\frac{1}{d} = \sqrt{\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3(a^2 + l^2) \cdot c^2}} \quad (2)$$

де h, k, l – індекси Міллера, а a і c – сталі ґратки.

У випадку асиметричної дифракції необхідно

$T_p \text{ ZnSe} \approx 1700 \text{ K}$ [1,2]). Крім того, гексагональна фаза, напевно, є більш дефектною порівняно з кубічною. Зазначені фактори призводять до більш чітких топограм для β - ZnSe, ніж для α -CdSe, рис 2 а, в. Оскільки температура вирощування гетерошарів

$T_a = 1100$ К значно менша від T_p , то процес створення ГШ не повинен викликати суттєвих змін у топограмах. Це ілюструється даними рис. 2 б,г, з яких видно ідентичність топограм ГШ і відповідних базових підкладінок. Отже, наведені результати є додатковим підтвердженням того факту, що метод ІВЗ дозволяє створювати гетерошари з кристалічної структури, яка відповідає структурі підкладки.

На завершення відзначимо, що наведені вище міркування знаходять підтвердження також і при дослідженні кривих гойдання. Напівширина $\Delta\theta$ останніх є досить великою і складає 280-350 кут. сек. для α -CdSe; 100-200 кут. сек. для β - ZnSe. Більша величина $\Delta\theta$ для ГШ і підкладінок гексагональної модифікації порівняно з кубічною зумовлена

причинами, які детально обговорювались вище. Натомість, оскільки $T_a < T_p$, то процес створення ГШ не призводить до суттєвих змін $\Delta\theta$. Більша на кілька десятків кутових секунд величина $\Delta\theta$ гетерошарів порівняно з базовими підкладінками пов'язана з деформаційними полями, які викликані ізовалентними домішками S та Zn. Більш детально дані питання розглянуто у роботі [7].

Махній В.П. – д.ф.-м.н., професор кафедри оптоелектроніки;

Павлюк М.Ф. – к.ф.-м.н., доцент кафедри радіофізики і електроніки;

Семенишин Ю.І. – студент фізичного відділення Інституту природничих наук.

- [1] *Фізика и химия соединений A^{IV}B^{VI}* / Пер. с англ. под ред. Медведева С.А. М.: Мир, 624с. (1970).
- [2] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. *Эпитаксиальные пленки соединений A^{IV}B^{VI}*. Изд. ЛГУ, 311 с. (1978).
- [3] V.Ye. Varanyuk, M.V. Demich, V.P. Makhniy. at al. Isovalent substitution: a perspective method of producing heterojunction optoelectronic devices // *Proc. SPIE*, **4425**, pp. 272-277 (2000).
- [4] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Кортутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников*. М.: Наука, 366 с. (1977).
- [5] О.В. Махній. Екситонні стани у селеніді кадмію кубічної та гексагональної модифікацій // *Наук. вісник ЧНУ. Фізика. Електроніка*, **В.63**, сс. 85-86 (1999).
- [6] В.П. Махній, О.В. Махній, М.М. Сльотов, І.М. Фодчук. Власні точкові дефекти у шарах селеніду кадмію, отриманих методом твердофазних реакцій // *Наук. вісник ЧНУ. Фізика. Електроніка*, **В.66**, сс. 5-8 (1999).
- [7] О.В. Махній, М.М. Сльотов, І.М. Фодчук. Локальна деформація кристалічної ґратки ІІ-VІ сполук ізовалентними домішками на прикладі селеніду цинку // *Наук. вісник ЧНУ. Фізика. Електроніка*, **В.79**, сс. 60-64 (2000).
- [8] В.Г. Бублик, А.Н. Дубровина. *Методы исследования структуры полупроводников и металлов*. М.: Металлургия, 272 с. (1978).

V.P. Makhniy¹, M.F. Pavluk², Yu.I. Semenyshyn²

Structural Properties of Heterolayers of Cadmium Selenide, Received by a Method Isovalent Substitution

¹Chernivtsi National University, Chemical Department,
2, Kotziubinskoho Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine, E-mail: oe-dpt@chnu.edu.ua

²Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: pavlyuk@pu.if.ua

It is lead the comparative analysis of a microstructure, X-ray topograms and curves of fluctuation heterolayers cadmium selenide, received isovalent substitution with monocrystal substrates α -CdSe і β -ZnSe.