

Академик АН БССР Н. Н. СИРОТА, В. Д. ЯНОВИЧ

ПЕРИОДЫ ИДЕНТИЧНОСТИ И СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ СМЕЩЕНИЯ ИОНОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СЕЛЕНИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ

Селениды цинка и кадмия образуют между собою протяженные области твердых растворов. При комнатных температурах селенид цинка обладает кристаллической структурой сфалерита, селенид кадмия имеет структуру вюрцита. Как показали исследования (¹, ²), в системе $ZnSe - CdSe$ при содержании $CdSe$ до 45 мол.% существуют твердые растворы $CdSe$ в $ZnSe$ со структурой сфалерита. В области концентраций $CdSe$ выше 45—50% существуют твердые растворы $ZnSe$ в $CdSe$ со структурой вюрцита. Однако данные разных авторов о границах распространения областей сфалерита и вюрцита в системе $ZnSe - CdSe$ несколько расходятся (³).

Целью настоящей работы являлось установление границ распространения в системе $ZnSe - CdSe$ твердых растворов со структурами сфалерита и вюрцита и рентгенографическое исследование закономерностей изменения величины среднеквадратичных динамических смещений ионов селена и усредненных по массе ионов металлов цинка и кадмия от состава.

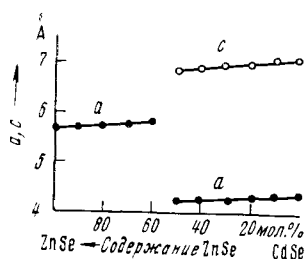


Рис. 1

Рис. 1. Изменение периодов идентичности твердых растворов $ZnSe - CdSe$

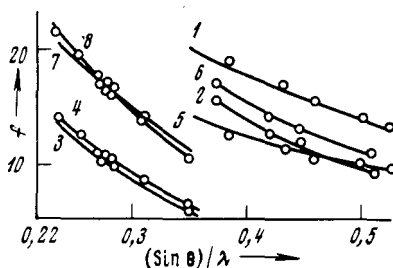


Рис. 2

Рис. 2. Экспериментальные значения f атомных рассеивающих факторов $ZnSe$ и твердых растворов системы $ZnSe - CdSe$ (f_{Se} (1—4), f_{Zn} (5), $f_{Zn, Cd}$ (6—8)) при различном содержании $ZnSe$: 1, 5 — 100%; 2, 6 — 60%; 3, 7 — 40%; 4, 8 — 30%

Ранее нами определялись среднеквадратичные смещения ионов селена, цинка и кадмия в $ZnSe$ и $CdSe$ по данным рентгенографического анализа. В настоящем исследовании методики приготовления образцов, съемки рентгенограмм и определения среднеквадратичных смещений ионов в основном были приняты такими же, как и в наших исследованиях (⁴, ⁵).

Сплавы системы $ZnSe - CdSe$ приготавливались путем непосредственного сплавления в атмосфере аргона компонент в заданном соотношении $(ZnSe)_x (CdSe)_{1-x}$.

Рентгенографические исследования производились на плоских порошковых образцах на аппарате УРС-50И в монохроматизированном CuK_α -излучении.

Размер частичек растертого в яшмовой ступке порошка не превышал 5 м. После растирания порошок отжигался при температурах порядка $0,4 T_{пл}$ в течение 4 час. Кроме того, для устранения явления политипизма порошок вюрцитной модификации отжигался в течение 10 мин. при $850^\circ C$ с последующей закалкой в ледяную воду. Порошки для съемки рентгенограмм впрыскивались вручную в медную кювету.

Всего было приготовлено одиннадцать составов сплавов исследованной системы, включая чистые компоненты ZnSe и CdSe.

На рис. 1 приведены кривые изменения периодов идентичности сфалеритной и вюрцитной модификаций твердых растворов ZnSe — CdSe при

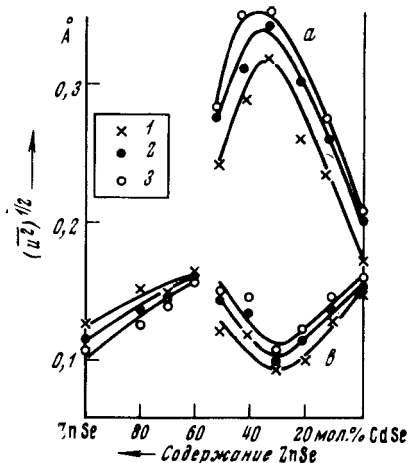


Рис. 3. Концентрационная зависимость среднеквадратичных смещений для соединений и твердых растворов системы ZnSe — CdSe и для их ионов $(u^2)^{1/2} \parallel c$ (a) и $(u^2)^{1/2} \perp c$ (б): 1 — Zn, Cd, 2 — соединения, 3 — Se

комнатной температуре по данным наших измерений. Определение периодов идентичности проводились по четырем линиям (422), (511), (531), (620) для сфалерита с точностью $\pm 0,005 \text{ Å}$ и для вюрцита по линиям ($h k 0$) для определения a и по линиям (002), (202), (203) для определения c с точностью до $\pm 0,01 \text{ Å}$. Согласно полученным данным, область сфалерита простирается до 40 мол. % CdSe, а область вюрцита до содержания 50 мол. % ZnSe.

На образцах приготовленных сплавов всех составов были проведены тщательные измерения интенсивностей брегговских рефлексов при комнатной температуре и при $100^\circ C$. Измерялись интенсивности восьми рефлексов от порошков сплавов сфалеритной модификации и около двадцати рефлексов от вюрцитной модификации. По полученным значениям интегральных интенсивностей брегговских рефлексов были рассчитаны структурные и атомнорассеивающие факторы сплавов всех составов.

С учетом дисперсионных поправок ⁽⁶⁾ были рассчитаны также теоретические значения структурных факторов при абсолютном нуле и при температурах эксперимента. На рис. 2 приведены значения экспериментально определенных для $T = 293^\circ K$ атомных рассеивающих факторов ZnSe и некоторых твердых растворов сфалеритной и вюрцитной модификаций в зависимости от $(\sin \theta) / \lambda$. Для сравнения приведены теоретические значения атомных рассеивающих факторов.

При расчете структурных и атомных рассеивающих факторов из интегральных интенсивностей брегговских рефлексов нами была введена поправка на интенсивность теплового диффузного рассеяния ⁽⁷⁾. Для ZnSe и твердых растворов на его основе со структурой сфалерита эта поправка составила 2—4 % от интегральной интенсивности брегговских рефлексов.

Проводилась также оценка теплового диффузионного рассеяния в CdSe и твердых растворах со структурой вюрцита. Оказалось, что она не превышает 1 %, поэтому мы ею пренебрегли.

Значения факторов Дебая — Валлера были найдены по отношению структурных и атомнорассеивающих факторов, определенных при комнатной температуре и при $100^\circ C$ для сфалерита и по отношению структурных факторов, определенных при температуре эксперимента, и теоретических структурных факторов, рассчитанных для абсолютного нуля, для модификации вюрцита. Аналогично были подсчитаны среднеквадратичные динамические смещения ионов селена и усредненные значения u^2 для

подрешеток ионов металлов Zn, Cd, а также найдены усредненные значения $\overline{u^2}$ для всего соединения. На рис. 3 приведены значения среднеквадратичных смещений для сплавов исследованной системы ZnSe — CdSe. Как видно из рис. 3, среднеквадратичные смещения ионов в подрешетке металлов в среднем несколько выше среднеквадратичных смещений ионов селена в области сфалеритной модификации. С увеличением содержания CdSe величины среднеквадратичных смещений ионов Se и Zn, Cd возрастают.

Концентрационная зависимость среднеквадратичных смещений ионов Se и Zn, Cd в структурах вюрцита имеет своеобразный характер. Сред-

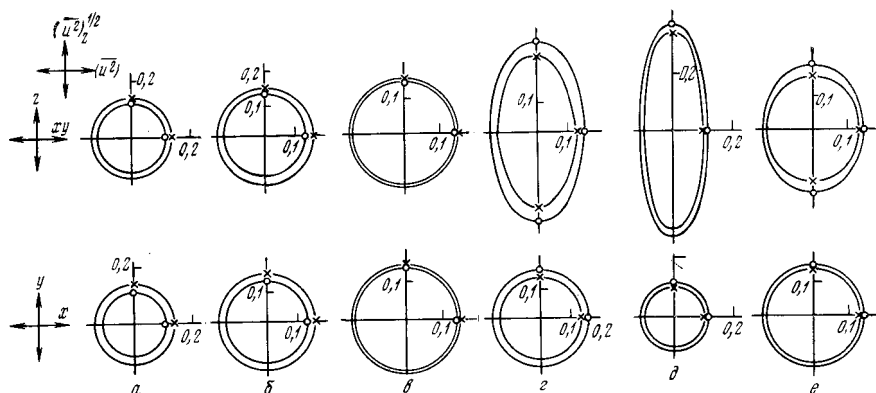


Рис. 4. Проекция на плоскости $hk0$ и $00l$ усредненных амплитуд (A) колебания ионов CdSe и ZnSe и некоторых твердых растворов на их основе: а — 100% ZnSe, б — 80%, в — 60%, г — 50%, д — 30% ZnSe, е — 100% CdSe

неквадратичные смещения ионов Se и Zn, Cd в направлении оси c с увеличением содержания CdSe от 50 мол. % проходят через значительный максимум, а среднеквадратичные смещения в плоскости базиса, напротив, через минимум при содержании CdSe около 70 мол. %. Поверхность усредненных амплитуд колебаний (среднеквадратичных смещений) ионов в твердых растворах ZnSe — CdSe со структурой сфалерита в декартовых координатах имеет форму сферы. Поверхность усредненных амплитуд колебаний ионов твердых растворов ZnSe — CdSe со структурой вюрцита имеет форму вытянутого вдоль оси c эллипсоида вращения. На рис. 4 приведены главные сечения сфер среднеквадратичных смещений ионов модификация сфалерита в соединении ZnSe и некоторых твердых растворов на его основе и главные сечения эллипсоидов селенида кадмия и некоторых твердых растворов на его основе со структурой вюрцита.

В настоящей работе, по-видимому, впервые обнаружено изменение среднеквадратичных смещений ионов твердых растворов в зависимости от состава, проходящее через резкий максимум, при котором амплитуды колебаний вдоль оси c достигают наибольшего значения и, напротив, амплитуды колебаний в перпендикулярной области проходят через минимум.

Институт физики твердого тела и полупроводников
Академии наук БССР
Минск

Поступило
27 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Горюнова, В. А. Котович, В. А. Франк-Каменецкий, ЖТФ, 25, № 4, 2419 (1955).
- ² В. А. Котович, В. А. Франк-Каменецкий, Уч. зап. Ленингр. гос. ун-в., 215, сер. геол., 8, 135 (1957).
- ³ Ю. В. Жердов, Б. Ф. Ормонт, ЖНХ, 5, № 8, 1796 (1960).
- ⁴ Н. Н. Сирота, В. Д. Янович, В кн. Химическая связь в полупроводниках и термодинамика, Минск, 1966.
- ⁵ Н. Н. Сирота, В. Д. Янович, В кн. Химическая связь в полупроводниках, Минск, 1969.
- ⁶ Don T. Cromer, J. T. Waber, Acta crystallogr., 18, 104 (1965).
- ⁷ D. R. Chipman, A. Paskin, J. Appl. Phys., 30, 1998 (1959).