

PRACE ITME

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

WZROST I CHARAKTERYZACJA KRYSZTAŁÓW

Symposium Naukowe, 6-7 kwietnia 2000 r., Katowice, Polska
Materiały

Symposium zorganizowane pod patronatem KBN

2000

Zeszyt 56

<http://rcin.org.pl>

WZROST I CHARAKTERYZACJA KRYSTAŁÓW

**Symposium Naukowe, 6-7 kwietnia 2000 r., Katowice, Polska
Materiały**

Symposium zorganizowane pod patronatem KBN

WARSZAWA ITME 2000

<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI (redaktor naczelny)

doc. dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI (z-ca redaktora naczelnego)

prof. dr hab. inż. Andrzej JAKUBOWSKI, doc. dr hab. inż. Jan KOWALCZYK

doc. dr Zdzisław LIBRANT, dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI

doc. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ, prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK

prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI, mgr Eleonora JABRZEMSKA (sekretarz redakcji)

Adres Redakcji:

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: ointe@sp.itme.edu.pl

<http://sp.itme.edu.pl>

tel.	835 44 16 lub 835 30 41 w. 454	- redaktor naczelny
	835 30 41 w. 164	- z-ca redaktora naczelnego
	835 30 41 w. 129	- sekretarz redakcji

PL ISSN 0209 - 0066

Skład i grafika komputerowa - ITME

<http://rcin.org.pl>

Spis treści

Jan Czochralski na nowo odkryty	7
Paweł E. Tomaszewski	
Rentgenowskie badania dyfrakcyjne domieszkowanych kryształów GaN	17
Ilona Frymark, Maria Lefeld-Sosnowska	
Charakteryzacja defektów w kryształach metodami rentgenowskimi	27
Jerzy Gronkowski	
Dyfrakcyjne badania mikrodefektów	41
Maria Lefeld-Sosnowska	
Badania kryształów GaAs metodami wysokorozdzielczej dyfrakcji promieni X	50
Elżbieta Zielińska-Rohozińska, Jerzy Gronkowski, Tomasz Słupiński, Małgorzata Regulska	
Mikrodefekty w monokryształach Si:Ge i Si	57
Maria Lefeld-Sosnowska, Zbigniew Grygoruk, Janusz Borowski, Jan Błażewicz	
Badanie mikrowydzieleń w monokryształach InP	67
Dominika Sadowska, Stanisława Strzelecka, Andrzej Hruban, Marta Pawłowska, Andrzej Gładki	
Badanie właściwości optycznych i materiałowych kryształów metodą ramanowskiego rozpraszania światła	81
Marek Kozielski, Mirosław Szybowicz	
Morfologia powierzchni monokryształów KDP otrzymanych w zelu TMS	101
Mariusz J. Krasiński, Krystyna R. Krasińska	

Charakteryzacja monokryształów za pomocą analizy zmian właściwości optycznych po wygrzewaniu i naświetlaniu promieniowaniem jonizującym (UV, gamma, elektrony, protony, cząstki alfa)	112
Sławomir M. Kaczmarek	
Metody charakteryzacji materiałów elektronicznych. Badanie podstawowego składu chemicznego i zanieczyszczeń śladowych metodami chemicznymi	137
Wanda Sokołowska	
Wzrost i charakteryzacja monokryształów SrLaGa₃O₇, wysoko domieszko- wanych jonami kobaltu	151
Sławomir M. Kaczmarek, Marek Berkowski, Jan Fink-Finowicki, Marek Kwaśny, Maria Palczewska, Stanisław Warchoł	
Otrzymywanie i charakteryzacja kryształów mieszanych szerokopasmowych związków II-VI	164
Jacek Szatkowski, Franciszek Firszt, Stanisław Łęgowski, Hanna Męczyńska, Wojciech Paszkowicz	
Naprężenia w lateralnych strukturach epitaksjalnych	177
Zbigniew R. Żytkiewicz	
New semiconductor ZnCdHgTe: study of hardness	198
Peter Sydorчук	
Otrzymywanie monokryształów bizmutu o bardzo dużych rozmiarach (ϕ 190 mm) do zastosowań jako filtry neutronów	203
Stanisław Bednarski	

WSTĘP

W dniach 6 - 7 kwietnia 2000 r. w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego odbyło się Sympozjum **"Wzrost i charakteryzacja kryształów"** pod patronatem Sekcji Kryształów Objętościowych Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów i Uniwersytetu Śląskiego. W Sympozjum wzięło udział 70 uczestników z ośrodków krajowych takich jak Gdańsk, Lublin, Łódź, Poznań, Warszawa oraz goście z Niemiec i Ukrainy. Obecni też byli zainteresowani pracownicy Uniwersytetu Śląskiego oraz studenci IV i V roku Fizyki UŚ. Wygłoszono 14 referatów, a w sesji plakatowej zaprezentowano 38 prac. Tematy referatów dotyczyły przede wszystkim metod charakteryzacji kryształów, natomiast w sesji plakatowej przedstawiono prace omawiające zarówno problemy wiążące się z otrzymywaniem monokryształów, jak i ich charakteryzacją. Sympozjum umożliwiło zaprezentowanie dorobku zespołów naukowych zajmujących się otrzymywaniem i charakteryzacją kryształów, stało się także miejscem wymiany doświadczeń w ważnej dziedzinie badania materiałów.

Organizatorzy składają serdeczne podziękowanie Władzom Uniwersyte- tu Śląskiego za zyczliwość i wszechstronną pomoc w organizacji Sympozjum.

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych podjął się opublikowania materiałów Sympozjum w specjalnym numerze wydawanego czasopisma naukowego "Prace ITME". Po recenzjach i wprowadzonych poprawkach i uzupełnieniach zaleconych przez recenzentów, zakwalifikowano do druku 16 prac stanowiących wartościowy dorobek w zakresie charakteryzacji materiałów monokry- stalicznych.

Komitet organizacyjny wyraża podziękowanie Pani mgr Eleonorze Jabrzem- skiej - sekretarzowi redakcji wydawnictw ITME za sprawną organizację proce- su recenzji i staranne przygotowanie materiałów do druku.

Ewa Talik, Alicja Ratuszna, Stanisław Krukowski

JAN CZOCHRALSKI NA NOWO ODKRYTY

Paweł E. Tomaszewski¹⁾

Przed pół wiekiem, w 1950 r., Gordon K. Teal i J.B. Little opublikowali wyniki swoich prac nad krystalizacją germanu [1] potrzebnego do budowy wymyślonych nieco wcześniej tranzystorów. "Odkryli" przy tym zapomnianą już metodę Czochralskiego z 1916 r. [2] zastosowaną przez W. von Wartenberga po raz pierwszy w 1918 r. do hodowli monokryształów [3]. Tym samym zapoczątkowany został proces „odkrywania” Jana Czochralskiego jako Polaka i wielkiego uczonego. Ten proces trwa do dziś i co roku udaje się natrafić na nowe informacje, źródła i dokumenty pogłębiające nasze rozumienie życia i działalności Jana Czochralskiego. Do zbadania pozostały np. archiwa niemieckie (prace te rozpoczęły się niedawno) i dorobek w dziedzinie metaloznawstwa. Bogactwo dokonań nie tylko naukowych tego chemika i metaloznawcy sprawia, że zapewne długo jeszcze będziemy budować - a raczej odkrywać - prawdziwy obraz tego prawdziwie renesansowego uczonego. Pięćdziesięciolecie jego śmierci przypadnie dokładnie za trzy lata. Czy uda się do tego czasu opracować monografię Jana Czochralskiego na jaką w pełni zasłużył? Czy uda się realizować pomysł ufundowania mu pomnika w rodzinnej Kcyni, jako wspólne dzieło nasze i potomków Keynian, którzy przed 135 laty wyemigrowali za chlebem do Teksasu ?

Odkrywanie kim był i co zdziałał syn stolarza z Kcyni stanowi pasjonującą przygodę dla wszystkich uczestników tego procesu. Wszak jego życiorysem można by obdarować kilka osób !

Pierwszym, który podjął się trudu spisania życiorysu prof. Jana Czochralskiego był prof. Kazimierz Gierdziejewski, odlewnik. Już na początku 1956 r. rozpoczął zbieranie relacji o Profesorze; zachowała się bogata korespondencja z wieloma ciekawymi ludźmi oraz kilkanaście stron życiorysu i wspomnień przesyłanych mu z USA przez najstarszą córkę Profesora - Leonię Wojciechowską. W połowie następnego roku pierwszy "naukowy" życiorys był gotowy, ale nie został nigdy opublikowany. Jego ślady można odnaleźć w książce A. Bocheńskiego z 1971 r. [4]. Zapobiegliwości córki zawdzięczamy też powstanie w 1957 r. spisu i opisu ponad 500 dokumentów zebranych w archiwum macierzystej firmy Profesora - Metallgesellschaft AG. we Frankfurcie nad Menem [5].

¹ Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Zakład Krystalografii, 50-950 Wrocław 2, ul. Okólna 2, e-mail: petomasz@int.pan.wroc.pl

Krótką informacją zamieszczoną w Wielkiej Encyklopedii Radzieckiej, że Jan Czochralski jest czeskim chemikiem trafiła na Zachód i na wiele lat ukształtowała poglądy tamtejszych uczonych. Jeszcze w 1980 r. i to w laboratorium stosującym metodę Czochralskiego pokutowało to błędne przekonanie [6]. Tymczasem w Warszawie zaawistni przeciwnicy Czochralskiego blokowali, aż do 1979 r. publikowanie życiorysu w „Wielkiej Encyklopedii Powszechnej PWN”.

W 1972 r. do grona kilku odważnych „stronników” Czochralskiego dołączył prof. Józef Żmija z Wojskowej Akademii Technicznej. Przez 15 lat wytrwale opowiadał o twórcy metody hodowli kryształów na różnych konferencjach krystalograficznych (Szklarska Poręba, Jurata, Wrocław, Łódź). Zresztą do dziś krystalografowie są największymi orędownikami Czochralskiego.

Rosnące zainteresowanie Janem Czochralskim nie mogło pozostać bez echa na macierzystej uczelni Profesora - Politechnice Warszawskiej. Trzydzieści lat po śmierci Profesora, Senacka Komisja Historii i Tradycji Uczelni podjęła próbę oceny postaci Jana Czochralskiego i tak brzemiennej w skutki decyzji Senatu z grudnia 1945 r. Było jednak za wcześnie na wyważoną ocenę, a autor życiorysu [7], mgr Edward Domański, poniósł dotkliwe konsekwencje swojego zaangażowania. Więcej szczęścia miał prof. Jerzy Piaskowski, spadkobierca prof. K. Gierdziejewskiego w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie, publikując życiorys w „Słowniku polskich pionierów techniki” [8].

Tymczasem do działań włączył się Wrocław przygotowujący X Europejski Kongres Krystalograficzny. Rozpoczęło się tworzenie nowego archiwum o Janie Czochralskim, dziś będącego największym w kraju. Udało się m.in. dotrzeć do wielu zbiorów prywatnych i wydobyć na światło dzienne wiele cennych fotografii, a także jedno z wojennych popiersi Profesora dłuta Alfonsa Karnego. Po raz pierwszy, i to ryzykując skandalem, przedstawiono Jana Czochralskiego międzynarodowej społeczności krystalografów jako polskiego uczonego. A poprzez oficjalny datownik pocztowy wiedza o nim trafiła na cały świat. Owocem Kongresu było najobszerniejsze do dziś, zawierające m.in. spis blisko stu publikacji opracowanie opublikowane w „Wiadomościach Chemicznych” [9].

105. rocznica urodzin Jana Czochralskiego (w 1990 r.) pozwoliła odkryć Czochralskiego przez krystalografów nie tylko europejskich, ale i z całego świata, podczas ich kongresu w Bordeaux. Przynajmniej przed wszystkim jednak zmobilizowała środowisko mieszkańców Kcyni. Miejskie rzemiosło ufundowało tablicę pamiątkową umieszczoną na ścianie domu rodzinnego Czochralskich. Odbyła się też pierwsza sesja naukowa zorganizowana poza środowiskiem naukowym. Kcyńskie Towarzystwo Kulturalne wydało z tej okazji jedyną do dziś popularną książeczkę o tym jednym z najznamienitszych Kcynian [10]. Pojawiły się artykuły w regionalnej prasie. Rada Miasta i Gminy nazwała jeden z placów imieniem prof. Jana Czochralskiego.

W ten sposób rozpoczął się proces niejako „urzędowego” uznawania prof. Jana Czochralskiego. Nowo utworzone Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów wprowadziło do programu swoich zjazdów naukowych tzw. Wykład Czochralskiego przygo-

towywany przez najwybitniejszych teoretyków i praktyków - hodowców kryształów. Z kolei warszawski Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych (z aktywnie działającą prof. Anną Pajączkowską), uruchomił świetnie wyposażone Laboratorium im. Jana Czochralskiego zajmujące się hodowlą kryształów materiałów półprzewodnikowych przy użyciu metody Czochralskiego [11].

Wreszcie, po burzliwych dyskusjach, Senat Politechniki Warszawskiej podjął 23 czerwca 1993 r. uchwałę stwierdzającą, że „... dorobek naukowy i organizacyjny profesora i dr. h.c. Politechniki Warszawskiej Jana Czochralskiego oraz Jego nowoczesne widzenie związków nauki i techniki z praktyką gospodarczą, przynoszą zaszczyt naszej Uczelni i stanowią integralną część jej dziedzictwa”. W pewnym sensie zamknięto w ten sposób bolesną "sprawę Czochralskiego”. Wiele szczegółów nie zostało jednak wyjaśnionych. Więcej, odrzucenie próby ustanowienia Medalu im. Jana Czochralskiego jako wspólnej nagrody Polskiego Towarzystwa Fizycznego (PTF) i Niemieckiego Towarzystwa Fizycznego, sprawiły, że PTF i PTWK (Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów) powołały w końcu 1997 r. Wspólną Komisję.

Tymczasem w kwartalniku Amerykańskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów (AACG) ukazała się obszerna praca o życiu i działalności Jana Czochralskiego [12] stanowiąca dla wielu osób swoiste odkrycie nieznanego dotychczas twórcy tak popularnej na świecie metody (dość podać, że od dziesiątków lat co roku ukazuje się ponad 200 publikacji zawierających nazwisko Czochralskiego !). Jednym z nieoczekiwanych efektów tej publikacji był życiorys opublikowany w ubiegłym roku w Japonii i to ... po japońsku [13]. Wiele wskazuje na to, że i szacowna Encyclopaedia Britannica zamieści hasło przedrukowane z wersji polskojęzycznej.

Prawdziwą rewelacją okazał się artykuł red. Piotra Cieślińskiego zamieszczony w „Magazynie Gazety Wyborczej” w kwietniu 1998 r. Artykuł pod nieco przewrotnym tytułem „Uczony, którego nie ma” wywołał nie tylko burzę, ale i serię listów do redakcji. Było to pierwsze pokazanie tak szerokiej publiczności wielkości i dramatu Jana Czochralskiego. Zaowocowało też serią zamówień na dłuższe lub krótsze życiorysy Czochralskiego.

Doniosłym wydarzeniem była Sesja Naukowa z okazji 45. rocznicy śmierci Profesora zorganizowana w Pałacu Staszica w Warszawie wspólnym wysiłkiem Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, Wydziału III Polskiej Akademii Nauk, Komitetu Fizyki PAN, Polskiego Towarzystwa Fizycznego, Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów, Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych, Instytutu Technologii Elektronowej i Instytutu Fizyki PAN. Sesja zgromadziła czołówkę polskich uczonych. Obecna była także delegacja z Kcyni, przygotowująca miesiąc później, wespół z Wydziałem Fizyki UAM, kolejną Sesję Naukową, na Zamku w Grocholinie. Podczas tej sesji odsłonięto tablicę na grobowcu rodzinnym Czochralskich, ufundowaną m.in. przez poznańskich fizyków. Grób prof. Jana Czochralskiego na starym cmentarzu w Kcyni przestał być bezimienny. Niemal równocześnie PTWK przyjęło imię Jana Czochralskiego i ustanowiło Medal im. J. Czochralskiego za prace doktorskie z zakresu fizyki i chemii kryształów.

W Dniu Edukacji Narodowej 1999 r. Kcynia przeżywała wielkie chwile - uroczyste nadano Szkole Podstawowej nr 2 imię prof. Jana Czochralskiego. Otwarto też Salę Pamięci i Osiągnięć prof. J. Czochralskiego gromadząc dokumenty i opracowania o Patronie Szkoły, ozdobioną cennym darem Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w postaci zbioru kryształów wyhodowanych metodą Czochralskiego.

W przyszłym roku Kraków gościć będzie u siebie krystalografów europejskich na ich XX Kongresie. Już dziś planuje się zorganizowanie specjalnej sesji poświęconej Janowi Czochralskiemu i jego metodzie. Może wówczas uda się zrealizować pomysł prof. Roberta Feigelsona ze Stanfordu ustanowienia Medalu (Nagrody ?) Czochralskiego jako oficjalnej formy wyrażenia uznania dla osób związanych z metodą Czochralskiego. O takim medalu myśli też prof. Władysław Kajoch. Oby te zamierzenia zostały zrealizowane. Profesor Jan Czochralski w pełni na to zasłużył.”

BIBLIOGRAFIA

- [1] Teal G.K., Little J.B.: Growth of germanium single crystals. *Phys. Rev.*, 78, 1950, 647
- [2] Czochralski J.: Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 92, 1918, 219-221
- [3] Wartenberg W. von.: *Verhandlungen der D.Phys.Ges.*, 20, 1918, 113
- [4] Bocheński A.: *Wędrowki po dziejach przemysłu polskiego*. Warszawa: PAX 1971
- [5] *Materialien zur Lebensgeschichte von Johann Czochralski*. Frankfurt a. Main (bez daty), 96 s.
- [6] Kajoch W.: informacja prywatna
- [7] Domański E.: Jan Czochralski (1885-1953). W: *Sylwetki profesorów Politechniki Warszawskiej*, nr 40. Warszawa: PW 1986
- [8] Piaskowscy H., J.: W: *Słownik polskich pionierów techniki*. Katowice: Śląsk 1986
- [9] Tomaszewski P.E.: Profesor Jan Czochralski (1885-1953) i jego wkład do krystalografii. *Wiadomości Chemiczne*, 41, 1987, 597-634
- [10] Tomaszewski P.E.: Jan Czochralski 1885-1953. *Zeszyty Regionalne (2)*. Bydgoszcz: Kcyńskie Towarzystwo Kulturalne
- [11] Kaczyński Ł.: Jan Czochralski - twórca metody krystalizacji. *Mater. Elektron.*, 1, 1991, 7-9
- [12] Tomaszewski P.E.: Professor Jan Czochralski (1885-1953) and his contribution to the art and science of crystal growth. *AACG* 27, 1998, 12-18
- [13] Tomaszewski P.E., Tomm Y.: [The life of Dr. Jan Czochralski]. *Nihon Kesshon Seichou Gakkai Shi* 26, 1999, 61-62 [tekst w języku japońskim]

⁹ 16 listopada 2000 r. wręczono pierwsze dwa złote Medale im. Jana Czochralskiego przyznane przez Fundację Rozwoju Nauk Materiałowych współpracującą z Europejskim Stowarzyszeniem Badań Materiałowych (EMRS).

Odkrywanie Czochralskiego - kalendarium

Nazwiska podane w kolumnie „Wydarzenia” oznaczają autorów referatów lub plakatów. Czcionka pochyla w kolumnie „Teksty” wskazuje na mniej ważne teksty, których pominięcie zubożyłoby obraz wydarzeń. Pominięto także szereg artykułów (nawet obszernych) w prasie lokalnej Patuk oraz większość streszczeń opublikowanych w materiałach konferencyjnych. Dany w nawiasach wskazują na przygotowanie imprezy lub tekstu.

	Wydarzenia	Data	Teksty
	<ul style="list-style-type: none"> ● W. von Wartenberg (Verhandlungen der D.Phys.Ges. 20, 113) - pierwsze użycie metody Czochralskiego do hodowli kryształów ● G. Sachs (Z.Met. 17, 238) - uznanie metody Czochralskiego za metodę hodowli kryształów ● Uchwała Senatu Politechniki Warszawskiej w sprawie J. Czochralskiego 	19 VIII 1916 (24 IV 1917) 1918 1925 19 XII 1945	<ul style="list-style-type: none"> ● J. Czochralski - Z. Phys.Chem. 92, 219-221 [Nowa metoda pomiaru szybkości krystalizacji metali]
Warszawa	<ul style="list-style-type: none"> ● HCP - wdrażanie stopu B ● I Kongres Wzrostu Kryształów - <i>nie o metodzie hodowli</i> 	1948 1949	
Poznań <i>Bristol</i>	<ul style="list-style-type: none"> ● G.K. Teal i J.B. Little "odkrywają" metodę Czochralskiego 	1950	<ul style="list-style-type: none"> ● G.K. Teal, J.B. Little (Phys.Rev. 78, 647) - <i>Growth of germanium single crystals</i>
USA	<ul style="list-style-type: none"> ● śmierć prof. Jana Czochralskiego 	22 IV 1953	

<p>Frankfurt nad Menem</p>	<p>II 1956 - - VI 1957</p>	<p>● K. Gierdziejewski pisze pierwszy życiorys na podstawie tekstu przesłanego przez córkę Leonie</p> <p>● <i>Materialien zur Lebensgeschichte von Johann Czochralski</i> [spis i opis dokumentów z archiwum Metallgesellschaft AG]</p> <p>● Sz. Szczeniowski: <i>Fizyka Doświadczalna (cz. II) [fizyk polski]</i></p> <p>● <i>Politechnika Warszawska 1915-1965</i></p> <p>● Z. Wendorff: <i>Metaloznawstwo</i></p> <p>● A. Bochenki: <i>Wędrówki po dziejach przemysłu polskiego</i> (na podstawie życiorysu autorstwa K. Gierdziejewskiego ?)</p> <p>● <i>Leksykon PWN</i></p>
<p>Szklarska Poręba</p>	<p>1957</p> <p>1964</p> <p>1965</p> <p>1971</p>	<p>● <i>Bolszaja Sovietskaja Encyklopedija</i> [czeski chemik]</p> <p>● <i>Wielka Encyklopedia Powszechna PWN, t. 13 (supl.)</i></p> <p>● T. Penkala: <i>Zarys Krytalografii [prof. PW]</i></p> <p>● protokół dyskusji, życiorys (E. Domański)</p>
<p>Warszawa</p>	<p>1972</p> <p>1975</p> <p>1979</p> <p>1983</p> <p>26 III 1984</p>	<p>● Konferencja Wzrostu Kryształów - J. Żmija</p> <p>● Senacka Komisja Historii i Tradycji Uczelni PW</p>
<p>Jurata</p>	<p>1985</p> <p>21-26 X 1985</p>	<p>● <i>setna rocznica urodzin Jana Czochralskiego</i></p> <p>● VII Szkoła Fizyki i Zastosowań Monokryształów i Materiałów Ciekłokrystalicznych - J. Żmija</p>

Wrocław	<ul style="list-style-type: none"> ● PTF - R. Horyń 	24 X 1986	<ul style="list-style-type: none"> ● H., J. Piaskowscy, w: <i>Słownik polskich pionierów techniki</i> ● E. Domański, w: <i>Syntezy profesorów PW</i>
Wrocław	<ul style="list-style-type: none"> ● X Europejski Kongres Krystalograficzny - sesja naukowa (J. Żmija), wystawa, datownik pocztowy 	5-9 VIII	
Łódź	<ul style="list-style-type: none"> ● Konferencja Wzrostu Kryształów - J. Żmija, pokaz popiersia (A. Kamy) 	IX 1987	<ul style="list-style-type: none"> ● P. Tomaszewski: <i>Filatelista (10)</i>, 235
Łódź	<ul style="list-style-type: none"> ● Zjazd Fizyków Polskich - P.E. Tomaszewski (pl.) 		<ul style="list-style-type: none"> ● K. Błaszowski w: <i>O szlachetnych kryształach</i> ● P.E. Tomaszewski: <i>Postępy Fizyki</i> 38, 547-550 ● P.E. Tomaszewski: <i>Wiadomości Chemiczne</i> 41, 597-634 ! [Profesor Jan Czochrański (1885-1953) i jego wkład do krytalografii] ● J. Chamoł - <i>Gazeta Pomorska</i> 41, 104
1990			
Warszawa	<ul style="list-style-type: none"> ● 105. rocznica urodzin 	V - VII 1990	<ul style="list-style-type: none"> ● L. Kaczyński (informacje na wystawie)
Kcynia	<ul style="list-style-type: none"> ● Wystawa w Muzeum Ziemi (ITME) ● Sesja Popularno-Naukowa - P.E. Tomaszewski, E. Domański; wystawa 	VI 1990	<ul style="list-style-type: none"> ● P.E. Tomaszewski: <i>Jan Czochrański (1885-1953)</i>, Zeszyty Regionalne Kcyńskiego Tow. Kulturalnego
Kcynia	<ul style="list-style-type: none"> ● tablica pamiątkowa na domu rodzinnym (rzemiosło kcyńskie) 		
Kcynia	<ul style="list-style-type: none"> ● Plac prof. Jana Czochrańskiego 		
Bordeaux	<ul style="list-style-type: none"> ● XV Światowy Kongres Krystalograficzny - P.E. Tomaszewski (plakat) 	19-28 VIII 1990	<ul style="list-style-type: none"> ● P.E. Tomaszewski: <i>Collected Abstracts (PS-16.02.06)</i>, <i>Acta Cryst.</i>

Częstochowa	<ul style="list-style-type: none"> ● Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów, I Zjazd - P.E. Tomaszewski; tzw. Wykład Czochralskiego 	23-24 V 1991	<ul style="list-style-type: none"> ● L. Kaczyński: <i>Materiały Elektroniczne</i> 1(73), 7 ● J. Piaskowski w: <i>Inżynierowie polscy w XIX i XX wieku</i> (t. I)
Warszawa	<ul style="list-style-type: none"> ● ITME - utworzenie Laboratorium Im. J. Czochralskiego 	1992	<ul style="list-style-type: none"> ● Uchwała Senatu PW z 23 VI 1993
Warszawa	<ul style="list-style-type: none"> ● Senacka Komisja Historii i Tradycji Szkół, Senacka Komisja ds. Etyki Zawodowej, Senat 	II- VI 1993	<ul style="list-style-type: none"> ● E. Tyrkiel: <i>Zeszyty Historyczne PW</i>, nr 2
	<ul style="list-style-type: none"> ● zamówienie tekstu o J. Czochralskim do USA 	1993 (VII 1995)	
1997			
Nantes	<ul style="list-style-type: none"> ● Seminarium w Insytucie Materiałów - Michel Spiesser 	III 1997	
Warszawa	<ul style="list-style-type: none"> ● Wspólna Komisja PTF i PTWK ds. wyjaśnienia faktów historycznych o prof. Janie Czochralskim 	(X) 19 XI	
		4 XI	<ul style="list-style-type: none"> ● TVP - <i>Alchemik znad Wisły</i> (scen. i reż. - M. Pisarski na podst. materiałów z <i>Wiad. Chem.</i>)
1998			
Poznań	<ul style="list-style-type: none"> ● 45. rocznica śmierci ● Seminarium Wydz. Fizyki UAM - P.E. Tomaszewski 	6 II	
Warszawa	<ul style="list-style-type: none"> ● Pałac Staszica, Sesja Naukowa PAN, FTNW, PTF, PTWK - P.E. Tomaszewski, A. Bukowski, R. Gałązka 	29 IV	<ul style="list-style-type: none"> ● propozycja artykułu do <i>Świata Nauki</i>

Kcynia Kcynia- Grocholm Natęczów	<ul style="list-style-type: none"> ● tablice na grobie J. Czochrańskiego ● Sesja Naukowa - P.E. Tomaszewski, A. Pajączkowska ● Zjazd PTWK - nadanie imienia Towarzystwu, Nagroda im. J. Czochrańskiego za prace doktorskie 	6 V V 19 VI	<ul style="list-style-type: none"> ● P. Ciesliński: <i>Magazyn Gazety Wyborczej</i> [Uczony, którego nie ma] i listy: 11 IX, 23 X, 12 III i 19 III 1999 ● P.E. Tomaszewski: <i>Materiały Konwersatorium</i>, 23
Wrocław	<ul style="list-style-type: none"> ● XL Konwersatorium Krytalograficzne - P.E. Tomaszewski 	29 VI	● P.E. Tomaszewski: <i>AACG 27 (2)</i> , 12-18 [tłumaczenie - K. Sangwal]
Jerozolima	● Światowy Kongres Wzrostu Kryształów - A. Pajączkowska	VIII	● P.E. Tomaszewski, w: <i>Encyklopedia Britannica. Educja Polska</i>
Stanford	● propozycja ustanowienia Medalu (Nagrody) - R. Feigelson	(VII) 95) X (VIII) XII	● B. Paszkowski, A. Jeleński: <i>Elektronika</i> 40 (5)
1999		V	● M. Spiesser: <i>Bulletin du GFCC (5)</i> , 14
		(IV) (I) X	● P. Dubiel w: <i>Polacy w II wojnie światowej</i>
			● P.E. Tomaszewski, Y. Tomim - <i>Nihon Keshon Seichou Gakkai Shi</i> <i>J. Japn. Assoc. Cryst. Growth</i> , 26, 61 [po japońsku], A. Pajączkowska - jw. 26, 63 [po angielsku]

Kcynia	<ul style="list-style-type: none"> ● pomysł rzeźby plenerowej (pomnik) ● Szkoła Podstawowa nr 2 - nadanie szkole imienia prof. Jana Czochralskiego; otwarcie Sali Pamięci i Dokonań prof. Jana Czochralskiego; P.E. Tomaszewski, A. Pajączkowska 	X 13-14 X	<ul style="list-style-type: none"> ● informacje prasowe
	(IX) XII	XII	<ul style="list-style-type: none"> ● <i>Focus</i> [Uczony bez matury] ● J. Piłatowicz - w: <i>Profesorowie PW w XX-leciu międzywojennym</i> ● strona WWW (PTWK), przedruk artykułów: P. Cieślńskiego i P.E. Tomaszewskiego ● <i>Gazeta Pomorska</i>, 24. XII (także w internecie) ● propozycja dużej monografii
2000			
	(XI 1999) I	I	<ul style="list-style-type: none"> ● P.E. Tomaszewski - w: <i>Wielka Encyklopedia PWN</i> ● Pomorskie Centrum Kształcenia Kadr i Consultingu (Bydgoszcz) - www.peki.cps.pl/bartzbyd.htm#czoch ● M. Hodorowicz - <i>Głos z próbówki</i> (http://tichy.ch.uj.edu.pl/glos/...) ● strona WWW (szkoła Podstawowa w Kcyni) - (http://edu.aplepl/SP2_KCYNIA/Patronh.html)
	(VIII 1989)	(IV)	<ul style="list-style-type: none"> ● A. Pajączkowska – <i>Materiały Elektroniczne 28, 60</i> ● P.E. Tomaszewski – <i>Materiały Elektroniczne 28</i> ● A. Pajączkowska – <i>Postępy Fizyki 51, 146</i>
Katowice	<ul style="list-style-type: none"> ● Sympozjum "Wzrost i charakterystyka kryształów" - P.E. Tomaszewski 	6-7 IV	

RENTGENOWSKIE BADANIA DYFRAKCYJNE DOMIESZKOWANYCH KRYSZTAŁÓW GaN

Iłona Frymark¹, Maria Lefeld-Sosnowska¹

Badania realnej struktury warstwy GaN/Al₂O₃ domieszkowanej na drodze implantacji jonów Mg oraz monokryształu GaN domieszkowanego Mg w procesie wzrostu kryształu były prowadzone metodą wysokorozdzielczej topografii rentgenowskiej pomiaru krzywych odbić. Badana dla porównania warstwa niedomieszkowana GaN/Al₂O₃ wykazywała strukturę mozaikową z bardzo niewielkimi kątami obrotu bloków mozaiki. Dla warstw obserwowano krzywe odbić o szerokościach połówek rzędu kilkuset sekund dla refleksów symetrycznych (00,2) oraz szerokości kilkudziesięciu sekund dla refleksów asymetrycznych (11,4). Sugeruje to nie występowanie obrotów bloków mozaiki dookoła osi prostopadłej do płaszczyzny (00,2). Dla kryształu objętościowego szerokości połówek krzywych odbić wykazywały nieznacznie większe wartości niż szerokości teoretyczne, co świadczy o zaburzeniu sieci przez wprowadzone atomy Mg.

1. WSTĘP

Azotek galu (GaN) dzięki swoim właściwościom takim jak dobra stabilność termiczna i chemiczna, duża twardość oraz przede wszystkim szeroka przerwa energetyczna cieszy się ostatnio dużym zainteresowaniem. W głównej mierze jest ono spowodowane możliwością wykorzystania GaN w wysokotemperaturowej elektronice i optoelektronice w zakresie światła niebieskiego i ultrafioletowego. Jakkolwiek diody niebieskie i laser niebieski pojawiły się już, sukces komercyjny przyrządów optoelektronicznych opartych na GaN jest ograniczony przez problemy obróbki technologicznej powiązane z jego wzrostem. Najbardziej rozpowszechnioną formą GaN są warstwy epitaksjalne, jednakże nie ma obecnie dostępnych odpowiednich sieciowo pasujących podłoży. Niedopasowanie sieciowe warstwy GaN i podłoża (najczęściej szafiru), powoduje generowanie w warstwie szeregu defektów, które prowadzą do skrócenia czasu życia laserów [1-3]. Problemów dostarczają również trudności z włączeniem

¹ Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, 00-681 Warszawa, ul. Hoża 69, e-mail: frymak@fuw.edu.pl

domieszki typu p (Mg, Cd, Be) w elektrycznie aktywnej formie. Najlepszym kandydatem spośród wszystkich możliwych domieszek typu p jest magnez, dlatego też GaN domieszkowany magnezem (GaN:Mg) jest ostatnio intensywnie badany [4-7].

Wprowadzenie atomów Mg do sieci GaN powoduje zakłócenie porządku sieci krystalicznej i wpływa na proces wzrostu warstwy lub kryształu. Stąd obok badań struktury elektronowej GaN:Mg [6] konieczne są również badania realnej struktury tych kryształów.

Rentgenowskie techniki badawcze mogą dostarczyć wielu informacji na temat jakości próbki i występujących w niej defektów [8-9]. Są przy tym technikami nie niszczącymi badanego materiału i nie wymagają lutowania kontaktów. Celem przedstawionej pracy było zbadanie realnej struktury, zarówno warstw epitaksjalnych jak i kryształów objętościowych GaN:Mg. Dla porównania struktury defektowej badano także warstwę epitaksjalną niedomieszkowanego GaN. Badania prowadzone były przy użyciu rentgenowskiej topografii w fali płaskiej oraz pomiaru krzywej odbić.

2. METODY BADAŃ

2.1. Badania topograficzne w fali płaskiej

Badania topograficzne w fali płaskiej były prowadzone przy użyciu dyfraktometru wysokorozdzielczego z monochromatorem Bartelsa, wykorzystującym czterokrotne odbicia (220) od monokryształu Si [10].

Dla kryształów o wysokiej jakości technika ta może być używana do uwiadczenia pojedynczych defektów jeżeli ich gęstość nie jest zbyt wysoka (dla dyslokacji mniejsza niż 10^4 cm^{-2}). Dla kryształów o gorszej jakości topografia jest użyteczna, jeżeli kryształy składają się z kryształitów o różnej orientacji lub parametrach sieci i minimalne rozmiary takich kryształitów wynoszą kilka mikrometrów [8].

2.2. Badania krzywych odbić

Pomiary krzywych odbić były prowadzone przy użyciu tego samego dyfraktometru wysokorozdzielczego co topografie.

Całkowita szerokość połówkowa (FWHM) krzywej odbić dla kryształu idealnego wynosi od kilku do kilkunastu sekund, w zależności od rodzaju kryszta-

łu, używanego promieniowania i refleksu. Defekty występujące w kryształach wpływają na poszerzenie krzywej odbić, w związku z tym pomiary *FWHM* mogą być miarą jakości krystalograficznej próbki. Poszerzenie krzywej odbić może być spowodowane między innymi gradientem parametrów sieci, zmozaikowaniem kryształu, dyslokacjami czy wygięciem całej próbki [9, 11-12]. W związku z tym, że tak wiele czynników wpływa na szerokość krzywej odbić szczegółowa interpretacja wyników jest trudna. W prosty sposób możemy z niej uzyskać tylko podstawowe cechy próbki np. stopień zmozaikowania. Ponieważ dezorientacje bloków warstwy epitaksjalnej mogą być dwojakiego rodzaju: przy skręceniach bloków dookoła osi leżącej w płaszczyźnie warstwy (mozaika typu *tilt*), oraz osi prostopadłej do warstwy (mozaika typu *twist*), badanie i określenie stopnia zmozaikowania warstwy dokonuje się stosując odbicia symetryczne i asymetryczne [9].

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W pracy badano warstwy epitaksjalne: GaN/Al₂O₃ (kryształ A), GaN/Al₂O₃ implantowany Mg (kryształ B), oraz kryształ objętościowy GaN:Mg (kryształ C). Warstwy epitaksjalne GaN (kryształy A i B) były otrzymane metodą *epitaksji z wiązki molekularnej* (MBE) - na podłożu Al₂O₃. Domieszka Mg do warstwy (kryształ B) została wprowadzona na drodze implantacji jonów magnezu. Kryształ objętościowy GaN:Mg (kryształ C) został otrzymany metodą wysokociśnieniową w wysokiej temperaturze. Domieszka Mg została wprowadzona do kryształu w procesie jego wzrostu.

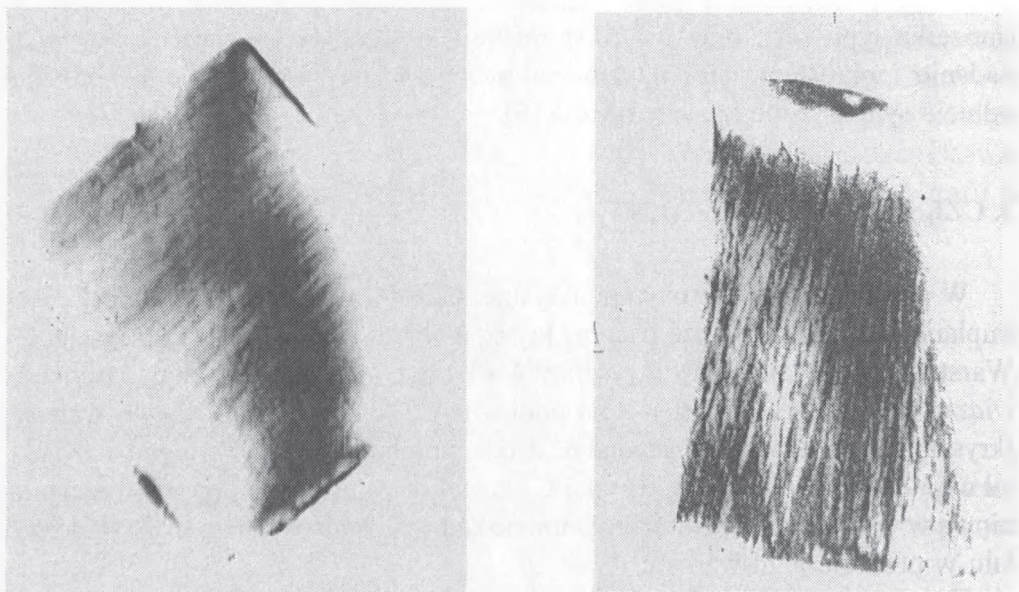
Topografie w fali płaskiej były otrzymywane dla promieniowania CuK α_1 , przy zastosowaniu wysoko-asymetrycznego refleksu (11,4) przy ślizgającej się wiązce padającej. Krzywe odbić dla symetrycznych (00,2) i asymetrycznych (11,4) refleksów były otrzymane przy zastosowaniu promieniowania CuK α_1 .

4. WYNIKI

4.1. Kryształ A (warstwa GaN/Al₂O₃)

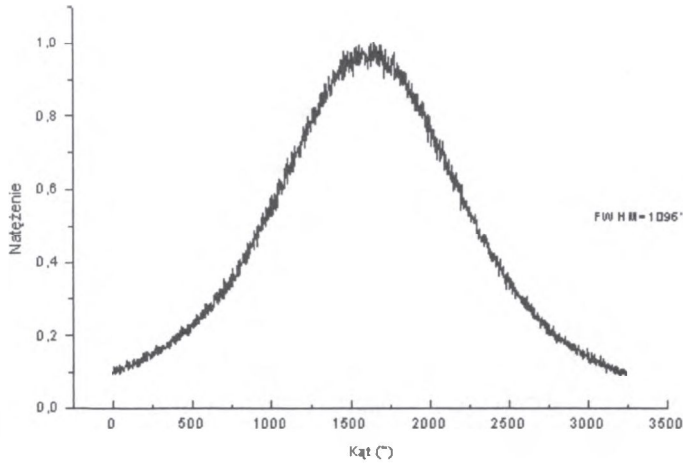
Topografie otrzymane dla kryształu A przedstawione są na Rys. 1a i 1b. Na topografii otrzymanej dla refleksu (11,4) (Rys. 1a) można zaobserwować kontrast dyfrakcyjny w postaci podłużnych pasm, świadczący o występowaniu w próbce bloków mozaiki. Pasma te są równoległe do krawędzi kryształu, co su-

geruje, że bloki mozaiki poskręcane są dookoła osi prostopadłej do płaszczyzny (0100). Bloki mozaiki są jeszcze lepiej widoczne na topografii otrzymanej dla refleksu ($2\bar{1}.4$), z pasa, którego osią jest kierunek, wokół którego obrócone są bloki mozaiki. Obserwowana na tych topografiach struktura mozaikowa warstwy nie była ujawniana na topografiach w fali sferycznej. Natomiast na topografiach w fali płaskiej (o rozbieżności wiązki po wyjściu z monochromatora Bartelsa wynoszącej $5,03''$), obserwowane kontrasty orientacyjne wskazują, że nachylenia bloków są rzędu $10''$.

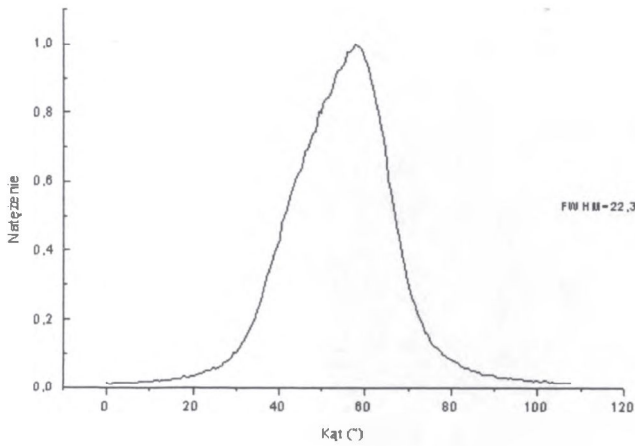


Rys. 1. Topografie w fali płaskiej kryształu A: (a) odbicie asymetryczne (11.4), (b) odbicie asymetryczne ($2\bar{1}.4$).

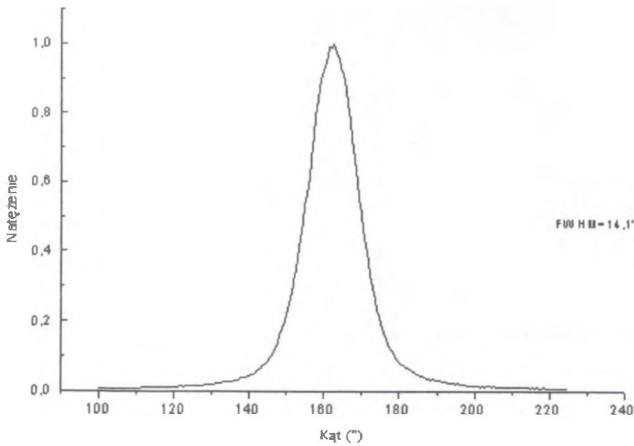
Zmierzone dla kryształu A krzywe odbić dla refleksu symetrycznego (00.2) i asymetrycznego (11.4) przedstawia Rys. 2a, b i c. Krzywa symetryczna (Rys. 2a) charakteryzuje się bardzo dużą szerokością połówkową, która wynosi $1096''$. Świadczy to o rozbudowanej strukturze mozaikowej typu *tilt*. Natomiast krzywe odbić dla refleksów asymetrycznych (11,4) i ($2\bar{1}.4$) są bardzo wąskie, o szerokościach połówkowych równych odpowiednio $22,3''$ i $14,1''$. Krzywa odbić dla refleksu (11,4) jest szersza, co odzwierciedla fakt, że dla tego azymutu oprócz mozaiki występuje również wygięcie próbki (por. Rys. 1a), które nie wpływa na krzywą i topografię dla refleksu ($2\bar{1}.4$) należącego do innego pasa.



a)



b)

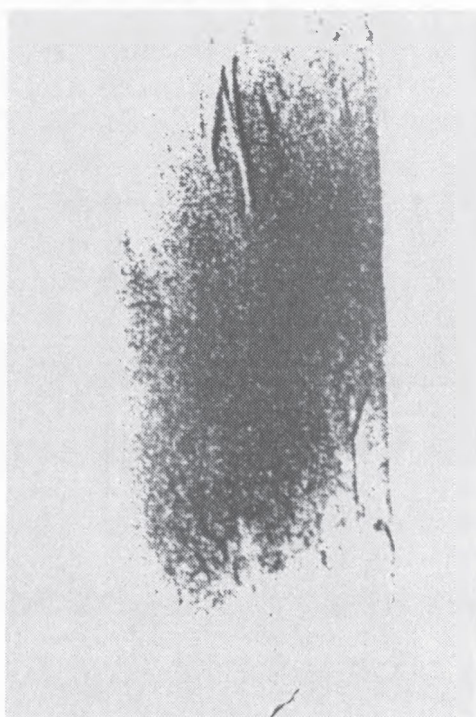


c)

Rys. 2. Krzywe odbić dla kryształu A: (a) dla refleksu (00,2), (b) dla refleksu (11,4), (c) dla refleksu (21,4).

4.2. Kryształ B (Warstwa GaN/Al₂O₃ implantowana Mg)

Topografia otrzymana dla kryształu B jest przedstawiona na Rys. 3. Niejednorodne zaczerwienie topografii wskazuje na wygięcie warstwy. Struktura mozaikowa dla tej warstwy nie jest obserwowana, ani na topografiach w fali płaskiej, ani dla padającej fali sferycznej. Długie liniowe czarno-białe kontrasty w górnej części topografii z Rys. 3 i w dolnej części topografii z Rys. 5b pochodzą najprawdopodobniej z rysunku na powierzchni kryształu. Krzywa odbić dla refleksu symetrycznego (00,2) jest węższa niż dla warstwy nieimplantowanej, jej *FWHM* wynosi 579". Jest to zgodne z obserwowanym brakiem struktury mozaikowej tej warstwy. Krzywa otrzymana dla refleksu asymetrycznego (11,4) jest wąska, jej *FWHM* wynosi 15,7".



Rys. 3. Topografia w fali płaskiej kryształu B, refleks (11,4).

4.3. Kryształ C (GaN:Mg)

Topografia otrzymana dla kryształu C jest przedstawiona na Rys. 4. Na otrzymanej topografii widoczne jest odwzorowanie prawie całej powierzchni kryształu. Widoczne na nich białe kontrasty spowodowane są najprawdopodobniej nierówną powierzchnią próbki. Badany kryształ nie był płytką płasko-równoległościenną, jedna strona powierzchni wykazywała charakter wyspowy.



Rys. 4. Topografia w fali płaskiej kryształu C, refleks (11,4).

Szerokość połówkowa symetrycznej krzywej odbić wynosi 34,7", zaś asymetrycznej 20,6". Tak małe szerokości krzywych odbić (szczególnie dla refleksu symetrycznego) w porównaniu z wcześniej badanymi warstwami epitaksjalnymi kryształów GaN spowodowane są nie tylko polepszeniem jakości próbki. Może też być to efekt dyfrakcyjny, wraz z grubością warstwy która rozprasza

promieniowanie, rośnie też ilość fal rozpraszanych koherentnie w tym samym kierunku [8].

5. Dyskusja wyników

Dla badanych warstw epitaksjalnych GaN/Al₂O₃ otrzymywanych metodą MBE, zarówno dla warstwy niedomieszkowanej jak i domieszkowanej na drodze implantacji jonów magnezu, obserwuje się duże szerokości *FWHM* krzywych dla odbić symetrycznych (11,4), zaś małe dla odbić asymetrycznych (11,4) i (2̄1,4). Wynik ten jest odmienny niż uzyskiwany dla warstw otrzymywanych metodą *osadzania chemicznego z par związków metalorganicznych (MOCVD)*, dla których szerokości połówkowe *FWHM* dla refleksów symetrycznych są bardzo małe zaś dla refleksów asymetrycznych duże. Wynika to prawdopodobnie z tworzenia się różnej struktury mozaikowej w warstwach otrzymywanych tymi dwoma metodami. O ile w przypadku warstw otrzymywanych metodą MOCVD przeważa wzrost "wyspowy" i warstwa składa się z bloków mozaiki obróconych dookoła osi prostopadłej do płaszczyzny warstwy (mozaika typu "twist") [8-9], o tyle w przypadku badanych w tej pracy warstw (otrzymanych metodą MBE) przeważa dezorientacja bloków mozaiki typu "tilt", co zostało potwierdzone badaniami topograficznymi (Rys. 1). Poszerzenie szerokości krzywej odbić zależy także od innych czynników, jak np. wygięcie kryształu. Jest to powodem większej szerokości krzywej dla refleksu asymetrycznego (2̄1,4) w stosunku do krzywej dla refleksu (11,4) dla próbki A. Wygięcie to jest widoczne na topografii dla refleksu (2̄1,4) (Rys. 1a).

Dla warstwy GaN/Al₂O₃ implantowanej Mg obserwowane szerokości krzywych dla odbicia symetrycznego i asymetrycznego są także odpowiednio duże i małe. Fakt, że *FWHM* dla odbić (00,2) i (11,4) dla tej warstwy są wyraźnie mniejsze niż odpowiednie *FWHM* dla warstwy niedomieszkowanej wynikać może z faktu częściowej rekonstrukcji struktury warstwy implantowanej w procesie wygrzewania poimplantacyjnego, któremu warstwa została poddana.

Kryształ objętościowy GaN domieszkowany Mg w procesie wzrostu wykazywał dobrą strukturę krystaliczną, co potwierdzają zarówno badania topograficzne jak i pomiary szerokości krzywych odbić. Uzyskane szerokości krzywych 34,7" dla odbicia symetrycznego (00,2) oraz 20,6" dla odbicia (11,4) są jednak większe niż teoretyczne szerokości obliczone dla kryształu idealnego, które wynoszą odpowiednio: 14,94" dla refleksu (00,2) oraz 4,53" dla refleksu (11,4). To wyraźne poszerzenie krzywych odbić świadczy o pewnym nieporządku występującym w kryształcie spowodowanym domieszkowaniem Mg.

6. PODSUMOWANIE

W pracy przeprowadzono badania warstw epitaksjalnych GaN/Al₂O₃, GaN/Al₂O₃ implantowanego Mg oraz kryształu objętościowego GaN:Mg metodą dwukrystalicznej topografii rentgenowskiej oraz pomiaru krzywych odbić. Uzyskane wyniki sugerują występowanie w badanych warstwach struktury mozaikowej o obrotach bloków mozaiki dookoła osi leżącej w płaszczyźnie warstwy i wielkości kątów obrotu bloków rzędu 10°. Dla kryształu objętościowego GaN:Mg zaobserwowano poszerzenie krzywych odbić zarówno dla refleksu symetrycznego jak i asymetrycznego w stosunku do szerokości obliczonych dla kryształu idealnego zgodnie z teorią dynamiczną dyfrakcji, co może sugerować występowanie zaburzeń sieci krystalicznej wywołanych wprowadzeniem atomów Mg jako domieszki.

Dalsze badania dla dokładnego scharakteryzowania niedoskonałości sieci tego kryształu są nieodzowne i są w toku.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Liliental-Weber Z., Chen Y., Ruvimov S., Washburn J.: Formation mechanism of nanotubes in GaN. *Phys. Rev.Lett.*, 79 (15), 1997, 2835-2838
- [2] Vennegues P., Beaumont B., Vaille M., Gibart P.: Study of open-core dislocations in GaN films on (0001) sapphire. *Appl.Phys.Lett.*, 70(18), 1997, 2434-2436
- [3] Xiao H. Z., Lee N. E., Powell R. C., Ma Z., Chou L. J., Allen L. H., Greene J. E., Rockett A.: Defect ordering in epitaxial α -GaN(0001). *J.Appl.Phys.*, 76(12), 1994, 8195-8197
- [4] Pong B. J., Pan C. J., Teng Y. C., Chi G. C., Li W. -H., Lee K. C.: Structural defects and microstrain in GaN induced by Mg ion implantation. *J.Appl.Phys.*, 83(11), 1998, 5992-5996
- [5] Cros A., Dimitrov R., Angerer H., Ambacher O., Stutzmann M., Christiansen S., Albrecht M., Strunk H. P.: Influence of magnesium doping on the structural properties of GaN layers. *J.Cryst.Growth*, 181, 1997, 197-203
- [6] Ławniczak-Jabłońska K., Suski T., Libera J., Kachniarz J., Lagarde P., Grzegory I.: Localization of p-type dopants in GaN bulk crystals. (In): *Synchrotron Radiation Studies of Materials. Proceedings of 5th National Symposium of Synchrotron Radiation Users, Warsaw 1999*
- [7] Liliental-Weber Z., Benamara M., Swider W., Washburn J., Grzegory I., Porowski S., Lambert D. J. H., Eiting C. J., Dupuis R. D.: Mg-doped GaN: Similar defects in bulk crystals and layers grown on Al₂O₃ by metal-organic chemical-vapor deposition. *Appl.Phys. Lett.*, 75(26), 1999, 4159-4161

- [8] Leszczyński M., Domagała J., Prystawko P.: X-ray diffraction and reflectivity characterisation of GaN-based materials: general remarks. (In): Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors. Ed. by H. Edgar, 1999
- [9] Leszczyński M., Domagała J., Prystawko P.: X-ray diffraction characterisation of GaN-based materials: rocking curve analysis. (In): Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors. Ed. by H. Edgar, 1999
- [10] Gronkowski J.: Topografia rentgenowska. Materiały z Pierwszego Ogólnopolskiego Spotkania nt. Wysokorozdzielczej Dyfraktometrii i Topografii Rentgenowskiej
- [11] Heying B., Wu X. H., Keller S., Li Y., Kopolnek D., Keller B. P., DenBaars S. P., Speck J. S.: Role of threading dislocation structure on the x-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films. *Appl.Phys.Lett.*, 68(5), 1996, 643-645
- [12] Ayers J. E.: The measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by X-ray diffraction. *J.Cryst.Growth*, 135, 1994, 71-77

X-RAY DIFFRACTION STUDIES ON GaN DOPED CRYSTALS

Summary

Investigations of GaN/Al₂O₃ layer implanted with Mg ions and bulk GaN:Mg doped single crystal were performed in the paper by means of high-resolution X-ray topography and rocking curves measurements. Investigated for comparison undoped GaN/Al₂O₃ layer exhibit well developed mosaic structure with the very small mosaic block rotation angles. The *FWHM* values for investigated grown by *MBE molecular beam epitaxy* technique layers are very large for symmetrical (00.2) reflections, whereas for asymmetrical (11,4) ones much lower. This suggests the absence of mosaic blocks rotations about the normal to the (00.2) plane. For the bulk GaN:Mg crystal *FWHM* values are a little higher than theoretical ones due to crystal lattice defects introduced by Mg atoms.

CHARAKTERYZACJA DEFECTÓW W KRYSZTAŁACH METODAMI RENTGENOWSKIMI

Jerzy Gronkowski

Omówiono dwie metody charakteryzacji defektów w monokryształach: *topografię dyfrakcyjną i wysokorozdzielczą dyfraktometrię rentgenowską*. Objaśniono podstawowe warianty metod topograficznych i podano przykłady ich zastosowań. Podano także jeden przykład zastosowania szerokiej dziedziny dyfraktometrii wysokorozdzielczej.

1. WSTĘP

W rentgenowskich metodach charakteryzacji defektów w kryształach wykorzystuje się znacznie zwiększoną czułość promieniowania w warunkach dyfrakcji na obecność zaburzeń sieci krystalicznej [1]. Badaną próbkę ustawia się w położeniu dyfrakcji Bragga, a następnie rejestruje się obraz jej wnętrza lub warstwy przypowierzchniowej w emulsji fotograficznej (topografia rentgenowska) lub mierzy detektorem natężenie promieniowania ugiętego (dyfraktometria rentgenowska). Można w ten sposób charakteryzować albo pojedyncze defekty o dużych rozmiarach (np. linie dyslokacji), albo statystycznie rozmieszczone mikrodefekty. Metody dyfrakcyjne są z dużym powodzeniem stosowane od ponad 40 lat, odkąd wytwarzane są duże kryształy wykorzystywane do zastosowań mikro- i optoelektronicznych, a w ostatnich kilkunastu latach zyskały jeszcze bardziej na znaczeniu w związku z rozwojem źródeł synchrotronowych.

Celem niniejszej pracy jest omówienie kilku najczęściej wykorzystywanych metod topograficznych i przykładów ich zastosowań (rozdz. 2) oraz przedstawienie stosunkowo nowej techniki dyfraktometrii o wysokiej rozdzielczości (rozdz. 3).

¹ Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, 00-681 Warszawa, ul. Hoża 69 ;
e-mail: jerzy.gronkowski@fuw.edu.pl

2. METODY TOPOGRAFICZNE

Defekty znajdujące się w próbce powodują na ogół bardzo silne zaburzenia rozprzestrzeniania się fal, prowadząc do powstania kontrastu dyfrakcyjnego na obrazie w emulsji, zwanym topogramem. Kontrast ten można następnie analizować albo przy użyciu metody symulacji komputerowych, albo prostych metod jakościowych. Ostatnim celem tego typu analizy jest najczęściej pełna identyfikacja defektów; na przykład, dla linii dyslokacyjnej chodzi o wyznaczenie kierunku jej linii oraz wektora Burgersa.

Podstawowe metody topograficzne można podzielić na kilka rodzajów ze względu na różne kryteria w zależności od:

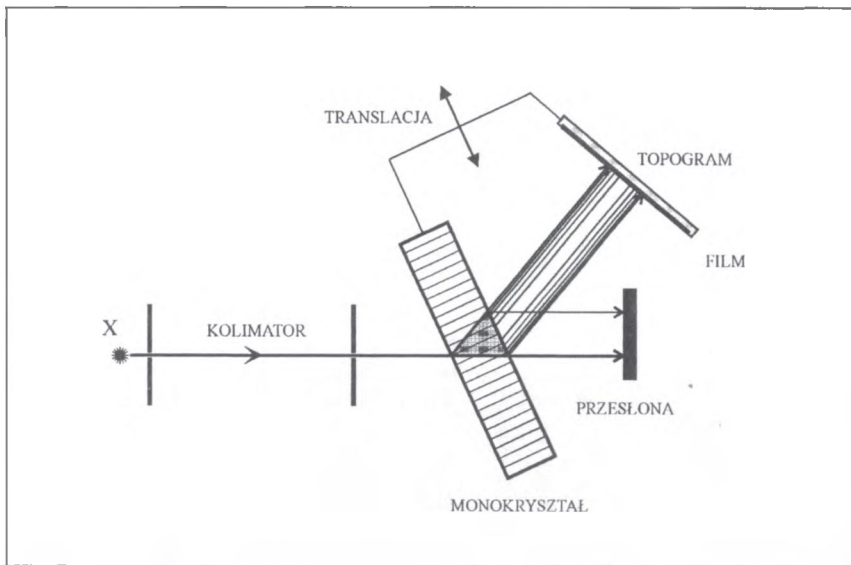
- geometrii dyfrakcji mówi się o topografii odbiciowej (przypadek Bragga) i transmisyjnej (przypadek Lauego).
- typu wiązki padającej na monokryształ różni się topografię w fali płaskiej oraz w fali sferycznej.
- tego czy próbka jest nieruchoma, czy też skanowana podczas naświetlania można mówić o topografii stacjonarnej i translacyjnej.
- użytego źródła promieniowania, można topografię podzielić na konwencjonalną (wykonywaną w laboratorium) i synchrotronową.

Jest rzeczą oczywistą, że konkretne metody topograficzne mogą należeć jednocześnie do różnych kategorii spośród wymienionych lub wymykać się tej schematycznej klasyfikacji. Poniższe omówienie przedstawia kilka najczęściej stosowanych metod topograficznych i cechy kontrastu dyfrakcyjnego otrzymywanego tymi metodami.

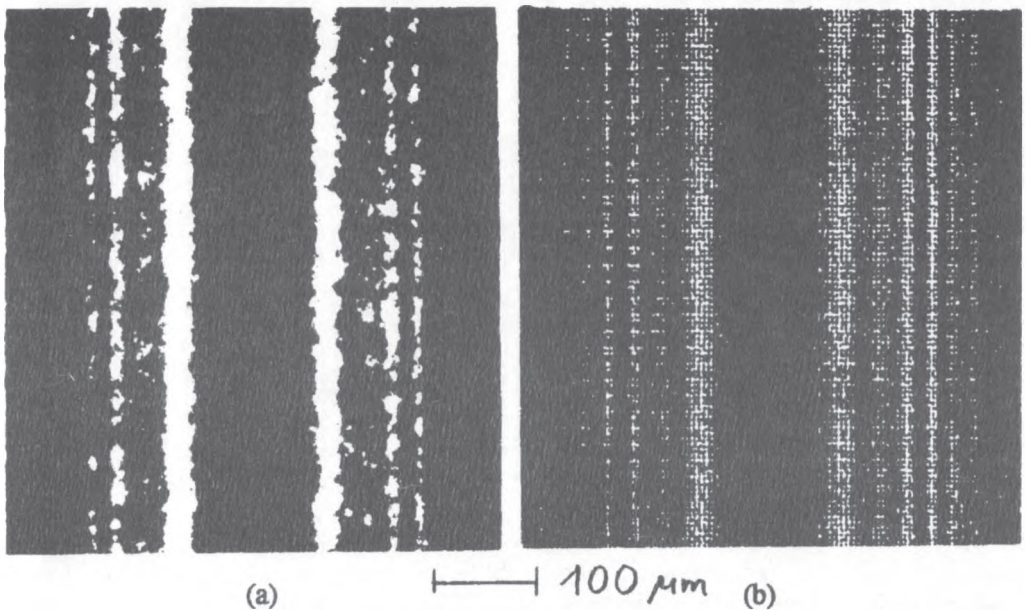
2.1. Topografia przekrojowa

Schemat tej metody, opracowanej przez A.R. Langa w 1957 r. [2] przedstawia Rys. 1. Wiązka promieni X z lampy rentgenowskiej, ograniczona wstępnie przez szczelinę S_1 kolimatora, pada na szczelinę S_2 o niewielkiej szerokości (15-20 μm). Uformowana w ten sposób, pada następnie na monokryształ, ustawiony w położeniu braggowskim dla linii promieniowania charakterystycznego $K\alpha_1$ anody lampy. Promieniowanie o innych długościach fali przechodzi przez próbkę nie ulegając dyfrakcji, natomiast dla linii $K\alpha_1$ zachodzi (w dobrym przybliżeniu) dyfrakcja sferycznej fali padającej.

W związku z interferencją pól falowych w kryształach w obszarze ich rozchodzenia się, tzw. trójkącie Borrmanna (OAB na Rys. 1) powstaje na ogół układ maksimum i minimum natężenia wiązki ugiętej I_h w kształcie hiperbol o środku w punkcie O, a wiązka ugięta dla niezbyt dużej absorpcji ($\mu_0 t \sim 1$, gdzie μ_0 jest współczynnikiem absorpcji, a t - grubością kryształu) wykazuje silnie prążkowaną strukturę (prążki Kato, Rys. 2). Wzdłuż linii OA i OB natężenie I_h , a zatem także i zaciemnienie emulsji wzdłuż krawędzi obrazu osiągają duże wartości.

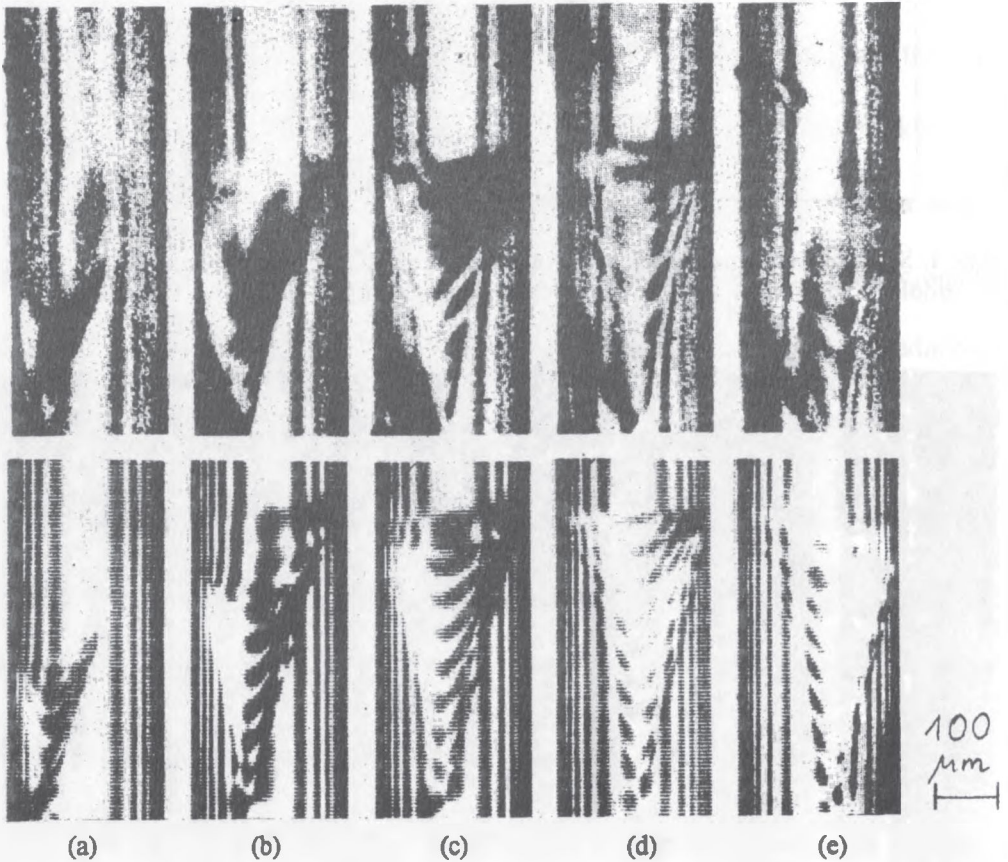


Rys. 1. Schemat metody topografii przekrojowej (bez translacji) i metody Langa (z translacją); X - źródło promieni X, S_1 i S_2 - szczeliny, OAB - trójkąt Borrmanna.



Rys. 2. Przykładowy topogram przekrojowy monokryształu zawierającego defekty punktowe (a) oraz odpowiadający mu rozkład teoretyczny natężenia I_h , (b) monokryształ Si, refleks (440), promieniowanie $MoK\alpha_1$, $t = 780 \mu m$ [4].

Jeśli w trójkącie Borrmanna znajdzie się pojedynczy defekt (linia dyslokacyjna, defekt punktowy, klastery mikrodefektów itp.), to jego wpływ na rozprzestrzenianie się pól falowych odzwierciedli się na topogramie w postaci kontrastu dyfrakcyjnego, na ogół mającego własną strukturę interferencyjną (Rys. 3). Kontrast dyfrakcyjny można symulować numerycznie wykorzystując ogólną teorię dyfrakcji promieni X w kryształach nieidealnych (*teoria Takagi-Taupina*) [4]. Dobierając parametry defektu tak, by uzyskać możliwie najlepszą zgodność obrazu teoretycznego z doświadczalnym, (Rys. 3b) można w pełni zidentyfikować defekt.

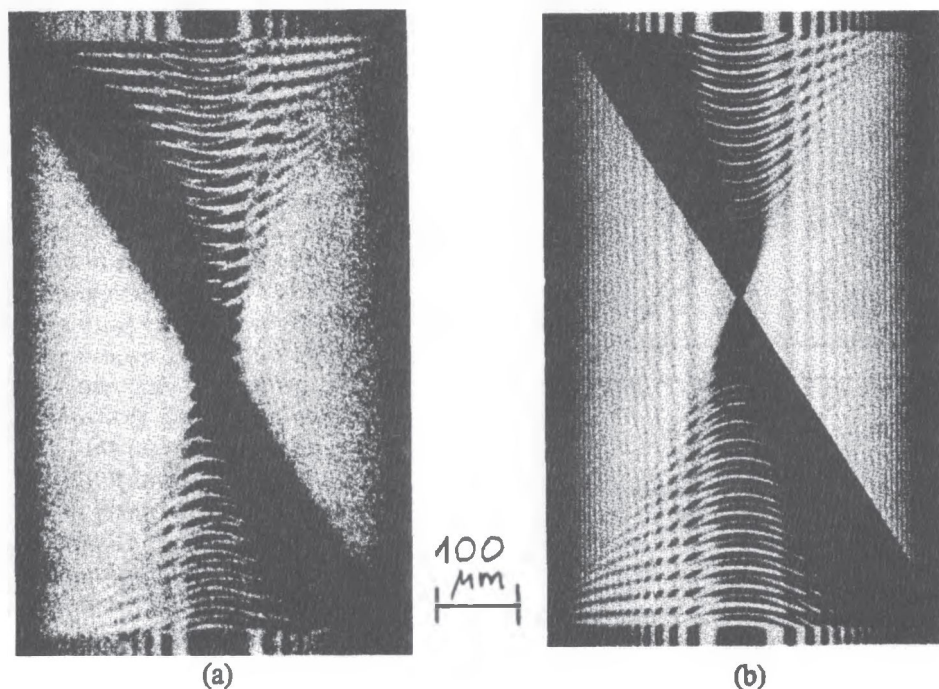


Rys. 3. Topogramy przekrojowe monokryształu Si zawierającego linię dyslokacyjną (górny rząd) oraz odpowiadające im symulacje numeryczne (dolny rząd). Refleks (440), promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$, $t = 420 \mu\text{m}$, $\mu_0 t = 0,6$. Topogramy (a-d) odpowiadają różnym położeniom linii dyslokacyjnej w trójkącie Borrmanna [5].

Metody topografii przekrojowej można użyć także do badań makroskopowej deformacji całej próbki, powstałej np. wskutek jej wygięcia lub obecności dużej liczby mikrodefektów rozłożonych statystycznie. Analiza zmiany odstępów prążków Kato pozwala wyznaczyć statyczny czynnik Debye'a-Wallera dla danego refleksu w danym kryształ (Rys. 2), a ponieważ zależy on w specyficzny sposób od średnich wartości parametrów mikrodefektów (np. dla pętli dyslokacyjnych - od ich średniego wektora Burgersa i średnicy), to można te parametry wyznaczyć dzięki dopasowaniu rozkładów teoretycznych do doświadczalnych [4].

Oprócz wielu badań pojedynczych defektów oraz statystycznych mikrodefektów metoda topografii przekrojowej była używana także m.in. do badań naprężeń w kryształach z warstwami tlenku [6] oraz kryształów implantowanych [7].

W wersji synchrotronowej metody topografii przekrojowej niepotrzebny jest kolidator, ponieważ wiązka promieniowania (białego lub monochromatycznego) jest dostatecznie skolimowana. Czas ekspozycji, który w metodzie konwencjonalnej sięga kilku godzin, jest wówczas znacznie krótszy i wynosi od kilku sekund do kilkunastu minut [8]. Wielką zaletą wersji synchrotronowej jest możliwość wyboru długości fali promieniowania. Rys. 4 pokazuje topogram błędu ułożenia w diamencie, wykonany tą metodą, wraz z symulacją [9].

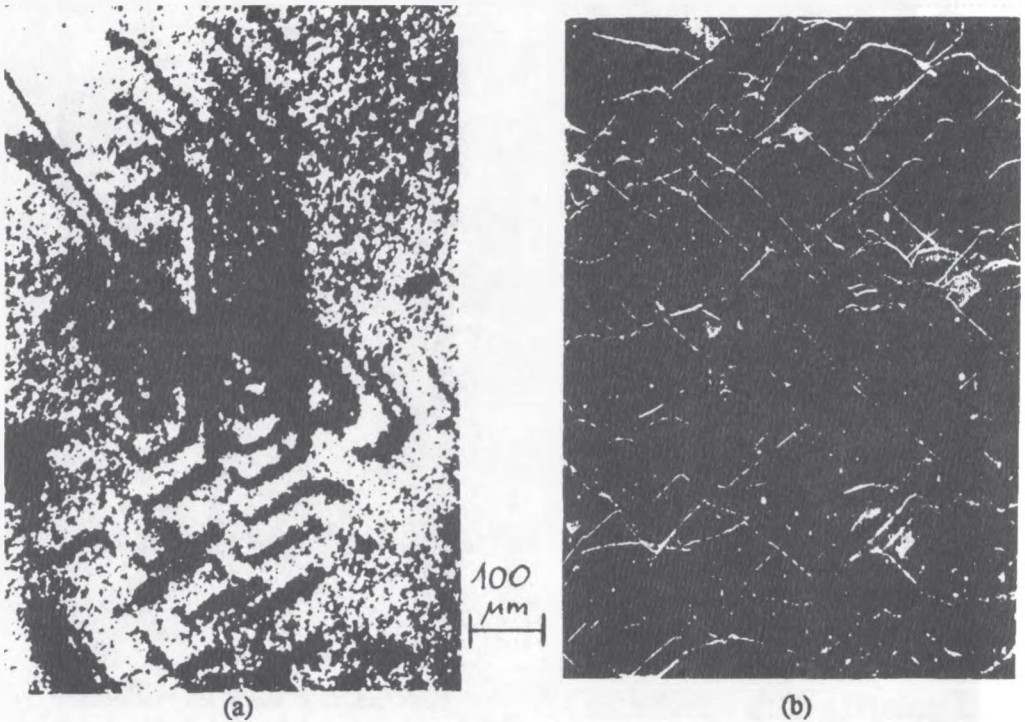


Rys. 4. Topogram przekrojowy wykonany na wiązce promieniowania synchrotronowego dla monokryształu diamentu zawierającego błąd ułożenia (a) oraz odpowiadająca mu symulacja numeryczna (b). Refleks (111), długość fali 0,08 nm, $t = 1$ mm [9].

2.2. Metoda Langa

W metodzie tej, opracowanej przez A.R. Langa w 1959 r. [10], dodatkowym elementem w porównaniu do metody topografii przekrojowej jest skanowanie kryształu (Rys. 1). W wyniku tego zamazuje się wprawdzie prążkowa struktura interferencyjna obrazu zarówno kryształu jako całości, jak i (na ogół) prążki w kontraście samego defektu, jednakże w zamian uzyskuje się informacje o defektach zawartych w większej objętości próbki, a ponadto szczelina S_2 nie musi być bardzo wąska - wystarcza jej zwężenie do $\sim 30 \mu\text{m}$, tak by rozdzielony został dublet $K\alpha$.

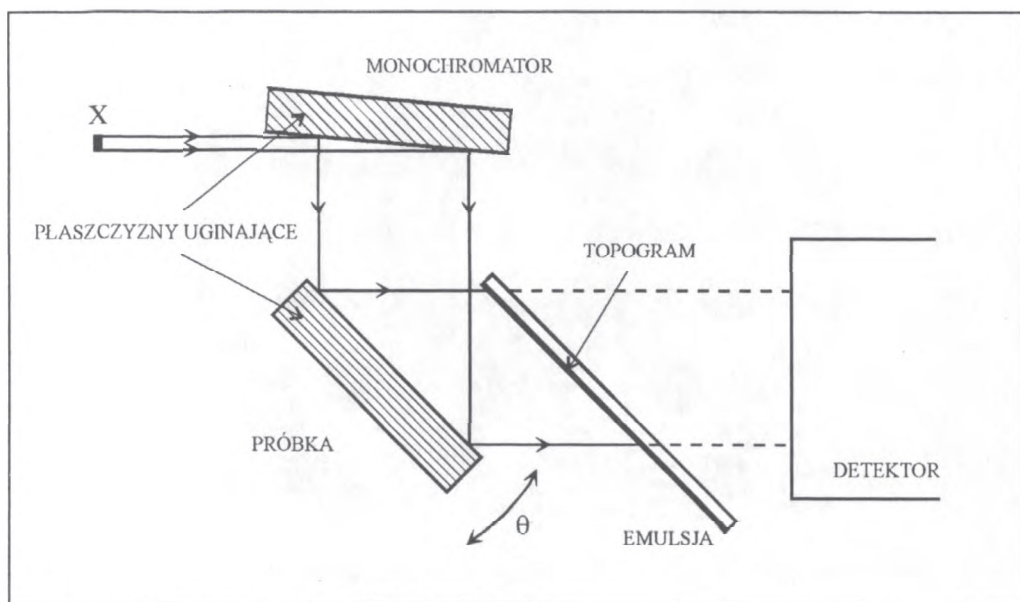
Metoda Langa jest najczęściej stosowaną metodą topograficzną. Wykorzystywano ją w ostatnich czterdziestu latach do badań dużej liczby rozmaitych kryształów. Podobnie jak metoda topografii przekrojowej, topografia Langa nadaje się najlepiej do badań próbek o niewielkiej wartości iloczynu $\mu_0 t$ ($0,3 < \mu_0 t < 3$), co uniemożliwia jej zastosowanie do kryształów substancji zawierających cięższe pierwiastki. Przykładowe topogramy Langa pokazuje Rys. 5.



Rys. 5. Topogramy Langa ukazujące: (a) źródła Franka-Reada dyslokacji w monokryształe Si, refleks (111), promieniowanie $\text{MoK}\alpha$, $t = 300 \mu\text{m}$, $\mu_0 t = 0,45$ [11]; (b) dyslokacje w monokryształe Fe-3% Si, refleks (022), promieniowanie $\text{CoK}\alpha$, $t = 348 \mu\text{m}$, $\mu_0 t = 7,8$ [12].

2.3. Topografia w fali płaskiej

Schemat tej metody, stosowanej najczęściej w geometrii odbiciowej, przedstawia Rys. 6. Wiązkę o niewielkiej rozbieżności kątowej (wyraźnie mniejszej od szerokości połówkowej krzywej odbić refleksu od badanego kryształu) uzyskuje się dzięki użyciu monochromatora/kolimatora, najczęściej innego kryształu ustawionego w położeniu Bragga dla refleksu asymetrycznego (Rys. 6). Największą czułość metody uzyskuje się wówczas, gdy kąt Bragga jest jednakowy dla obu odbić. Badany kryształ ustawia się przy tym w położeniu kątowym odpowiadającym środkowi jednego ze zboczy krzywej odbić; kontrast dyfrakcyjny defektu jest wówczas największy, ponieważ niewielkie zmiany orientacji płaszczyzn uginających powodują duże zmiany natężenia wiązki ugiętej (*kontrast orientacyjny*, rozdz. 2.5).

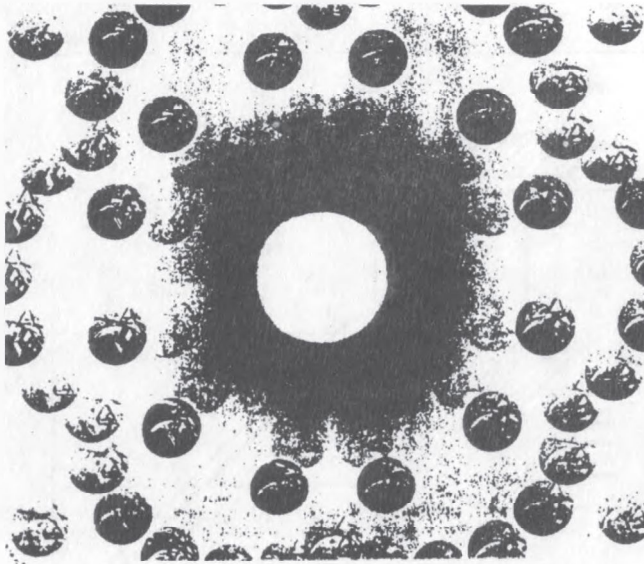


Rys. 6. Schemat metody topografii w fali płaskiej.

Topografię w fali płaskiej rozwinęli na przełomie lat 50. i 60. XX w. Bonse [13] i Renninger [14]. Uprawiano ją zazwyczaj przy użyciu źródeł konwencjonalnych, choć na początku lat 80. XX w. pojawiły się próby zastosowania promieniowania synchrotronowego [15]. Jednakże wówczas (ze względu na ciągły rozkład widmowy i obecność w widmie wyższych harmonicznych) monochromator musi mieć bardziej skomplikowaną budowę, niż w układzie z Rys. 6.

2.4. Topografia w wiązce białej

Szczególną odmianą topografii w fali płaskiej jest topografia w wiązce białej promieniowania synchrotronowego. Jej schemat jest w pełni analogiczny do metody Lauego w wiązce przechodzącej. Ze względu na ciągły rozkład widmowy promieniowania synchrotronowego wykorzystuje się na ogół jednocześnie refleksy od wielu rodzin płaszczyzn sieciowych, czyli wykonuje się wiele topogramów na raz. Każdy z nich pochodzi nie tylko od innego refleksu, ale także od innej długości fali. Obfitość materiału doświadczalnego przy bardzo małym czasie naświetlania decyduje o niewątpliwiej atrakcyjności metody. Rys. 7 przedstawia przykładowy zestaw wielu topogramów uzyskanych jednocześnie tą metodą [23].



Rys. 7. Metoda topografii w wiązce białej - przykładowe topogramy [16].

2.5. Kontrast dyfrakcyjny

Kontrastem dyfrakcyjnym defektu nazywa się zazwyczaj dodatkowy obraz na topogramie, pochodzący od danego defektu. Właśnie wysoka czułość metod topograficznych na obecność defektów w kryształach decydowała o rozwoju tych metod począwszy od końca lat 50. XX w. oraz o dużej liczbie prac, w których stosowano te metody do charakteryzacji rozmaitych materiałów. Najwięcej prac dotyczyło linii dyslokacyjnych, ale przeprowadzono także wiele badań błędów ułożenia, wytrąceń, defektów o symetrii sferycznej, a także deformacji makroskopowej wprowadzonej np. przez implantację jonów.

Wydaje się, że najprostszy i najwłaściwszy jest ogólny podział kontrastu na dwa rodzaje: orientacyjny i dynamiczny. Kontrast orientacyjny otrzymuje się wyłącznie w topografii odbiciowej. Jego powstawanie wiąże się z dezorientacją płaszczyzn uginających, wywołaną przez obecność defektu przy powierzchni kryształu. Dla dyfrakcji promieni X w geometrii odbiciowej "współczynnik odbicia" (proporcjonalny do natężenia fali ugiętej) bardzo silnie zależy od kąta padania na płaszczyzn uginające [1] (a w zakresie „całkowitego odbicia” współczynnik ten jest bliski jedności), zatem niewielkie zmiany tego kąta, wywołane dezorientacją powierzchni kryształu, powodują duże różnice w zaczernieniu kliszy. Kontrast orientacyjny jest więc zazwyczaj czarno-biały („czarny” oznacza lokalnie większe zaczernienie emulsji, „biały” - mniejsze) i stanowi bezpośrednie odzwierciedlenie kształtu płaszczyzn sieciowych przy powierzchni. Rozmiary obrazu i wielkość różnic zaczernienia zależą także od warunków dyfrakcji: refleksu, długości ekstynkcji, głębokości wnikania itp.

Nazwa „kontrast dynamiczny” [17] obejmuje wszelkie rodzaje zmian natężenia wiązki ugiętej (a zatem i zaczernienia emulsji), wywołane przez zjawiska dynamicznej dyfrakcji promieni X w kryształach zdeformowanych. Kontrast dynamiczny występuje na większości topogramów kryształów zawierających defekty. Jego wygląd zależy jednakże bardzo silnie od rodzaju metody, typu defektu oraz warunków wykonywania topografii (geometrii, długości fali użytego promieniowania, refleksu, grubości kryształu itp.). Najbardziej skomplikowaną strukturę ma kontrast defektów (np. dyslokacji) otrzymywany metodą topografii przekrojowej (Rys. 3).

W metodzie Langa kontrast dyfrakcyjny można traktować jako nałożenie obrazów na wielu topogramach przekrojowych, co na ogół powoduje zacieranie szczegółów, np. struktury prążkowej. Dlatego ostateczny obraz jest zazwyczaj bardzo prosty: czarny kontrast w przypadku niewielkiej absorpcji ($\mu_0 t < 1$, por. Rys. 3a), biały dla dużej absorpcji ($\mu_0 t > 3$, por. Rys. 3b). W tym ostatnim wypadku naturalna i z pewnością prawidłowa jest następująca interpretacja fizyczna [18]: pole falowe dociera do powierzchni wyjściowej kryształu dzięki anomalnie małej absorpcji (czyli zjawisku Borrmanna); obecność defektu zwiększa lokalnie pochłanianie; w rezultacie następuje lokalny spadek natężenia.

Dla innych metod topograficznych przyczyny powstawania kontrastu dynamicznego są takie same, jak dla topografii przekrojowej, choć ze względu na mniejszy stopień komplikacji struktury pól falowych np. dla topografii w fali płaskiej ostateczny obraz jest też mniej skomplikowany.

2.6. Symulacje kontrastu dyfrakcyjnego

Pełne obliczenia kontrastu dyfrakcyjnego są możliwe, jak w rozdz. 2.1, poprzez numeryczne rozwiązanie równań Takagi-Taupina. Konieczna do tego jest znajomość pola odkształceń danego defektu. Zawiera ono na ogół kilka parametrów charakterystycznych dla defektu (np. dla linii dyslokacyjnej - kierunek linii i wektor Burgersa, dla

wytrącenia - jego rozmiary i współczynniki sprężyste itp.). Parametry te dobiera się podczas symulowania kontrastu tak, by osiągnąć możliwie najlepszą zgodność z kontrastem doświadczalnym; procedura ta stanowi istotę metody symulacji. W rezultacie otrzymuje się pewne wartości parametrów defektu, czyli osiąga jego charakteryzację.

Przykład zastosowania metody symulacji do charakteryzacji dyslokacji pokazany jest na Rys. 3. Symulacje kontrastu dyfrakcyjnego defektów otrzymywanego metodą Langa są znacznie trudniejsze niż dla metody topografii przekrojowej. Główną trudność stanowi konieczność zsumowania dużej liczby obrazów przekrojowych, co oznacza wielokrotnie dłuższy czas obliczeń. Dzięki zastosowaniu zasady odwracalności biegu promieni, znanej z optyki klasycznej oraz rozwojowi procesorów wektorowych udało się wprawdzie znacznie zredukować ten czas w stosunku do początkowo używanych metod bezpośrednich [19]. Jednakże jest on ciągle jeszcze zbyt duży, by można było uznać symulacje topogramów Langa za użyteczną metodę identyfikacji defektów. Niemniej jednak, jakościowa analiza kontrastu dyfrakcyjnego pozwala na skuteczną charakteryzację bardzo wielu rodzajów defektów i deformacji makroskopowych. Obszerny przegląd możliwości tej metody można znaleźć w pracy [20].

2.7. Porównanie różnych metod topograficznych

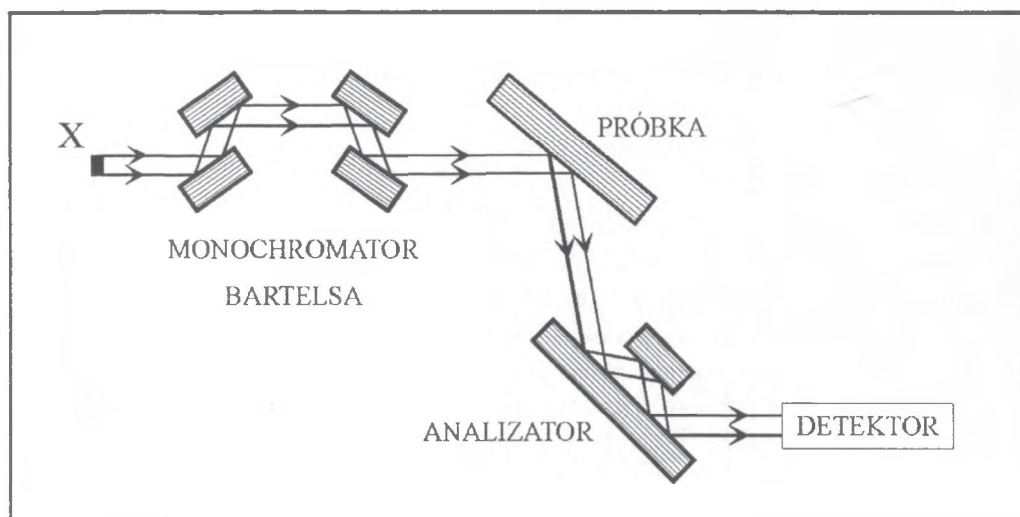
Syntetyczne informacje o omówionych metodach topograficznych podane są w Tab. 1. Warto dodać, że w ostatnich latach - w związku z budową źródeł promieniowania synchrotronowego III generacji - metody topografii dyfrakcyjnej i obrazowania fazowego zyskały nowe, jeszcze szersze pole zastosowań [21].

Tabela 1. Podstawowe dane o metodach topograficznych.

Topografia:	Geometria	Fala	Typ	Źródło
przekrojowa	Laue	sferyczna	stacjonarna	konwencjonalne lub synchrotronowe
Langa	Laue	sferyczna	translacyjna	konwencjonalne
w fali płaskiej	Bragg lub Laue	płaska	stacjonarna	konwencjonalne lub synchrotronowe
w wiązce białej	Laue	płaska	stacjonarna	synchrotronowe

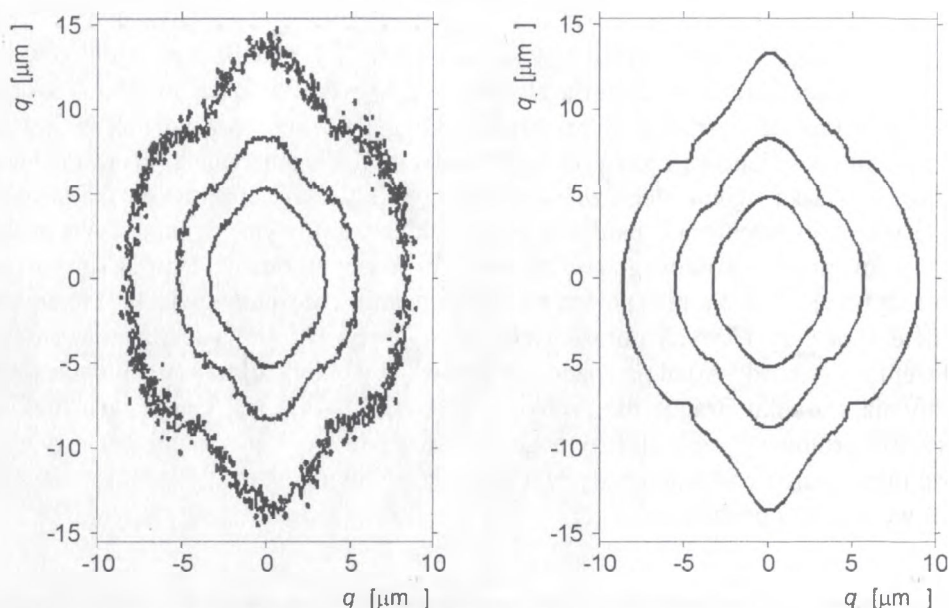
3. DYFRAKTOMETRIA WYSOKOROZDZIELCZA

Schemat układu dyfraktometrii wysokorozdzielczej [22] przedstawiony jest na Rys. 8. Monochromator/kolimator Bartelsa złożony z 2 kryształów kanałowych, w których zachodzi 4-krotnie dyfrakcja w przypadku Bragga, formuje wiązkę, tak że ma ona małą rozbieżność kątową i jest przy tym niemal monochromatyczna. Wiązka pada na próbkę, a wiązka ugięta ulega znów dyfrakcji w kryształce analizatora; kryształ ten działa jak okno detektora o bardzo wąskim zakresie kątowym, co umożliwi analizę promieniowania rozproszonego pod kątami odbiegającymi od kąta Bragga (promieniowania dyfuzyjnego). Pomiar polega na rejestrowaniu natężenia I wiązki docierającej do detektora przy różnych położeniach kątowych próbki (ω) i analizatora ($\omega/2\Theta$). Położeniom tym odpowiadają różne odstępstwa q wektora dyfrakcji h od idealnego spełnienia warunku Bragga dla próbki; zależność $I = I(q_x, q_z)$, czyli mapa rozkładu natężenia promieniowania dyfuzyjnego wokół węzła sieci odwrotnej ($q_x = q_z = 0$), może mieć symetrię charakterystyczną dla mikrodefektów statystycznie rozmieszczonych we wnętrzu próbki.



Rys. 8. Schemat dyfraktometru wysokorozdzielczego.

Przykład wykorzystania tej metody [23] pokazany jest na Rys. 9.



Rys. 9. Mapa doświadczalna (a) i teoretyczna dla defektów o symetrii ortorombowej (b) rozkładu natężenia promieniowania dyfuzyjnego wokół węzła (004) sieci odwrotnej kryształu GaAs domieszkowanego Te [23].

4. PODSUMOWANIE

Rentgenowskie metody dyfrakcyjne dostarczają od wielu lat atrakcyjnych możliwości charakteryzacji defektów w monokryształach. W ciągu ostatnich 40 lat posłużyły do wielu badań nie tylko kryształów półprzewodnikowych, ale także organicznych i metalicznych. W ostatnich latach punkt ciężkości tego typu badań zaczyna się przesuwać od topografii do wysokorozdzielczej dyfraktometrii i obrazowania metodą kontrastu fazowego za pomocą spójnego promieniowania synchrotronowego.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Batterman B.W., Cole H.: Dynamical diffraction of X-rays by perfect crystals. *Rev. of Modern Phys.*, 36, 1964, 681-717
- [2] Lang A.R.: A method for the examination of crystals sections using penetrating characteristic radiation. *Acta Metall.*, 5, 1957, 358-364
- [3] Borowski J.: Numerical calculations of the Bessel functions for complex argument and application to X-ray diffraction. *Computat. Mater. Sc.*, 5, 1996, 286-290

- [4] Takagi S.: Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion. *Acta Crystall.*, 15, 1962, 1311-1312
Takagi S.: A dynamical theory of diffraction for a distorted crystal. *J.Phys. Soc.Jap.*, 26, 1969, 1239-1253
Taupin D.: Théorie dynamique de la diffraction des rayons X par les cristaux déformés. *Bull. de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie*, 87, 1964, 469-511
- [5] Kowalski G., Gronkowski J.: On the intermediary image in X-ray section topography. *Phys. Status Sol. (a)*, 71, 1982, 611-617
- [6] Kato N., Patel J.R.: X-ray diffraction topographs of silicon crystals with superposed oxide film. *J.Appl.Phys.*, 44, 1973, 965-977
- [7] Zielińska-Rohozińska E.: X-ray diffraction investigations of annealing characteristics in P⁺-implanted silicon crystals. *Phys.Status Sol. (a)*, 44, 1977, 59-64
- [8] Sauvage M., Lefaucheur F., Robert M.C., Ribet M.: Synchrotron radiation section topographs in Sr(NO₃)₂. *Phys.Status Sol. (a)*, 71, 1982, K5-K7
- [9] Kowalski G., Lang A.R., Makepeace A.P.W., Moore M.: Studies of stacking fault contrast by synchrotron X-ray section topography. *J.Appl.Crystall.*, 22, 1989, 410-430
- [10] Lang A.R.: The projection topography: A new method in X-ray diffraction microradiography. *Acta Crystall.*, 12, 1959, 249-250
- [11] Lefeld-Sosnowska M., Zielińska-Rohozińska E., Gronkowski J.: X-ray diffraction investigations of defects generated in Si single crystals by thermal oxidation. *Phys.Status Sol. (a)*, 29, 1975, 535-543
- [12] Wu C.Cm., Roessler B.: X-ray topographic observations of dislocation-ferromagnetic domain interaction in Fe-3% Si crystals. *Phys.Status Sol. (a)*, 8, 1971, 571-579
- [13] Bonse U., Kappler E.: Röntgenographische Abbildung des Verzerrungsfeldes einzelner Versetzungen in Germanium Einkristallen. *Zft. Naturforschung*, 13a, 1958, 348-349
Bonse U.: Zur röntgenographischen Bestimmung des Typs einzelner Versetzungen. *Zft. Physics*, 153, 1958, 278-296
- [14] Renninger M.: Beiträge zur doppeldiffraktometrischen Kristall-Topographie mit Röntgenstrahlen. *Zft. Angewandte Physik*, 19, 1965, 20-33
- [15] Petroff J.-F., Sauvage M., Riglet P., Hashizume H.: Synchrotron-radiation plane-wave topography. I. Application to misfit dislocation imaging in III-V heterojunctions. *Philosophical Mag. A*, 42, 1980, 319-338
- [16] Herres N., Lang A.R.: X-ray topography of natural beryl using synchrotron and conventional sources. *J.Appl.Crystall.*, 16, 1983, 47-56
- [17] Authier A.: Contrast of dislocation images in X-ray transmission topography. *Advances in X-Ray Analysis*, 10, 1967, 9-31
- [18] Borrmann G., Hartwig W., Irmeler H.: Schatten von Versetzungslinien im Röntgen-Diagramm. *Zft. Naturforschung*, 13a, 1958, 423-425
- [19] Carvalho C.A.M., Epelboin Y.: Simulation of X-ray traverse topographs and synchrotron laue topographs: Application of the reciprocity theorem. *Acta Crystall. A*, 49, 1993, 467-473

- [20] Epelboin Y.: The simulation of X-ray topographic images. *Progr. Cryst. Growth Character.*, 14, 1987, 465-506
- [21] Baruchel J., Cloetens P., Härtwig J., Schlenker M.: Diffraction topography using white X-ray beams with low effective divergence. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 357, 1999, 1761, 2741-2754
- [22] Fewster P.F.: Reciprocal space mapping. X-ray and neutron dynamical diffraction: Theory and Applications. Ed. Authier et al. New York: Plenum Press, 1996, 269-288
- [23] Gronkowski J., Borowski J., Zielińska-Rohozińska E.: High-resolution characterization of microdefects by X-ray diffuse scattering. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 357, 1999, 1761, 2721-2729

CHARACTERIZATION OF CRYSTAL DEFECTS BY X-RAY METHODS

Summary

Two methods of characterization of defects in single crystals i.e. X-ray topography and high-resolution diffractometry, are reviewed. Basic topographic techniques are described and examples of applications are discussed. One example of the wide field of X-ray high-resolution diffractometry is given as well.

DYFRAKCYJNE BADANIA MIKRODEFEKTÓW

Maria Lefeld-Sosnowska

W pracy przedstawiono możliwości zastosowania topograficznych metod rentgenowskich: projekcyjnej i przekrojowej do badania mikrodefektów w bezdyslokacyjnych monokryształach krzemu. Metoda projekcyjna pozwala na określenie gęstości i rozkładu defektów w kryształach, dla defektów, dających rozróżniane na topografii kontrasty dyfrakcyjne. Obserwowane na topografiach przekrojowych kontrasty dyfrakcyjne dla pojedynczego defektu pozwalają na określenie parametrów, opisujących jego pole odkształceń na drodze uzyskania zgodności obrazu doświadczalnego z symulowanym numerycznie. Badanie rozkładu natężenia promieniowania ugiętego, rejestrowanego na topografii przekrojowej pozwala na określenie statycznego czynnika Debye'a - Wallera, określającego średnie odkształcenie sieci kryształu, wywołane obecnością bardzo małych, statystycznie rozłożonych defektów, zbyt małych, aby dawały rozróżniane na topografii kontrasty dyfrakcyjne

1. WSTĘP

Monokryształy hodowane dla celów technologicznych takie, jak Si, otrzymywane są w postaci dużych kryształów, wolnych od defektów rozciągniętych typu dyslokacji. W kryształach tych występują defekty o bardzo małych rozmiarach: od defektów prawie punktowych jak wakansy, atomy międzywęzłowe substancji macierzystej lub domieszek celowo wprowadzonych do kryształu oraz zanieczyszczeń, do defektów o rozmiarach dochodzących do mikrometrów - skupisk atomów, wydzieleni obcej fazy i różnych defektów z nimi związanych. W kryształach krzemu hodowanych metodą Czochralskiego (CzSi), głównym zanieczyszczeniem wprowadzanym do kryształu w procesie hodowli jest tlen. W procesach technologicznych, prowadzonych w wysokich temperaturach następuje tworzenie się wydzieleni związków krzemu z tlenem (SiO_x) oraz powstawanie różnych mikrodefektów sieci krystalicznej z tlenem związanych.

Mikrodefekty te były przedmiotem intensywnych badań w ostatnim dwudziestoleciu [1-2]. Rentgenowskie topograficzne metody badania defektów, jako nieniszczące odegrały dużą rolę, ze względu na ich możliwości ujawniania mikrodefektów (wytworzących pola odkształceń rzędu kilku μm lub większe) oraz badania ich rozkładów w

¹ Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, 00-681 Warszawa, ul. Hoża 69; e-mail: Maria.Lefeld-Sosnowska@fuw.edu.pl

kryształach. Obie metody topograficzne Langa projekcyjna [3] i przekrojowa [4] były szeroko wykorzystywane w latach 70. do ujawniania i badania skupisk defektów punktowych, zwanych "swirls", w dekorowanych Cu kryształach krzemu [5-8].

Topograficzne badania mikrodefektów w bezdyslokacyjnych monokryształach krzemu, hodowanych metodą Czochralskiego zaczęły się rozwijać po zaobserwowaniu przez Patela i Battermanna [9] silnej zmiany natężenia anomalnie transmitowanych wiązek promieni X w takich kryształach, poddanych procesowi wygrzewania w wysokiej temperaturze [10-11]. Badania topograficzne mikrodefektów, związanych z obecnością tlenu w krzemie hodowanym metodą Czochralskiego były i są nadal prowadzone w wielu laboratoriach.

Bezdislokacyjne monokryształy Cz Si mogą zawierać międzywęzłowe atomy O_i o koncentracji $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wbudowane do sieci krystalicznej w procesie wzrostu kryształu. W podwyższonej temperaturze, w której prowadzone są procesy technologiczne, międzywęzłowe atomy tlenu, których gęstość przewyższa koncentrację równowagową, podlegają aglomeracji, tworząc skupiska, które dalej przekształcają się w wydzielania tlenków krzemu. Towarzyszą im mikrodefekty jak błędy ułożenia i pętle dyslokacyjne.

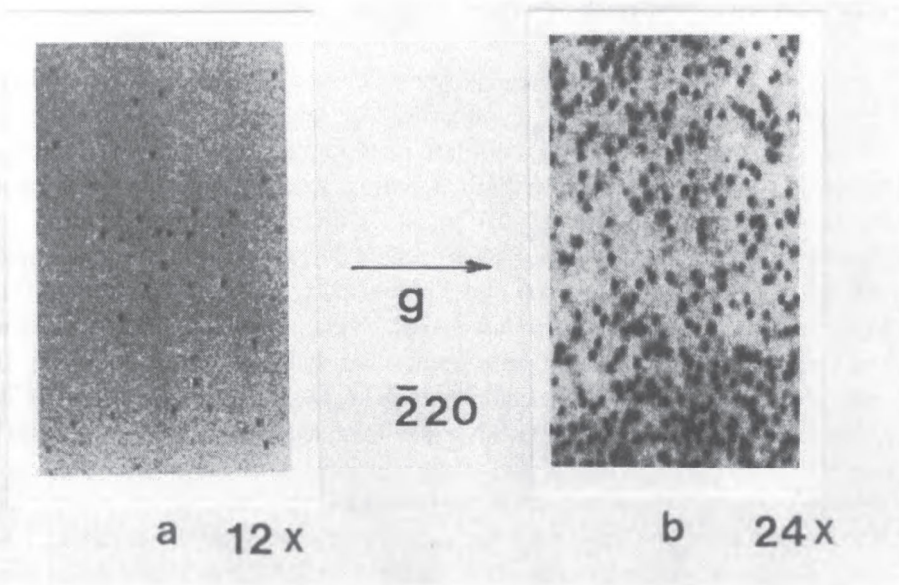
Rodzaj, kształt, rozmiar i koncentracja wydzieleni i defektów tworzących się podczas procesu wygrzewania kryształu zależą głównie od temperatury i czasu wygrzewania, ale także od historii termicznej kryształu w procesie wzrostu [1].

Celem przedstawionej pracy jest omówienie zastosowania metod jednokryształicznej topografii rentgenowskiej: projekcyjnej i przekrojowej do badania mikrodefektów. Przedstawiono wyniki badań, dotyczące mikrodefektów w bezdyslokacyjnych kryształach CzSi poddawanych wygrzewaniu trójstopniowemu, zarówno dla defektów, dających na topografiach rozróżnialne pojedyncze kontrasty jak i dla mikrodefektów bardzo małych (o rozmiarach pól odkształceń poniżej zdolności rozdzielczej topografii jednokryształicznej) rozłożonych w kryształach statystycznie.

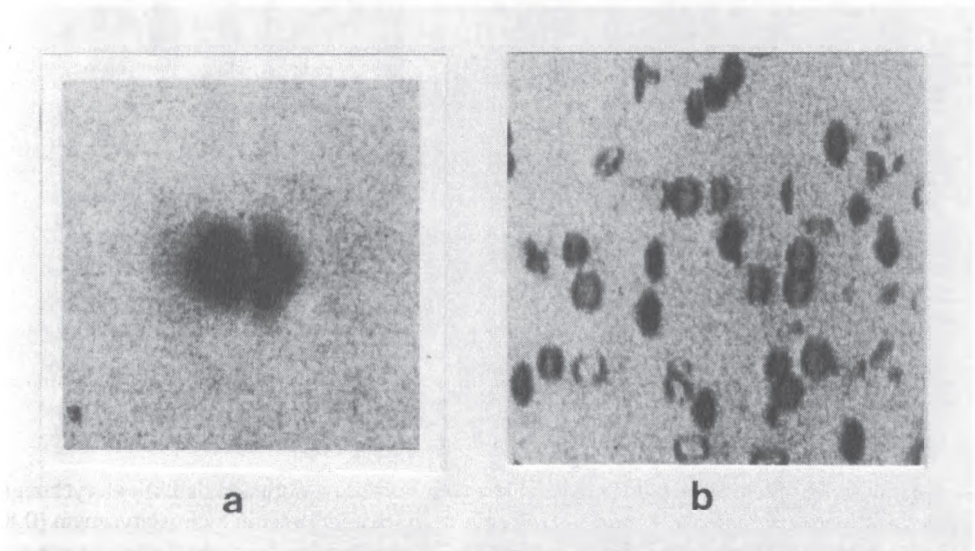
2. TOPOGRAFIA TRANSLACYJNA

Pojedyncze defekty mogą być odwzorowane na topografii translacyjnej, jeśli rozmiary pól odkształceń towarzyszących mikrodefektom nie są mniejsze od dolnej granicy zdolności rozdzielczej topografii, czyli kilku μm (Rys. 1).

Gęstość i rozłożenie defektów w kryształach można określić, jeśli kontrasty dyfrakcyjne pochodzące od poszczególnych defektów nie zachodzą na siebie. Kształt uzyskiwanego kontrastu dyfrakcyjnego dostarcza informacji o symetrii pola odkształceń wytworzonego przez defekt. Dla wydzieleni o kształcie sferycznym kontrast dyfrakcyjny składa się z dwóch półkole, rozdzielonych linią braku kontrastu, która jest prostopadła do wektora dyfrakcji \vec{g} [15-17]. W kryształach o dużej koncentracji tlenu, wygrzewanych w odpowiednich temperaturach obserwuje się heksagonalne pętle dyslokacyjne, dające charakterystyczny sześciokątny kontrast, odwzorowujący samą pętlę dyslokacyjną. Jeśli pętla otacza błąd ułożenia, otrzymuje się sześciokątny kontrast (Rys. 2) zacerniony na całym polu [12, 15].



Rys. 1. Topografie projekcyjne kryształów CzSi wygrzewanych trójstopniowo, zawierających defekty sferyczne. Promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$, odbicie (220) , a/ kryształ o oporności $\rho = 18 \Omega\text{cm}$, powiększenie 12x, b/ kryształ o oporności $\rho = 4 \Omega\text{m}$, powiększenie 24x.

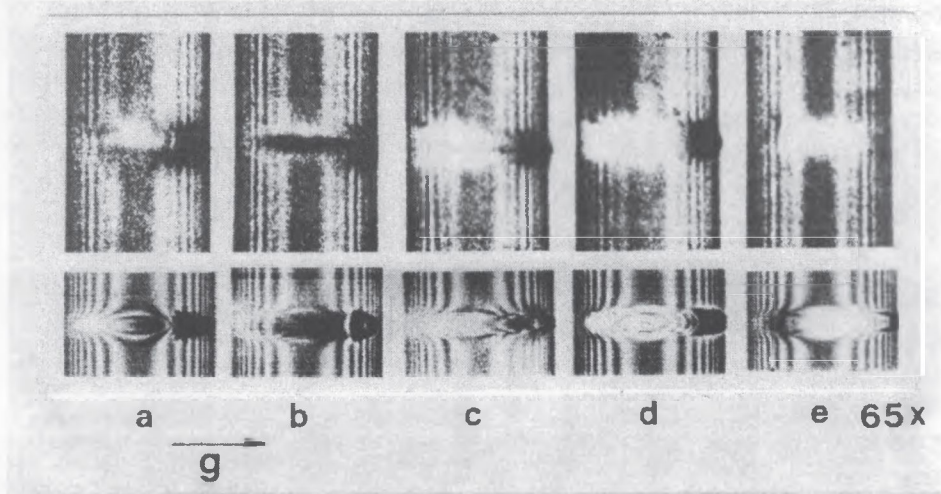


Rys. 2. Kontrasty dyfrakcyjne dla pojedynczych mikrodefektów. Promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$, a/ wydzielenie sferyczne, odbicie $(22\bar{4})$, powiększenie 150x, b/ pętla heksagonalna, odbicie (220) , powiększenie 60x.

3. TOPOGRAFIA PRZEKROJOWA

Szczegóły kontrastu dyfrakcyjnego powstającego na polu odkształceń defektu, mogą być obserwowane na topografii stacjonarnej - przekrojowej. Kontrast dyfrakcyjny uzyskiwany dla pojedynczego mikrodefektu na topografii przekrojowej, zależy przede wszystkim od pola odkształceń defektu. Kontrast zależy także w sposób istotny od warunków doświadczenia takich jak długość fali promieniowania i rodzaj refleksu użytego do uzyskania topografii oraz od położenia defektu w kryształ - jego odległości od powierzchni wejściowej kryształu jak i położenia w trójkącie Borrmanna.

Mikrodefekty bardzo małe, o rozmiarach bliskich granicy zdolności rozdzielczej metody, dają na topografii jedynie kontrast bezpośredni, bez żadnej struktury subtelnej. Defekty większe, o rozmiarach pola odkształceń, dających kontrasty o rozmiarach rzędu kilkudziesięciu μm , charakteryzują się obrazem dyfrakcyjnym, który składa się z kontrastu bezpośredniego w kształcie czarnej główki, kontrastu dynamicznego przejawiającego się w postaci białego ogona z obserwowaną na nim strukturą subtelną kontrastu pośredniego [17-19]. Szczegóły kontrastu zależą od parametrów, charakteryzujących defekt : wektora deformacji, wielkości i charakteru pola odkształceń oraz, jak już wspomniano od warunków dyfrakcyjnych w jakich otrzymano topografię. Silną zależność kontrastu od położenia defektu w stosunku do krawędzi trójkąta Borrmanna obrazuje Rys.3, na którym przedstawiono topografie otrzymane dla wydzielenia sferycznego usytuowanego w różnych położeniach, przesuwać kryształ równoległe do jego powierzchni.



Rys. 3. Topografie przekrojowe (doświadczalne i symulowane) z obrazem defektu sferycznego, powstałego w monokryształe FZSi po wygrzewaniu w wysokim ciśnieniu hydrostatycznym (0,87 Gpa) i wysokiej temperaturze (1473 K, 5 min) [17]. Kolejne topografie otrzymano przesuwać kryształ w stosunku do wiązki pierwotnej. Promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$, odbicie (40 4). Położenia defektu w trójkącie Borrmanna w stosunku do jego środka: a) $-60 \mu\text{m}$, b) $-40 \mu\text{m}$, c) $-10 \mu\text{m}$, d) $+20 \mu\text{m}$, e) $+40 \mu\text{m}$. Defekt na głębokości $z = 50 \mu\text{m}$ od powierzchni wejściowej kryształu. Grubość kryształu $t = 560 \mu\text{m}$.

Dokładne określenie pola deformacji defektu możliwe jest w oparciu o uzyskanie zgodności między obserwowanym w doświadczeniu obrazem dyfrakcyjnym, a obliczoną numerycznie przez rozwiązanie równań Takagi-Taupin symulacją obrazu [14, 18-20]. Przedstawione na Rys.3 symulacje [14, 18], otrzymane dla sferycznie symetrycznego pola odkształceń o postaci:

$$\frac{\varepsilon}{r^2} \cdot r_0^2 = \frac{C}{r^2} \quad \text{dla } r \geq r_0,$$

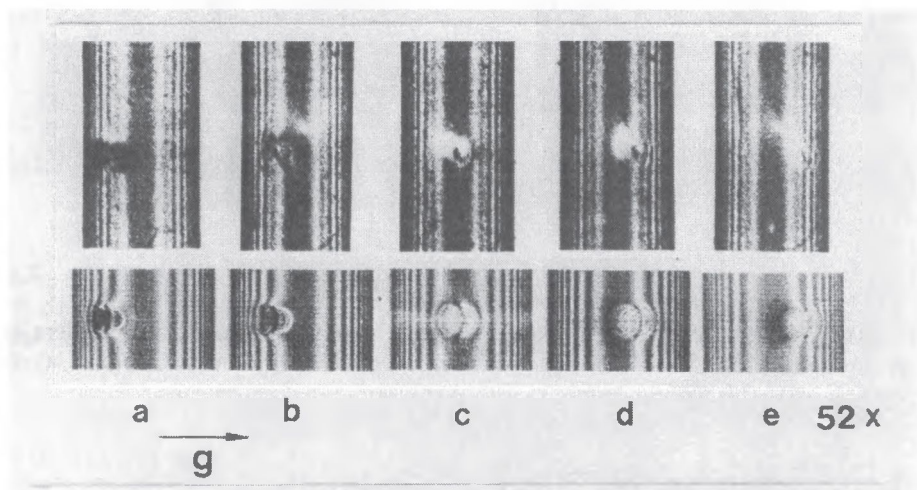
$$u(r) =$$

$$\varepsilon \cdot r \quad \text{dla } r < r_0,$$

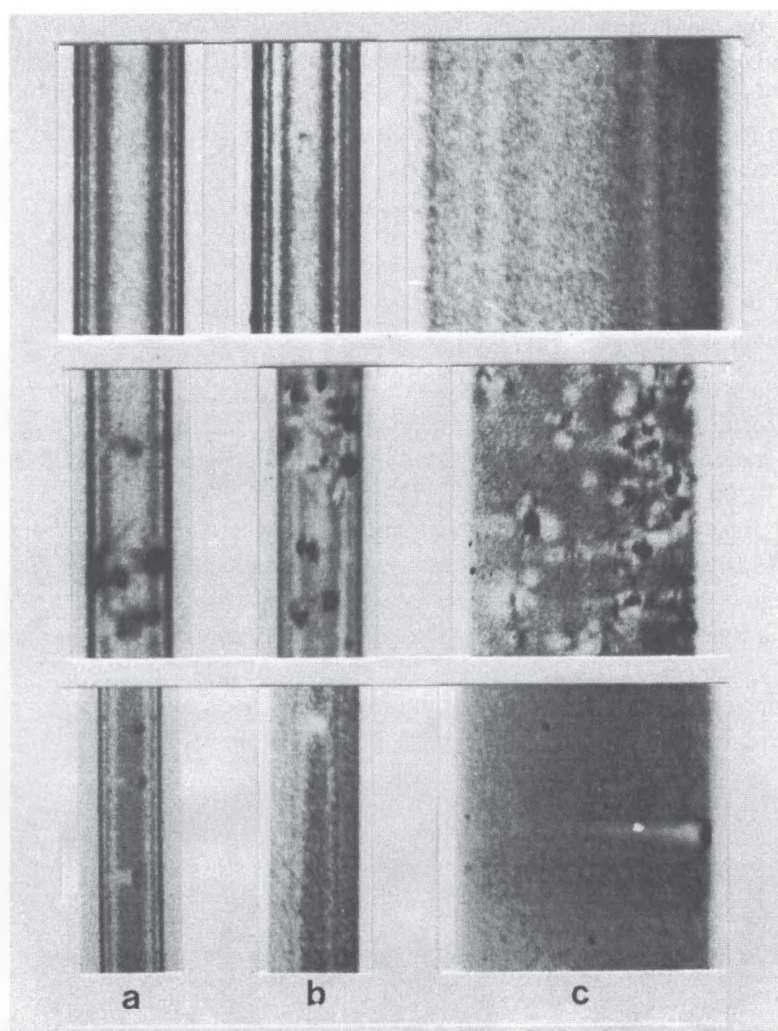
gdzie r_0 oznacza promień wydzielenia, a C określa wielkość pola odkształceń.

Symulacje te zostały obliczone dla następujących wartości parametrów: odległość defektu od powierzchni wejściowej kryształu równej $z = 50 \mu\text{m}$, promień wydzielenia $r_0 = 0,1$ oraz $C = 500 (\mu\text{m})^3$.

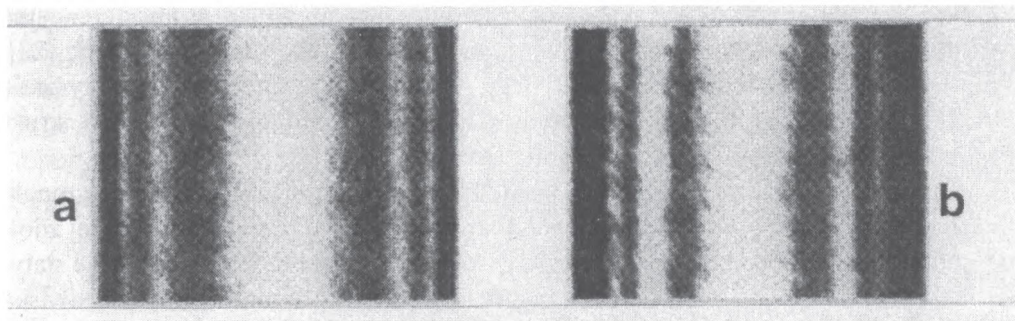
Kontrast dyfrakcyjny zależy też bardzo od odległości defektu od powierzchni wejściowej kryształu. Można to stwierdzić, porównując topografie na Rys.3 otrzymane dla wydzielenia położonego w pobliżu powierzchni wejściowej kryształu (na głębokości $z = 50 \mu\text{m}$) z topografiami na Rys.4 uzyskanymi też dla wydzielenia sferycznego, ale położonego przy powierzchni wyjściowej kryształu, na głębokości $z = 540 \mu\text{m}$, przy grubości kryształu $t = 560 \mu\text{m}$. Symulacje obrazów dyfrakcyjnych, odpowiadające topografiami na Rys.4 otrzymano także przez rozwiązanie numeryczne równań Takagi-Taupin [21].



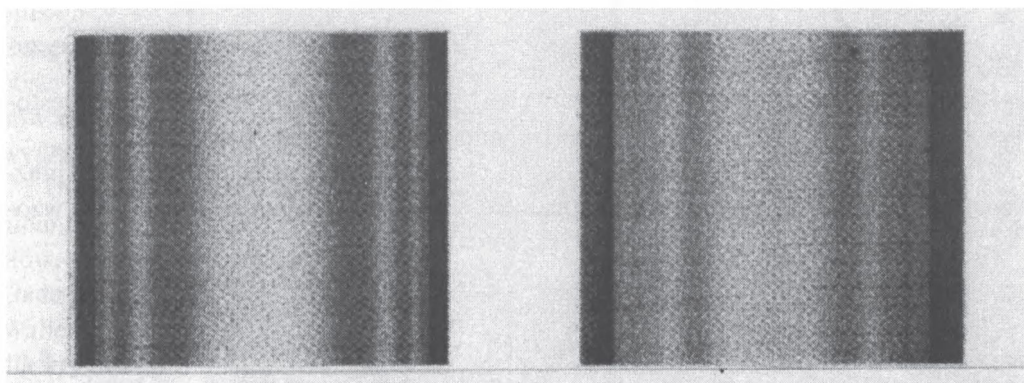
Rys.4. Topografie przekrojowe z obrazem defektu sferycznego w kryształach FZ Si (jak na Rys.3). Położenie defektu przy powierzchni wyjściowej kryształu. Promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$, odbicie (404). Położenia defektu w trójkącie Borrmanna w stosunku do jego środka: a) $-120 \mu\text{m}$, b) $-60 \mu\text{m}$, c) 0 , d) $+60 \mu\text{m}$, e) $+120 \mu\text{m}$. Defekt na głębokości $z = 540 \mu\text{m}$ od powierzchni wejściowej kryształu. Symulacje uzyskane jak dla Rys.3.



Rys. 5. Topografie przekrojowe dla wygrzewanych monokryształów CzSi, zawierających różną gęstość defektów. Promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$, powiększenie 46x. Odbicia: a) (660), b) $(3\ 3\ 3)$, c) $(3\ 3\ 5)$.



Rys. 6. Doświadczalne topografie przekrojowe monokryształu CzSi wygrzewanego trójstopniowo. Promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$, odbicia : a) (660), b) ($3\ 3\ 3$).



Rys.7. Symulowane numerycznie topografie przekrojowe, odpowiadające topografiom na Rys. 6a, b, otrzymane dla $E_H = 0,98$.

Przekrojowe obrazy dyfrakcyjne wykazują właściwą im strukturę interferencyjną (prążki Kato), przewidzianą przez dynamiczną teorię dyfrakcji fal sferycznych [22], lub nie wykazują jej w zależności od wielkości defektów i ich gęstości w kryształach [14, 23]. Przy dużej gęstości defektów ujawnianych metodami topograficznymi, struktura interferencyjna nie jest obserwowana (Rys.5) .

Jeśli jednak w kryształach, nie mającym defektów wystarczająco dużych, aby mogły być ujawnione na topografii, występują defekty mniejsze - o rozmiarach poniżej zdolności rozdzielczej metod topograficznych, wówczas te drobne defekty, rozłożone statystycznie w kryształach, zakłócają rozkład natężenia na topografii przekrojowej. Zjawiska interferencyjne, w wyniku których obserwowane są na topografii przekrojowej prążki Kato [22], są czułe na deformację sieci spowodowaną występowaniem w kryształach statystycznie rozłożonych bardzo małych defektów [25-27]. Zgodnie ze statystyczną teorią dyfrakcji [24] czynnik struktury F_H rozważanego odbicia H {o wskaźnikach Millera (h,k,l) } jest modyfikowany przez tzw. *statyczny czynnik Debye'a - Wallera* (SDW) o postaci: $E_H = \exp(-L_H)$, w którym czynnik L_H jest związany ze średnim kwadratowym odkształceniem sieci $\langle u_H \rangle$, wywołanym obecnością defektów:

$$L_H = \frac{\langle (H \cdot u) \rangle^2}{2} . \text{ Statystyczny czynnik } SDW \text{ zależy więc od parametrów, charakteryzujących}$$

defekty - ich rodzaju, wytwarzanych przez nie pól odkształceń oraz ich gęstości. Natężenie fali ugiętej ulegnie więc zmianie, będąc mnożone przez czynnik E_H . Występowanie w kryształach defektów, rozłożonych statystycznie zmienia także period prążków Kato, czynnik E_H , bowiem występuje też w argumentach funkcji Bessela we wzorze, opisującym rozkład natężenia I_c koherentnie ugiętej fali:

$$I_c(s_o, s_h) = I_o E_H^2 |\chi_H|^2 \left| J_o(2k E_H \sqrt{s_o s_h}) \right|^2 \exp(-\mu(s_o + s_h))$$

gdzie J_o jest funkcją Bessela zerowego rzędu, E_H - statycznym czynnikiem Debye'a - Wallera, $\chi_H = A F_H$, gdzie F_H jest czynnikiem struktury rozważanego odbicia μ , współczynnikiem absorpcji, s_o i s_h są współrzędnymi ukośnokątnymi wzdłuż kierunków wiązek

pierwotnej i ugiętej a $k = \sqrt{\chi_H \chi_{\bar{H}}}$. Dla kryształu idealnego statyczny czynnik Debye'a - Wallera jest równy 1 . Otrzymujemy wtedy wzór na natężenie fali ugiętej znany z teorii dyfrakcji dla fali padającej sferycznej. W przypadku kryształów, zawierających bardzo małe, statystycznie rozłożone defekty o dużej gęstości, statyczny czynnik Debye'a - Wallera zawiera się w granicach $0 < E < 1$.

Uzyskując zgodność między doświadczalnym rozkładem natężenia na topografii przekrojowej, a rozkładem obliczonym, przez dobranie czynnika E_H otrzymuje się informację o odkształceniu sieci krystalicznej, wywołanym obecnością w kryształach bardzo drobnych defektów, które nie są ujawnione na topografiach w postaci pocho-

dzących od nich kontrastów dyfrakcyjnych [22-24]. Przykładem mogą być topografie doświadczalne, otrzymane dla kryształu Si wygrzewanego trójstopniowo (w temperaturach: 1023K -5 godz., 1323 K - 1 godz. i 1423 K - 4 godz.), przedstawione na Rys. 6-7 razem z topografiami symulowanymi [28]. Topografie symulowane, zgodne z topografiami doświadczalnymi zostały uzyskane przy wartości statycznego czynnika Debye'a - Wallera $E = 0,98$.

4. PODSUMOWANIE

W pracy omówiono zastosowanie metod jednokrystalicznej topografii rentgenowskiej: projekcyjnej i przekrojowej do badania mikrodefektów w bezdyslokacyjnych monokryształach Si. Pokazano (na przykładzie wygrzewanych kryształów CzSi) możliwości uzyskania na podstawie topografii projekcyjnych informacji o gęstości oraz rozkładzie w kryształach mikrodefektów, dających rozróżnialne, pojedyncze kontrasty dyfrakcyjne oraz informacji o symetrii ich pola odkształceń. Wartości parametrów, opisujących pole odkształceń defektu jak i jego położenie w kryształach mogą być określone na drodze uzyskania zgodności obrazu symulowanego numerycznie z obrazem obserwowanym na topografii przekrojowej. Zostało to pokazane na przykładzie obrazów dyfrakcyjnych dla defektu o symetrii sferycznej, powstałego w kryształach FZ Si wygrzewanym w wysokim ciśnieniu hydrostatycznym.

Ujawnienie i określenie średniego odkształcenia sieci, wywołanego występowaniem bardzo małych, nie wykrywanych na topografii w postaci pojedynczych kontrastów, statystycznie rozłożonych mikrodefektów jest możliwe w oparciu o analizę rozkładu natężenia na topografii przekrojowej i określenia statycznego czynnika Debye'a-Wallera. Zostało to zilustrowane na przykładzie topografii przekrojowych uzyskanych dla kryształów CzSi wygrzewanych trójstopniowo i dopasowanych do nich obrazów symulowanych numerycznie.

PODZIĘKOWANIE

Autorka wyraża swoją wdzięczność panu Jerzemu Bondziula za wykonanie fotograficznych powiększeń topografii i ciągłą, nieocenioną pomoc przy prowadzeniu prac doświadczalnych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Zulehner W.: Oxygen related defects and microdefects. (in) Landoldt-Bernstein Neue Serie Vol.III/22B, Semiconductors: Impurities and Defects in Group IV Elements and III-V Compounds. Ed. Modelung O. and M.Schulz. Berlin, Springer, 1989, 391- 438

- [2] Borghesi A., Pivac B., Sassela A., Stella A.: Oxygen precipitation in silicon. *J.Appl.Phys.*, 77, 1995, 4169 - 4244
- [3] Lang A.R.: Direct observation of individual dislocations by X-ray diffraction. *J.Appl.Phys.*, 29, 1958, 597-598 ; Studies of individual dislocations in crystals by X-ray diffraction microradiography. *J.Appl.Phys.*, 30, 1959, 1748 - 1755; The projection topograph: a new method in X-ray diffraction microradiography. *Acta Crystall.*, 12, 1959, 249 - 250
- [4] Lang A.R.: A method for the examination of crystal section using penetrating characteristic X radiation. *Acta Metall.*, 5, 1957, 358 - 364
- [5] De Kock A.J.R.: Microdefects in dislocation-free silicon crystals. *Philips Res.Rept. Suppl.*, No 1, 1973
- [6] De Kock A.J.R.: Vacancy clusters in dislocation-free silicon. *Appl.Phys.Lett.*, 16, 1970, 100 - 102
- [7] De Kock A.J.R., Roksnor P.J., Boonen P.G.T.: Effect of growth parameters on formation and elimination of vacancy clusters in dislocation free silicon crystals. *J.Cryst.Growth*, 22, 1974, 311-320; Formation and elimination of growth striations in dislocation -free silicon crystals. *J.Cryst.Growth*, 28, 1975, 125 - 137
- [8] Roksnor P.J.: The mechanism of formation of microdefects in silicon. *J.Cryst.Growth*, 68, 1984, 596 - 612
- [9] Patel J.R., Batterman B.W.: Impurity clustering effects on the anomalous transmission of X rays in silicon. *J.Appl.Phys.*, 34, 1963, 2716 - 2721
- [10] Matsui J., Kawamura T.: Spotty defects in oxidized floating-zoned dislocation-free silicon crystals. *Japan.J.Appl.Phys.*, 11, 1972, 197 - 205
- [11] Patel J.R.: X-ray anomalous transmission and topography of oxygen precipitation in silicon. *J.Appl.Phys.*, 44, 1973, 3903 - 3906
- [12] Lefeld-Sosnowska M., Gronkowski J., Kowalski G.: A study of defects generated in Czochralski grown Si during two-step annealing. *J.Phys.D Appl.Phys.*, 28, 1995, A42-A46
- [13] Lefeld-Sosnowska M., Gronkowski J., Kowalski G., Surma B.: X-ray diffraction, TEM and IR study of gradually nucleating CzSi annealed at high temperature. *Coll.Abstr.3rd International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science, IS-SRNS'96, Jaszowiec, Poland, s.87*
- [14] Kowalski G., Lefeld-Sosnowska M., Gronkowski J., Borowski J.: X-ray topography studies of microdefects in silicon. *Phil.Trans.of the Royal Society*, 357, 1999, 2707 - 2719
- [15] Patel J.R., Authier A.: X-ray topography of defects produced after heat treatment of dislocation-free silicon containing oxygen. *J.Appl.Phys.*, 46, 1975, 118 - 126
- [16] Tanner B.K. X-ray diffraction topography. Pergamon Press, Oxford, 1976
- [17] Jung J., Lefeld-Sosnowska M.: High-pressure induced defect formation in silicon single crystals I. Characterization of defects and conditions of their formation. *Phil. Mag .A*, 50, 1984, 233 - 255
- [18] Lefeld-Sosnowska M., Gronkowski J.: Experimental and numerical study of X-ray diffraction contrast of spherical defects in silicon crystals. *Coll.Abstr. Twelfth European Crystallographic Meeting, Moscow, USSR, 3, 1989 p.74*
- [19] Green G.S., Cui S.F., Fan C.S., Tanner B.K., Mai Z.H.: Simulation of images of spherical strain centres in X-ray section topographs. *Phil.Mag.*, A 61, 1990, 23 - 33

- [20] Holland A.J., Green G.S., Tanner B.K., Mai Z.H.: X-ray topography studies of oxygen precipitates in MCZ silicon. *Mat.Res.Soc. Symp. Proc.*, 1991, 209, 475 - 480
- [21] Borowski J.: wyniki nie opublikowane
- [22] Kato N., Azaroff L.V., Kaplow R., Kato N., Weiss R.J., Wilson A.J.C., Young R.A.: X-ray diffraction. New York McGraw-Hill 1974, 295-338
- [23] Patrick W., Hearn E., Westdorp W., Bohg A.: Oxygen precipitation in silicon. *J.Appl.Phys.* 50, 1979, 7156-7164
- [24] Kato N.: Statistical dynamical theory of crystal diffraction. *Acta Cryst.*, A36, 1980, 1, 763 - 769, 2, 770 - 778
- [25] Sugita Y., Sugiyama H., Iida S., Kawata H.: Measurements of static Debye - Waller factor of silicon crystals by the pendellosung fringe method. *Japan. J.Appl.Phys.*, 26, 1987, 1903 - 1906
- [26] Iida S., Sugiyama H., Sugita Y., Kawata H.: Measurement and analysis of the static Debye - Waller factor of Cz-silicon with small oxygen precipitates. *Japan.J.Appl.Phys.*, 27, 1988, 1081-1087
- [27] Stephenson J.D.: Step-scanning WSR section topography for indirect (point defect) characterization of dislocation - free Si wafers. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 122, 1990, 171 - 186
- [28] Borowski J., Lefeld-Sosnowska M., Mogieliński R.: Synchrotron radiation studies of materials. *Proc.of 5th National Symposium of Synchrotron Radiation Users, Warsaw 1999*, 157 - 164

BADANIA KRYSZTAŁÓW GaAs METODAMI WYSOKOROZDZIELCZEJ DYFRAKCJI PROMIENI X

Elżbieta Zielińska-Rohozińska¹, Jerzy Gronkowski¹, Tomasz Słupiński¹,
Małgorzata Regulska¹

Rentgenowskie metody dyfrakcyjne o wysokiej rozdzielczości (mapy rozpraszania dyfuzyjnego wokół węzła sieci odwrotnej i topografia w fali płaskiej) zastosowano do charakteryzacji zawartości defektów sieci krystalicznej arsenku galu domieszkowanego tellurem i poddawanego procesom wygrzewania. Stwierdzono silną zależność natężenia promieniowania dyfuzyjnego od koncentracji domieszki oraz sposobu wygrzewania i zidentyfikowano niektóre spośród defektów występujących w próbkach.

1. WSTĘP

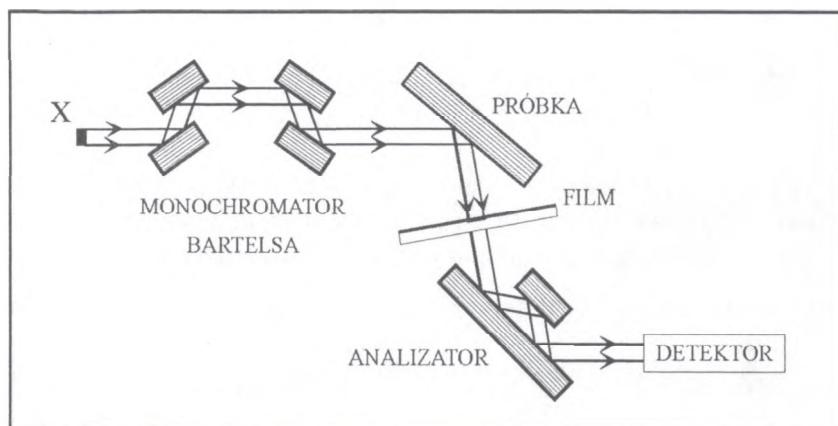
W ostatniej dekadzie obserwuje się znaczny postęp w stosowaniu metod wysoko-rozdzielczej dyfrakcji promieni X [1] w badaniach defektów zarówno kryształów objętościowych, jak i struktur warstwowych [2]. Celem tych badań jest ustalenie zależności parametrów elektrycznych materiałów od znajdujących się w nich defektów strukturalnych.

Dyfrakcji promieniowania X towarzyszy niespójne rozpraszanie dyfuzyjne, które jest wynikiem tego, że atomy nie znajdują się dokładnie w położeniach sieciowych, np. na skutek drgań termicznych. Zjawisko to jest znane jako termiczne rozpraszanie dyfuzyjne [3], a jego wpływ na natężenie braggowsko ugiętych wiązek jest uwzględniany poprzez czynnik Debye'a-Wallera $D = \exp(-W)$. Poza drganiami termicznymi sieci powodem rozpraszania dyfuzyjnego promieniowania rentgenowskiego są defekty punktowe bądź ich skupiska, które również powodują przesunięcia atomów z ich położenia w sieci idealnej [4]. Takie defekty wywołują niejednorodne, lokalne zakłócenia sieci krystalicznej, które jednak różnią się od deformacji wywołanej np. przez atomy podstawieniowe, powodujące stosunkowo jednorodne zmiany parametrów sieci kryształu idealnego (o wielkościach submikronowych [5]).

¹ Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, 00-681 Warszawa,
ul. Hoża 69, e-mail: Elzbieta.Rohozinska@fuw.edu.pl

2. OPIS PRÓBEK I METODY BADAŃ

Przedmiotem badań w prezentowanej pracy były wysokodomieszkowane tellurem kryształy arsenku galu (w pobliżu granicy rozpuszczalności - koncentracja domieszek $1,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ułamek molowy $\sim 10^{-3}$). Do ich badań wykorzystano metody wysoko-rozdzielczej odbiciowej topografii rentgenowskiej [1] oraz pomiary rozkładu izokonturów natężenia promieniowania dyfuzyjnego, które przeprowadzono w układzie trójosiowym wielokryształicznego dyfraktometru rentgenowskiego MRD Philips (Rys. 1).

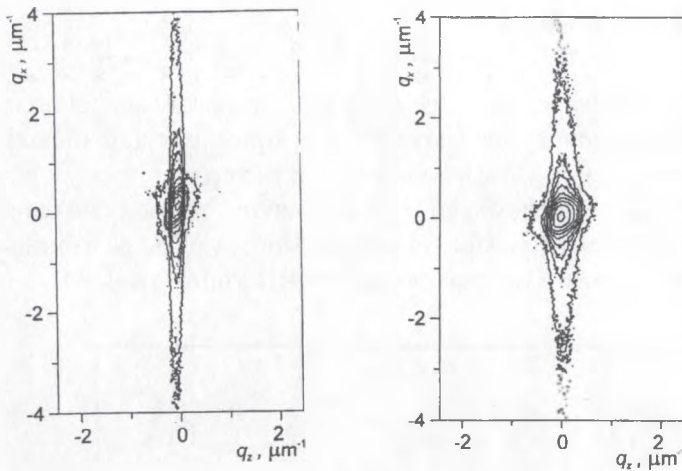


Rys. 1. Schemat wysokorozdzielczego dyfraktometru rentgenowskiego.

3. WYNIKI BADAŃ

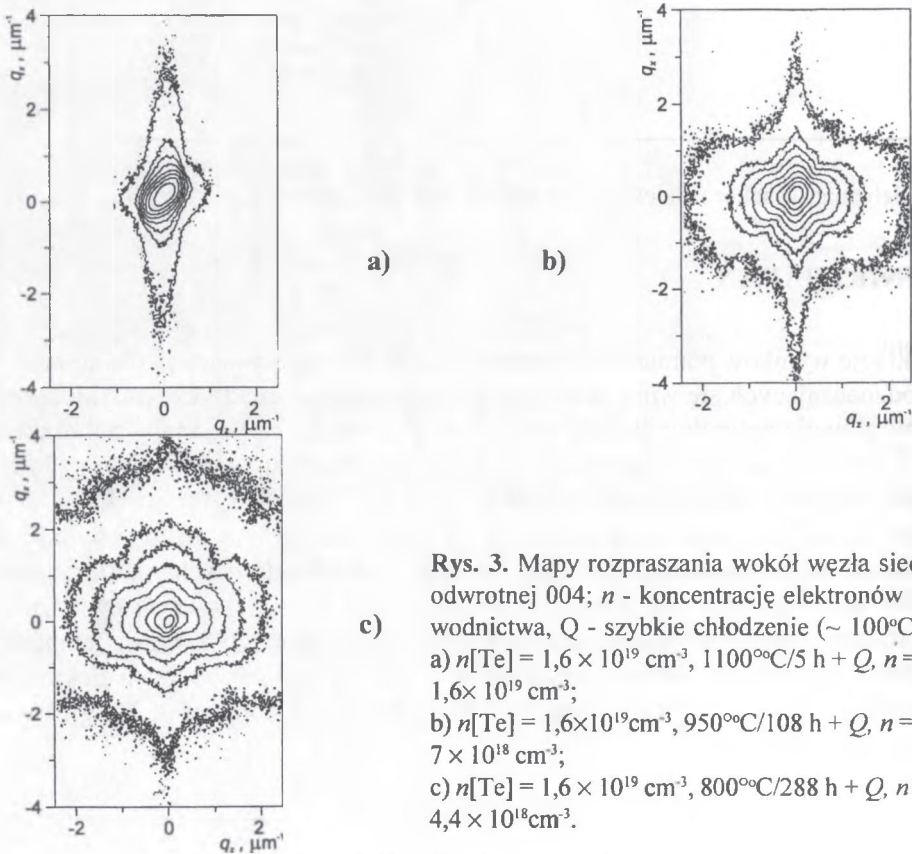
Ilustracją wyników pomiarów rozpraszania dyfuzyjnego uzyskanych dla kryształów GaAs odznaczających się wprawdzie różnymi parametrami elektrycznymi, ale zawierającymi głównie naturalne defekty wzrostowe (*native defects*) są mapy pokazane na Rys 2. Łatwo zauważyć, że nie obserwuje się istotnych zmian w rozkładzie izokonturów; taki obraz uważa się za referencyjny.

Materiały półprzewodnikowe zawdzięczają swoje zastosowania możliwości ich kontrolowanego domieszkowania. Ważnym krokiem na drodze do uzyskania pożądanych własności elektrycznych jest towarzyszący procesowi domieszkowania cykl właściwych procesów termicznych. Jak wiadomo [6-7], wygrzewanie w zakresie temperatur 700-1200°C prowadzi do odwracalnych zmian w koncentracji swobodnych elektronów. Koncentracja ta związana jest z koncentracją izolowanych domieszek Te w węzłach podsięci As.



Rys. 2. Mapy rozpraszania wokół węzła sieci odwrotnej 004; $n[\text{Te}]$ oznacza koncentrację telluru. a) GaAs SI (SI - Semi-Insulating, półizolujący); b) GaAs:Te, $n[\text{Te}] \cong 8,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

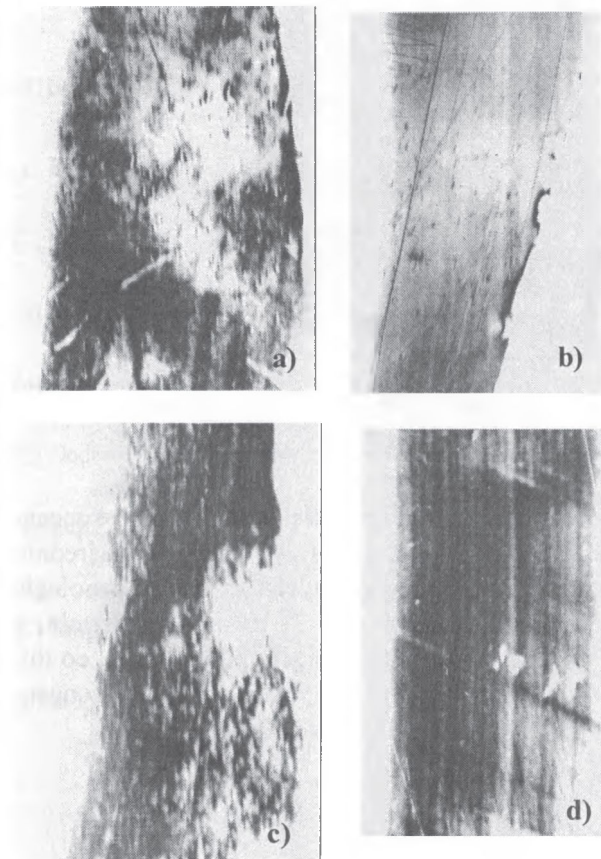
Wyniki zastosowania metody pomiarów rozpraszania dyfuzyjnego do kryształów GaAs wysoko domieszkowanych Te i poddanych różnym cyklom wygrzewania w korelacji z przeprowadzonymi pomiarami elektrycznymi są pokazane na Rys. 3 [7].



Rys. 3. Mapy rozpraszania wokół węzła sieci odwrotnej 004; n - koncentrację elektronów przewodnictwa, Q - szybkie chłodzenie ($\sim 100^\circ\text{C/s}$).
 a) $n[\text{Te}] = 1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $1100^\circ\text{C}/5 \text{ h} + Q$, $n = 1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$;
 b) $n[\text{Te}] = 1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $950^\circ\text{C}/108 \text{ h} + Q$, $n = 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$;
 c) $n[\text{Te}] = 1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $800^\circ\text{C}/288 \text{ h} + Q$, $n = 4,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

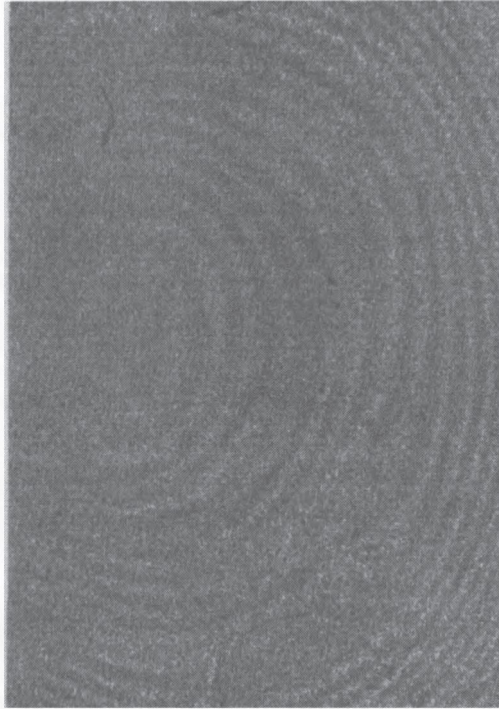
Obraz rozpraszania dyfuzyjnego zmienia się z wygrzewaniem - silnemu wzrostowi natężenia towarzyszy spadek koncentracji swobodnych elektronów; zjawisko to ma charakter odwracalny [8].

Do badań defektów o rozmiarach większych od $1 \mu\text{m}$ zastosowano wysokorozdzielczą odbiciową topografię rentgenowską z padającą falą płaską. Rys. 4 przedstawia uzyskane topogramy. Zdjęcia a) oraz b) dotyczą kryształów GaAs wygrzewanych w wysokich temperaturach, dla koncentracji domieszki niskiej (a) i wysokiej (b). Widoczne są na nich pasma wytrażeń telluru i pojedyncze defekty. Zdjęcia c) i d) pokazują topogramy kryształów GaAs wygrzewanych w niskich temperaturach, również dla niskiej (c) i wysokiej (d) koncentracji domieszki. Widać na nich wyraźnie gęstsze pasma wytrażeń domieszek, pasma zmian koncentracji domieszek, pochodzące od fluktuacji prędkości wzrostu i fluktuacji temperatury przy powierzchni cieczonego kryształu w trakcie wzrostu kryształu, a występujące defekty punktowe i dyslokacje są obecne na obrazie wytrażeń.



Rys. 4. Topogramy odbiciowe (odbicie (422), promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$) w fali płaskiej dla kryształów $\text{GaAs}\langle 011 \rangle$ o różnych koncentracjach telluru, poddanych następującym procesom wygrzewania:
a) $n[\text{Te}] = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $1184^\circ\text{C}/21 \text{ h} + \text{Q}$;
b) $n[\text{Te}] = 1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $1153^\circ\text{C}/11,5 \text{ h} + \text{Q}$;
c) $n[\text{Te}] = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $732^\circ\text{C}/111 \text{ h} + \text{Q}$;
d) $n[\text{Te}] = 1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $732^\circ\text{C}/111 \text{ h} + \text{Q}$.

Na Rys. 5 pokazano dla porównania topogram Langa [1] wykonany dla kryształu GaAs wysokodomieszkowanego tellurem z wyraźnie widocznymi pasmami wytrąceń domieszki, układającymi się w zbiór koncentrycznych okręgów.



Rys. 5. Translacyjny topogram Langa kryształu GaAs<001>; koncentracja telluru $n[\text{Te}] = 1,3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, refleks (111), promieniowanie MoK α_1 .

Rys. 4 i 5 różni (oprócz metody wykonywania rentgenowskiej topografii, koncentracji domieszki itp.) sposób wycinania próbki z kryształu otrzymanego bezpośrednio po procesie wzrostu. Rys. 4 dotyczy kryształu, z którego wycięto płasko-równoległą płytkę równoległą do kierunku wzrostu (cięcie podłużne), a Rys. 5 - kryształu, z którego wycięto próbkę prostopadłą do kierunku wzrostu (cięcie poprzeczne), co tłumaczy różne kształty pasm wytrąceń obserwowanych na topografiach (jako koncentryczne okręgi lub pionowe pasma).

4. PODSUMOWANIE

Badania rozpraszania dyfuzyjnego kryształów GaAs przeprowadzone w niniejszej pracy pokazały, że kryształy charakteryzujące się różnymi własnościami elektrycznymi (SI GaAs i niskodomieszkowane tellurem) wykazują na mapach w przestrzeni odwrotnej obecność powzrostowych defektów punktowych o rozmiarach mniejszych od 1 μm , podczas gdy dla kryształów wysokodomieszkowanych i wygrzewanych zmianom koncentracji swobodnych nośników towarzyszą silne zmiany w rozkładzie izokon-turów rozpraszania dyfuzyjnego. Zastosowana równolegle odbiciowa topografia rentgenowska, ujawniająca obecność defektów o wymiarach mniejszych od 1 μm w warstwie przypowierzchniowej, sięgającej od kilku do kilkunastu μm głębokości, dla różnych geometrii dyfrakcji, nie wykazuje tak dużych zmian w obrazie.

Część prac zrealizowano w ramach grantów KBN 7 T08 A 02715 oraz 7 T08 A 048.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bowen D.K., Tanner B.K.: High resolution X-ray diffractometry and topography. London: Taylor & Francis Ltd, 1998
- [2] Holy V., Pietsch U., Baumbach T.: High resolution X-ray scattering from thin films and multilayers. Springer Tracks in Modern Physics, 149
- [3] James R.W.: The optical principles of the diffraction of X-rays. London: Bell G. and Sons Ltd, 1948
- [4] Krivoglaz M.A.: Diffuse scattering of X-rays and neutrons by fluctuations in crystals. Berlin Springer-Verlag, 1996
- [5] Dederichs P.H.: The theory of diffuse X-ray scattering and its application to the study of point defects and their clusters. J. Phys.: Metal Phys., 3, 1973, 471-496
- [6] Stupiński T., Zielińska-Rohozińska E., Harasimowicz T.: Te shallow donor solubility mechanism in GaAs. Proceedings 7th International Conference, Amsterdam, 1996, ed. by Ammerlaan C.A.J., Pajot B., Singapore, World Scientific Publishers, 1997, 369-374
- [7] Stupiński T., Zielińska-Rohozińska E.: Te first X-ray evidence of heterogeneous impurity correlations in a very highly doped GaAs:Te. Acta Phys.Pol. A, 92, 1997, 971-975
- [8] Stupiński T., Zielińska-Rohozińska E., Harasimowicz T.: Te shallow donor solubility mechanism in GaAs. Acta Phys.Pol. A, 90, 1996, 1080-1084

X-RAY HIGH-RESOLUTION DIFFRACTOMETRY STUDY OF GaAs SINGLE CRYSTALS

Summary

X-ray high-resolution diffraction methods (diffuse-scattering maps around reciprocal-lattice points and plane-wave topography) were used to characterise the defects contained in the crystal lattice of gallium-arsenide samples doped with tellurium and subjected to annealing processes. A strong dependence of the diffuse-scattered intensity on the impurity concentration as well as the annealing procedure was established, and some of the defects present in the samples were identified.

MIKRODEFEKTY W MONOKRYSTAŁACH Si:Ge i Si

Maria Lefeld-Sosnowska¹, Zbigniew Grygoruk¹, Janusz Borowski¹,
Jan Błazewicz²

W pracy przeprowadzono badania monokryształów Si:Ge o zawartości germanu 1,2% i 3% oraz monokryształu Si poddanego procesowi trójstopniowego wygrzewania *metodami translacyjnej i przekrojowej topografii Langa*. W kryształach Si:Ge zaobserwowano występowanie kontrastów dyfrakcyjnych układających się w quasi-okręgi wywołane prawdopodobnie niejednorodnością rozkładu Ge w kryształach. Obszar środkowy nie wykazujący kontrastu dyfrakcyjnego ma strukturę zaburzoną defektami nieujawnionymi na topografii, lecz zaburzającymi strukturę interferencyjną na topografii przekrojowej. Monokryształ Si zawierający wydzielienia powstałe w procesie trójstopniowego wygrzewania, charakteryzuje się idealną strukturą krystaliczną poza wydzieleniami.

1. WSTĘP

Możliwość zastosowania kryształów Si:Ge w szybkich układach scalonych spowodowała szybki rozwój badań nad tym materiałem. Szczególnie intensywnie badane są struktury $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ otrzymane *metodą epitaksji z wiązek molekularnych* (MBE) lub *osadzania chemicznego z fazy gazowej* (CVD). Pomimo faktu, że stopy Si:Ge są w większości wytwarzane w formie heterostruktur SiGe/Si lub warstw epitaksjalnych, to objętościowe kryształy o idealnej strukturze są przedmiotem badań podstawowych właściwości stopu. Ponadto monokryształy Si:Ge byłyby bardzo dobrym materiałem podłożowym dla układów warstwowych. Prowadzone prace dotyczące otrzymywania monokryształów Si:Ge [1-2] wykazały szereg trudności w otrzymaniu materiału dobrej jakości, bezdefektowego o równomiernym rozkładzie zawartości Ge. Nierównomierność rozkładu Ge występują zarówno w kierunku osi wzrostu jak i w kierunku

¹ Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski,
00-681 Warszawa, ul. Hoża 69, e-mail: Maria.Lefeld-Sosnowska@fuw.edu.pl

² Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133,
e-mail: ime@itme.edu.pl

do niej prostopadłym. Gradient zawartości Ge wzdłuż osi wzrostu powoduje zakrzywienie płaszczyzn sieciowych kryształu [3]. Celem podjętych w tej pracy badań było ujawnienie mikrodefektów i określenie ich rozkładu w płaszczyźnie prostopadłej do osi wzrostu. Badania były prowadzone metodami jednokryształowej translacyjnej i przekrojowej topografii rentgenowskiej. Dla porównania przytoczono wynik badania mikrodefektów w monokryształe Si wygrzewanym trójstopniowo, w oparciu o analizę rozkładu natężenia promieni X na topografii przekrojowej.

2. TOPOGRAFICZNE METODY DOŚWIADCZALNE

Analiza rozkładu defektów w kryształach i ich gęstości jest możliwa przy zastosowaniu translacyjnej topografii projekcyjnej Langa [4]. Informacje o strukturze subtelnej kontrastu dyfrakcyjnego otrzymać można za pomocą topografii przekrojowej [5]. Szczegółowa analiza kontrastu dyfrakcyjnego dla pojedynczego defektu pozwala na określenie pola odkształceń związanego z tym defektem. Mikrodefekty rozłożone w kryształach statystycznie, o rozmiarach pół odkształceń tak małych, że nie powodują występowania kontrastów dyfrakcyjnych na topografiach translacyjnej i przekrojowej, zakłócają jednak natężenie wiązki ugiętej. Powoduje to zmianę rozkładu natężenia na topografii przekrojowej, a więc zmiany struktury interferencyjnej (prążków Kato). Rozkład natężenia wiązki ugiętej koherentnie uzyskany w oparciu o statystyczną teorię rozpraszania promieni X [6], wyraża się wzorem [7]:

$$I_h(s_o, s_h) = I_o E^2 |k_h|^2 J_o[2 k E(s_o s_h)^{1/2}]^2 \exp[-\mu_e(s_o + s_h)] \quad (1)$$

gdzie: $k_h = -\pi\chi_h$, $k = (k_h k_{h'})^{1/2}$, λ - długość fali promieniowania X, χ_h - współczynnik Fouriera polaryzowalności dla danego refleksu h , s_o i s_h - współrzędne punktu w kryształach w ukośnokątnym układzie współrzędnych wzdłuż kierunku wiązki padającej i ugiętej, J_o - oznacza funkcje Bessela zerowego rzędu, $\mu_e = \mu_o + 2Re(k_h^2)(1-E^2)\tau$ jest efektywnym współczynnikiem absorpcji, μ_o - liniowy współczynnik absorpcji, natomiast τ jest tzw. długością korelacji czyli parametrem charakteryzującym porządek bliskiego zasięgu w kryształach ($\tau = 0$ dla kryształu idealnego, $\tau = 1$ dla kompletnego braku bliskiego porządku). Statyczny czynnik Debye'a - Wallera, E , określający porządek dalekiego zasięgu w kryształach jest związany ze średnim kwadratowym odkształceniem sieci krystalicznej $\langle u_h^2 \rangle$, które zależy od defektów rozłożonych statystycznie w następujący sposób: $E = \exp(-L_h)$, gdzie $L_h = \langle hu \rangle^2 / 2$. Dla kryształu idealnego E przyjmuje wartość 1,

zaś dla kryształu zawierającego defekty E przybiera wartości z przedziału $0 < E < 1$. Analiza rozkładu natężenia wiązki ugiętej pozwala wyznaczyć E dla danego refleksu w określonym kryształcie, przez najlepsze dopasowanie rozkładu teoretycznego, obliczonego na podstawie wzoru (1), do rozkładu obserwowanego doświadczalnie.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. Charakterystyka badanych próbek

3.1.1. Kryształy Si:Ge

Baalane kryształy Si:Ge otrzymane były metodą Czochralskiego w przepływie argonu w podciśnieniu (o ciśnieniu mniejszym od atmosferycznego - równym 50-150 mm słupa Hg) z prędkością 4-10 mm/godz. Materiał wyjściowy do krystalizacji przygotowano stapiając w odpowiednim stosunku wagowym krzem i german. Kierunkiem wzrostu kryształów o zawartości 1,2% i 3% Ge jest [111]. Badane próbki o grubości 400 μm zostały wycięte prostopadłe do osi wzrostu i obustronnie polerowane. Próbka A została wycięta z monokryształu zawierającego 1,2% germanu, a jej oporność właściwa wynosi $\rho = 0,8 \Omega\text{cm}$. Natomiast próbka B zawierała 3% germanu i jej oporność właściwa zawiera się w granicach od 3,2 do 3,7 Ωcm .

3.1.2. Kryształ Si

Baalano także monokryształ Si otrzymany metodą Czochralskiego o kierunku wzrostu [111]. Oporność właściwa badanego kryształu typu p o zawartości O_1 była równa $6,85 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-1}$, wynosiła 11 Ωcm . Dwustronnie wypolerowaną próbkę o grubości 285 μm , wyciętą prostopadłe do kierunku wzrostu kryształu umieszczono w piecu w temperaturze 750°C i ogrzano z szybkością 1°C/min do temperatury 1050°C. Próbkę przetrzymano w tej temperaturze przez 1 godz. i następnie podgrzano z szybkością 1,5°C/min do temperatury 1150°C. W tej temperaturze próbka przebywała przez 4 godz., po czym temperaturę pieca obniżono w ciągu 1 godz. do 900°C i próbkę wyjęto.

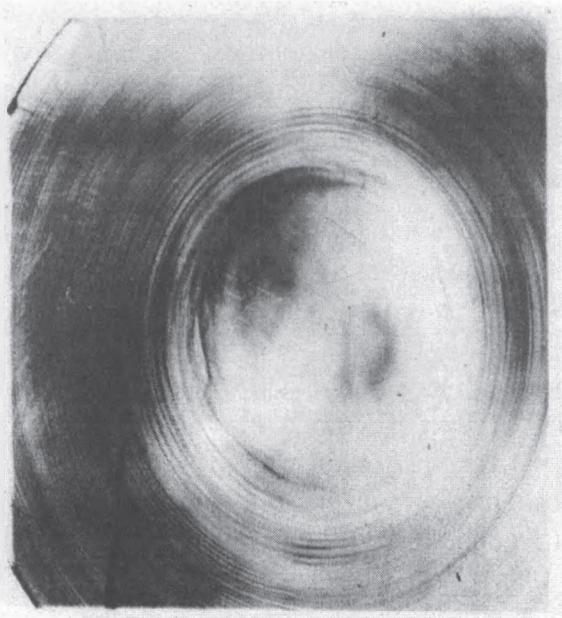
3.2. Topografie

Topografie translacyjne i przekrojowe uzyskano dla promieniowania $\text{MoK}\alpha_1$. Obrazy topograficzne były rejestrowane na kliszach Ilford L4 o grubości emulsji 50 μm .

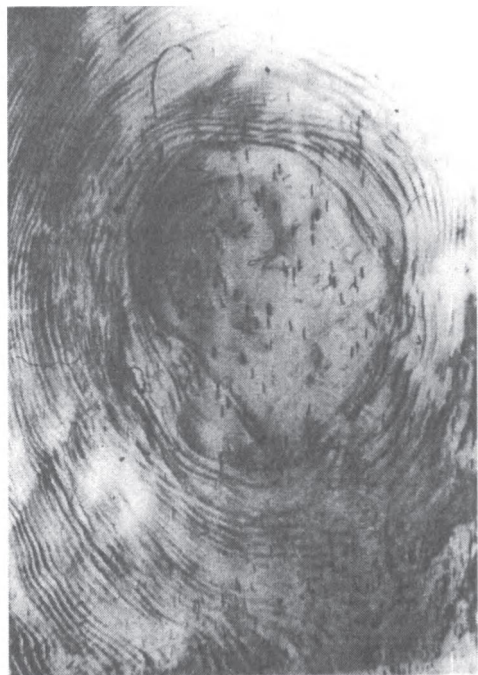
4. WYNIKI

4.1. Kryształy Si:Ge

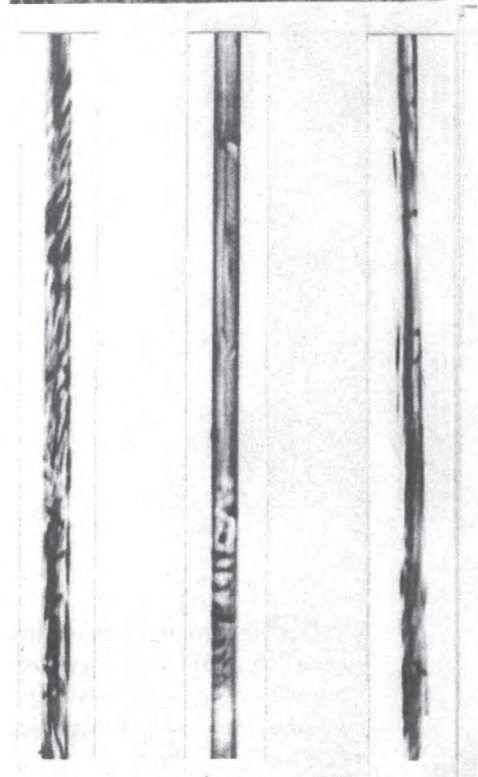
Odwzorowanie dużych części kryształów A i B, opisanych w punkcie 3.1.1. otrzymano translacyjną metodą Langa. Uzyskane zdjęcia są pokazane na Rys. 1 i 2a. Dla obydwu próbek są obserwowane zmiany zdolności odbijającej kryształów układające się w koncentryczne quasi-okręgi. Środkowa część kryształu w obu próbkach wykazuje jednorodne natężenie wiązki ugiętej. Ponadto, w próbce B obserwuje się kontrasty dyfrakcyjne charakterystyczne dla pojedynczych dyslokacji. Dla próbki B wykonano także serie trzech topografii przekrojowych w trzech różnych miejscach kryształu. Topografie te pokazuje Rys. 2b. Położenie każdego zdjęcia przekrojowego odpowiada miejscu na topografii translacyjnej (Rys. 2a). Na topografiach przekrojowych są odwzorowane linie, pochodzące od quasi-okręgów zdeformowanego obszaru kryształu, których nachylenie do osi pionowej topografii odpowiada nachyleniu tych linii na topogra-



Rys. 1. Topogram translacyjny kryształu Si:Ge, próbka A. Promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$, odbicie $(2\bar{2}\bar{4})$.



Rys. 2a. Topogram translacyjny kryształu Si:Ge, próbka B. Promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$, odbicie $(\overline{224})$.

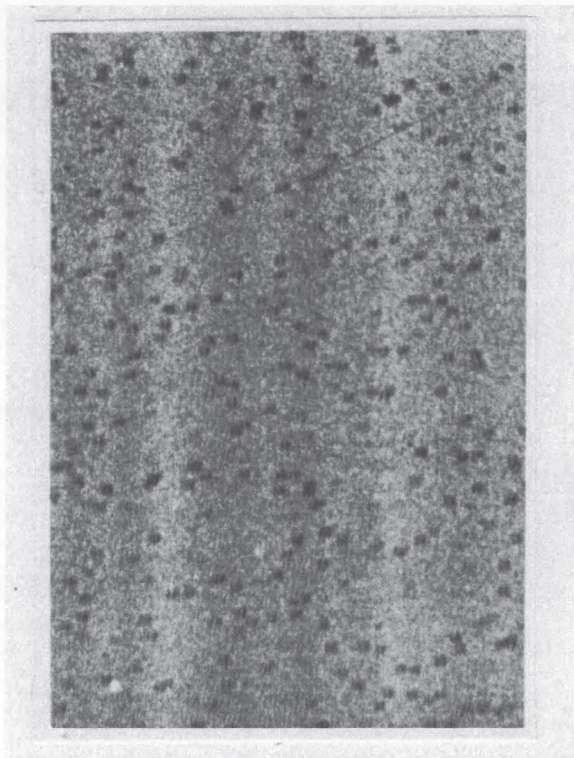


Rys. 2b. Trzy typografie przekrojowe kryształu Si:Ge wykonane w różnych miejscach próbki. Próbka B. Promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$, odbicie $(\overline{224})$.

fii translacyjnej. Struktura interferencyjna (prążki Kato) dla kryształu Si:Ge jest słabo widoczna w części topografii przekrojowej, która odpowiada części środkowej kryształu. W obszarach, w których nie ujawniają się kontrasty w kształcie quasi-okręgów, topografie przekrojowe nie wykazują wyraźnej struktury interferencyjnej wystarczającej do porównań z obrazem symulowanym. Zmieniając wartość statycznego czynnika Debye'a -Wallera E w szerokich granicach nie udało się uzyskać rozkładu symulowanego zgodnego z zaznaczającymi się bardzo słabo prążkami na topografii doświadczalnej.

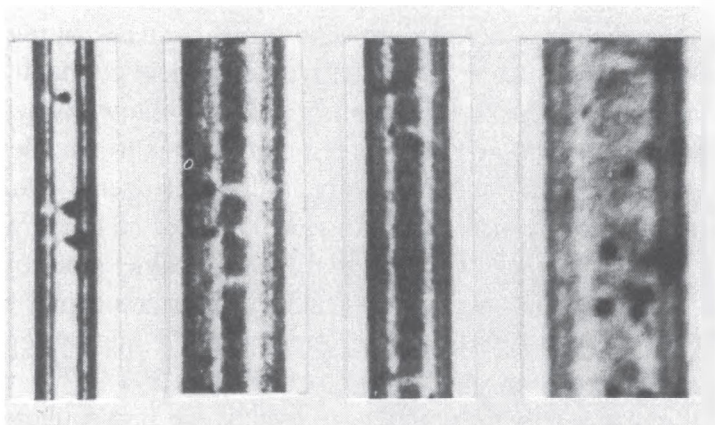
4.2. Kryształ Si po procesie trójstopniowego wygrzewania

Odwzorowanie całego kryształu uzyskano *metodą transmisyjnej topografii Langa*. Fragment tego odwzorowania jest pokazany na Rys. 3, gdzie widoczne są odwzorowania pojedynczych mikrodefektów o gęstości $1,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Obszar między defektami wykazuje dobrą strukturę krystaliczną. Topografie uzyskane przekrojową metodą Langa dla tego kryształu dla refleksów: $(\bar{2}24)$, $(33\bar{1})$, $(33\bar{3})$ $(\bar{1}\bar{1}7)$ są przedstawione na Rys. 4. Na topografiach tych jest widoczna struktura interferencyjna (prążki Kato) oraz odwzorowanie pojedynczych defektów. Następnie dla topografii doświadczalnych dla odpowiednich refleksów



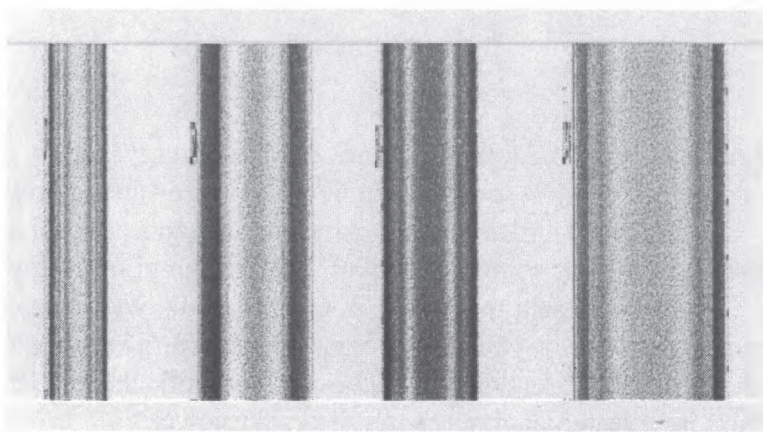
Rys.3. Topogram translacyjny Langa kryształu CzSi wygrzewanego trójstopniowo, zawierający wydzielenia SiO_2 . Promienowanie $\text{MoK}\alpha_1$, odbicie (220).

zostały wykonane symulacje, których rozkład natężenia wiązki ugiętej, przewidywany przez statystyczną teorię rozpraszania promieni X wyraża się wzorem (1). Najlepszą zgodność obrazów symulowanych numerycznie z obrazami



Rys.4. Doświadczalne topografie przekrojowe kryształu CzSi wygrzewanego trójstopniowo dla odbić $(\bar{2}24)$, $(33\bar{1})$, $(33\bar{3})$, $(\bar{1}\bar{1}7)$.

doświadczalnymi uzyskano dla statycznego czynnika Debye'a-Wallera, $E = 1$. Symulowane topografie przekrojowe są pokazane na Rys. 5.



Rys. 5. Symulowane numerycznie topografie przekrojowe, otrzymane dla czynnika Debye'a Wallera, $E = 1$, odpowiadające topografiom na Rys.4.

5. Dyskusja wyników

Wyniki uzyskane metodami dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej dla kryształów Si:Ge o zawartościach Ge 1,2% i 3% wykazały występowanie charakterystycznych kontrastów w formie koncentrycznych quasi-okręgów, związanych najprawdopodobniej z nierównomiernym rozkładem germanu w sieci krzemu. Dla wyjaśnienia mikroskopowej natury mikrodefektów związanych z tymi obszarami niezbędne są dalsze badania metodami wysokorozdzielczej dyfraktometrii i topografii rentgenowskiej. Obszary środkowe (rdzenie) wolne od quasi-koncentrycznych obszarów mikrodefektów, wykazujące na topografii jednorodne natężenie wiązki ugiętej - nie wykazują jednak idealnej struktury krystalicznej o czym świadczy brak wyraźnej struktury interferencyjnej na zdjęciach przekrojowych. W kryształach o mniejszej zawartości Ge nie występują dyslokacje, które zostały ujawnione w kryształach o zawartości 3% Ge. W tym przypadku były obserwowane jedynie pojedyncze dyslokacje przypadkowo rozłożone w kryształach. Natomiast nie obserwowano całych pasm poślizgowych jak obserwowano [1] dla kryształów o tej samej zawartości Ge.

Wyraźnie inną strukturę posiada kryształ Si poddany procesowi trójstopniowego wygrzewania. Sieć krystaliczna tego kryształu w obszarach poza obserwowanymi pojedynczymi obrazami wydzieleni sferycznych [8-9] jest idealna, czego dowodzą obrazy interferencyjne topografii przekrojowych uzyskane dla kilku odbić, a charakteryzujące się otrzymanym metodą symulacji statycznym czynnikiem Debye'a-Wallera, o wartości $E = 1$. Świadczy to o braku defektów punktowych, statystycznie rozłożonych w tym kryształach.

6. Podsumowanie

W pracy przeprowadzono topograficzne badania kryształów Si:Ge o zawartościach Ge 1,2% i 3% oraz kryształu Si wygrzewanego trójstopniowo. W kryształach Si:Ge stwierdzono występowanie niejednorodności zdolności odbijającej, układające się we współśrodkowe quasi-okręgi, prawdopodobnie związane z niejednorodnością rozkładu Ge. Obszar środkowy, wolny od kontrastów w kształcie quasi-okręgów, charakteryzuje się strukturą krystaliczną silnie zaburzoną przez mikrodefekty nieujawnione na topografiach, lecz istotnie zmieniające strukturę interferencyjną topografii przekrojowej.

Przeciwny wynik otrzymano dla kryształu Si wygrzewanego trójstopniowo, dla którego obszary wolne od wydzieleni wykazują bardzo dobrą strukturę krystaliczną.

PODZIĘKOWANIE

Autorzy dziękują panu Jerzemu Bondziulowi za jego nieoceniony wkład przy opracowaniu materiałów topograficznych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Abrosimov N.V., Rossolenko S.N., Alex V., Gerhardt A., Schröder W.: Single crystal growth of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ by the Czochralski technique. *J. Cryst. Growth*, 166, 1996, 657-662
- [2] Yonenaga I., Matusui A., Tozawa S., Sumino K., Fukuda T.: Czochralski growth of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ alloy crystals. *J. Cryst. Growth*, 154, 1995, 265-279
- [3] Keitel S., Malgrange C., Niemöller T., Schneider J.R.: Diffraction of 100 to 200 keV X-rays from an $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ gradient crystal: comparison with results from dynamical theory. *Acta Cryst. A*, 55, 1999, 855-863
- [4] Lang A.R., The projection topograph: A new method in X-ray diffraction microradiography. *Acta Cryst.*, 12, 1959 249-250
- [5] Lang A.R.: A method for examinations of crystal section using penetrating characteristic X radiation. *Acta Metall.*, 5, 1957, 358-364
- [6] Kato N.: Statistical dynamical theory of crystal diffraction. *Acta Cryst. A*, 36, 1980, I. 763-769, 2, 770-778
- [7] Borowski J., Lefeld-Sosnowska M., Mogiliński R: Section topography of annealed silicon crystals. (In): *Synchrotron Radiation Studies of Materials. Proc. of 5th National Symposium of Synchrotron Radiation Users*, 1999, 157-164
- [8] Borghesi A., Pivac B., Sassela A.: Oxygen precipitation in silicon. *J. Appl. Phys.*, 77, 1995, 4169-4244
- [9] Kowalski G., Lefeld-Sosnowska M., Gronkowski J., Borowski J.: X-ray topography studies of microdefects in silicon. *Phil. Trans. of The Royal Society*, 357, 1999, 2707- 2719

MICRODEFECTS IN SiGe AND SILICON SINGLE CRYSTALS**Summary**

Investigations of Si:Ge single crystals (of 1,2% and 3% at Ge content) and CzSi single crystal annealed in three-step process were performed by projection and section X-ray topography methods. Diffraction contrasts of semi-circle form observed in Si:Ge crystals are probably due to the inhomogeneity of Ge atoms distribution across the sample. The middle part of the Si:Ge crystals, free of diffraction contrasts, has the crystal structure disturbed by microdefects as was deduced by analysis of section topographs. The CzSi annealed crystals, on the contrary exhibits the ideal structure in the precipitation - free regions.

BADANIE MIKROWYDZIELEŃ W MONOKRYSTAŁACH InP

Dominika Sadowska¹, Stanisława Strzelecka¹, Andrzej Hruban¹,
Marta Pawłowska¹, Andrzej Gładki¹

Badano rozkład i gęstość mikrowydzieleń w monokryształach InP niedomieszkowanych i domieszkowanych S lub Fe oraz ich zmiany zachodzące w wyniku obróbki termicznej. Do badań wykorzystano metodę rozpraszania światła laserowego *Light Scattering Tomography* (LST) i selektywnego trawienia chemicznego. Wyniki badań wskazują na korelacje gęstości mikrowydzieleń z wartościami parametrów elektrycznych.

1. WSTĘP

Monokryształy InP otrzymane techniką Czochralskiego *Liquid Encapsulated Czochralski* (LEC), są szeroko stosowanym materiałem wyjściowym dla szeregu elementów elektronicznych. Kryształy niskooporowe typu *p* lub *n* stosuje się przy produkcji diod elektroluminescencyjnych LED i laserów, a kryształy półizolacyjne ($\rho \geq 10^6 \Omega\text{cm}$) - elementów mikrofalowych, i optoelektronicznych oraz detektorów. Możliwość zastosowania kryształu do wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych zależy nie tylko od parametrów elektrycznych, ale także od jakości jego struktury krystalograficznej, określonej gęstością dyslokacji (EPD) oraz gęstością mikrodefektów. Resztkowe zanieczyszczenia i elementy składowe związku (In) często tworzą mikrowydzielania prowadzące do niejednorodności własności fizycznych kryształu, powodując degradację elementów wytwarzanych na takim materiale [1].

W przypadku monokryształów InP metoda selektywnego trawienia chemicznego trudniej ujawnia mikrowydzielania niż w innych związkach $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, np. Si GaAs [2-3]. Do ujawniania dyslokacji w monokryształach InP o orientacji [100] stosowany jest roztwór $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HBr}$ w stosunku objętościowym 2 : 1, znany z literatury pod nazwą H (Huber) [4]. Figury trawienia przypisywane dyslokacjom mają określony kształt związany z orientacją krystalograficzną trawionej powierzchni. Przy takim sposobie trawienia oprócz dyslokacji ujawniane są także jamki płaskodenne, prawdopodobnie związa-

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133,
e-mail: itme@sp.itme.edu.pl

ne z wydzieleniami domieszek, defektami punktowymi lub kompleksami domieszka-defekt [5].

Do badania mikrowydzieleń w objętości materiału bardzo przydatną jest metoda (LST), wykorzystująca różnice w rozpraszaniu światła IR na obszarach o różnym współczynniku załamania. W obecnej pracy metodę tę zastosowano do oceny rozkładu gęstości mikrowydzieleń w monokryształach InP niedomieszkowanych i domieszkowanych S lub Fe. Jako metodę porównawczą dla niektórych kryształów zastosowano także metodę chemicznego trawienia selektywnego.

2. DANE EKSPERYMENTALNE

2.1. Opis przeprowadzonych badań

Przedmiotem pracy były badania wpływu rodzaju domieszki oraz obróbki termicznej na gęstość i rozkład mikrowydzieleń wzdłuż średnicy i długości monokryształów.

Obiektem badań były otrzymane techniką LEC wysoko i niskooporowe monokryształy InP o orientacji [100] niedomieszkowane oraz domieszkowane Fe lub S. Monokryształy otrzymano metodą LEC z tygli kwarcowych pod osłoną topnika B_2O_3 o zawartości H_2O na poziomie od 370 do 1600 ppm. Płytki z monokryształów o typowej średnicy 2" polerowano metodą mechaniczno-chemiczną, stosowaną dla celów aplikacji materiałów przy wytwarzaniu elementów elektronicznych. Do badań wybrano materiał, który wizualnie określono jako stechiometryczny oraz celowo dobrano materiał niestechiometryczny z inkluzjami indowymi.

Parametry monokryształów użytych do badań są zestawione w Tab. 1.

Tabela 1. Parametry monokryształów użytych do badań.

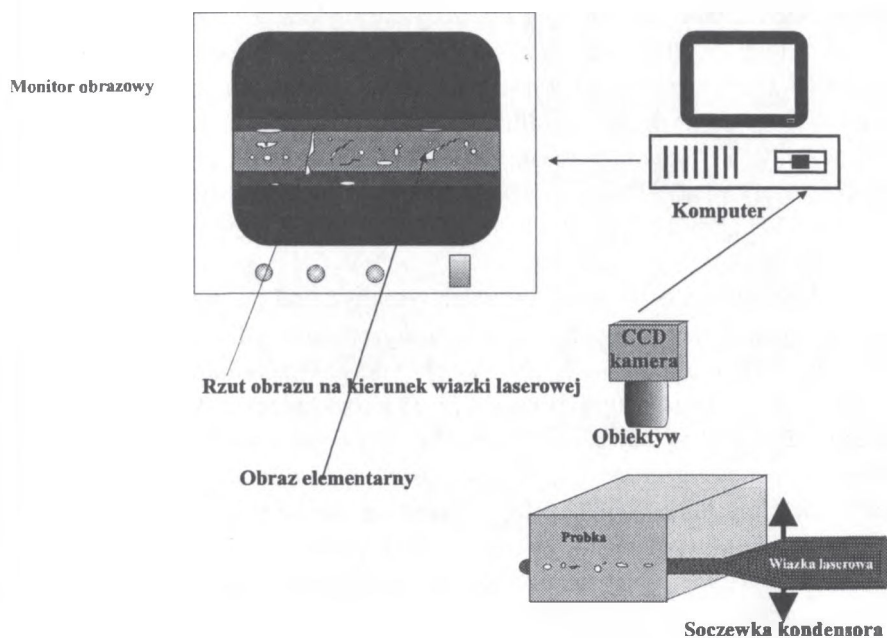
Numer kryształu	Rodzaj domieszki, koncentracja [cm^{-3}]	Oporność właściwa ρ [Ωcm]	Ruchliwość nośników μ [cm^2/Vs]	Koncentracja nośników n [cm^{-3}]
321	Fe ($4,9 * 10^{16}$)	$1,46 * 10^5$	671	$6,38 * 10^{10}$
339	niedomieszkowany	$1,66 * 10^0$	2790	$1,35 * 10^{15}$
348	S	$1,63 * 10^{-3}$	960	$3,97 * 10^{18}$
357	niedomieszkowany	$3,58 * 10^{-1}$	3850	$4,53 * 10^{15}$
358	Fe ($4,1 * 10^{16}$)	$5,22 * 10^6$	2883	$4,15 * 10^8$
385	Fe ($3,4 * 10^{16}$)	$4,49 * 10^7$	874	$1,59 * 10^8$
428	S	$2,71 * 10^{-3}$	1710	$1,35 * 10^{18}$
429	niedomieszkowany	$2,26 * 10^{-1}$	3656	$7,57 * 10^{15}$
432	niedomieszkowany	$2,51 * 10^{-1}$	3469	$7,17 * 10^{15}$
433	Fe ($7,23 * 10^{16}$)	$3,2 * 10^7$	2310	$8,42 * 10^7$
434	Fe ($3,07 * 10^{16}$)	$9,75 * 10^6$	2224	$2,88 * 10^8$
435	Fe ($11,6 * 10^{16}$)	$2,88 * 10^7$	2329	$9,3 * 10^7$

Niedomieszkowane monokryształy (339, 357, 429, 432) charakteryzowały się stosunkowo wysoką czystością - ich analiza GDMS wykazała zawartość płytkich donorów i akceptorów na poziomie (od 1 do 4)* 10^{15} [cm⁻³]. Kryształ nr 339 był częściowo skompensowany, a kompensacja w tym materiale była związana z centrami defektowymi czynnymi elektrycznie.

Dla zestawu płytek pochodzących z kryształu nr 321 przeprowadzono wygrzewania w temperaturach: 700, 800 i 900 °C. Kryształy wygrzewano przez 72 h w zamkniętych ampułach kwarcowych przy nadmiarowym ciśnieniu par P równym 2 atm. Dodatkowo wygrzano przez 8 h w temperaturze 900°C kryształ nr 385 pod ciśnieniem P równym 2,56 atm. Szybkość studzenia kryształów wynosiła 2°C/min. Własności elektryczne monokryształów określono z pomiarów efektu Halla i przewodnictwa.

Do ujawnienia gęstości dyslokacji zastosowano roztwór H. Obserwacje płytkich jamek trawienia (EPD) wykonano za pomocą mikroskopu firmy OPTON AXIOSKOP z kontrastem Nomarskiego oraz mikroskopu skaningowego OPTON DSM-950. Niezależnie od rodzaju domieszki monokryształy charakteryzowały się gęstością dyslokacji na poziomie (od 3 do 8)* 10^4 [cm⁻²].

Badania mikrowydzień metodą rozproszonego światła laserowego *LST* prowadzono w układzie pomiarowym, którego schemat jest przedstawiony na Rys. 1. Jako źródło światła zastosowano laser YAG:Nd DPSS 1064 firmy COHERENT, emitujący



Rys. 1. Schemat układu do pomiaru mikrowydzień metodą *LST*.

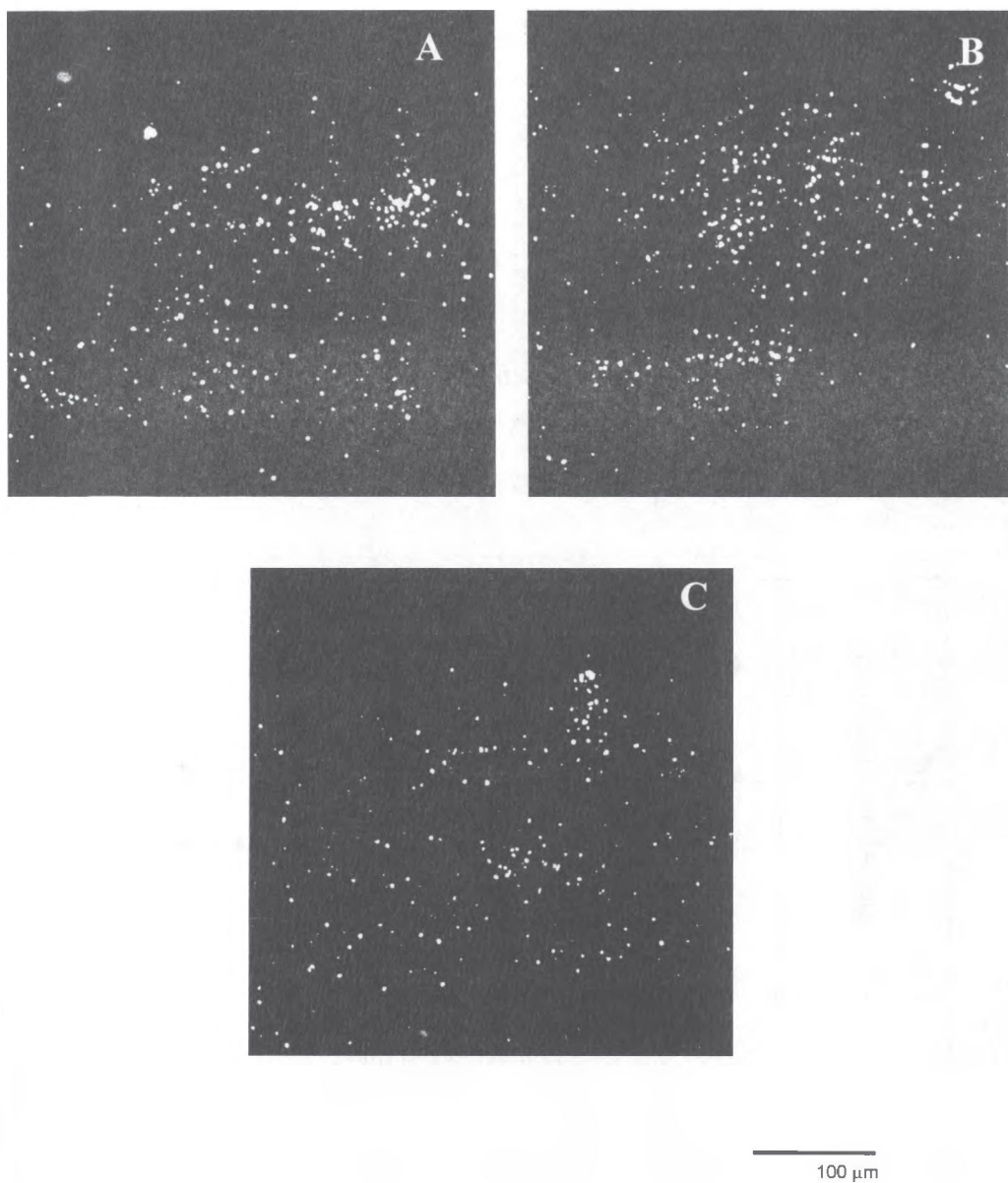
w modzie podstawowym wiązkę światła o długości $1,06 \mu\text{m}$ i mocy wyjściowej 300 mW . Średnica przekroju wiązki w obszarze analizy wynosiła $D = 50 \mu\text{m}$. Wiązka światła laserowego kierowana była na przelom próbki. Wychodzące prostopadle do padającej wiązki promieniowanie rozproszone, ogniskowane było za pomocą jednego z czterech obiektiwów mikroskopowych dołączonych do kamery rejestrującej. Sygnały z kamery CCD były przekazywane do monitora obrazowego. Program komputerowy umożliwiał selekcję poziomów detekcji sygnałów, standaryzację geometrii pomiaru i formowanie obrazów komputerowych z elementarnych rejestracji promieniowania w obszarze penetracji wiązki laserowej. Program określał procentowy udział rejestrowanych efektów rozpraszania w całym polu analizy.

2.2. WYNIKI BADAŃ

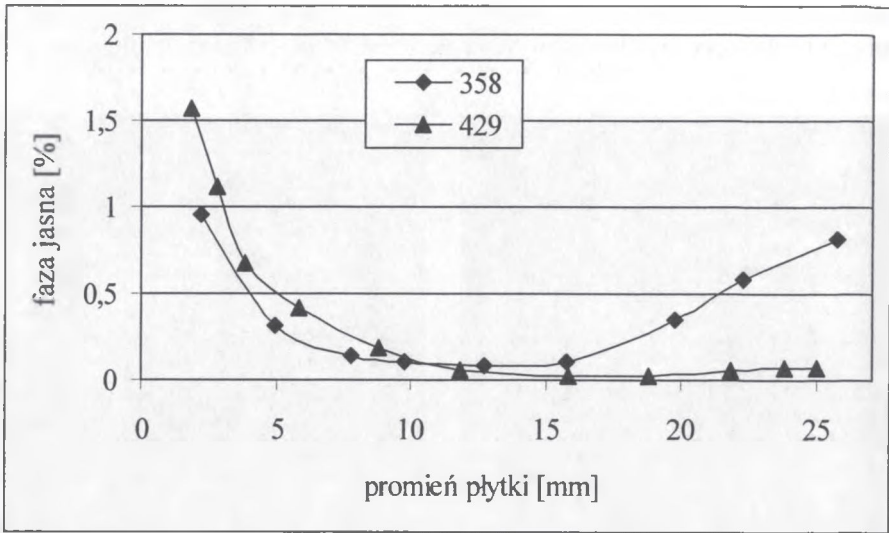
Metoda *LST* obok defektów występujących na powierzchniach polerowanych płytek ujawnia objętościowe defekty związane z mikrowydzieniami. Takie defekty, najprawdopodobniej związane z mikrowydzieniami indowymi obserwowano w monokryształach InP niezależnie od parametrów elektrycznych oraz rodzaju domieszki. Typowe obrazy *LST* dla stechiometrycznych monokryształów InP:S, InP:Fe oraz InP niedomieszkowanego, przedstawione są na Rys. 2. Obserwowany obraz centrów rozpraszania jest jednorodny niezależnie od rodzaju badanego materiału. Dla badanych monokryształów (niezależnie od rodzaju domieszki) rozkład mikrowydzieleń wzdłuż promienia płytki pochodzącej od strony I płaszczyzny wykazuje kształt zbliżony do litery U (Rys. 3). Jest to także kształt charakterystyczny dla rozkładu dyslokacji określonego na płytkach pochodzących z początku kryształu otrzymanego metodą *LEC* (Rys. 4). Obrazy *LST* mikrowydzieleń wzdłuż promienia płytki pochodzącej od strony I płaszczyzny (początku) kryształu, przedstawia Rys. 5. Dla płytek pochodzących od strony II płaszczyzny (końca) kryształu, obrazy *LST* oraz rozkład dyslokacji wzdłuż promienia wykazują mniejsze zróżnicowanie między połową promienia i środkiem płytki.

Zestawienie obrazów uzyskanych na płytkach odciętych od początku i końca monokryształu (Rys. 6), wskazuje na niższą koncentrację mikrowydzieleń w końcowej części monokryształu (II płaszczyzny). Obserwacja taka jest zgodna z wynikami badań grupy L'Haridon [6] oraz grupy Hirano [7] nad rozkładem mikrowydzieleń w monokryształach InP: Fe otrzymanych metodą *LEC*. Na podstawie badań stechiometrii otrzymywanych monokryształów (przy wykorzystaniu metody analizy Coulometric Titration Analysis) grupa Hirano wykazała, że wraz ze wzrostem długości kryształu maleje koncentracja In. Powiązano to ze zdolnością topnika do absorpcji In. Wynik taki sugeruje, że obserwowane metodą *LST* centra rozpraszania są wytrąceniami In. Rys. 6 przedstawiający przykładowe obrazy typowych obserwacji *LST*, nie wykazuje różnic wielkości mikrowydzieleń w badanych przez nas płytkach, wyciętych z począt-

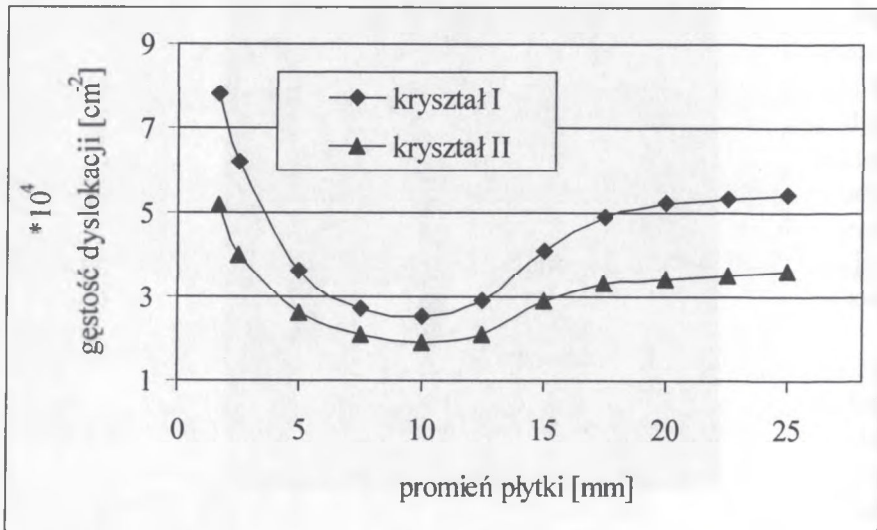
ku i końca monokryształu. Jest to zgodne z obserwacjami Hirano, lecz nie L'Haridon, wg którego II płaszczyzny charakteryzują się większymi mikrowydzielaniami.



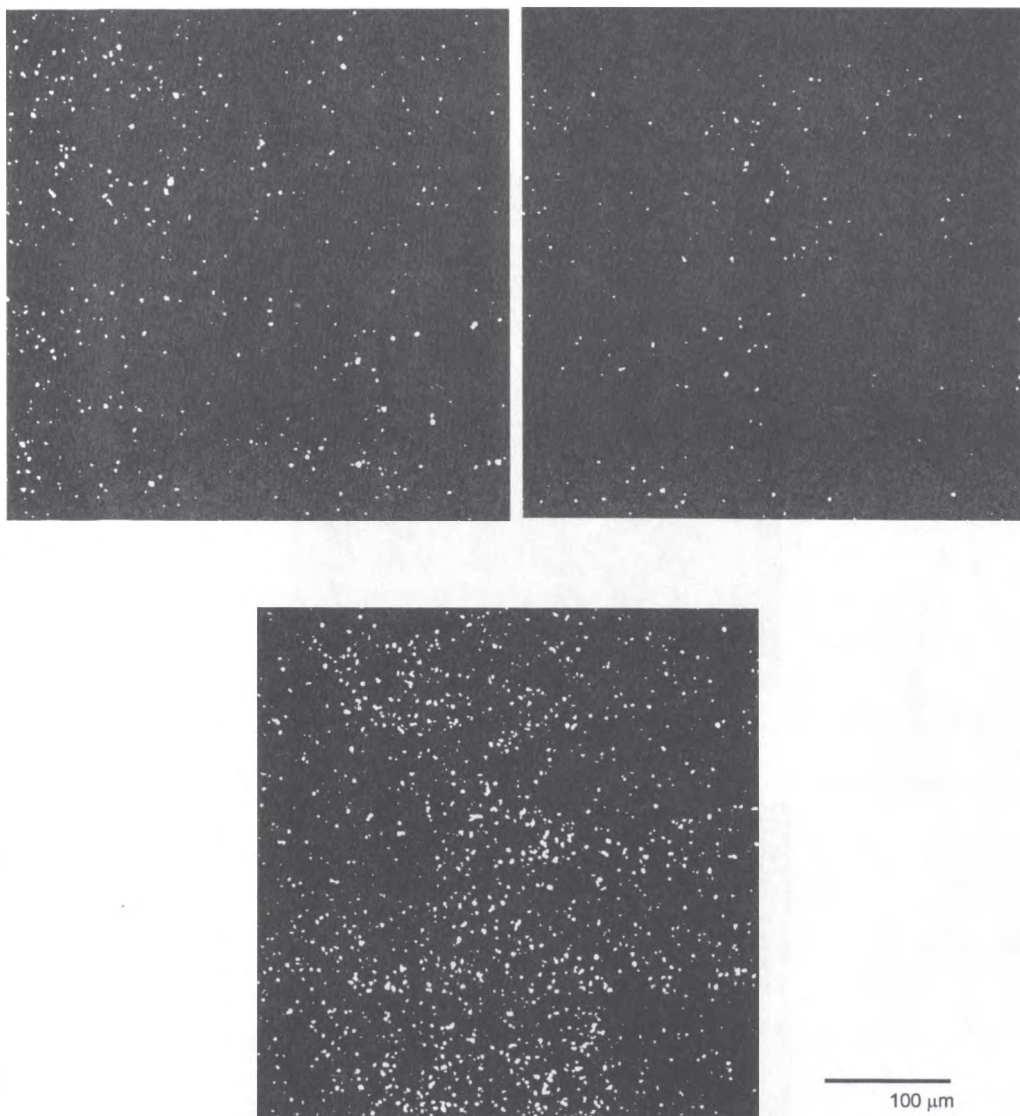
Rys. 2. Obrazy *LST* monokryształów o dobrej stechiometrii: a) kryształ nr 429, b) kryształ nr 434, c) kryształ nr 428; obrazy pochodzą ze środka płytek odciętych od strony I płaszczyzny kryształu.



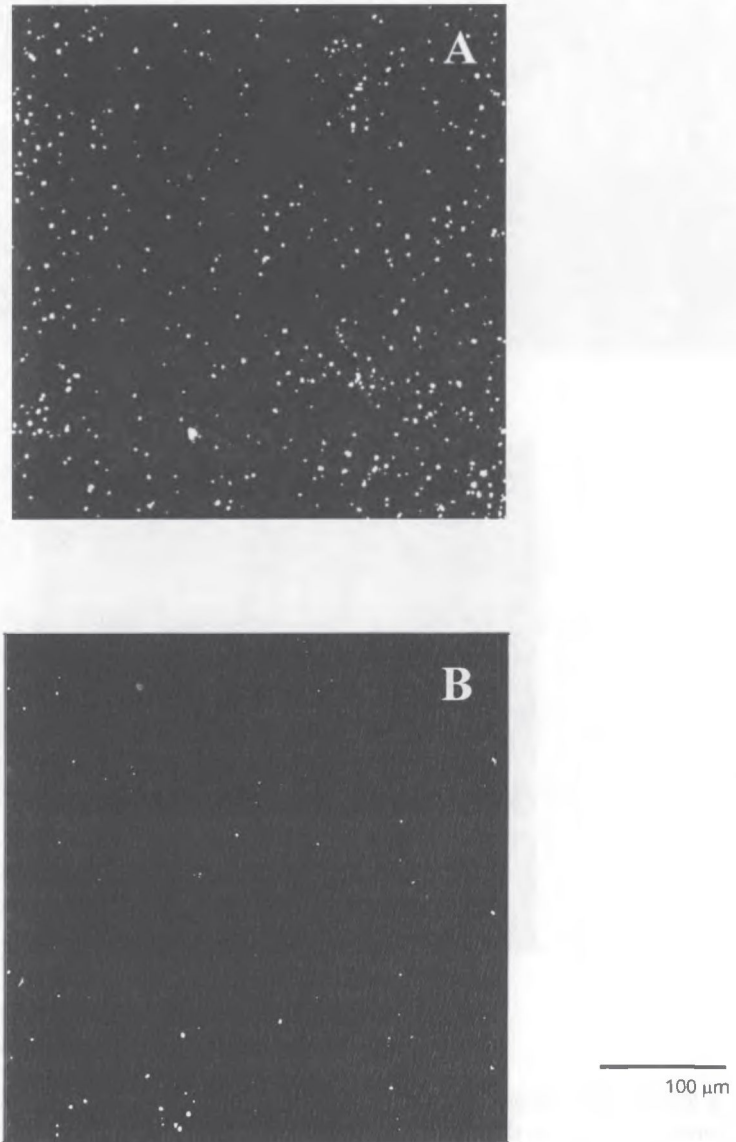
Rys. 3. Rozkład precypitatów wzdłuż promienia płytek.



Rys. 4. Typowe rozkłady dyslokacji wzdłuż promienia płytek.

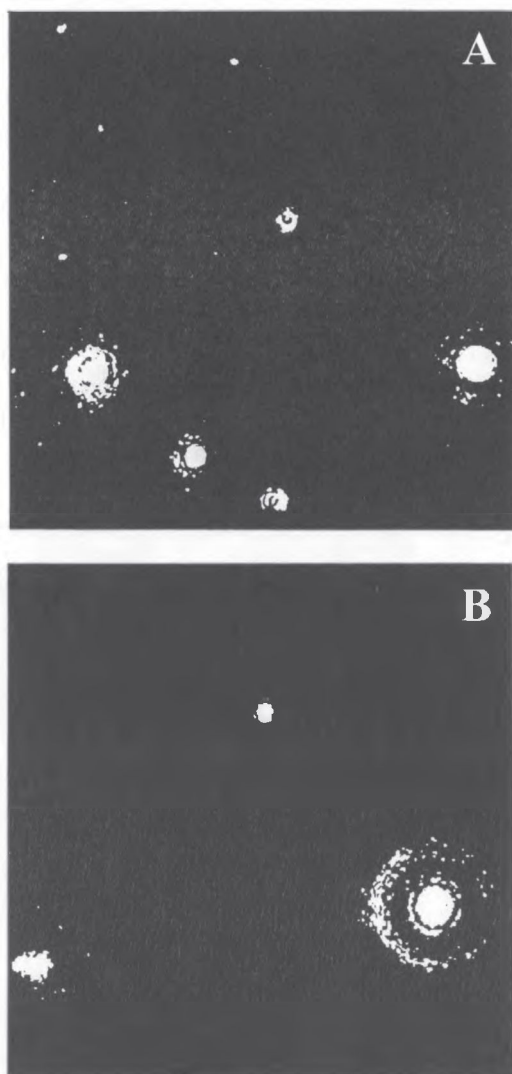


Rys. 5. Obraz *LST* wzdłuż promienia płytki kryształu nr 429: a) środek kryształu, b) środek promienia, c) brzeg płytki; płytka pochodzi od strony I płaszczyzny kryształu.



Rys. 6. Obraz *LST* kryształu 433: a) od strony I płaszczyzny kryształu, b) od strony II płaszczyzny kryształu; obrazy pochodzą ze środka płytki.

Pewną grupę kryształów w eksperymentach stanowiły kryształy otrzymane w warunkach niestechiometrii w kierunku nadmiaru In (321, 339, 385, 432, 435). Dla tych kryształów na obrazach *LST* obserwuje się duże jasne obiekty o różnym zagęszczeniu i wielkości (Rys. 7). Ich rozkład oraz wielkości nie wykazują zależności od miejsca pomiaru (środek, połowa promienia, brzeg płytki) ani od płaszczyzny monokryształu (początek, koniec kryształu). Ich występowanie także nie jest uwarunkowane zawartością wody w topniku.

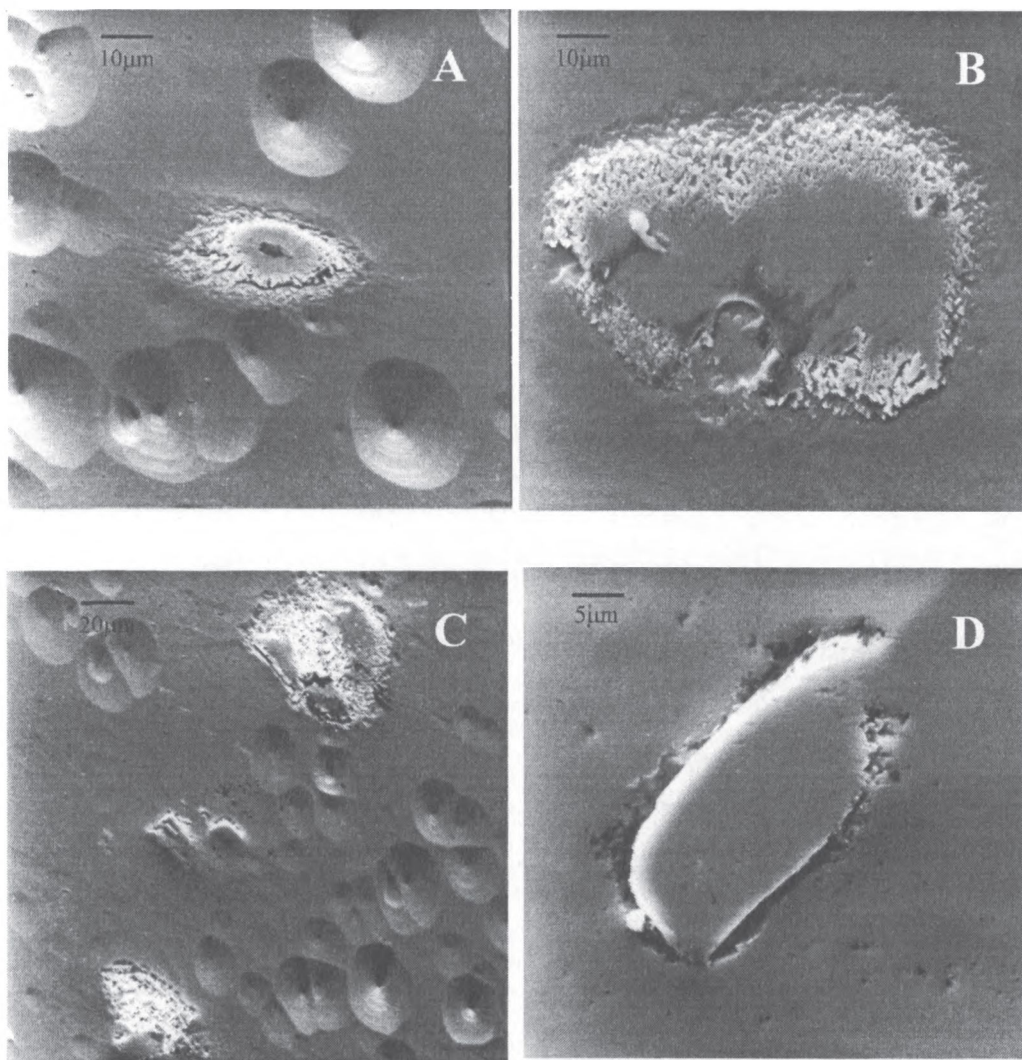


Rys. 7. Obraz *LST* dla kryształów niestechiometrycznych: a) 432, b) 435; obrazy pochodzą ze środka płytki.

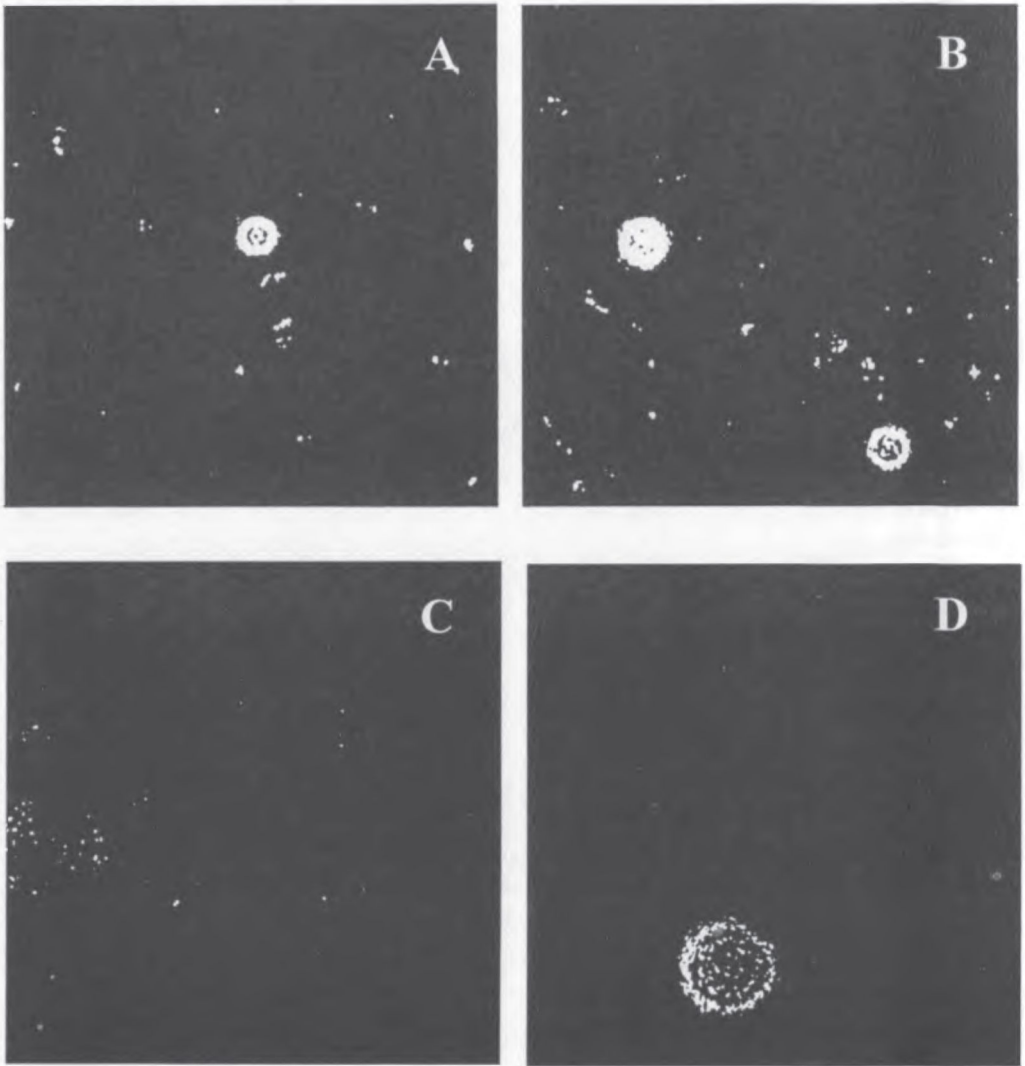
Do identyfikacji ujawnionych metodą *LST* dużych obiektów oraz badań innych defektów struktury, w niektórych kryształach zastosowano metodę obserwacji mikroskopowej płytek trawionych w roztworze H. Dla niektórych kryształów (432, 435) oprócz jamek trawienia odpowiadającym dyslokacjom obserwowano nietypowe obiekty, o rozmiarach w zakresie $10 \div 100 \mu\text{m}$. Przykłady obrazów tych obiektów przedstawiono na Rys. 8. Trawienie wokół tych obiektów przebiegało w sposób nieregularny. Próba ich identyfikacji pod względem składu chemicznego poza atomami In i P nie ujawniła innych pierwiastków, np. Fe (kryształy domieszkowane Fe). Obiekty te są najprawdopodobniej przyczyną silnych efektów rozproszeń obserwowanych przy badaniu monokryształów metodą *LST*. W obrazie *LST* ze względu na technikę obserwacji (obraz pochodzi z pewnego obszaru w przestrzeni) dokładne określenie wymiarów centrów rozpraszania jest trudne. Można jednak szacować, że ich wielkości są porównywalne z rozmiarami obiektów ujawnionych metodą trawienia.

W technologii wytwarzania kryształów InP (szczególnie dla kryształów półizolacyjnych o niskiej koncentracji Fe) bardzo istotne jest wygrzewanie kryształu [8], jednak szereg zjawisk powodujących zmiany własności materiału w tym procesie jest do dnia dzisiejszego niewyjaśnionych. W celu zbadania wpływu obróbki termicznej na obraz mikrowydzieleń, niektóre z badanych monokryształów (zawierające inkluzje In) poddano obróbce termicznej. Istotną zmianę w obrazie *LST* obserwuje się dopiero po wygrzaniu monokryształu w temperaturze $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Wygrzanie w tej temperaturze powoduje rozdyfundowanie dużych mikrowydzieleń oraz zanik mniejszych (Rys. 9). Obniżenie gęstości precypitatów jest ważne ze względu na poprawę własności materiału, tzn. ewentualny wzrost ruchliwości nośników oraz poprawę jednorodności własności elektrycznych kryształu.

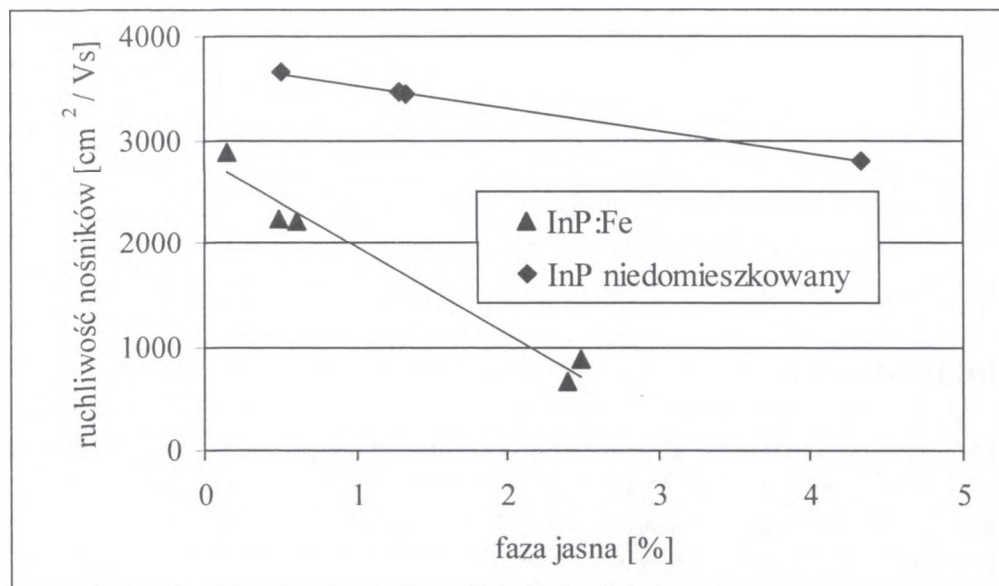
Dla monokryształów domieszkowanych S przyjmując ten sam stopień kompensacji niższą ruchliwość obserwuje się w kryształach, w którym jest wyższa gęstość mikrowydzieleń. Podobną zależność można zauważyć dla kryształów niedomieszkowanych (432, 429), posiadających porównywalną koncentrację nośników i porównywalny stopień kompensacji. Dla wszystkich kryształów niedomieszkowanych oraz InP:Fe ze wzrostem gęstości precypitatów maleje ruchliwość nośników prądu (Rys. 10).



Rys. 8. Przykładowe obrazy mikrostruktury otrzymane przy użyciu mikroskopu skaningowego obserwowane w obrazie elektronów wtórnych: a, b, c) kryształ nr 432, d) kryształ nr 435.



Rys. 9. Obrazy *LST* kryształu 385: a) przed wygrzaniem brzeg płytki, b) przed wygrzaniem środek płytki, c) po wygrzaniu w temperaturze 900°C brzeg płytki, d) po wygrzaniu w temperaturze 900°C środek płytki.



Rys. 10. Zależność ruchliwości nośników prądu od gęstości precypitatów dla kryształów niedomieszkowanych oraz InP:Fe.

3. WNIOSKI

W pracy przedstawione są szczegółowe badania mikrowydzieleń obserwowanych w monokryształach InP niedomieszkowanych i InP:Fe, InP:S. Badania przeprowadzono przy wykorzystaniu metod trawienia i obserwacji w mikroskopie skaningowym oraz rozproszenia światła laserowego *LST*. Po trawieniu w roztworze selektywnym w materiale niestechiometrycznym oprócz dyslokacji obserwuje się obiekty o różnym kształcie. Centra rozpraszające ujawnione w obrazie *LST* oraz obiekty obserwowane w mikroskopie skaningowym, ujawnione po trawieniu chemicznym, wiązane są z wydzieleniami indu. Badania metodą *LST* wykazały, że rozkład gęstości mikrowydzieleń w płytkach z początku monokryształu posiada kształt zbliżony do rozkładu dyslokacji. Prawdopodobnie, tak jak w SI GaAs wydzielania skupiają się głównie na dyslokacjach. Gęstość mikrowydzieleń maleje wzdłuż długości kryształu, co sugeruje, że nadmiarowy In zawarty w fazie ciekłej InP jest absorbowany przez B_2O_3 . Badania mikrowydzieleń w kryształach wygrzewanych w różnych temperaturach (700, 800, 900°C) wykazują, że istotne zmiany obserwuje się po wygrzaniu w temperaturze 900°C. W tej temperaturze następuje rozdyfundowanie wytrąconego indu. Wyniki pomiarów para-

metrów elektrycznych wskazują na wpływ mikrowydzieleń na wartości ruchliwości nośników. Jej wartość maleje ze wzrostem gęstości mikrowydzieleń.

Przedstawione rezultaty badań wskazują na nowe aspekty metody *LST*. Obok możliwości oceny jednorodności kryształu rozpraszanie światła laserowego nadaje się do wstępnej oceny stechiometrii. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że dla kryształów o porównywalnej zawartości zanieczyszczeń, gęstość mikrowydzieleń może być korelowana z parametrami elektrycznymi monokryształów.

LST jest metodą szybką, nieniszczącą i może być stosowana do kontroli jakości kryształu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Miyazawa S.: Effect of dislocations on GaAs MESFET threshold voltage and the growth of dislocation-free SI GaAs. *Progr. Cryst. Growth and Charact.*, 23, 1991, 23
- [2] Landolt-Börnstein, Vol. 17 Semiconductors; Technology of III-V
- [3] Veyher J. L.: Revealing of defects in InP by shallow submicron photoetching. *J. Appl. Phys.*, 58(1), 1985, 219
- [4] Huber A.M., Linh N.T: Revelation metallographique des défauts cristallins dans InP. *J. Cryst. Growth*, 29, 1975, 80
- [5] Clark R.C., Robertson D.S., Ware A.W.: A preliminary study of dislocations in indium and gallium phosphides. *J. Mater. Sci.*, 8, 1973, 1349
- [6] L'Haridon H.: Inhomogeneity in a semi-insulating indium phosphide ingot. *J. Cryst. Growth*, 113, 1991
- [7] Hirano R.: Microdefects in InP crystal grown by the liquid-encapsulated Czochralski method. *J. Cryst. Growth*, 134, 1993, 81
- [8] Avella M., Fornari R.: Uniformity and physical properties of semi-insulating Fe-doped InP after wafer or ingot annealing. *J. Appl. Phys.*, 82, 1997, 3836

INVESTIGATION OF PRECIPITATES IN InP SINGLE CRYSTALS

Summary

Distribution and density of precipitates in undoped Fe or S doped InP single crystals and their changes by thermal treatments have been studied. Light Scattering Tomography (*LST*) and chemical etching was used. Results show that the density of precipitates can be correlated with electrical parameters of material.

BADANIE WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNYCH I MATERIAŁOWYCH KRYSZTAŁÓW METODĄ RAMANOWSKIEGO ROZPRASZANIA ŚWIATŁA

Marek Kozielski¹, Mirosław Szybowicz¹

Przedstawiono możliwości wyznaczania niektórych wielkości optycznych i materiałowych jakie dają badania widm ramanowskiego rozpraszania światła w dwuskładnikowych kryształach ZnSe i w trójskładnikowych kryształach $Zn_{1-x}A_xSe$, gdzie $A = Mg, Be$. Pomiar częstotliwości podłużnego i poprzecznego fononu optycznego, szerokości połówkowej, częstotliwości plazmonowej, stałej tłumienia plazmonu i fononu dają informacje o koncentracji swobodnych nośników i mechanizmach rozpraszania w kryształach dwuskładnikowych. Pozwalają określić dla tych kryształów współczynniki sztywności i parametr naprężenia wewnętrznego w funkcji koncentracji nośników ładunku. Wyznaczenie modów zlokalizowanych w kryształach trójskładnikowych pozwala określić system zachowań fononów optycznych. Rozważania teoretyczne (model MREI) i dane doświadczalne umożliwiają określenie optycznej i statycznej przenikalności elektrycznej i stałych siłowych występujących pomiędzy atomami w tych materiałach. Badania widm absorpcji dają możliwość poznania zależności przerwy energetycznej kryształów trójskładnikowych w szerokim zakresie wartości stężenia molowego atomów Mg i Be, wprowadzanych do kryształu ZnSe w miejscu atomu Zn.

1. WSTĘP

Związki półprzewodnikowe grupy II-VI układu okresowego pierwiastków charakteryzują się czterema elektronami walencyjnymi przypadającymi na każdy atom. W konsekwencji synteza kryształów prowadzi to do uzyskania dwóch typów struktur krystalicznych: struktury krystalizującej w układzie regularnym i krystalizującej w układzie heksagonalnym.

Półprzewodnikowe kryształy selenku cynku (ZnSe) oraz trójskładnikowe kryształy selenku magnezowo-cynkowego ($Zn_{1-x}Mg_xSe$) i selenku berylowo-cynkowego ($Zn_{1-x}Be_xSe$) otrzymywane były wysokociśnieniową metodą Bridgmana. Obróbka cieplna kryształów ZnSe w ciekłym cynku powodowała zmia-

¹ Wydział Fizyki Technicznej, Katedra Spektroskopii Optycznej, Politechnika Poznańska, 60-965 Poznań, ul. Piotrowo 3, e-mail: markoz@fizyka.phys.put.poznan.pl

nę ruchliwości i koncentracji swobodnych nośników. Trójskładnikowe kryształy selenku cynku typu $Zn_{1-x}A_xSe$, są kryształami niejednorodnymi, z gradientem składu wzdłuż osi wzrostu, powstającego w wyniku segregacji atomu A (Mg lub Be) podczas procesu wzrostu. Maksymalna rozpuszczalność atomu Mg w kryształach ZnSe wynosi około 45 %, natomiast maksymalna rozpuszczalność atomu Be - wynosi około 40 %. Na podstawie badań rentgenograficznych określono strukturę krystalograficzną kryształów dla różnych stężeń molowych atomu A. Kryształ $Zn_{1-x}Mg_xSe$ krystalizował w strukturze regularnej dla stężenia molowego Mg poniżej $x = 0,185$, natomiast w strukturze heksagonalnej - powyżej tego stężenia. Kryształ $Zn_{1-x}Be_xSe$ krystalizował w strukturze regularnej dla wszystkich badanych stężeń molowych atomu Be.

1. BADANIE KRYSZTAŁÓW SELENKU CYNKU

1.1. Badanie oddziaływania plazmon-fonon

W kryształach związków półprzewodnikowych II-VI, swobodne nośniki oddziałują z podłużnymi optycznymi drganiami sieci poprzez ich makroskopowe pola elektryczne. W wyniku tych oddziaływań można obserwować w widmach ramanowskiego rozpraszania światła mieszane mody plazmon-fonon zamiast niezaburzonych podłużnych fononów optycznych [1].

Kolektywne drgania objętościowe gęstości nośników ładunku oddziałują z optycznymi fononami podłużnymi wtedy, kiedy fonon tworzy podłużne pole elektryczne, mogące oddziaływać z gęstością ładunku plazmonu. Częstotliwości wypadkowych związanych modów określone są pierwiastkami równania $Re\{\epsilon\} = 0$. Dla małych wartości wektora falowego przenikalność elektryczna opisana jest funkcją:

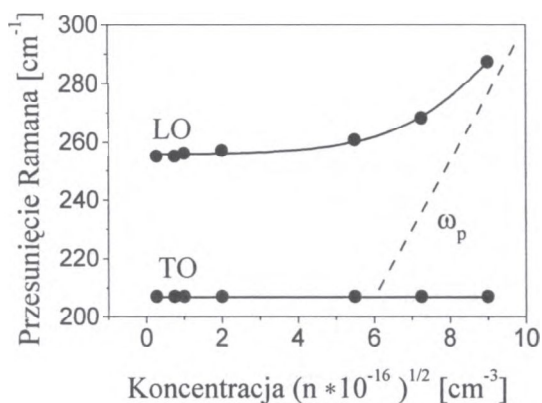
$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_f} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \right) \quad (1)$$

gdzie częstotliwość plazmonu

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{\epsilon_{\infty} m_e^*} \quad (2)$$

n jest koncentracją swobodnych nośników ładunku, m_e^* - masą efektywną elektronu, ω_{LO} i ω_{TO} - częstotliwościami optycznego fononu podłużnego i poprzecz-

nego, γ - stałą tłumienia plazmonu, a Γ_f - stałą tłumienia fononu. Równanie (1) jest równaniem kwadratowym względem częstotliwości ω i jego rozwiązania spełniają nierówności: $\omega_+ > \omega_{LO}$, ω_p oraz $\omega_- < \omega_{TO}$, ω_p . Dla dużych wartości współczynnika tłumienia plazmonu γ , gałąź ω_- może być tak rozmyta, że praktycznie nie można jej zmierzyć [2].



Rys. 1. Przesunięcie ramanowskie fononów optycznych LO i TO oraz częstotliwość plazmonu w funkcji koncentracji swobodnych nośników ładunku, dla kryształów ZnSe.

Eksperymentalną zależność przesunięcia częstotliwości ramanowskiej dla kryształów ZnSe w zależności od koncentracji swobodnych nośników ładunku przedstawiono na Rys.1. Częstotliwość fononu TO jest stała dla wszystkich wartości koncentracji, częstotliwość fononu LO odpowiada gałęzi ω_+ w rozwiązaniu równania (1), częstotliwość plazmonu wyznaczoną z równania (2) zaznaczoną linią przerywaną.

Ramanowskie rozpraszanie światła związane z oddziaływaniem plazmon-fonon można wytłumaczyć bądź fluktuacją gęstości ładunku, bądź mechanizmem potencjału deformacyjnego i mechanizmem elektrooptycznym. Mechanizm potencjału deformacyjnego powstaje w wyniku modulacji polaryzowalności elektronów związanych, poprzez wychylenia atomów z położenia równowagi. W mechanizmie elektrooptycznym modulacja energii polaryzacji realizowana jest przez wypadkowe podłużne pole elektryczne. Wzajemne oddziaływanie spowodowane tymi dwoma mechanizmami, podporządkowane jest tym samym regułom wyboru, co oddziaływanie plazmonu z podłużnym fononem optycznym.

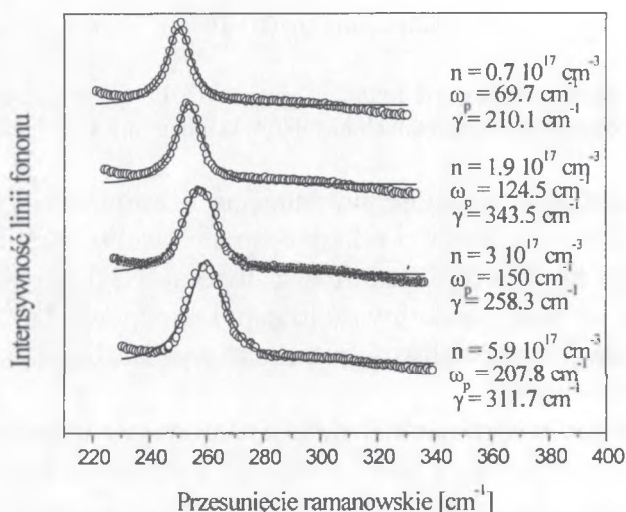
Wypadkowa intensywność rozpraszania światła na związanych modach plazmon-fonon, zależna od fluktuacji gęstości ładunku (I_B) oraz od mechanizmu

potencjału deformacyjnego i mechanizmu elektrooptycznego (I_A) jest dana równaniem [1, 3]:

$$I = I_A + I_B = (A + BK) (\omega_r / c)^2 (n_\omega + 1) \text{Im}\{-1/\epsilon\} \quad (3)$$

Wyrażenia A i B są stałymi dopasowania, zależnymi między innymi od koncentracji swobodnych nośników, częstotliwości plazmonu, częstotliwości fononu TO i LO, stałej tłumienia plazmonu oraz fononu, natomiast stała K jest wielkością niezależną od częstotliwości, ω_r - częstotliwość fotonu rozproszonego, n_ω - czynnik Bosego-Einsteina.

Widma kryształów ZnSe wykazują dwa silne pasma odpowiadające optycznemu fononowi LO oraz TO. Dla fononu TO położenie i szerokość połówkowa w funkcji koncentracji nośników jest stała. Natomiast położenie i szerokość połówkowa fononu LO zmienia się wraz ze wzrostem koncentracji nośników - Rys. 2.

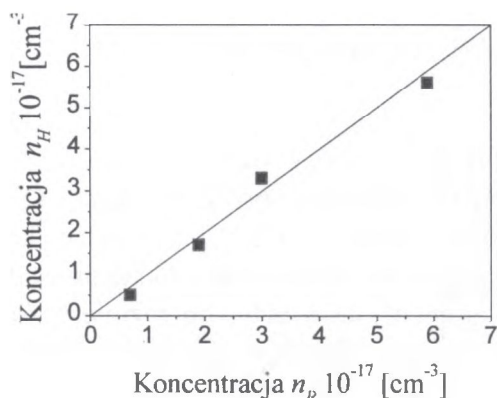


Rys. 2. Widma ramanowskiego rozpraszania światła dla kryształów ZnSe o różnych koncentracjach swobodnych nośników ładunku. Puste kółka - wyniki eksperymentalne, linia ciągła - dopasowanie teoretyczne przy założeniu, że częstotliwość ω_p , tłumienie plazmonu γ i koncentracja n są parametrami dopasowania.

Na Rys. 2 przedstawiono dopasowanie obliczeń teoretycznych (linia ciągła) do eksperymentalnego kształtu fononu LO (punkty), metodą różniczkowego poprzecznego przekroju czynnego na rozpraszanie. Do obliczeń przyjęto, że

częstotliwość plazmonu ω_p , stała tłumienia plazmonu γ i koncentracja swobodnych nośników n są parametrami zmiennymi. W zakresie niższych częstotliwości oddziaływanie plazmon-fonon jest czułe na działanie tzw. współczynnika Fausta-Henry'ego [4] i dopasowanie wyników doświadczalnych do teoretycznych jest dobre.

Wartość stałej tłumienia plazmonu decyduje o tym w jakim stopniu składowa I_A lub I_B , wzór (3), wnosi wkład do intensywności rozpraszania ramanowskiego. Dla wszystkich badanych kryształów selenku cynku, częstotliwość plazmonowa ω_p była zawsze mniejsza od stałej tłumienia plazmonu γ , czyli plazmon był całkowicie tłumiony. Wynik ten wskazuje, że w tych kryształach główną przyczyną rozpraszania jest mechanizm potencjału deformacyjnego i mechanizm elektrooptyczny.



Rys. 3. Zależność koncentracji swobodnych nośników ładunku w kryształach ZnSe wyznaczonej z efektu Halla (n_H), od koncentracji wyznaczonej z widm ramanowskiego rozpraszania światła (n_R).

Wartości koncentracji swobodnych nośników ładunku, otrzymane z obliczeń (Rys. 2), można porównać z odpowiednimi wartościami koncentracji, wyznaczonymi z pomiarów efektu Halla. Porównanie takie przedstawione jest na Rys. 3. Na podstawie omówionych badań można stwierdzić, że metodą ramanowskiego rozpraszania światła można określać koncentrację swobodnych nośników i można ją stosować do badania gotowych elementów elektronicznych. Ponadto, w przeciwieństwie do pomiarów efektu Halla, metoda ta jest nieniszczącą metodą badania właściwości elektrycznych kryształów. Proces wytwa-

rzania kontaktów omowych, konieczny w badaniach efektu Halla, jest procesem naruszającym parametry elektryczne w wyniku działań termicznych.

1. 2. Badanie właściwości sprężystych

Jeżeli komórka elementarna kryształu jest jednorodnie deformowana, to wiązania wewnętrzne pomiędzy atomami tego kryształu ulegają pewnym zmianom. Znajomość tych zmian jest ważna dla opisu właściwości sprężystych badanego materiału. Związki wiążące siły oddziaływania pomiędzy atomami sieci krystalicznej i współczynnikami sztywności podawane są przez wielu autorów [5-7].

Zakładając uproszczony model pola sił walencyjnych, opisany przez Musgrave i Pople [8], stałe siłowe dla dwóch różnych atomów w komórce elementarnej związane są między sobą następującą zależnością:

$$F_n = 1/2(F_n^1 + F_n^2) \quad (4)$$

gdzie n przyjmuje wartości r , ϑ , $r\vartheta$, które opisują długość wiązania atomu w stanie równowagi (r) oraz kąt utworzony przez te wiązania (ϑ).

Dla kryształów o strukturze regularnej w modelu krótkozasięgowych sił oddziaływania Keatinga, należy uwzględnić dodatkowe siły odpychania, zależne od efektywnego ładunku jonów sztywno rozmieszczonych w sieci krystalicznej [5]. Dla pojedynczego wiązania oznacza to, że energia odkształcenia w wyniku deformacji musi być uzupełniona o czynnik uwzględniający wytrzymałość wiązania na zginanie. Dla struktury regularnej, w modelu tym, trzy współczynniki sztywności C_{11} , C_{12} , C_{44} oraz parametr naprężenia wewnętrznego ξ , wyrażone są przez trzy parametry α , β i S , w następujący sposób:

$$C_{11} = (\alpha + 3\beta)a^{-1} - 0,0829SC_0 \quad (5)$$

$$C_{12} = (\alpha - \beta)a^{-1} - 0,136SC_0 \quad (6)$$

$$C_{44} = (\alpha + \beta)a^{-1} - 0,136SC_0 - C\xi^2 \quad (7)$$

$$C = (\alpha + \beta)a^{-1} - 0,266SC_0 \quad (8)$$

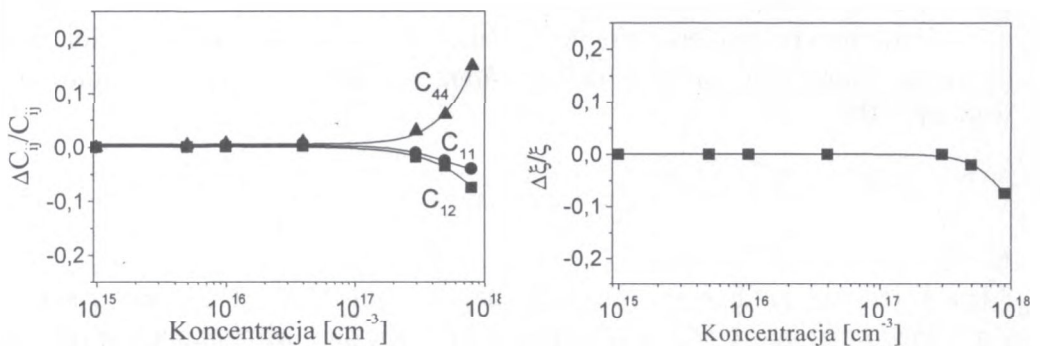
$$\xi = [(\alpha - \beta)a^{-1} - 0,294SC_0](1/C) \quad (9)$$

gdzie stałe $C_0 = e^2(a\sqrt{3/4})^4 \quad (10)$

$$S = (V_a \mu / 4\pi e^2) (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2) \quad (11)$$

We wzorach tych stała C_0 ma wymiar współczynnika sztywności, a jest stałą sieci struktury regularnej, V_a - objętością komórki elementarnej, μ - masą zredukowaną. Parametry α , β i S interpretowane są jako: centralna stała siłowa proporcjonalna do wartości siły rozciągającej wiązanie (α), niecentralna stała siłowa proporcjonalna do wartości siły zginającej wiązanie (β), stała siłowa odpowiedzialna za oddziaływanie kulombowskie (S). Parametr S , można wyznaczyć doświadczalnie, dokonując pomiaru położenia podłużnych (ω_{LO}) i poprzecznych (ω_{TO}) fononów optycznych metodą ramanowskiego rozpraszania światła. Szczególne znaczenie ma obliczenie parametru naprężenia wewnętrznego, którego bezpośredni pomiar np. metodą promieniowania rentgenowskiego, jest dla większości materiałów niezwykle trudny.

Na Rys. 4 przedstawiono względną zmianę współczynników sztywności C_{ij} oraz parametru naprężenia wewnętrznego ξ w zależności od koncentracji swobodnych nośników ładunku w kryształach ZnSe. Względna zmiana współczynników sztywności C_{11} i C_{12} maleje, a współczynnika C_{44} rośnie dla kryształów o koncentracji powyżej $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, natomiast względna zmiana parametru naprężenia wewnętrznego $\Delta\xi/\xi$ maleje dla kryształów ZnSe, o koncentracji nośników powyżej 10^{17} cm^{-3} .



Rys. 4. Względna zmiana współczynników sztywności C_{ij} oraz parametru naprężenia wewnętrznego ξ dla kryształów ZnSe w funkcji koncentracji swobodnych nośników ładunku.

Kryształy ZnSe otrzymywane wysokociśnieniową metodą Bridgmana zawierają obszary, w których występuje nadmiar selenu, zbliżnienia jak również defekty struktury [9]. Proces wygrzewania kryształu w ciekłym cynku powoduje z

jednej strony zmianę koncentracji swobodnych nośników ładunku, z drugiej strony usuwanie zblźniaczeń i defektów, a zatem w końcowym efekcie powoduje obniżenie naprężeń wewnętrznych w kryształach.

2. BADANIE MIESZANYCH KRYSZTAŁÓW SELENKU CYNKU

2.1. Wyznaczanie modów zlokalizowanych

Rozważając półprzewodnikowe kryształy trójskładnikowe opisane formułą $A_{1-x}B_xC$ jako kryształy pseudo dwuatomowe, możemy posłużyć się modelem liniowego łańcucha dwuatomowego, w celu wyznaczenia częstotliwości modów zlokalizowanych. Zastąpienie jednego atomu innym atomem w sieci krystalicznej (wprowadzenie atomu B) może powodować wystąpienie modu lokalnego. Jest on położony powyżej gałęzi drgań optycznych lub modu wewnętrznego usytuowanego w przerwie częstotliwościowej pomiędzy gałęzią drgań optycznych i akustycznych [10]. Mody te można obserwować metodami spektroskopii podczerwieni lub spektroskopii ramanowskiej [11]. Określenie położenia i podanie parametrów modu związanego z wprowadzonym atomem B, pozwala na opis zachowania się fononów optycznych. Dla kryształów trójskładnikowych występują dwa systemy zachowań fononów optycznych - system kryształów jednomodowych lub system kryształów dwumodowych.

W modelu liniowego łańcucha dwuatomowego zakłada się, że jeden z atomów jednowymiarowej, dwuatomowej sieci krystalicznej zostaje zastąpiony przez inny atom (zastąpienie atomu A atomem B). Częstotliwość modu lokalnego można zatem obliczyć jako funkcję parametru defektu masy ϵ , zdefiniowaną wzorem [12]:

$$\epsilon_j = 1 - M/M_j \quad (12)$$

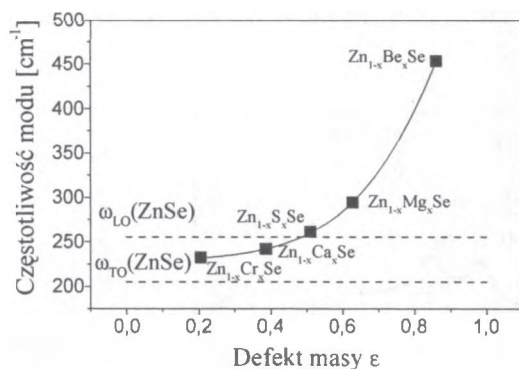
gdzie M jest masą atomową wprowadzonego atomu, M_j ($j = 1, 2$) - masą atomową jednego z atomów podstawowej sieci krystalicznej. Minimalną wartość defektu masy ϵ_j , konieczną dla formowania się modu lokalnego, można wyznaczyć z równania:

$$\omega_{\text{lok}}(\epsilon_j) \geq \omega_{\text{LO}}(M_1, M_2) \quad (13)$$

W przeciwieństwie do modów lokalnych, które w większości przypadków są zawsze łatwo obserwowane eksperymentalnie, mody wewnętrzne mogą być

zwykle obserwowane wyłącznie w niskich temperaturach, gdzie tłumienie przez inne mody jest bardzo małe. Tłumienie to jest uzależnione od gęstości stanów, wobec czego wewnętrzne mody mogą być zaobserwowane dla kryształów, w których odseparowanie częstotliwości modów LO-TO jest duże oraz mod wewnętrzny ma częstotliwość bliską częstotliwości optycznego fononu LO.

Korzystając z modelu liniowego łańcucha dwuatomowego można obliczyć częstotliwości modów lokalnych - Rys. 5. Dla wszystkich kryształów spełniony jest warunek, że masa atomowa wprowadzonego atomu (Be, Mg, S, Ca, Cr) jest mniejsza od masy atomowej atomu cynku. Wszystkie te kryształy trójskładnikowe posiadają zatem mod lokalny oraz mod wewnętrzny. W celu obliczenia wartości defektu masy i częstotliwości modu lokalnego, wykorzystano wartości masy atomowej atomów zastępujących atom Zn oraz wyznaczone doświadczalnie częstotliwości fononów optycznych TO i LO dla kryształu dwuskładnikowego ZnSe.



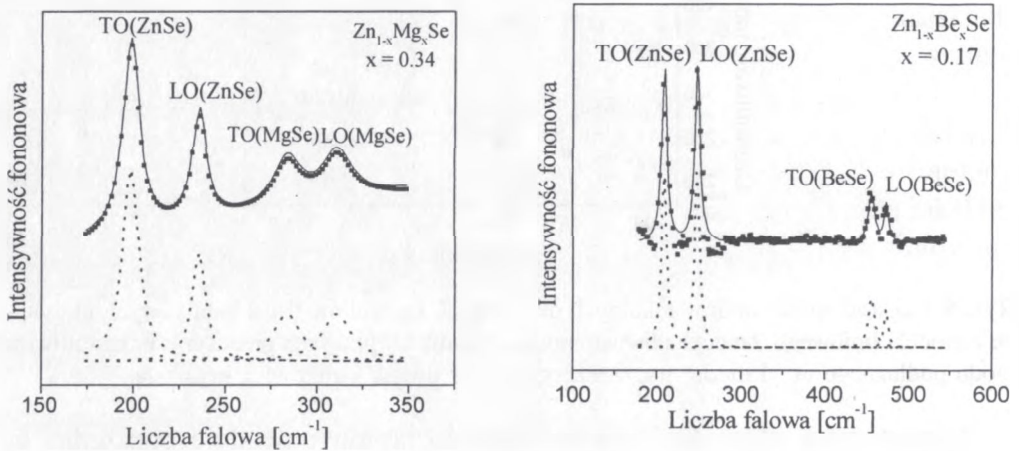
Rys. 5. Częstotliwości modów lokalnych dla różnych kryształów trójskładnikowych otrzymane z modelu liniowego łańcucha dwuatomowego. Linia kropkowana przedstawia częstotliwość modu podłużnego ω_{LO} i modu poprzecznego ω_{TO} w dwuskładnikowym kryształ ZnSe.

Wzrost masy atomowej wprowadzanego atomu powoduje obniżenie się wartości parametru defektu masy, a tym samym obniżenie wartości częstotliwości modu lokalnego. Dla kryształów trójskładnikowych Zn $_{1-x}$ Ca $_x$ Se oraz Zn $_{1-x}$ Cr $_x$ Se częstotliwość modu lokalnego ma wartość pomiędzy częstotliwościami poprzecznego i podłużnego fononu optycznego pochodzącego od kryształu ZnSe. W takim przypadku nie można obserwować eksperymentalnie modów lokalnych, ponieważ są one silnie tłumione poprzez "czyste" mody TO(ZnSe) i LO(ZnSe). Duża wartość częstotliwości modu lokalnego w przypadku podstawienia atomu o małej masie atomowej, spowodowana jest wystę-

powaniem małych wartości stałych siłowych pomiędzy atomami sieci macierzystej a wprowadzonym atomem, w stosunku do stałych siłowych występujących pomiędzy atomami macierzystej sieci krystalicznej. Oznacza to, że wprowadzony atom jest słabo związany z macierzystą siecią krystaliczną.

Widmo ramanowskiego rozpraszania światła kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ oraz $Zn_{1-x}Be_xSe$ składa się z dwóch odseparowanych par pasm - Rys. 6. Stwierdzono, że jedną parę fononów optycznych tworzą fonony TO(ZnSe)- i LO(ZnSe)-podobne, natomiast druga para składa się z fononów TO(MgSe)-podobnych i LO(MgSe)-podobnych dla kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ oraz odpowiednio TO(BeSe)-podobnych i LO(BeSe)-podobnych dla kryształów $Zn_{1-x}Be_xSe$.

Porównując widma rozpraszania obu kryształów można zauważyć, że położenie fononów optycznych TO i LO pochodzących od MgSe i BeSe jest różne. Wiąże się to z wystąpieniem modu lokalnego o różnej częstotliwości, pochodzącego od wprowadzonego atomu (Mg lub Be). Zastąpienie atomu Zn w kryształach ZnSe atomem Mg lub Be powoduje pojawienie się w obu przypadkach w widmie ramanowskim modów lokalnych powyżej gałęzi optycznej.

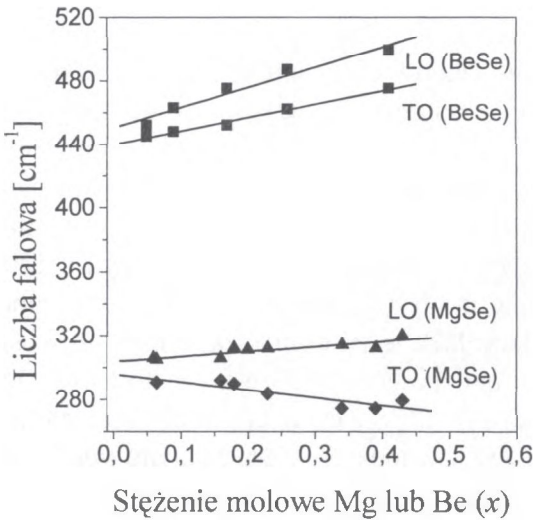


Rys. 6. Widma rozpraszania światła kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ i $Zn_{1-x}Be_xSe$. Punkty - wyniki eksperymentalne, linia ciągła - dopasowanie krzywą Lorentza, linia przerywana - rozseparowane linie na podstawie dopasowania teoretycznego.

Dokładniej, wprowadzenie atomu Be ($m_{Be} < m_{Mg}$) do ZnSe związane jest z pojawieniem się modu lokalnego o większej częstotliwości, niż częstotliwość modu w przypadku wprowadzenia atomu Mg. Dlatego fonony optyczne BeSe-

podobne są przesunięte w stronę większych liczb falowych niż fonony optyczne MgSe-podobne.

Wzrost stężenia molowego wprowadzonego atomu do kryształu trójskładnikowego powoduje coraz większe rozdzielanie fononów optycznych TO(MgSe)-podobnych i LO(MgSe)-podobnych oraz fononów optycznych TO(BeSe)-podobnych i LO(BeSe)-podobnych, zawężając jednocześnie rozdzielanie modów TO(ZnSe)-podobnych i LO(ZnSe)-podobnych. W konsekwencji prowadzi to do zdegenerowania się tych modów do modu wewnętrznego.



Rys. 7. Zmiana położenia fononów optycznych TO- i LO-podobnych w zależności od stężenia molowego wprowadzonego atomu Mg lub Be. Linia ciągła - liniowe dopasowanie do wyników eksperymentalnych.

Wartości rozszczepienia fononów optycznych TO-podobnych i LO-podobnych będą charakteryzować rodzaj wiązania pomiędzy atomami Zn-Se, Mg-Se i Be-Se. Rysunek 7 przedstawia rozseparowanie fononów optycznych TO(MgSe)-i LO(MgSe)-podobnych, TO(BeSe)- i LO(BeSe)-podobnych oraz ich liniowe dopasowanie.

Założenie liniowości zmiany położenia fononów optycznych w funkcji stężenia molowego wprowadzonego atomu pozwoliło na wyznaczenie równań liniowych, na podstawie których można obliczyć wartości częstotliwości modów lokalnych dla wartości granicznej stężenia $x = 0$. Znając równania można przewidzieć zachowanie się fononów optycznych dla większych stężeń wprowadzonego atomu oraz wyznaczyć częstotliwości modów dla stężenia granicz-

nego $x = 1$, czyli określić położenie fononów optycznych w hipotetycznych kryształach dwuskładnikowych MgSe oraz BeSe.

2.2. Wyznaczanie stałych optycznych i materiałowych

Jednym z wielu modeli bardzo dobrze opisującym zachowanie się fononów optycznych w półprzewodnikowych kryształach trójskładnikowych o ogólnej formule $A_{1-x}B_xC$, jest *Modified Random Model Isodisplacement* (MREI) [13]. Zakłada on, że częścią $(1-x)$ najbliższych sąsiadów jonów A są jony C, natomiast częścią (x) są jony B. Najbliższymi sąsiadami dla jonów A i B są w komórce elementarnej zawsze jony C. *Model MREI* zdefiniowany jest przez makroskopowe parametry kryształów AC oraz BC. W modelu tym analizuje się kryształ trójskładnikowy dla dwóch granicznych przypadków stężenia wprowadzonego atomu: gdy $x = 0$ otrzymujemy kryształ AC, gdy $x = 1$ - kryształ BC. Model ten rozpatruje zatem zachowanie się fononów optycznych w kryształach trójskładnikowych jako funkcję stężenia molowego x wprowadzonego atomu. Dla przypadku granicznego $x = 0$, mod podłużny LO posiada częstotliwość ω_{LOAC} , mod poprzeczny TO - częstotliwość ω_{TOAC} , czyli częstotliwości modów kryształu AC. Pozostałe mody występujące w widmie ramanowskiego rozpraszania światła są modami lokalnymi domieszki o częstotliwości ω_{lok} . Podobnie, dla przypadku $x = 1$, mod podłużny LO ma częstotliwość ω_{LOBC} , a mod poprzeczny TO częstotliwość ω_{TOBC} , czyli częstotliwości modów kryształu BC. Pozostałe mody LO i TO są modami wewnętrznymi wprowadzonego atomu o wspólnej częstotliwości ω_{wew} . Jeżeli częstotliwość fononu pochodzącego od wprowadzonego atomu ma wartość większą aniżeli częstotliwość fononów macierzystego kryształu dwuskładnikowego - mod taki nazywa *modem lokalnym*. Gdy częstotliwość ta leży w przerwie pomiędzy częstotliwościami modów optycznych i modów akustycznych - mod taki nazywamy *modem wewnętrznym*.

Odpowiednie częstotliwości zdefiniowane są wzorami [14]:

$$\omega_{lok} = \sqrt{\frac{F_{AC}}{m_B}} \quad \omega_{wew} = \sqrt{\frac{F_{BC}}{m_A}} \quad (14)$$

gdzie F_{AC} i F_{BC} są stałymi siłowymi pomiędzy atomami AC i BC, m_B i m_A - masami atomowymi atomu B i atomu A. Dla "czystego" dwumodowego zachowania się fononów optycznych, każda para modów TO-LO, pochodząca od kryształów AC i BC, degeneruje się do modu pochodzącego od wprowadzonego ato-

mu : ω_{lok} - mod lokalny atomu B w kryształach AC, ω_{wew} - mod wewnętrzny atomu A w kryształach BC.

Konieczne jest, aby w modelu MREI wymienione stałe siłowe były zależne od stałych sieci krystalicznej badanych kryształów. Można je przybliżyć funkcją liniową w postaci [17]:

$$f(x) = F \left(1 + \Theta \frac{a_{BC} - a_x}{a_{BC}} \right) \quad (15)$$

gdzie F jest stałą siłową, Θ - parametrem, a_{BC} - stała sieci kryształu BC, a_x - stała sieci krystalicznej kryształu z wprowadzonym atomem B o stężeniu molowym x .

W wyniku obliczeń teoretycznych otrzymujemy odpowiednio dla warunków granicznych stężenia molowego $x = 0$ i $x = 1$, częstotliwości modów „domieszki” w postaci:

$$\omega_{\text{lok}} = \left[\frac{F_{BC} + F_{AB}}{m_C} \left(1 + \Theta \frac{a_{BC} - a_x}{a_{BC}} \right) \right]^{1/2} \quad (16)$$

$$\omega_{\text{wew}} = \left(\frac{F_{AC} + F_{AB}}{m_B} \right)^{1/2} \quad (17)$$

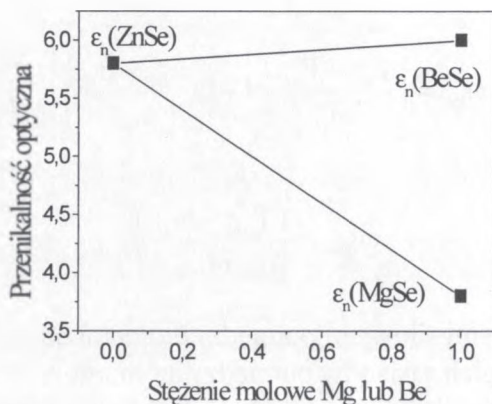
gdzie F_{AC} i F_{BC} są stałymi siłowymi pomiędzy atomami odpowiednich kryształów, F_{AB} - stała siłowa drugich sąsiadów pomiędzy atomami A i B.

Jedną z metod określania przenikalności elektrycznych jest wykorzystanie równania Lyddane'a-Sachs'a-Tellera. Otrzymane z tej zależności wartości przenikalności statycznych i dynamicznych są wartościami wyznaczonymi dla warunków granicznych stężenia molowego wprowadzonego atomu $x = 0$ i $x = 1$. Interesujące jest jednak określenie przenikalności elektrycznej dla kryształu o dowolnym stężeniu molowym wprowadzonego atomu. Można wykorzystać model MREI, który dla dowolnego stężenia molowego atomu B, określa nie tylko teoretyczne wartości częstotliwości fononów optycznych, ale również wartości elektrycznych przenikalności statycznych i optycznych oraz stałe siłowe, występujące pomiędzy poszczególnymi atomami w sieci krystalicznej. Wielkości te są parametrami w modelu MREI. Zakłada się, że optyczna przenikal-

ność elektryczna dla kryształów typu $A_{1-x}B_xC$ jest liniową funkcją stężenia molowego x wprowadzonego atomu i jest opisana równaniem:

$$\varepsilon_n(x) = x\varepsilon_n(AC) + (1-x)\varepsilon_n(BC) \quad (18)$$

Dzięki uzyskanym wartościom przenikalności elektrycznych dla warunków granicznych stężenia molowego, można obliczyć na podstawie wzoru (18) optyczną przenikalność elektryczną dla dowolnego stężenia molowego wprowadzonego atomu. Zmianę optycznej przenikalności elektrycznej kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ i $Zn_{1-x}Be_xSe$ w funkcji stężenia molowego Mg i Be pokazuje Rys. 8. Widać, że w przypadku wzrostu stężenia molowego wprowadzanego atomu Mg (przejście od kryształu ZnSe do kryształu MgSe) optyczna przenikalność elektryczna kryształu maleje.

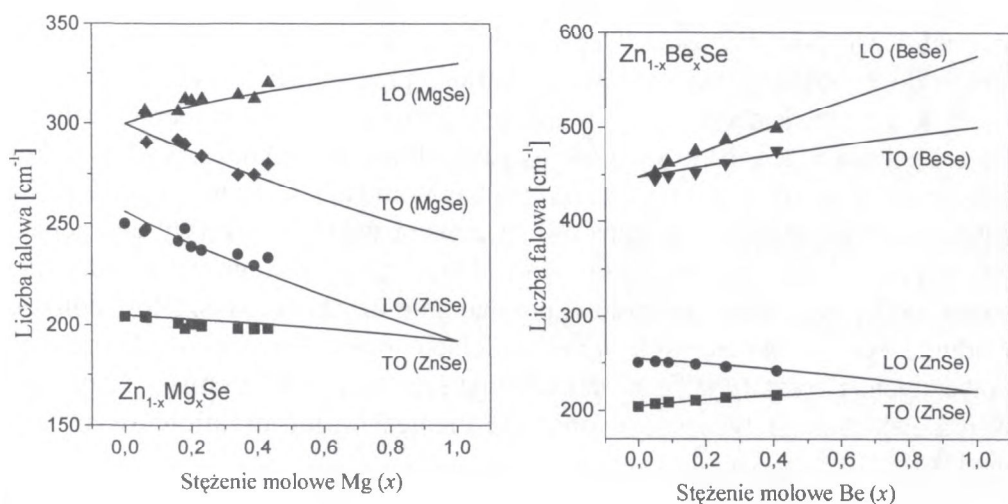


Rys. 8. Zmiana optycznej przenikalności elektrycznej w funkcji stężenia molowego wprowadzonego atomu Mg lub Be obliczona ze wzoru (18). Wartości graniczne przenikalności elektrycznej wynoszą: dla $\varepsilon_n(\text{ZnSe}) = 5,8$, $\varepsilon_n(\text{MgSe}) = 3,8$, $\varepsilon_n(\text{BeSe}) = 6,0$.

Wzrost stężenia molowego wprowadzanego atomu Be (przejście od kryształu ZnSe do kryształu BeSe) powoduje wzrost przenikalności elektrycznej w niewielkim zakresie. Widać zatem, że parametr elektryczny taki jak np. optyczna przenikalność elektryczna ulega drastycznej zmianie wraz ze zmianą stężenia molowego wprowadzanego atomu dla kryształu $Zn_{1-x}Mg_xSe$.

Na podstawie *modelu MREI* określono także dla obu kryształów trójskładnikowych zmianę położenia fononów optycznych w całym zakresie możliwych zmian stężenia molowego wprowadzanego atomu, a nie tylko dla stężeń molowych zastosowanych w eksperymencie. Rys. 9 przedstawia zmiany położenia fononów optycznych w funkcji stężenia molowego Mg oraz Be, otrzymane na podstawie eksperymentu oraz *modelu MREI*.

Dla kryształu $Zn_{1-x}Mg_xSe$, dla stężenia molowego Mg powyżej $x = 0,20$, wyniki odbiegają od krzywych teoretycznych, ponieważ kryształ powyżej tej wartości stężenia wprowadzonego Mg zmienia strukturę regularną na strukturę heksagonalną. W tym przypadku pole krystaliczne pochodzące od struktury heksagonalnej rozszczepia mody optyczne TO i LO struktury regularnej.



Rys. 9. Zmiana częstotliwości fononów optycznych kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ i $Zn_{1-x}Be_xSe$ w funkcji stężenia molowego Mg i Be. Pełne punkty - wartości eksperymentalne. Linia ciągła - dopasowanie teoretyczne.

Analizując szerokość rozszczepienia fononów TO i LO dla warunków granicznych stężenia ($x = 0$ i $x = 1$), zauważono, że największe rozszczepienie fononów optycznych LO-TO występuje dla kryształu MgSe, następnie dla BeSe i ZnSe, co świadczy o zmianie siły wiązania (charakteru wiązania) pomiędzy atomami w tych związkach.

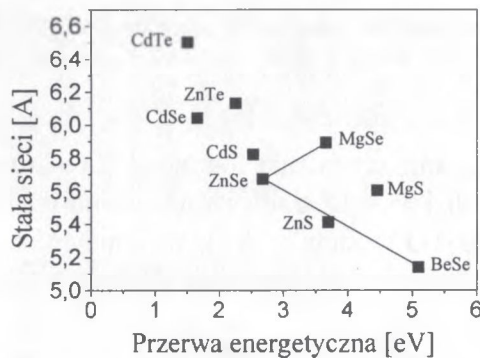
Poprzez dopasowanie wyników eksperymentalnych do *modelu MREI* uzyskano również wartości liczbowe stałych siłowych występujących pomiędzy poszczególnymi atomami. Wyliczone stałe siłowe dotyczą także hipotetycz-

nych kryształów MgSe oraz BeSe, dla których można określić pewne parametry teoretycznie, nie badając ich bezpośrednio. Porównując otrzymane wartości stałych siłowych występujących pomiędzy atomami Zn-Se, Mg-Se, Be-Se, Zn-Mg i Zn-Be, zaobserwowano, że największa wartość stałej występuje pomiędzy Zn-Se, następnie Be-Se i Mg-Se. Silne wiązanie atomów Zn-Se powoduje, że wartość rozszczepienia fononów optycznych w ZnSe jest mała, natomiast dla kryształu MgSe, o najmniejszej wartości stałej siłowej pomiędzy atomami Mg-Se, wartość rozszczepienia LO-TO wzrasta w wyniku wzrostu jonowości wiązania.

2.3. Określanie przerwy energetycznej

Półprzewodnikowe kryształy trójskładnikowe $Zn_{1-x}Mg_xSe$ oraz $Zn_{1-x}Be_xSe$ są kryształami dającymi możliwość zmiany wartości przerwy energetycznej w szerokim zakresie wartości. Odpowiednie stężenie molowe wprowadzonego atomu do kryształu ZnSe wpływa na wartość przerwy energetycznej.

Rys. 10 przedstawia relację pomiędzy wartością przerwy energetycznej, a stałą sieci dla różnych kryształów dwuskładnikowych. Dla kryształów trójskładnikowych zmiana stężenia x prowadzi do zmiany zarówno stałej sieci, jak i przerwy energetycznej. Kontrolowana zmiana wartości przerwy energetycznej, poprzez dobór odpowiedniej wartości stężenia molowego wprowadzanego atomu podczas syntezy kryształów, prowadzi do uzyskania kryształów półprzewodnikowych o określonych właściwościach materiałowych, strukturalnych, optycznych. Kryształy takie charakteryzują się możliwością emisji promieniowania elektromagnetycznego w obszarze niebieskim lub ultrafioletowym widma [16].



Rys. 10. Porównanie wartości przerwy energetycznej i stałej sieci dla różnych kryształów dwuskładnikowych. Linia ciągła pokazuje przejście od kryształu ZnSe do MgSe i BeSe.

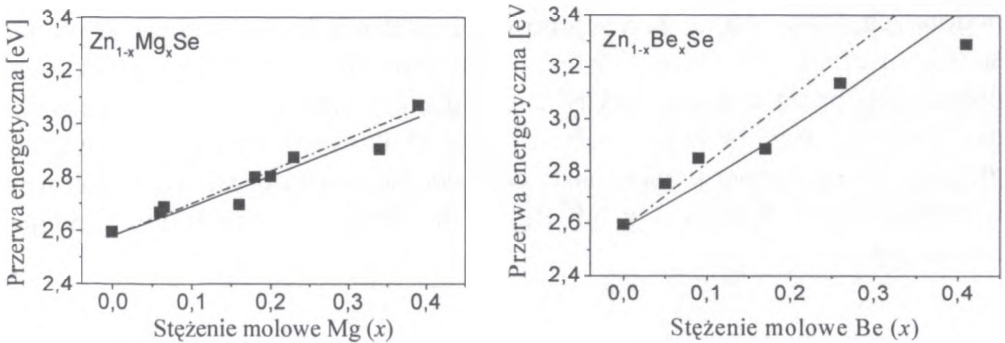
Dla półprzewodnikowych kryształów trójskładnikowych typu $A_{1-x}B_xC$ zmiana przerwy energetycznej w funkcji koncentracji opisana jest równaniem Van Vechtena [17]:

$$E_g(x) = E_{AC} + (E_{BC} - E_{AC} - b)x + bx^2 \quad (19)$$

lub równaniem liniowym w postaci [18]:

$$E_{lin}(x) = x E_{BC} + (1-x) E_{AC} \quad (20)$$

gdzie: E_{AC} - wartość przerwy energetycznej dla kryształu AC, E_{BC} - wartość przerwy energetycznej dla kryształu BC, b - parametr opisujący odchylenie od liniowości, związany z potencjałem ekranującym jony. Znając wartości eksperymentalne przerwy energetycznej kryształów trójskładnikowych z pomiarów absorpcji oraz wykorzystując równanie Van Vechtena lub równanie liniowe, można określić wartość E_g w szerokim zakresie stężenia wprowadzanego atomu. Wyniki dopasowania dla kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ i $Zn_{1-x}Be_xSe$ przedstawiono na Rys.11.



Rys. 11. Zmiana przerwy energetycznej kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ i $Zn_{1-x}Be_xSe$ w funkcji stężenia molowego Mg i Be. Linia ciągła - dopasowanie równaniem Van Vechtena, linia przerywana --równaniem liniowym.

Z Rys. 11 widać, że wyznaczenie wartości przerwy energetycznej kryształu za pomocą eksperymentu, dopasowania równaniem Van Vechtena lub równaniem liniowym dało podobne rezultaty dla kryształu $Zn_{1-x}Mg_xSe$. Dla kryształu $Zn_{1-x}Be_xSe$ zaobserwowano rozbieżności pomiędzy dopasowaniem równaniem Van Vechtena a równaniem liniowym.

Określając wartości przerwy energetycznej dla kryształów AC i BC oraz parametr b , występujący w równaniu (19), można wyznaczyć wartości przerwy energetycznej półprzewodnikowego kryształu trójskładnikowego dla dowolnej wartości stężenia molowego atomu B.

3. PODSUMOWANIE

Metodą ramanowskiego rozpraszania światła przebadano kryształy ZnSe oraz kryształy trójskładnikowe $Zn_{1-x}Mg_xSe$ i $Zn_{1-x}Be_xSe$. Na podstawie znanych wartości częstotliwości i stałej tłumienia plazmonu określono mechanizm rozpraszania swobodnych nośników w kryształach ZnSe. Wykazano, że z widm ramanowskiego rozpraszania światła można określić koncentrację swobodnych nośników ładunku oraz współczynniki sprężystości i parametr naprężenia wewnętrznego w kryształach ZnSe. Badania kryształów trójskładnikowych pozwoliły stwierdzić, że można zakwalifikować je do grupy kryształów dwumodowych. Określenie częstotliwości modu lokalnego i wewnętrznego oraz częstotliwości optycznych modów poprzecznych i podłużnych pozwoliło wyznaczyć stałe siłowe, występujące pomiędzy poszczególnymi atomami oraz obszar rozszczepienia modów optycznych TO-LO (ZnSe)-, (MgSe)- i (BeSe)-podobnych. Stwierdzono wzrost jonowości wiązań w kryształach ZnSe po podstawieniu atomu Zn atomem Mg lub Be. Określono wartości statycznych i optycznych przenikalności elektrycznych dla kryształów MgSe i BeSe. Z badań absorpcji światła w kryształach trójskładnikowych wyznaczono wartości przerwy energetycznej w zależności od dowolnej wartości stężenia molowego wprowadzanych atomów Mg lub Be do macierzystego kryształu, w miejsce atomu cynku.

Artykuł przygotowany w ramach Projektu Badawczego (Nr PB/2000/DS) finansowanego przez Politechnikę Poznańską.

mieszki aktywatorów, domieszki niekontrolowane, a nawet jony sieci, zmieniają swoją walencyjność i tym samym zmieniają właściwości emisyjne materiałów aktywnych.

Aby powyższe procesy badać w warunkach laboratoryjnych, trzeba posłużyć się (poza naświetlaniem) metodą wygrzewania, która pozwala częściowo lub całkowicie (w zależności od zastosowanej temperatury i czasu wygrzewania) wyeliminować powstałe po napromieniowaniu centra barwne z jednej strony, a z drugiej, w zależności od rodzaju zastosowanej atmosfery wygrzewania (utleniająca lub redukcyjna), zmienić strukturę defektową kryształów przed napromieniowaniem. Dopiero zastosowanie obu metod, naświetlania i wygrzewania, pozwala określić z jakim mechanizmem oddziaływania promieniowania jonizującego mamy do czynienia - czy z jonizacją, czy z rekombinacją, czy też z defektami Frenkla i w związku z tym w którą stronę zachodzi zmiana walencyjności jonów. Widma optyczne (absorpcji, luminescencji, radioluminescencji, termoluminescencji), których zmiany (dodatkowa absorpcja) obserwujemy po procesach naświetlania i wygrzewania pozwalają zaś określić jakie jony zmieniają swoją walencyjność i na ile istotna jest ta zmiana. W przeprowadzonych eksperymentach zastosowaliśmy zarówno kolejne naświetlanie (wyższą dawką) za każdym razem innych próbek tego samego materiału jak i kumulowanie dawki naświetlania w jednej próbce. Wygrzewanie kryształów przeprowadzaliśmy w atmosferach utleniającej (1000-1400°C, powietrze) oraz redukcyjnej N_2+H_2 (1000-1200°C) w zastosowaniu do kryształów po wzroście, jak również wygrzewanie w atmosferze utleniającej powietrza w temperaturze 400°C ($Y_3Al_5O_{12}$) lub 800°C ($LiNbO_3$, $LiTaO_3$) w zastosowaniu do kryształów uprzednio naświetlonych kwantami gamma.

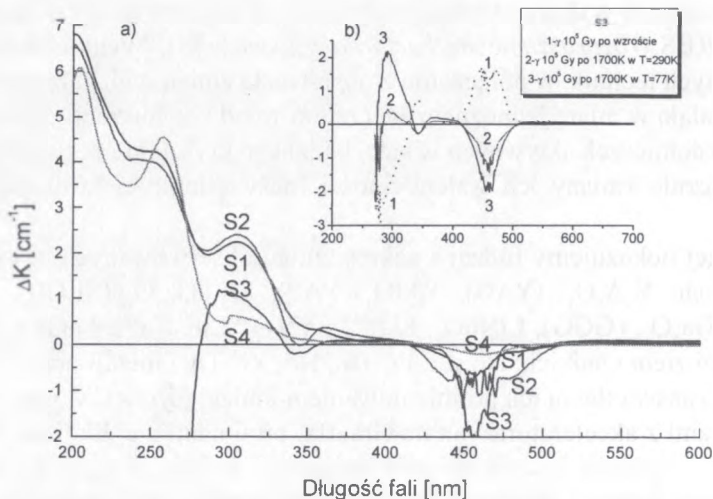
Jako pomocnicze wykorzystujemy techniki EPR (*elektronowy rezonans paramagnetyczny*) i RBS (*rozpraszanie Rutherforda cząstek alfa*). Wyniki badań uzyskane przy pomocy tych technik, w połączeniu z obserwacją zmian widm absorpcji i luminescencji, pozwalają w miarę jednoznacznie (zależy to od koncentracji domieszki) określić położenie domieszek aktywnych w sieci badanego kryształu i potwierdzić zaobserwowane optycznie zmiany ich walencyjności (naświetlenie elektronami próbek do badań RBS).

W pracy tej pokazujemy rodzaj i zakres zmian obserwowanych w monokryształach laserowych: $Y_3A_5O_{12}$ (YAG), $YAlO_3$ (YAP), $SrLaGa_3O_7$ (SLGO), $SrGdGa_3O_7$ (SGGO), $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG), $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, YVO_4 , LiF , CaF_2 , $LaGaO_3$ domieszko- wanych jonami ziem rzadkich: Nd, Er, Pr, Tm, Ho, Yb, Dy i metali przejściowych: Cr, Co, Cu, Mn po naświetleniu ich promieniowaniem jonizującym - UV, gamma z komory ^{60}Co , elektronami z akceleratora Van de Graaffa, protonami z cyklotronu C-30, cząstkami alfa oraz wygrzaniu w atmosferze utleniającej i redukcyjnej. Zmiany te rejestrujemy w widmach absorpcji, luminescencji, termoluminescencji, radioluminescencji, (*EPR rezonans elektronowo-paramagnetyczny*, (*RBS*) - *spektroskopia rozpraszania wstecznego* oraz w charakterystykach emisyjnych niektórych laserów. Celem przeprowadzonych badań było scharakteryzowanie odporności materiałów i układów laserowych na różne rodzaje promieniowania jonizującego (zmiana absorpcji, walencyjno-

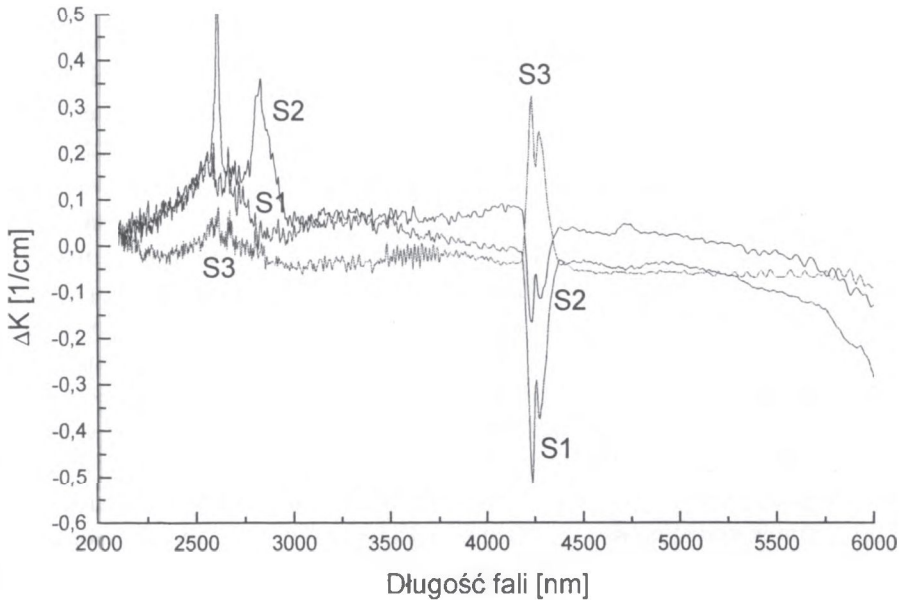
ści jonów sieci oraz jonów domieszek aktywnych optycznie: domieszek aktywatora i niekontrolowanych, luminescencji, emisji promieniowania laserowego - degradacja właściwości), jak również określenie możliwości poprawy charakterystyk optycznych badanych materiałów w wyniku powstania sensybilizujących centrów barwnych (transfer energii od centrów barwnych do poziomu wzbudzonego domieszki aktywnej) lub dodatkowych domieszkowych centrów sensybilizujących.

2. WYGRZEWANIE KRYSZTAŁÓW

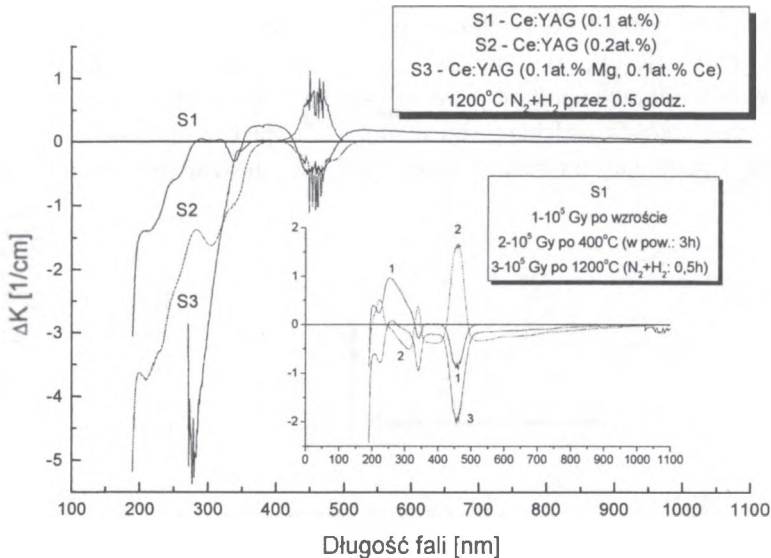
W zależności od rodzaju atmosfery, wygrzewanie prowadzi do określonej zmiany struktury defektowej kryształów. Niektóre centra barwne znikają, inne pojawiają się. Najlepiej zmiany te widać po naświetleniu kryształów wygrzanych wcześniej w dwóch różnych atmosferach (utleniającej i redukccyjnej) kwantami gamma. Generowane przez kwanty gamma - w wyniku efektu Comptona - elektrony wtórne przeładowują istniejące w kryształach po procesie wzrostu defekty punktowe. Ilustrują to Rys. 1-3, gdzie dla kryształów Ce:YAG pokazano dodatkowe pasma absorpcji po wygrzaniu w powietrzu w temperaturze 1400°C (Rys. 1-2) w dwóch różnych zakresach widmowych oraz w mieszaninie wodoru i azotu w 1200°C (Rys. 3) [5].



Rys. 1. Dodatkowa absorpcja w obszarze UV-VIS w kryształach Ce:YAG (S1-0,1at.%Ce, S2-0,2at.%Ce, S3-0,1at.5Ce i 0,1at.%Mg, S4-0,05at.%Ce) po wygrzaniu ich w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3 godziny. We wstawce do Rys. 1 - dodatkowa absorpcja w kryształach S3 po kolejnym naświetleniu go kwantami gamma dawką 10^5 Gy.



Rys. 2. Dodatkowa absorpcja w obszarze IR w kryształach Ce:YAG (oznaczenia jak dla Rys.1) po wygrzaniu ich w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3 godziny.

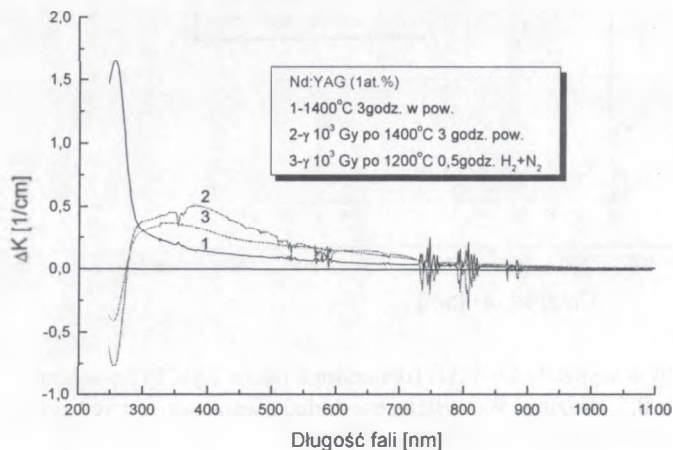


Rys. 3. Dodatkowe pasma absorpcji w kryształach Ce:YAG (oznaczenia jak na Rys. 1) po wygrzaniu go w mieszaninie N₂+H₂ przez 0,5 godziny. We wstawce - dodatkowa absorpcja w kryształach S1 po kolejnym naświetleniu go kwantami gamma dawką 10⁵ Gy.

W zasadzie centra barwne lokują się w ultrafioletowej i widzialnej części widma absorpcji, jednak gdy obserwuje się zmianę walencyjności domieszek aktywnych, czy też niekontrolowanych, to pewne zmiany widoczne są również w podczerwieni. Wstawki do tych rysunków pokazują centra barwne powstające w kryształach uprzednio wygrzanych, naświetlonych kwantami gamma. Poza centrami barwnymi w pobliżu krawędzi absorpcji widać na tym rysunku również zmiany koncentracji jonów Ce^{3+} (pasma 338 nm i 458 nm). Zmiany te obserwuje się jako spadek (ujemna wartość dodatkowej absorpcji) lub wzrost (dodatnia wartość dodatkowej absorpcji) intensywności pasm absorpcji z maksimum dla 338 nm i 458 nm, którym odpowiadają przejścia elektronowe w jonach ceru. Widać, że wygrzewanie w tlenie prowadzi do jonizacji Ce^{3+} . Obecność jonów Ce^{4+} jako efektu tej jonizacji potwierdza wzrost intensywności pasm dla ~ 2500 nm w podczerwieni (Rys. 2), które charakteryzują przejścia typu f-f. Efekt oddziaływania kwantów gamma zależy od tego, czy w kryształach występują jony kompensujące ładunek nadmiarowy (Ca^{2+} , Mg^{2+}), czy też nie.

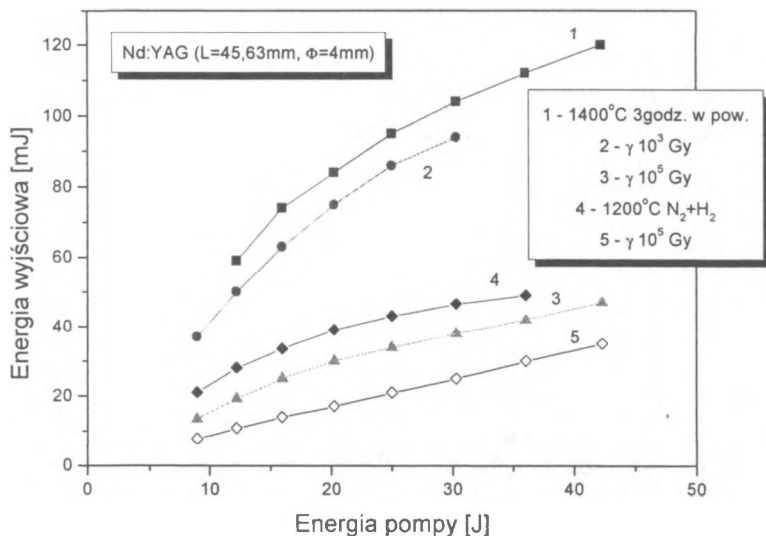
Podobną zależność zmiany walencyjności w obecności jonów kompensujących nadmiarowy ładunek widać na Rys. 3, gdzie przedstawiono widma dodatkowej absorpcji kryształu Ce:YAG po wygrzaniu go w atmosferze redukcyjnej. Dla kryształu Ce:YAG kodomieszkowanego magnezem, obserwujemy odwrotną (wzrost koncentracji jonów Ce^{3+}) zmianę po naświetleniu kwantami gamma, w stosunku do kryształu Ce:YAG bez tej domieszki.

Poza centrami barwnymi, zmianą walencyjności domieszek aktywnych, w kryształach YAG obserwuje się również zmianę walencyjności domieszek niekontrolowanych, takich jak np. żelazo. Na Rys. 1 i 3 zmiany te dotyczą pasma z maksimum dla około 260 nm. Wygrzewanie w powietrzu zwiększa koncentrację jonów Fe^{3+} , podczas gdy wygrzewanie w wodorze redukuje jony Fe^{3+} do Fe^{2+} . Jony żelaza obecne są w kryształach YAG w obu stanach walencyjnych jednocześnie jako domieszki niekontrolowane. Wygrzewanie w określonej atmosferze zmienia jedynie ich wzajemne proporcje ilościowe.



Rys. 4. Dodatkowe pasma absorpcji monokryształu Nd:YAG (1at.%) po wygrzaniu go w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3godz. (1), naświetleniu go kwantami gamma dawką 10^3 Gy (2) oraz naświetleniu go kwantami gamma tą samą dawką, ale po uprzednim wygrzaniu go w atmosferze redukcyjnej (3).

Rys. 4 pokazuje dodatkową absorpcję w kryształach Nd:YAG po naświetleniu tych kryształów, wcześniej wygrzanych w atmosferach utleniającej i redukcyjnej. Jak widać kształt dodatkowej absorpcji jest zbliżony, aczkolwiek w przypadku naświetlenia kryształów Nd:YAG uprzednio wygrzanych w powietrzu widać dodatkowe dwa centra dla około 400 i 650 nm (wakanse tlenowe i centrum typu F). Pierwsze dwa pasma powtarzające się dla kryształów wygrzanych w powietrzu i mieszaninie azotu i wodoru pochodzą od jonów Fe^{3+} (260 nm) i Fe^{2+} (310 nm) [6].



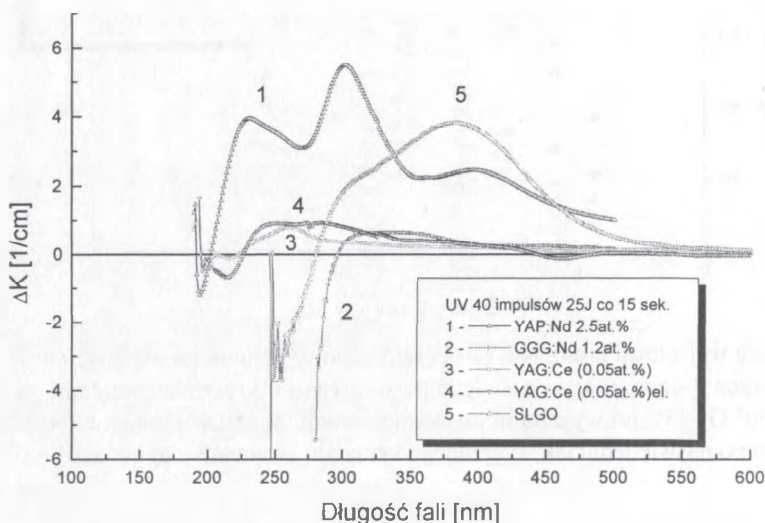
Rys. 5. Energia wyjściowa lasera Nd:YAG (1at.%) po wygrzaniu go w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3 godz. (1), po naświetleniu wygrzanego kryształu kwantami gamma dawką 10³ Gy (2), 10⁵ Gy (3), po wygrzaniu go w mieszaninie N₂+H₂ w temperaturze 1200°C przez 0,5 godz. (4) i po naświetleniu tak wygrzanego kryształu kwantami gamma dawką 10⁵ Gy (5).

Rys. 5 przedstawia charakterystyki emisyjne lasera Nd:YAG, którego element aktywny wygrzany został w powietrzu, w temperaturze 1400°C (1) i w wodorze i azocie, w temperaturze 1200°C (4). Widać, że sprawność różniczkowa lasera, którego pręt wygrzany został w powietrzu jest dużo wyższa. Rysunek ten ilustruje również zmiany charakterystyk emisyjnych lasera Nd:YAG po naświetleniu kwantami gamma. Pręt uprzednio wygrzany w powietrzu naświetlony kolejnymi dawkami kwantów gamma - 10³ Gy (2) i 10⁵ Gy (3) traci na sprawności różniczkowej tym bardziej im wyższa jest wartość dawki kwantów gamma. Podobnie zachowuje się pręt wygrzany w atmosferze redukcyjnej (5). Zmiany sprawności różniczkowej laserów Nd:YAG po naświetleniu kwantami gamma nie są jednak trwałe. Każdy kolejny impuls pompy lasera powoduje wzrost jego energii wyjściowej. Stan sprzed naświetlenia uzyskuje się po około 50-ciu impulsach. Powodem obserwowanego wzrostu energii wydaje się być

absorpcja przez element aktywny lasera promieniowania UV, które nagrzewając go przyspiesza proces relaksacji radiacyjnych centrów barwnych [7].

3. NAŚWIETLANIE KRYSZTAŁÓW PROMIENIOWANIEM UV

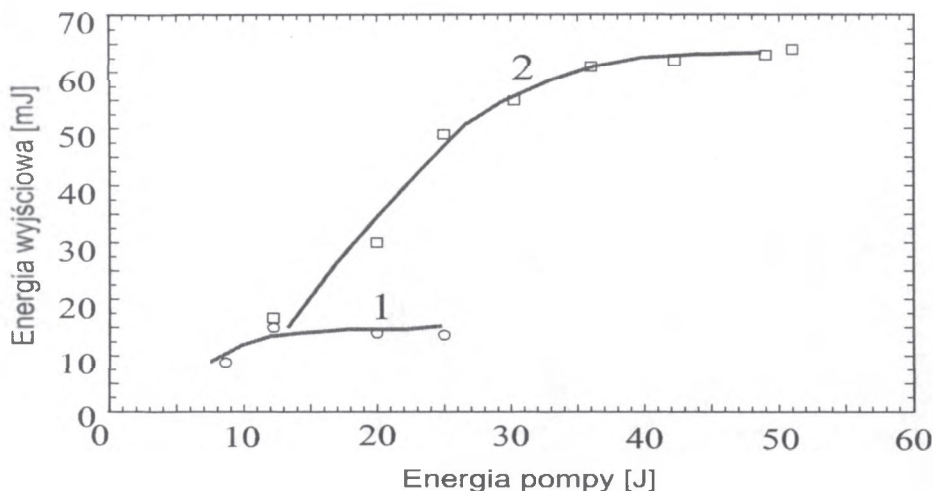
Przeprowadzono naświetlenia kryształów promieniowaniem UV z lampy ksenonowej (40 impulsów 25 J co 15 sek) lub z lampy CW (moc 1W). Promieniowanie UV, poza nagrzewaniem elementów aktywnych laserów, wzbudza w nich również centra barwne krótko- i długozyciowe, które od impulsu do impulsu, zmieniają parametry promieniowania laserowego: energię, czas trwania impulsu, rozbieżność wiązki itp. Rysunek 6 przedstawia długozyciowe centra barwne występujące w typowych kryształach laserowych: YAG, YAP, GGG oraz SLGO.



Rys. 6. Dodatkowe pasma absorpcji monokryształów YAP:Nd (1), GGG:Nd (2), YAG:Ce (3) i SLGO (5) po naświetleniu ich promieniowaniem UV z lampy ksenonowej (40 impulsów 25 J co 15 sek). Dodatkowo pokazano pasmo absorpcji dodatkowej po naświetleniu kryształu YAG:Ce elektronami strumieniem $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (4).

Dla laserów pompowanych w sposób klasyczny (ciągłym widmem z lampy ksenonowej) obecność tych centrów oznacza straty energii wzbudzającej jony aktywne, a więc zmniejszoną inwersję obsadzeń poziomów wzbudzonego i podstawowego tych jonów. Aby ustrzec się szkodliwości tych centrów, we wnętrzu rezonatora lasera stosuje się filtr odcinający krótsze długości fali (<450 nm). Jak duże mogą być zmiany

charakterystyk emisyjnych lasera, gdy centra barwne nie zostaną wyeliminowane z procesu pompowania, widać na Rys.7. Rysunek ten przedstawia emisję lasera Nd:GGG bez filtra odcinającego (1) i z filtrem odcinającym (2).



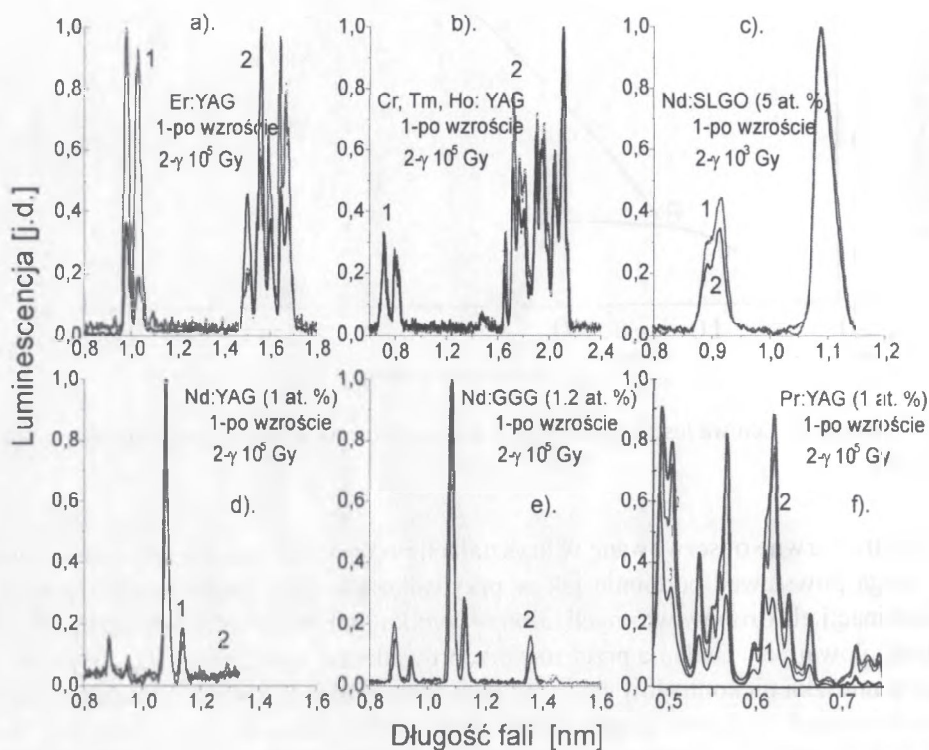
Rys. 7. Energia wyjściowa lasera GGG:Nd bez filtra odcinającego UV (1) i z takim filtrem (szkło GG-5) (2).

Centra barwne obserwowane w kryształach po naświetleniu ich promieniowaniem UV mogą powstawać podobnie jak w przypadku kwantów gamma: albo w wyniku rekombinacji elektronów wtórnych, albo w wyniku jonizacji domieszek aktywnych lub niekontrolowanych. Badania przez nas przeprowadzone wykazały jonizację jonów żelaza (domieszka niekontrolowana) oraz ceru (domieszka aktywna). Zmiany walencyjności domieszek widoczne są również w widmie EPR. Obserwowano je dla przypadku dwóch kryształów Ce:YAG, z których jeden był kodomieszkowany jonami Mg. Z uwagi na obecność Mg, w drugim z tych kryształów obserwowane zmiany walencyjności były większe [8].

4. NAŚWIETLANIE KRYSTAŁÓW PROMIENIOWANIEM GAMMA

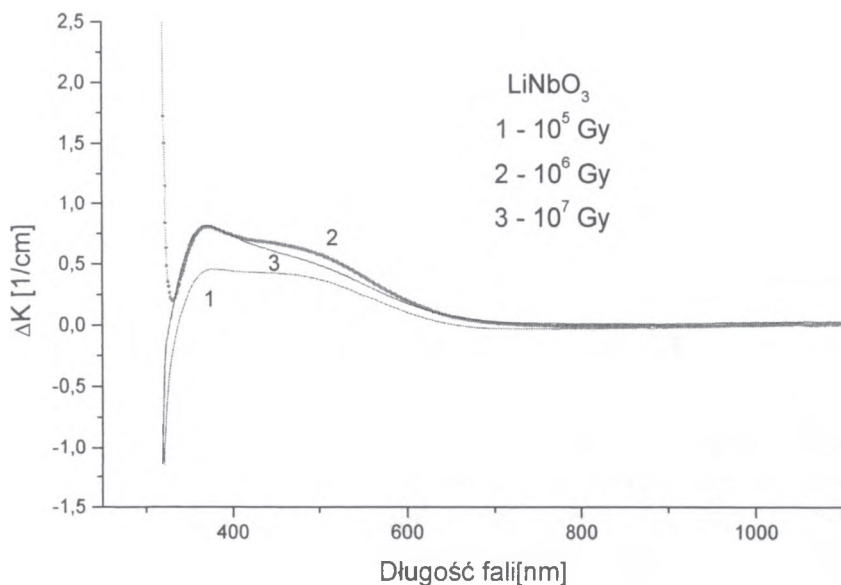
Kryształy otrzymane różnymi metodami charakteryzują się różnym poziomem zdefektowania. Defektów punktowych w kryształach tlenkowych może być około 10^{17} w 1 cm^3 . Przeładowując te defekty (dostarczając im lub pozbawiając je elektronów) kwanty gamma mogą wygenerować około 10^{-3} at. % centrów barwnych. Jest to poziom istotny, jeśli weźmie się pod uwagę, że niektóre domieszki aktywne (Tb, Ce) widoczne są w widmie absorpcyjnym przy niższym poziomie domieszkowania. Dla

energii kwantów gamma ok. 1.25 MeV, głównym mechanizmem ich oddziaływania z kryształem jest rozpraszanie Comptona. Elektrony wtórne powstałe w wyniku tego rozpraszania mogą rekombinować z defektami sieci lub jonizować je. Prawdopodobieństwo powstania defektów typu Frenkla jest dla tych energii znikome. Do badań właściwości optycznych stosuje się dawki kwantów gamma od 10^2 - 10^7 Gy ($1\text{Gy} = 6,24 \cdot 10^9$ MeV/g).

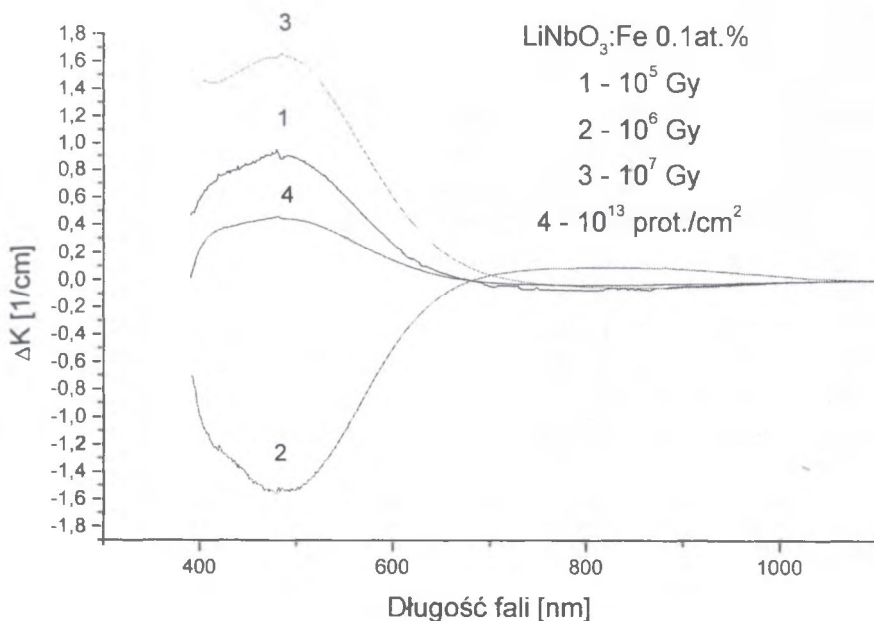


Rys. 8. Zmiany luminescencji monokryształów YAG:Er (a), YAG:Cr,Tm,Ho (b), SLGO:Nd (c), YAG:Nd (d), GGG:Nd (e) i YAG:Pr (f) po naświetleniu kwantami gamma dawką 10^5 Gy.

Rys. 8 pokazuje zmiany fotoluminescencji znanych kryształów laserowych pod wpływem kwantów gamma o dawkach od 10^3 do 10^5 Gy [9]. Jak widać, zmiany te mogą być bardzo duże i istotne z punktu widzenia emisji promieniowania laserowego. Mogą też, jak w przypadku monokryształów LiF stać się źródłem centrów barwnych wykorzystywanych np. w modulatorach.



Rys. 9. Dodatkowa absorpcja w monokryształach LiNbO_3 po naświetleniu kolejnymi dawkami kwantów gamma: 10^5 Gy (1), 10^6 Gy (2) i 10^7 Gy (3).

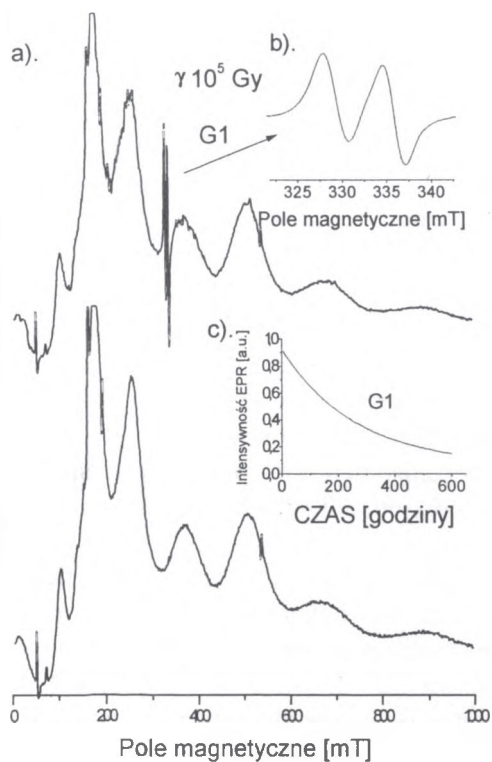


Rys. 10. Dodatkowa absorpcja w monokryształach $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ (0.1 at. %) po naświetleniu ich kwantami gamma 10^5 Gy (1), 10^6 Gy (2), 10^7 Gy (3) oraz protonami 10^{13} cm^{-2} (4).

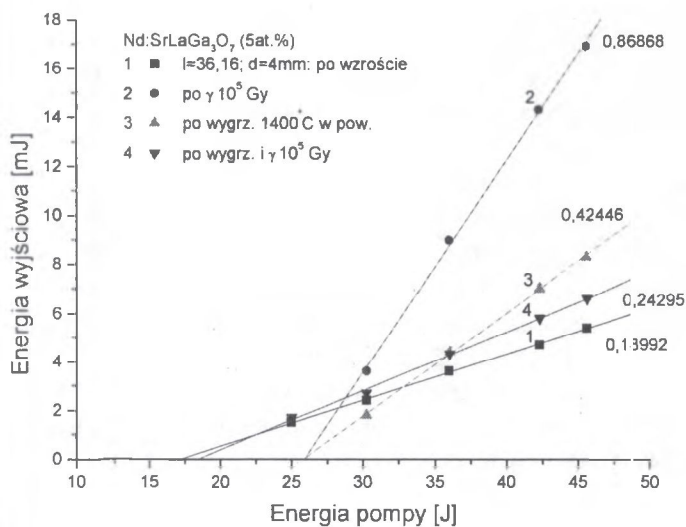
Monokryształy tlenkowe na ogół charakteryzują się nasyceniem zmian poradiacyjnych, obserwowanych w widmie absorpcji, ze wzrostem dawki kwantów gamma. Wynika to ze skończonej ilości defektów punktowych, istniejących w kryształach, które mogą być przeładowane przez kwanty gamma. Ilustruje to Rys. 9, gdzie pokazano zmiany absorpcji monokryształu LiNbO_3 z wartością dawki kwantów gamma od 10^5 do 10^7 Gy. Po każdym naświetleniu kryształ był wygrzewany w temperaturach 400 i 800°C przez okres 5-ciu godzin. Najczęściej też kryształy domieszkowane wykazują mniejsze zmiany absorpcji niż kryształy czyste. Zależy to jednak od tego, czy z domieszkami nie są związane inne defekty (np. naprężenia termiczne), które zaburzają ten prosty obraz. Tak jest np. w przypadku monokryształów $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ (Rys.10). Widać, że dawka 10^6 Gy jest krytyczną dawką dla naprężeń termicznych powstałych po procesie wzrostu.

Wartość dodatkowej absorpcji po naświetleniu kwantami gamma zależy od temperatury, w której prowadzone jest naświetlenie. W niższych temperaturach wartość dodatkowej absorpcji jest wyższa, szczególnie dla krótszych długości fal [5]. Centra barwne powstałe po naświetleniu kwantami gamma na ogół występują w części UV i widzialnej widma absorpcji, jednak gdy centra barwne związane są ze zmianą walencyjności domieszki, mogą pojawiać się również w obszarze podczerwieni. Zmianę walencyjności po naświetlaniu kwantami gamma obserwowano dla kryształów $\text{LiTaO}_3:\text{Pr}$, $\text{LiTaO}_3:\text{Ho}$ [10], $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7:\text{Nd}$ [11], $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ [12], gdzie walencyjność domieszki aktywnej zmieniała się w wyniku działania mechanizmu rekombinacji oraz w kryształach: $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7:\text{Co}$ [13] i $\text{ZnSe}:\text{MnSe}$ [14], gdzie mechanizmem zmian była jonizacja. Szczególnie pozytywne zmiany, prowadzące do pojawienia się intensywnej luminescencji (przed naświetlaniem kryształu ten nie wykazywał żadnej luminescencji) obserwowano w przypadku kryształu $\text{LaGaO}_3:\text{Co}$ [14]. Szczególnie złożone zmiany walencyjności, od przejść $\text{Cr}^{2+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$ po $\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}^{4+}$ obserwowano w kryształach $\text{Cr}:\text{YAG}$ oraz $\text{Cr}:\text{SLGO}$ i $\text{Cr}:\text{SGGO}$, gdzie rodzaj występujących jonów zależał od intencjonalnej koncentracji jonów chromu [15]. Zależność zmian walencyjności jonu aktywnego od jego koncentracji obserwowano również w kryształach $\text{Ce}:\text{YAG}$ i $\text{Ce}, \text{Nd}:\text{YAG}$ [16].

Przy analizie powstałych centrów barwnych, poza techniką *EPR*, bardzo przydatnymi okazują się być pomiary termoluminescencji. Dla co najmniej trzech defektów radiacyjnych obserwowanych w kryształach $\text{Nd}:\text{YAG}$ obserwowaliśmy co najmniej trzy pułapki w widmie termoluminescencji, których głębokość (ok. 1 eV) odpowiadała jonom Fe^{2+} i Fe^{3+} oraz centrom barwnym typu F [7]. W kryształach $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ znaleziono dwie pułapki, z których jedna związana była z wakansami tlenowymi, a druga z centrum typu Ga^{2+} [17].



Rys. 11. Widma EPR kryształu SLGO przed i po napromieniowaniu kwantami gamma dawką 10^5 Gy (a), dodatkowe widmo EPR defektu G1 (b) i czas zaniku tego defektu (c).

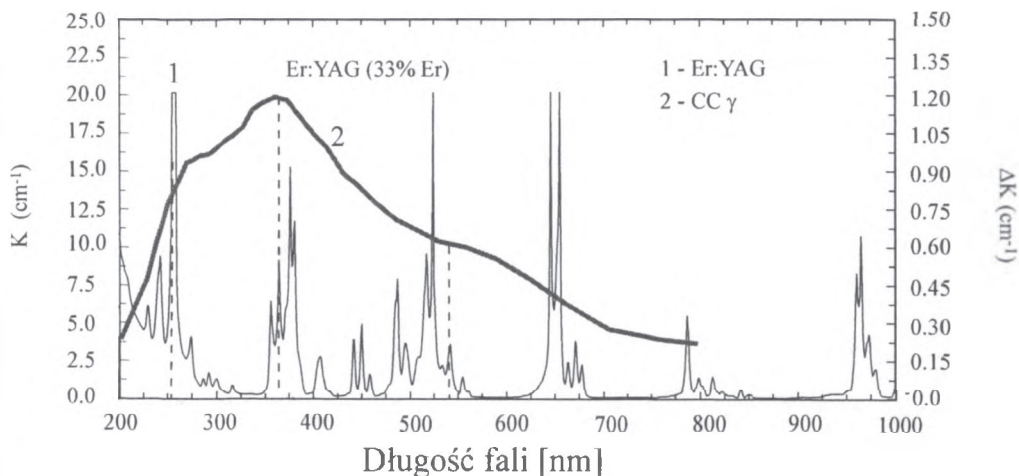


Rys. 12. Energia wyjściowa lasera SLGO:Nd po wzroście (1), naświetleniu kwantami gamma 10^5 Gy (2), wygrzaniu w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3 godz. (3) i po ponownym naświetleniu kwantami gamma tą samą dawką (4).

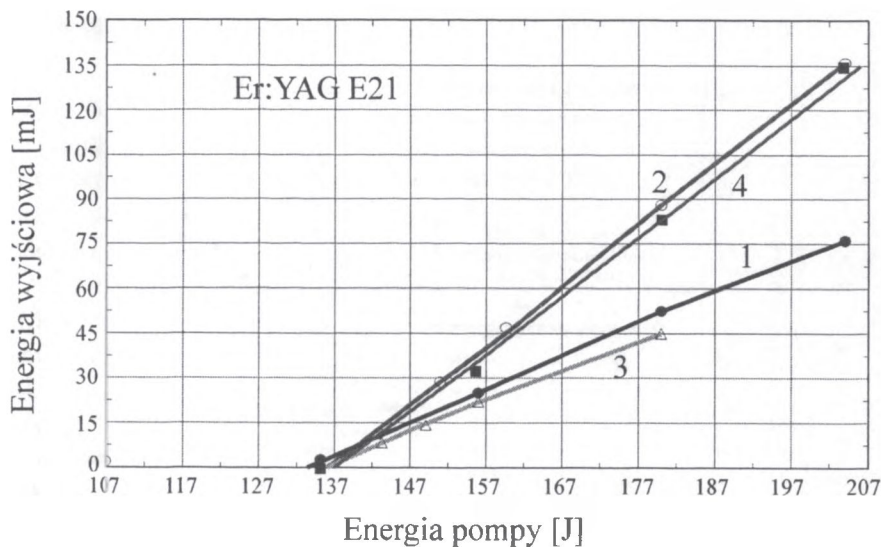
Rys.11 pokazuje widma *EPR* kryształu SLGO przed i po naświetleniu kwantami gamma dawką 10^5 Gy. Widać defekt poradiacyjny, w postaci dwóch dodatkowych linii, które zanikają z czasem zaniku ~ 260 godzin. Defekt ten jest o tyle interesujący, że lokując się w postaci silnego pasma dodatkowej absorpcji na samej krawędzi absorpcji, przesuwają ją niejako w stronę fal dłuższych. Niejako, gdyż przesunięcie to wynika z konieczności przyjęcia definicji krawędzi absorpcji zależnej od dokładności pomiaru transmisji. Za krawędź absorpcji przyjęliśmy mianowicie długość fali, dla której wartość transmisji jest $< 0,001$. Nie mniej jednak w widmach transmisji kryształów SLGO widoczny jest silny spadek transmisji z dawką kwantów gamma, którego zależność od dawki wydaje się być liniowa. Rys. 12 pokazuje wpływ takiego centrum na zachowanie się lasera Nd:SLGO. Dla silnie zdefektowanego kryształu (wysoki próg emisji) obserwujemy wzrost sprawności różniczkowej lasera po naświetleniu go kwantami gamma dawką 10^5 Gy (2). Wygrzanie zaś pręta tego lasera w powietrzu w temperaturze 1400°C , z uwagi na drugi z defektów - wakanse tlenowe - prowadzi do spadku sprawności różniczkowej lasera po ponownym naświetleniu pręta Nd:SLGO kwantami gamma.

Z badań zmian właściwości emisyjnych monokryształów Er:YAG po naświetleniu ich kwantami gamma wynika, że powstałe po tym naświetleniu centra barwne mogą działać jak sensybilizatory, przekazując bezpromieniście energię stanom wzbudzonym elementu aktywnego [18]. Rys.13 pokazuje absorpcję i dodatkową absorpcję w tych kryształach po naświetleniu ich kwantami gamma. Widać, że maksima absorpcji przypadają na dwa stany wzbudzone ${}^4G_{11/2}$ i ${}^4F_{9/2}$, które uczestniczą w procesie inwersji obsadzeń stanu wzbudzonego ${}^4I_{11/2}$, z którego następuje emisja do stanu ${}^4I_{13/2}$. Centra barwne, przekazując elektrony do tych stanów, zwiększają inwersję obsadzeń, a tym samym energię lasera. Rys.14 pokazuje zmiany wartości energii wyjściowej lasera Er:YAG, generującego na długości fali $2,94 \mu\text{m}$, w zależności od zastosowanego procesu: naświetlanie lub wygrzewanie w 400°C w celu pozbycia się centrów barwnych. Widać, że naświetlanie kwantami gamma każdorazowo zwiększa sprawność różniczkową lasera.

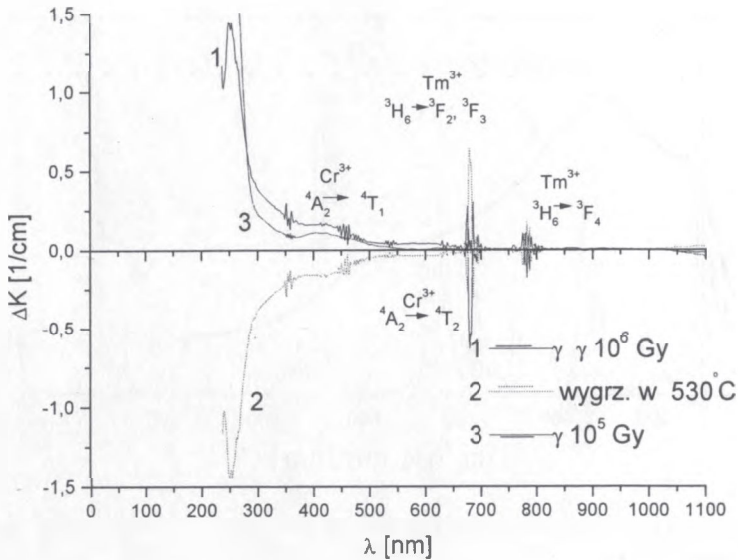
Bardzo podobny efekt obserwowaliśmy dla lasera Cr,Tm,Ho:YAG. Rys.15 pokazuje dodatkową absorpcję w tym kryształe po naświetleniu go kwantami gamma dawkami 10^5 i 10^6 Gy i wygrzaniu w 530°C . Każdorazowo naświetlenie kwantami gamma podnosi koncentrację sensybilizujących jonów Cr, a wygrzewanie ją obniża. I jest to powód, dla którego (wzrost koncentracji chromu po naświetleniu kwantami gamma) sprawność różniczkowa lasera Cr,Tm,Ho:YAG po naświetleniu jego pręta kwantami gamma rośnie. Ilustruje to Rys. 16, gdzie pokazano również wpływ wygrzewania w powietrzu w temperaturze 1400°C na charakterystyki emisyjne tego lasera (mniejszy próg generacji i wyższa sprawność różniczkowa).



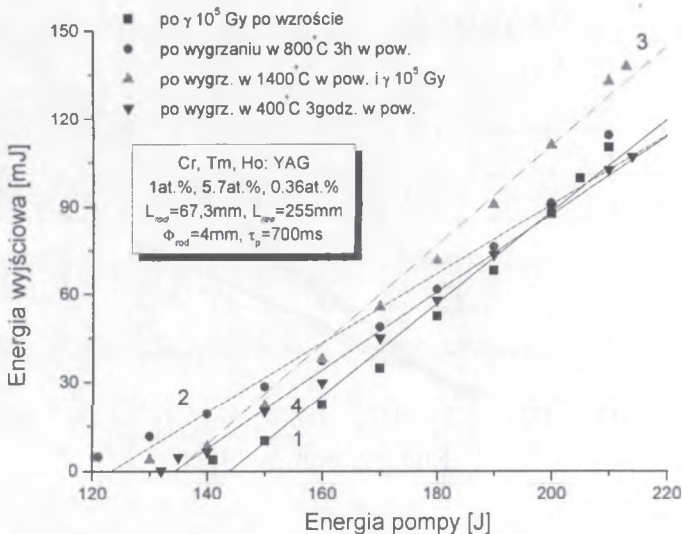
Rys. 13. Absorpcja (1) i dodatkowa absorpcja (2) w kryształcie Er:YAG po naświetleniu go kwantami gamma dawką 10^5 Gy .



Rys. 14. Energia wyjściowa lasera YAG:Er po wzroście (1) i po naświetleniu go kwantami gamma dawką 10^5 Gy (2), wygrzaniu w powietrzu w temperaturze 400°C przez 3 godz. (3) i ponownym naświetleniu kwantami gamma dawką $4 \cdot 10^5$ Gy (4).



Rys. 15. Dodatkowa absorpcja w kryształach YAG:Cr,Tm,Ho po naświetleniu kwantami gamma dawką 10^6 Gy (1), wygrzaniu w powietrzu w temperaturze $530^\circ C$ przez 3 godz. (2) oraz ponownym naświetleniu kwantami gamma dawką 10^5 Gy (3).



Rys. 16. Energia wyjściowa lasera YAG:Cr,Tm,Ho (emisja dla $2,13 \mu m$) naświetlonego γ 10^5 Gy (1), wygrzanego w powietrzu w $800^\circ C$ przez 3 godz. (2), wygrzanego w powietrzu w temperaturze $1400^\circ C$ przez 3 godz. i naświetlonego kwantami gamma dawką 10^5 Gy (3) oraz wygrzanego w powietrzu w temperaturze $400^\circ C$ przez 3 godz. (4).

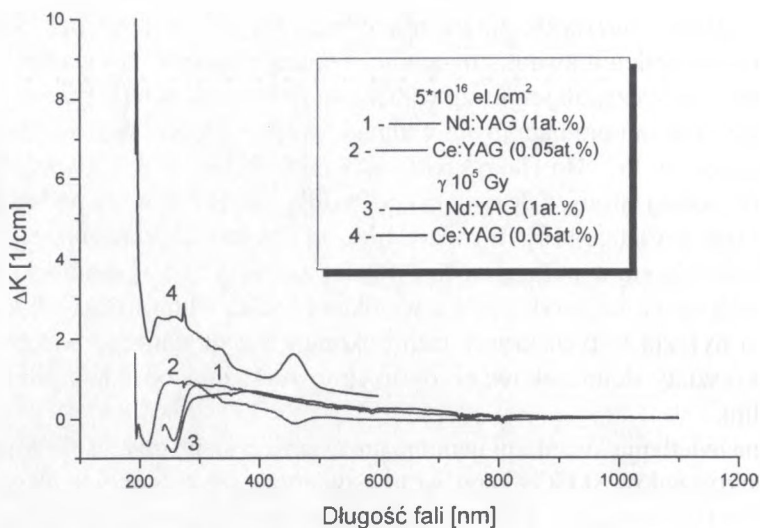
Przeprowadzono niezwykle interesujące badania zmian absorpcji kryształów $\text{LiTaO}_3:\text{Re}$ po naświetleniu kwantami gamma. Zmiany rejestrowano w całym zakresie widma absorpcji, ze szczególnym uwzględnieniem pasma charakterystycznego dla grupy OH⁻. Analiza zmian poradiacyjnych widma absorpcji pozwoliła stwierdzić zmianę walencyjności jonów Pr i Ho (jako efekt rekombinacji jonów 4 i 3 wartościowych, odpowiednio) z jednej strony, z drugiej zaś pozwoliła określić miejsca podstawiania się domieszek w tym kryształach [10]. Wynika z niej, że dla małych koncentracji (<1 at.%), jony Re podstawiają się w położenia Ta i międzywęzłowych, zaś dla większych koncentracji w miejsce Li, co zgodne jest z wynikami badań widm RBS tych kryształów [19]. Ponadto dyfuzja w tych kryształach dokonuje się głównie po wakansach litowych, stąd kryształy domieszkowane dyfuzyjnie wykazują obecność domieszek w położeniach litu.

Kolejne naświetlania kwantami gamma, protonami oraz wygrzewanie w powietrzu, w tlenie monokryształów $\text{SLGO}:\text{Co}$ pozwoliły stwierdzić, że kryształy te ulegają jonizacji w każdym z tych procesów [13]. Koncentracja wprowadzonych podczas otrzymania kryształów jonów Co^{2+} malała w każdym z kolejnych procesów tak, że po wygrzewaniu w tlenie spadała do połowy początkowej wartości. Jednocześnie obserwowano wzrost koncentracji jonów Co^{3+} (pasma z maksimum dla około 1200 nm).

5. NAŚWIETLANIE ELEKTRONAMI

Od naświetlania kwantami gamma różni się ono głównie monoenergetycznością wiązki elektronów. Efektem oddziaływania elektronów może być rekombinacja, jonizacja oraz powstanie defektów Frenkla. Dla porównania z kwantami gamma należy zauważyć, że elektrony o strumieniu 10^{14} cm^{-2} , energii 1 MeV bombardujące płytkę o grubości 2 mm wykonaną z kryształu YAG, są absorbowane w dawce około 20 kGy. Rys. 17 ilustruje zmiany absorpcji kryształów YAG po naświetleniu elektronami o energii 1 MeV strumieniem $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Dla porównania naniesiono odpowiednie zmiany po naświetleniu jednego z kryształów (Ce:YAG) kwantami gamma.

Jak widać, w przeciwieństwie do kwantów gamma, elektrony jonizują domieszkę aktywną (cer). Podobne zmiany obserwowano w widmie EPR kryształu $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}$, gdzie intensywność linii EPR jonu Mn^{2+} wyraźnie malała po naświetleniu elektronami [20]. W kryształach tych, jak i w kryształach $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ obserwowano dodatkowe linie EPR, które świadczyły o obecności defektów typu Frenkla [21].



Rys. 17. Dodatkowa absorpcja w kryształach YAG:Nd (1at.%) i YAG:Ce (0,05 at.%) po naświetlaniach elektronami (1, 2 odpowiednio) i kwantami gamma (3, 4 odpowiednio).

6. NAŚWIETLANIE PROTONAMI

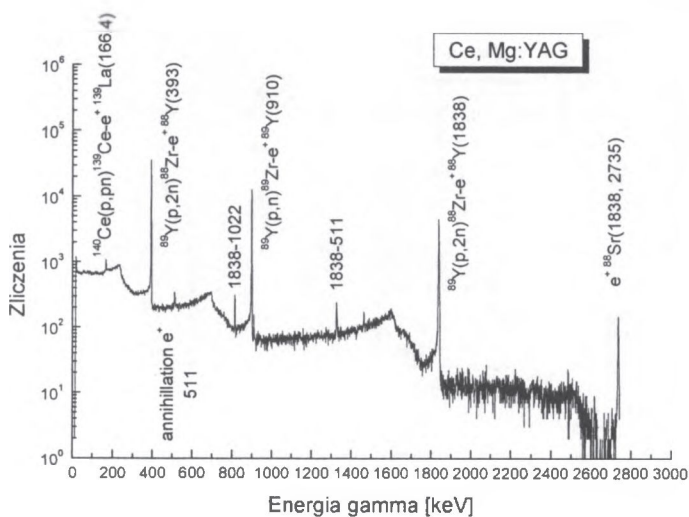
Protony penetrujące kryształ w sposób ciągły tracą energię. Część tej energii przekazywana jest wtórnym elektronom delta, które rekombinują lub jonizują domieszki. Protony jonizują atomy sieci również bezpośrednio, a dla określonych energii i dawek tworzą, podobnie jak elektrony, defekty typu Frenkla. Do badań właściwości kryształów stosowano strumienie protonów od 10^{12} do 10^{16} cm⁻² o energii około 21 MeV. Równoważność strumieni protonów i dawek kwantów gamma dla kryształów laserowych YAG, GGG, LiNbO₃, SLGO i Li₂B₄O₇, przedstawia Tab.1. Średnica wiązki protonów wynosiła 1 cm, a grubość próbek odpowiednio: 1 mm, 4 mm, 1 mm, 3 mm i 1 mm. Pozostałe parametry pokazano w tabeli. Obliczenia straty energii protonu na grubości materiału przeprowadzono w oparciu o program POTAUS, Version 2.0, autorstwa P.G. Stewarda. Jak widać z tabeli, strumień protonów 10^{14} cm⁻² odpowiada dawce kwantów gamma około $4 \cdot 10^5$ Gy.

Do prawidłowej analizy efektów oddziaływania protonów na kryształy, niezbędna jest również analiza widm gamma, która dostarcza informacji o zachodzących w kryształach reakcjach jądrowych. Ponadto obserwacja linii związanych z domieszkami aktywnymi może pozwolić niekiedy określić ich koncentrację, jak miało to miejsce np. dla kryształu YAP i domieszki Er (dokładność określenia koncentracji - 0.1at.%) [22]. Rys. 18 przedstawia widmo gamma kryształu Ce,Mg:YAG.

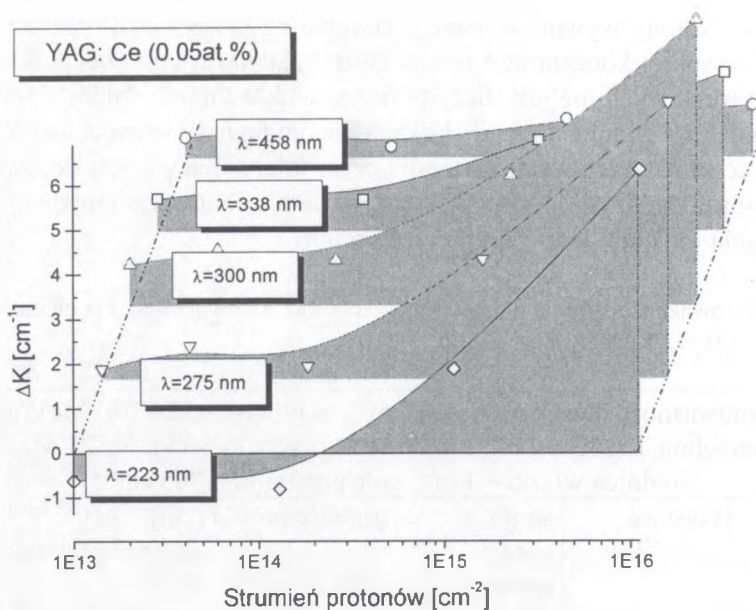
Widać, że protony wywołują reakcje jądrowe na jądrach itru oraz ceru, co przy stosunkowo wysokiej koncentracji jonów ceru (0.2at.%) i jego obecności w połączeniach międzywęzłowych nie jest niczym nieprzewidywalnym. Należy wspomnieć, że zarejestrowanie linii gamma nastąpiło kilkanaście dni po naświetleniu, co nie pozwoliło zaobserwować krótkożyciowych izotopów ceru. Interesującym jest porównanie linii gamma i pasm dodatkowej absorpcji, szczególnie dla jonów Er. Obydwa obrazy potwierdzają efekt jonizacji jonów erbu przez protony.

Tabela 1. Równoważność strumieni protonów i dawek kwantów gamma dla pięciu materiałów: YAG, GGG, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiNbO_3 oraz SLGO.

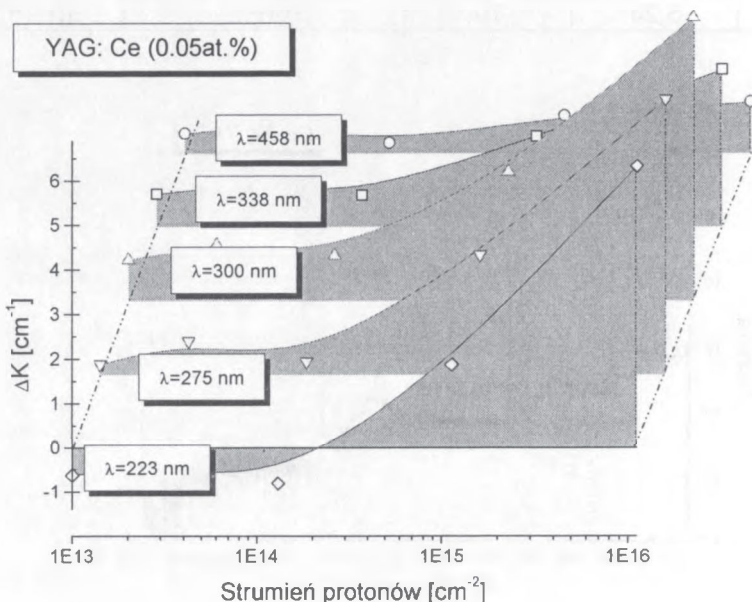
Równoważność dawek protonów $\text{cm}^{-2} \rightarrow \text{Gy}$; $\text{Gy} = 6.24 \cdot 10^9 \text{ MeV/g}$; powierzchnia każdej próbki 1 cm^2 ; energia wiązki protonów 21 MeV ; średnica wiązki – 1 cm ; pole przekroju 0.785 cm^2				
Materiał wzór stechiometryczny	Gęstość [gcm^{-3}]	strata energii protonu [MeV]	grubość próbki [cm]	10^{14} protonów/ cm^2
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	4,55	10	0,1	$3,5 \cdot 10^5 \text{ Gy}$
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	7,08	21	>0,117	$4,1 \cdot 10^5 \text{ Gy}$
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	2,46	6	0,1cm	$3,9 \cdot 10^5 \text{ Gy}$
LiNbO_3	4,61	21	>0,153	$4,8 \cdot 10^5 \text{ Gy}$
$\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$	5,24	10	0,1cm	$3,1 \cdot 10^5 \text{ Gy}$



Rys. 18. Widma gamma po napromieniowaniu kryształu YAG:Ce,Mg (0,2 at.%, 0,1 at.%).



Rys. 19. Dodatkowa absorpcja kryształów SGGO:Cr po naświetleniu kwantami gamma (a) dawką 10³ Gy (1), 10⁵ Gy (2) i w rok po naświetleniu dawką 10⁵ Gy (3) oraz po naświetleniu protonami strumieniem 10¹⁴ cm⁻² (b).

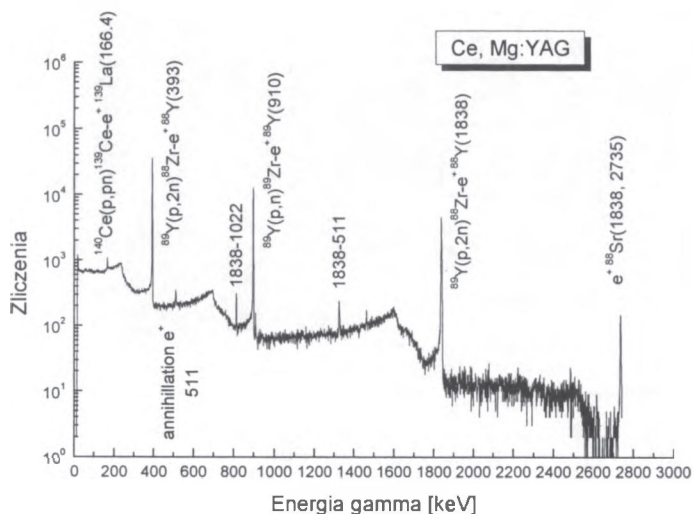


Rys. 20. Dodatkowa absorpcja w kryształach YAG:Ce (0,05 at.%) w funkcji strumienia protonów dla kilku długości fali.

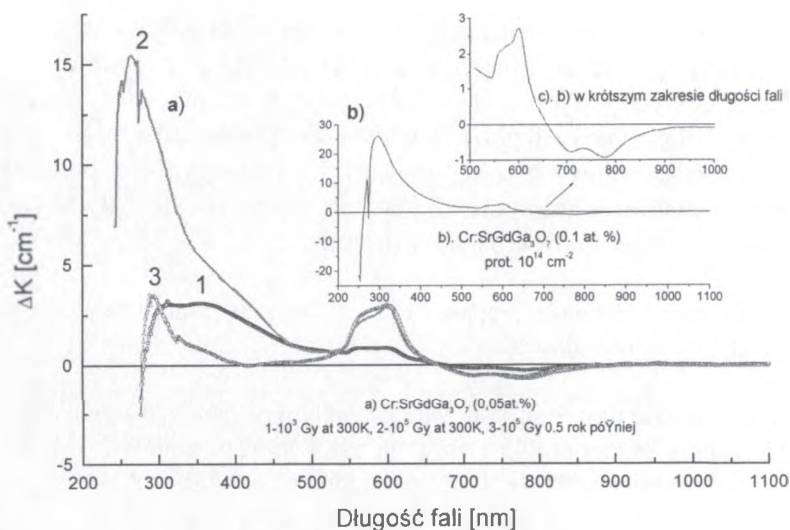
Widać, że protony wywołują reakcje jądrowe na jądrach itru oraz ceru, co przy stosunkowo wysokiej koncentracji jonów ceru (0.2at.%) i jego obecności w położeniach międzywęzłowych nie jest niczym nieprzewidywalnym. Należy wspomnieć, że zarejestrowanie linii gamma nastąpiło kilkanaście dni po naświetleniu, co nie pozwoliło zaobserwować krótkożyciowych izotopów ceru. Interesującym jest porównanie linii gamma i pasm dodatkowej absorpcji, szczególnie dla jonów Er. Obydwa obrazy potwierdzają efekt jonizacji jonów erbu przez protony.

Tabela 1. Równoważność strumieni protonów i dawek kwantów gamma dla pięciu materiałów: YAG, GGG, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiNbO_3 oraz SLGO.

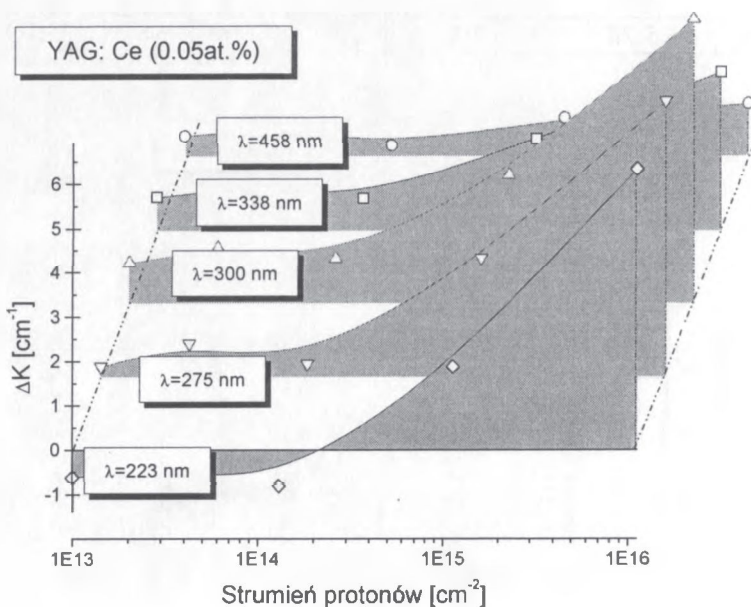
Równoważność dawek protonów $\text{cm}^{-2} \rightarrow \text{Gy}$; $\text{Gy} = 6.24 \cdot 10^9 \text{ MeV/g}$; powierzchnia każdej próbki 1 cm^2 ; energia wiązki protonów 21 MeV ; średnica wiązki – 1 cm ; pole przekroju 0.785 cm^2				
Materiał wzór stechiometryczny	Gęstość [gcm^{-3}]	strata energii protonu [MeV]	grubość próbki [cm]	10^{14} protonów/ cm^2
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	4,55	10	0,1	$3,5 \cdot 10^5 \text{ Gy}$
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	7,08	21	>0,117	$4,1 \cdot 10^5 \text{ Gy}$
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	2,46	6	0,1cm	$3,9 \cdot 10^5 \text{ Gy}$
LiNbO_3	4,61	21	>0,153	$4,8 \cdot 10^5 \text{ Gy}$
$\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$	5,24	10	0,1cm	$3,1 \cdot 10^5 \text{ Gy}$



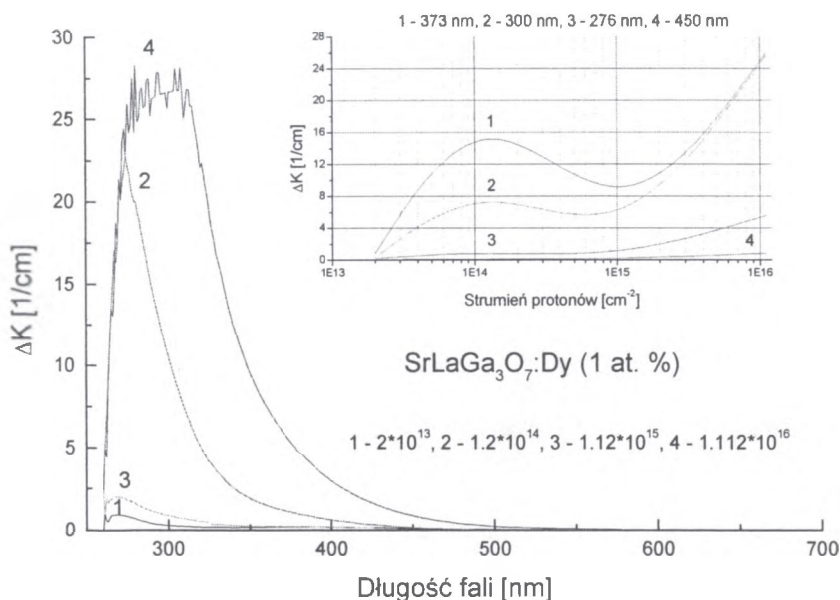
Rys. 18. Widma gamma po napromienianiu kryształu YAG:Ce,Mg (0,2 at.%, 0,1 at.%).



Rys. 19. Dodatkowa absorpcja kryształów SGGO:Cr po naświetleniu kwantami gamma (a) dawką 10³ Gy (1), 10⁵ Gy (2) i w rok po naświetleniu dawką 10⁵ Gy (3) oraz po naświetleniu protonami strumieniem 10¹⁴ cm⁻² (b).



Rys. 20. Dodatkowa absorpcja w kryształach YAG:Ce (0,05 at.%) w funkcji strumienia protonów dla kilku długości fali.



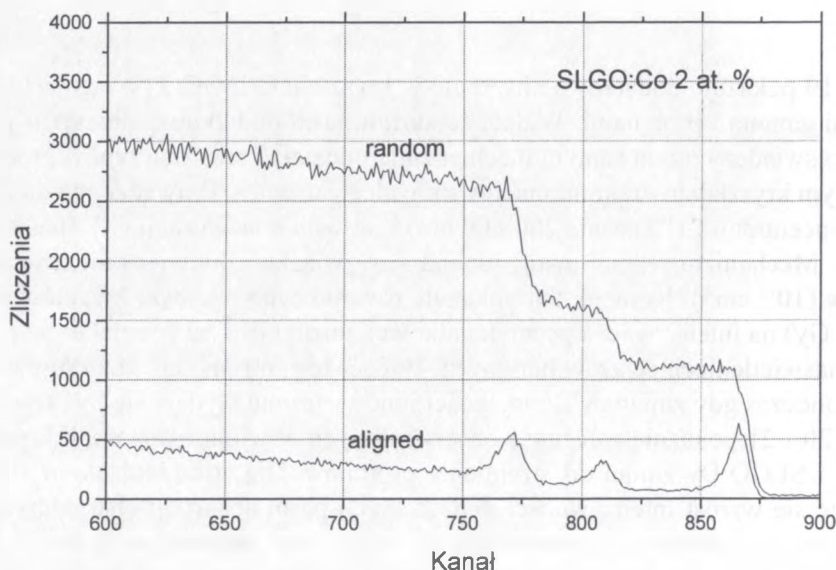
Rys. 21. Dodatkowa absorpcja w kryształach SLGO:Dy (1 at.%) w funkcji strumienia protonów dla kilku długości fali.

Rys. 19 pokazuje dodatkową absorpcję w kryształach Cr:SGGO po naświetleniu go kwantami gamma i protonami. Widać, że kształt pasm dodatkowej absorpcji jest podobny, co świadczy o tym samym mechanizmie oddziaływania obu typów promieniowania z tym kryształem - rekombinacji wtórnych elektronów. Prowadzi ona do zmniejszenia koncentracji Cr^{4+} (pasmo 700-800 nm) i wzrostu koncentracji Cr^{3+} (pasmo 430 i 600 nm). Mechanizm rekombinacji zachodzi w związku z niewysokim strumieniem protonów (10^{14} cm^{-2}). Rysunek ten pokazuje również wpływ dawki kwantów gamma ($10^3, 10^5 \text{ Gy}$) na intensywność pasm dodatkowej absorpcji, a także relaksację powstałych po naświetleniach centrów barwnych. Widać, że centrum Ga^{2+} relaksuje w miarę szybko, podczas gdy zmiana walencyjności jonów chromu wydaje się być trwałą.

Rys. 20 i 21 pokazują zależność obserwowanych w widmie absorpcji kryształów YAG:Ce i SLGO:Dy zmian od strumienia protonów. Dla strumieni około 10^{14} cm^{-2} obserwuje się wzrost intensywności dodatkowych pasm absorpcji charakterystyczny dla efektów przeładowania, w przedziale $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ obserwuje się spadek dodatkowej absorpcji spowodowany prawdopodobnie przekrywaniem się trajektorii protonów (protony znajdują się zbyt blisko siebie i ich toru ruchu zachodzą na siebie). Powyżej 10^{15} cm^{-2} obserwuje się liniowy wzrost, charakterystyczny dla defektów Frenkla.

7. NAŚWIETLANIE CZĄSTKAMI ALFA

Spektroskopia rozpraszania wstecznego (RBS) jest metodą analizy widm rozpraszania cząstek alfa, pozwalającą określić jakie jony i w jakiej ilości znajdują się w położeniach międzywęzłowych (tzw. kanałach). Badane kryształy naświetla się cząstkami alfa o energii do kilku MeV, a następnie analizuje widmo cząstek rozproszonych. Progi energii obserwowane w widmie typu "random" pozwalają na analizę jakie domieszki występują w kanałach i w położeniach węzłowych. Widmo to otrzymuje się dla przypadkowej orientacji kryształu, stąd nazwa "random". Zliczenia rozproszonych cząstek alfa zarejestrowane w widmie "aligned" pozwalają na ilościową analizę zawartości kanałów. Widmo typu "aligned" otrzymuje się dla próbki zorientowanej, po wcześniejszym przeprowadzeniu optymalizacji głębokości wnikania cząstek alfa do badanego kryształu. Rys.22 pokazuje widmo *RBS* typu "random" i "aligned" monokryształu SLGO:Co (2 at.%). Widać trzy progi w widmie "random", które definiują trzy obecne w kanałach jony: La, Sr i Ga. Piki widoczne w widmie "aligned" odpowiadają koncentracji tych defektów. Widać, że w kanałach najwięcej występuje jonów La.



Rys. 22. Widma *RBS* kryształu SLGO:Co (2 at.%).

8. WNIOSKI

- Promieniowanie jonizujące w istotny sposób zmienia charakterystyki optyczne (absorpcja, luminescencja) materiałów stosowanych w urządzeniach optoelektronicznych, takich jak lasery, polaryzatory, modulatory, generatory wyższych harmonicznym, podłoża dla akustycznych fal powierzchniowych, płytki opóźniające. Zmiany te przekładają się bezpośrednio na charakterystyki emisyjne laserów.
- Promieniowanie UV oddziałuje na materiały prowadząc głównie do ich jonizacji, w tym również domieszki aktywnej. Jest również źródłem krótkożyciowych centrów barwnych, których obecność widać w zmianie wartości energii laserów od impulsu do impulsu.
- Promieniowanie γ generuje w objętości kryształu elektrony wtórne, które, w zależności od lokalnej symetrii domieszki w sieci, pola krystalicznego wokół niej oraz uprzednich procesów obróbki (wygrzewanie w określonej atmosferze) mogą zmieniać jej walencyjność poprzez albo jonizację albo rekombinację, mogą też przeładowywać istniejące w kryształach defekty punktowe, tworząc liczne długo-życiowe centra barwne. Niektóre z tych centrów mogą sensybilizować poziomo wzbudzone domieszki aktywne, inne odbierają tym domieszkom energię wzbudzenia. Czas życia długo-życiowych centrów barwnych powstałych pod wpływem napromieniania kwantami gamma zmienia się od kilku minut do kilku lat (jeżeli naświetlony materiał nie jest poddany oddziaływaniu temperatury lub promieniowania UV przyspieszających procesy relaksacyjne wewnątrz naświetlonego materiału). Trwałość centrów barwnych zależy w dużym stopniu od ich rodzaju. Centra barwne przypisane do płytkich pułapek wewnątrz przerwy zabronionej szybko relaksują (Rys. 19), podczas gdy zmiany walencyjności jonów aktywnych optycznie lub sensybilizujących (Rys. 16 i 19) wydają się być trwałe i w przypadku układów laserowych (pręt chłodzony wodą) mogą dać istotną trwałą poprawę emisji.
- Elektrony monoenergetyczne z akceleratora jonizują domieszki, rekombinują z nimi lub poprzez zderzenia nieelastyczne prowadzą do powstania defektów Frenkla.
- Protony oddziałują z materią poprzez tzw. elektrony delta, rekombinujące z domieszkami, mogą jonizować domieszki bezpośrednio, a także generować defekty Frenkla. Rekombinacja ma miejsce dla strumieni protonów do 10^{14} cm⁻²; powyżej tej wartości dominują pozostałe dwa mechanizmy.
- Wygrzewanie w atmosferach utleniającej i redukującej z jednej strony prowadzi do usunięcia niektórych defektów lub ich wprowadzenia (np. wakanse tlenowe), z drugiej strony wprowadza charakterystyczne dla danej atmosfery centra barwne. Ponadto, wygrzewanie w atmosferze utleniającej (w warunkach normalnych ciśnień) podnosi poziom oksydacji jonów (walencyjność), zaś wygrzewanie w atmosferze redukcyjnej obniża go.

- Naświetlanie jonami He^{2+} pozwala uzyskać informację o jonach w położeniach międzywęzłowych (jaki jon i w jakiej ilości) oraz o miejscach podstawień domieszek aktywnych.
- W wyniku wygrzewania lub naświetlania kryształów promieniowaniem γ , UV, elektronami lub protonami można zmienić walencyjność domieszek niekontrolowanych: Fe, Mn, Gd, aktywnych: Ce, Fe, Cu, Co, Cr, Pr, Nd, Ho, jak i jonów sieci (Ga, Nb).

PODZIĘKOWANIA

Autor dziękuje prof. dr. hab.inż. T. Łukasiewiczowi z ITME oraz prof. dr. hab. M. Berkowskiemu z IF PAN Warszawa za kryształy do badań, dr. R. Jabłońskiemu z ITME za pomiary EPR, prof. dr. hab. Z. Morozowi oraz dr J. Wojtkowskiej z IPJ Świerk za naświetlania protonami, dr. S. Warchołowi i dr T. Wrońskiej z ICHTJ Warszawa za naświetlania kwantami gamma i elektronami oraz dr. M. Kwaśnemu i mgr. K. Kopczyńskiemu z IOE WAT Warszawa za pomiary właściwości optycznych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bagdasarov H.S., Pasternak L.B., Sevastianov B.K.: Radiacionnyje centry okraski v kristalach YAG:Cr. Kvantova Elektronika, 4, 8, 1977, 1702
- [2] Rose T.S., Hopkins M.S., Fields R.A.: Characterization and control of gamma and proton radiation effects on the performance of Nd:YAG and Nd:YLF laser. IEEE J. Quantum Elec., 31, 9, 1995, 1593
- [3] Alpatev A.N., Ašurov M.H., Žarikov E.V., Zagumennyi A.I., Kalitin S.P., Lutc G.B., Rustamov I.R., Smirnov V.A., Umyskov A.F., Scherbakov I.A.: Vlijanie spektralnogo sostava vozbuždajuščego sveta na generacionnye i spektralno-luminescentnye svojstva kristalov ISGG:Cr,Tm,Ho i GSAG:Cr,Tm,Ho. Kvantova Elektronika, 18, 2, 1991, 166
- [4] Bedilov M.R., Beisembajeva H.B., Sabitov M.S.: Niskodoznoje oblučenje lazerov na osnove rubina i YAG:Nd. Kvantova Elektronika, 21, 12, 1994
- [5] Kaczmarek S. M., Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W., Kisielewski J., Wojtkowska J.: Changes in optical properties of Ce:YAG crystal under annealing and irradiation processing. Cryst. Res.Technol., 34, 8, 1999, 1031-1036
- [6] Akhmadulin J.Sh., Migachev S.A., Mironov S.P.: Nucl. Instr. & Meth., B65, 1992, 270
- [7] Kaczmarek S.M.: Influence of g-irradiation on the performance of Nd: YAG lasers. Cryst. Res. and Techn., 34, 1999, 1183-1190

- [8] Kaczmarek S.M., Wojtowicz A., Drozdowski W., Koepke Cz., Grinberg M., Kisielewski J., Jabłoński R., Boulon G., Zimmerer G.: Controlling of the charge states in laser crystals. *Biul. WAT*, 2, 1999, 105-116
- [9] Kaczmarek S.M.: Radiation defects in some oxide compounds. *Biul. WAT*, 6, 1999, 79-100
- [10] Kaczmarek S.M., Świrkowicz M., Jabłoński R., Boulon G.: Growth and characterisation of LiTaO_3 single crystals doped with rare-earths and doped by diffusion with metal transition ions. *Biul. WAT*, 2, 2000, 67-85
- [11] Jabłoński R., Kaczmarek S.M., Berkowski M.: Radiation defects in $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$ crystal. *Spectrochim. Acta A54*, 1998, 257-263
- [12] Kaczmarek S.M., Paszkowicz W., Berkowski M., Świrkowicz M., Wojtkowska J.: Zmiana walencyjności jonów aktywnych i nieaktywnych w laserowych kryształach tlenkowych pod wpływem promieniowania jonizującego oraz wygrzewania. VI STL, Świnoujście 27.09-1.10 1999, Komunikaty 67-71, *Proc. SPIE*
- [13] Kaczmarek S.M., Berkowski M., Fink-Finowicki J., Kwaśny M., Palczewska M., Warchoł S.: Sympozjum Wzrostu i Charakteryzacji Kryształów. Katowice, 6-7.04. 2000-04-05
- [14] Kaczmarek S.M., Moroz Z., Warchoł S., Berkowski M.: Effect of annealing and irradiation on the optical properties of oxide compounds. *Acta Phys.Pol.A*, A92, 9, 1999
- [15] Kaczmarek S.M., Berkowski M., Jabłoński R.: Recharging processes of chromium ions in $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ single crystals. *Cryst.Res.Technol.*, 34, 8, 1999, 1023-1029
- [16] Kaczmarek S.M., Sugak D. J., Matkovskii A. O., Moroz Z., Kwaśny M., Durygin A. N.: Radiation induced recharging of Ce^{3+} ions in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd,Ce}$ single crystals. *Nucl. Instr. & Meth.*, B 132, 1997, 647-652
- [17] Kaczmarek S. M., Jabłoński R., Pracka I., Boulon G., Łukasiewicz T., Moroz Z., Warchoł S.: Radiation defects in $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$. Crystals doped with rare-earth elements". *Nucl. Instr. & Meth.*, B142, 1998, 515-522
- [18] Kaczmarek S.M., Matkovskii A.O., Mierczyk Z., Kopczyński K., Sugak D.Yu., Durygin A.N., Frukacz Z.: Possibility of gamma-induced sensibilization process in rare-earth doped YAG crystals. *Acta Phys. Pol. A*, 90, 5/6, 1996, 285-293
- [19] Lorenzo A., Jaffrezic H., Roux B., Boulon G., Garcia-Sole J.: *Appl. Phys. Lett.*, 67, 25, 1995, 3736-3737
- [20] Jabłoński R., Kaczmarek S. M., Pracka I., Surma B., Świrkowicz M., Łukasiewicz T.: ESR and optical measurements of LiNbO_3 and LiTaO_3 single crystals doped with ions of the first transition series. *Spectrochim. Acta*, A54, 1998, 170-179
- [21] Kaczmarek S.M., Łukasiewicz T., Giersz W., Jabłoński R., Jabczyński J. K., Świrkowicz M., Gałązka Z., Drozdowski W., Kwaśny M.: Growth and optical properties of Nd:YVO_4 laser crystals. *Opto-Electron.Rev.*, 7, 2, 1999, 149-152
- [22] Kaczmarek S.M., Wojtkowska J., Moroz Z., Pracka I., Wojtkowska J.: Valency change of impurities inside oxide compounds under proton irradiation. *J. Alloys Comp.*, 286/1-2, IV, 1999, 167-173

SINGLE CRYSTALS CHARACTERIZATION BY ANALYSIS OF CHANGES IN THEIR OPTICAL PROPERTIES AFTER ANNEALING AND IONIZING RADIATION TREATMENT (UV, γ , α , e^- , p^+)

Summary

Changes in the absorption, luminescence, EPR, thermoluminescence of some laser crystals: SLGO, SGGO, YAG, YAP, GGG, LiNbO_3 , LiTaO_3 doped with rare-earths and transition metal ions were analyzed. Color centers and possible positive effects for laser investigations and applications were described.

METODY CHARAKTERYZACJI MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH. BADANIE PODSTAWOWEGO SKŁADU CHEMICZNEGO I ZANIECZYSZCZEŃ ŚLADOWYCH METODAMI CHEMICZNYMI

Wanda Sokołowska¹

Opisano chemiczne metody oznaczania podstawowego składu chemicznego i zanieczyszczeń śladowych w materiałach elektronicznych.

Do oznaczenia makroilości pierwiastków stosowane są metody precyzyjne o względnym odchyleniu standardowym na poziomie od 0,001 do 0,01. Takie wymagania spełniają klasyczne metody chemiczne: analiza wagowa i miareczkowa. Oznaczanie pierwiastków w ilościach śladowych wymaga metod o dużej czułości i selektywności.

W analizie śladowej stosowane są bezpośrednie metody instrumentalne i złożone metody chemiczno-analityczne. Wybór metody analitycznej zależy m.in. od właściwości badanego materiału i wymaganej precyzji. Nie ma metod uniwersalnych. Są metody wzajemnie się uzupełniające.

Rzeczywista granica wykrywalności wybraną metodą zależy nie tylko od oznaczanego pierwiastka i techniki instrumentalnej, ale przede wszystkim od matrycy próbki i jej przygotowania. Coraz częściej o osiąganą granicę wykrywalności nie decyduje instrument, ale warunki pracy (czystość stosowanych odczynników, czystość pomieszczeń laboratorium).

Podstawowymi kryteriami oceny jakości metody analitycznej są: precyzja, dokładność, odtwarzalność.

1. WSTĘP

Metody stosowane w analizie chemicznej można podzielić na metody klasyczne (analiza wagowa, analiza miareczkowa) i metody instrumentalne oraz na metody bezwzględne i metody porównawcze, czyli metody względne (Tab.1) [1,2].

Metody chemiczne opierają się na reakcjach chemicznych, na podstawie których oznacza się ilość otrzymanego w reakcji produktu albo ilość odczynnika zużytego na powstanie tego produktu. Metody instrumentalne opierają się na zjawiskach fizycznych i fizykochemicznych.

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: itme@sp.itme.edu.pl

Tabela 1. Metody bezwzględne w analizie chemicznej.

Metoda	Wielkość mierzona
Grawimetria	masa produktów reakcji strącania (ważenie)
Miareczkowanie	objętość titranta
Gazometria	objętość gazu
Kulometria	ładunek
Elektrogravimetria	masa substancji wydzielonej na elektrodzie (ważenie)
Termograwimetria	ubytek masy (ważenie)

Ze względu na rodzaj zjawiska wyróżnia się metody elektrochemiczne, optyczne i radiometryczne. Zaletą metod instrumentalnych jest szybkość wykonania pomiaru oraz możliwość automatyzacji w przeciwieństwie do metod chemicznych. Większość metod instrumentalnych ma charakter porównawczy i wymaga kalibracji względem znanych wzorców.

Metody bezwzględne nie wymagają wzorcowania i z reguły oparte są na reakcjach chemicznych przebiegających całkowicie i zgodnie ze znaną stechiometrią.

2. KRYTERIA WYBORU METODY ANALITYCZNEJ

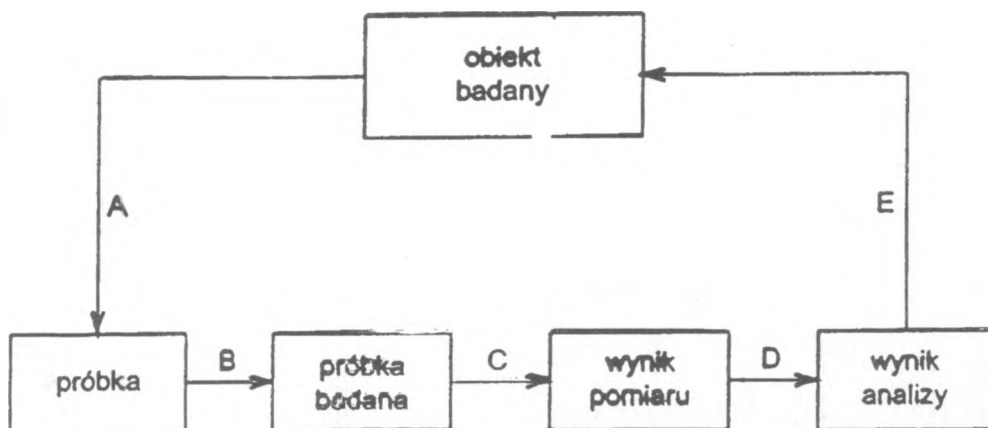
Wybór metody analitycznej uwarunkowany jest z jednej strony właściwościami próbki, a z drugiej strony zależy od sformułowania problemu przez zleceniodawcę. Przed przystąpieniem do rozwiązania problemu analitycznego analityk musi dokonać walidacji metody, czyli znaleźć odpowiedzi na następujące pytania:

- rodzaj badanego materiału, a więc czy jest to pojedynczy pierwiastek, związek, własności podstawowe
- co należy oznaczać i w jakim zakresie stężeń
- wielkość próbki i jej dostępność (mały kryształ, osad z tygla...)
- wymagana precyzja i dokładność
- koszt analizy (analiza jednostkowa, seria)
- możliwości laboratorium.

Najczęściej decyzja dotycząca postępowania analitycznego dla indywidualnego przypadku jest oparta na kompromisie uwzględniającym przedstawione uwarunkowania.

3. ETAPY PROCESU ANALITYCZNEGO

Sam pomiar jest tylko jednym z etapów procesu analitycznego (Rys.1). Postępowanie analityczne jest procesem złożonym z wielu etapów, które w różnym stopniu wpływają na wynik analizy.



Rys.1. Etapy procesu analitycznego: A - pobieranie próbki, B - przygotowanie próbki do analizy, C - pomiar, D - obróbka wyników, E - informacja analityczna i wnioski.

3.1. Przygotowanie próbek do analizy

Tylko nieliczne metody pomiarowe umożliwiają badanie próbek w stanie pierwotnym, bez przygotowania. Większość metod analitycznych wymaga wstępnego przygotowania próbki do analizy np. przeprowadzenie do roztworu.

Metody, w których próbka powinna być przeprowadzona do roztworu to grawimetria, miareczkowanie, spektrofotometria *UV/VIS*, fotometria płomieniowa, *emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES)*, *absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS)*, potencjometria, polarografia i metody voltamperometryczne, elektrogravimetria i kulometria, konduktometria.

Do metod w przypadku których próbka może być w postaci stałej lub w roztworze zalicza się spektrofotometrię IR, analizę aktywacyjną, spektroskopię fluorescencji rentgenowskiej, spektrometrię mas. Najprostszy przypadek zachodzi wtedy, gdy badana substancja rozpuszcza się całkowicie w wodzie lub w kwasach mineralnych. W odniesieniu do materiałów stosowanych w elektronice jest to przypadek rzadko spotykany. Stosowanie kwasów do rozpuszczania próbek jest dogodnie, ponieważ są one na ogół lotne i nadmiar ich można łatwo usunąć przez odparowanie.

W doborze kwasów do rozpuszczania próbek bierze się pod uwagę charakter chemiczny zarówno kwasu (kwasy nieutleniające i utleniające), jak i substancji rozpuszczanej. Roztworzenie próbki w kwasach można prowadzić w naczyniach otwartych, a także w zamkniętych naczyniach, najczęściej teflonowych, w których rozkład substancji zachodzi pod ciśnieniem (rozpuszczanie zachodzi dzięki pokonaniu energii sieci krystalicznej ciała stałego przez energię solwatacji; przy roztwarzaniu wykorzystywane są różnego rodzaju reakcje chemiczne i w efekcie takiego postępowania następuje zniszczenie tożsamości badanego związku i utworzenie substancji, które

mogą ulegać rozpuszczeniu). Ponieważ często proces roztwarzania trwa bardzo długo technika ta umożliwia roztworzenie próbki znacznie szybciej i przy użyciu o wiele mniejszych ilości kwasów. Substancje, których nie można rozpuścić w kwasach, w roztworach alkalicznych lub w roztworach substancji kompleksujących rozkłada się przez stopienie w tyglach z odpowiednim topnikiem. Wysoka temperatura procesów stapiania i duże stężenie odczynników sprawiają, że tą drogą udaje się rozłożyć substancje o dużej odporności chemicznej. Rozłożoną w wyniku stopienia próbkę łatwo już przeprowadza się do roztworu działaniem wody lub odpowiedniego, rozcieńczonego kwasu. Stapianie próbek ma jednak wiele wad: wprowadzenie do matrycy dużych ilości soli (może to wywołać efekt tła i interferencje w instrumentalnych technikach oznaczania pierwiastków śladowych), konieczność użycia bardzo czystych (często trudnych do oczyszczenia) topników i odczynników, możliwość strat pierwiastków śladowych wskutek stosowania wysokiej temperatury w procesie stapiania. Wady te szczególnie uwydatniają się przy analizie substancji występujących w ilościach śladowych.

3.2. Oznaczanie podstawowego składu chemicznego

Analiza substancji na zawartość podstawowych składników wymaga stosowania metod o dużej precyzji i dokładności [1-3]. Do takich oznaczeń wykorzystuje się przede wszystkim metody klasyczne: wagową i miareczkową, a spośród metod instrumentalnych kulometrię, czyli metody bezwzględne. Stosuje się również spektrofotometrię *UV/VIS*, fluorescencję rentgenowską, a ostatnio coraz częściej plazmową emisyjną spektrometrię atomową.

3.2.1. Analiza wagowa

Metody analizy wagowej polegają na oznaczeniu zawartości składnika na podstawie masy jego nierozpuszczalnego osadu, odpowiednio wysuszonego lub wyprażonego. Etap ważenia jest zawsze poprzedzony ilościowym wydzieleniem danego składnika najczęściej metodą strąceniową lub po przeprowadzeniu w związek łatwo lotny. Wówczas podstawę ustalania zawartości określonego składnika stanowi strata masy wywołana odparowaniem części próbki.

3.2.2. Analiza miareczkowa

Podstawową zasadą analizy miareczkowej jest pomiar ilości odczynnika niezbędnego do całkowitego przeprowadzenia reakcji z oznaczanym pierwiastkiem. Metody miareczkowe umożliwiają oznaczanie z dużą dokładnością, ustępują jednak nieco pod tym względem metodom wagowym. Podczas ważenia na wadze analitycznej możliwy do popełnienia błąd jest niewielki w porównaniu z błędem, jaki można popełnić podczas nastawiania miana roztworu, którym się miareczkuje, odczytywania poziomu cieczy w biurecie podczas pipetowania i określania współmierności naczyni miarowych.

Metody miareczkowe opierają się na czterech podstawowych typach reakcji chemicznych, a mianowicie: reakcja zobojętniania kwas-zasada, reakcja kompleksowania, reakcja redoks i reakcja strąceniowa. Aby móc oznaczyć daną substancję w roztworze, trzeba znaleźć odczynnik reagujący z nią dostatecznie szybko i w sposób stechiometryczny. Poza tym trzeba znaleźć sposób, który pozwoli łatwo wyznaczyć punkt, w którym cały oznaczany składnik przereagował z titrantem, aby właśnie wtedy zakończyć miareczkowanie. Podczas miareczkowania kompleksometrycznego titrant tworzy z jonem oznaczanego metalu trwałe kompleksy. Najczęściej stosowanym odczynnikiem jest (*EDTA*) sól dwusodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego. Zależnie od wartości pH, *EDTA* tworzy trwałe kompleksy prawie ze wszystkimi jonami metali wielowartościowych. Dzięki dużej ilości barwnych wskaźników kompleksometria znalazła zastosowanie do oznaczania wielu metali. Punkt końcowy miareczkowania określa się wizualnie, korzystając z barwnych wskaźników albo metodami instrumentalnymi. Do najważniejszych metod instrumentalnych należą:

- metody potencjometryczne: zmiana potencjału elektrody wskaźnikowej w czasie miareczkowania
- metody konduktometryczne: zmiana przewodnictwa roztworu miareczkowanego
- metody amperometryczne: zmiana natężenia prądu płynącego w odpowiednim układzie elektrod w roztworze badanym
- metody spektrofotometryczne: zmiana absorpcji roztworu.

Analiza miareczkowa, ze względu na bezpośredni charakter oznaczeń, krótki czas ich realizacji, łatwość automatyzacji i wysoką precyzję jest bardzo często stosowana w analizie materiałów nieorganicznych. Dodatkową jej zaletę stanowi możliwość miareczkowania bardzo różnych mas, co pozwala na oznaczanie głównych składników zarówno w próbkach, jak i w cienkich warstwach (zwłaszcza przy wykorzystaniu specjalnej odmiany tej techniki miareczkowania kulometrycznego).

3.2.3. Metody spektrofotometryczne

Do analizy substancji na zawartość podstawowych składników stosuje się spektrofotometrię w świetle widzialnym i nadfiolecie. Jest to jedna z najstarszych metod instrumentalnych w analizie chemicznej. Spektrofotometria w nadfiolecie (*UV*) i świetle widzialnym (*VIS*) oparta jest na selektywnej absorpcji promieniowania przez badaną substancję. W spektrofotometrii wykorzystuje się głównie reakcje barwne roztworów zawierających obojętne lub obdarzone ładunkiem połączenia oznaczanych pierwiastków - proste lub kompleksowe. Pomiarów spektrofotometrycznych dokonuje się, mierząc absorpcje roztworów wodnych lub ekstraktów w rozpuszczalnikach organicznych.

Spektrofotometria to technika bardzo popularna i atrakcyjna z racji stosunkowo niskiego kosztu oznaczania, dostępności aparatury, a także uniwersalności. Oferuje ona możliwości oznaczania zarówno składników śladowych, jak i głównych, charakteryzuje się dobrą precyzją, względne odchylenia standardowe wynoszą $s_r \sim 1,5\%$.

3.2.4. Kulometria

Metoda kulometryczna polega na oznaczaniu substancji w roztworze na podstawie pomiaru ilości elektryczności potrzebnej do całkowitego przebiegu reakcji w naczynku elektrolitycznym. Analizę kulometryczną, dzieli się na:

- kulometrię bezpośrednią (pierwotną), gdzie oznaczana substancja reaguje sama na jednej z elektrod (utlenia się lub redukuje)
- kulometrię pośrednią (wtórną) nazywaną także miareczkowaniem kulometrycznym, gdzie oznaczana substancja reaguje z produktem elektrolizy. Metody kulometryczne bezpośrednio przebiegają przy stałym potencjale elektrody (kulometria potencjostaticzna) lub przy stałym natężeniu prądu (kulometria amperostaticzna)

3.2.5. Fluorescencja rentgenowska

Fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska polega na pomiarze widm rentgenowskich powstałych w wyniku wzbudzenia próbki wysokoenergetycznym promieniowaniem rentgenowskim. Analizowany pierwiastek emituje charakterystyczne dla siebie widmo rentgenowskie, które po rozszczepieniu w spektrometrze stanowi podstawę analizy. Za pomocą fluorescencji rentgenowskiej badać można ciecze, proszki i ciała stałe. Fluorescencja rentgenowska jest techniką wszechstronną. Stosowana może być do oznaczania dużych ilości pierwiastków i ilości śladów. Precyzja metody: $s_r \sim 1-10\%$.

3.3. Oznaczanie pierwiastków w ilościach śladowych

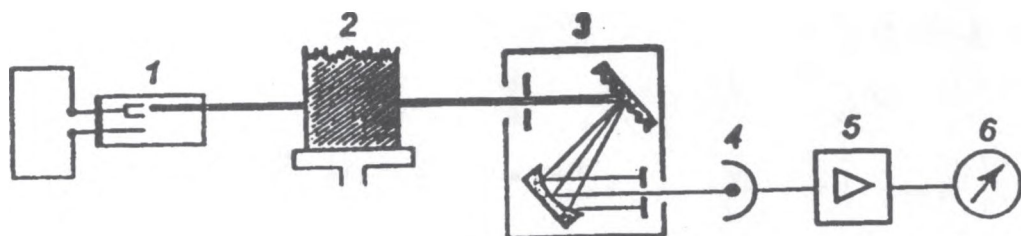
Oddzielny dział chemii analitycznej stanowi analiza śladowa, która jest obecnie jedną z najważniejszych dziedzin analityki. Istotna rola składników śladowych została już dawno stwierdzona w medycynie, biochemii, farmakologii i kryminalistyce. Zwiększające się znaczenie oznaczania zawartości śladowych jest związane z ich wpływem na materiały specjalne, rolą w technice półprzewodnikowej i ochronie środowiska. W analizie śladowej stosuje się metody oznaczania o dużej czułości i selektywności. Często stosuje się metody równoczesnego oznaczania wielu pierwiastków.

W nowoczesnej analizie śladowej rozróżnia się dwa kierunki: stosowanie bezpośrednich metod instrumentalnych i rozwój złożonych metod chemiczno-analitycznych. Ze względu na złożony charakter oddziaływań fizycznych nie tylko z oznaczanymi składnikami, lecz także z matrycą, nie ma w zasadzie prostych zależności między mierzonym sygnałem i zawartością oznaczanego składnika. Większość metod instrumentalnych ma charakter porównawczy. Nie są to metody absolutne. Efekty matrycy powodują, że mierzony parametr fizyczny jest funkcją wielu zmiennych, które należy wyznaczyć w procesie kalibracji. Do tego są potrzebne certyfikowane materiały odniesienia, czyli wzorce. Takie wzorce są rzadko dostępne. Pewnym wyjściem z tej sytuacji są metody, w których oznaczany składnik lub ich grupa po roztworzeniu matrycy jest wydzielany i w razie potrzeby wzbogacany, aby go można było w izolowanej postaci (selektywnie) oznaczyć. Połączenie metod rozdzielania i wzbogacania z

metodami oznaczania, w celu poprawy wykrywalności, jest powszechnie stosowane szczególnie w spektrofotometrii i absorpcyjnej spektroskopii atomowej.

Analiza śladowa obejmuje zarówno pierwiastki metaliczne jak i niemetaliczne. Istnieje kilka metod analizy śladowej. Do najczęściej stosowanych należą: *absorpcja atomowa z atomizacją w płomieniu* (FAAS) i *w piecu grafitowym* (GFAAS), *emisyjna spektrometria atomowa z plazmą sprzężoną indukcyjnie* (ICP-AES) i *plazma sprzężona indukcyjnie ze spektrometrem mas* (ICP-MS).

W metodzie absorpcji atomowej (Rys.2) promieniowanie o charakterystycznej dla danego pierwiastka długości fali przechodzi przez obszar zawierający chmurę jego atomów. Część promieniowania ulega zaabsorbowaniu przez wolne atomy. Pomiar ilości zaabsorbowanego promieniowania pozwala na określenie zawartości pierwiastka w próbce. Lepszą wykrywalność można uzyskać, stosując zamiast atomizacji w płomieniu, elektrotermiczną atomizację w piecu grafitowym. Precyzja metody zbliżona jest do uzyskiwanej w oznaczeniach spektrofotometrycznych: zwykle otrzymuje się względne odchylenie standardowe 0,1-3% dla wersji płomieniowej i 5-10% przy wykorzystaniu techniki bezpłomieniowej.

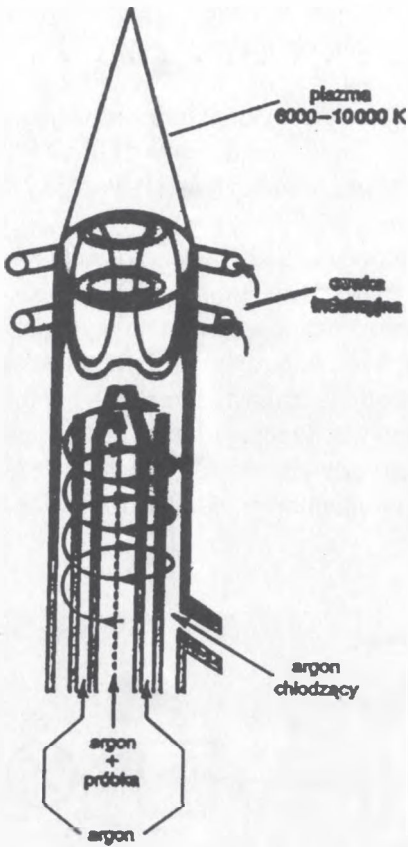


Rys.2. Schemat blokowy spektrometru AAS: 1 - źródło wzbudzenia, 2 - atomizer, 3 - monochromator, 4 - detektor, 5 - wzmacniacz, 6 - wskaźnik, komputer.

Absorpcja atomowa jest metodą oznaczania pojedynczych pierwiastków tzn. w jednym cyklu pomiarowym oznaczany jest jeden pierwiastek. Konieczność oznaczania większej ilości pierwiastków wymaga każdorazowo wymiany lampy z katodą wnątkową, a często również zmiany parametrów termicznych pieca. Stosowanie tej techniki wymaga zazwyczaj wstępnego oddzielenia oznaczanego pierwiastka przez strącanie lub ekstrakcję.

Wprowadzenie plazmowych źródeł wzbudzenia, a szczególnie *ICP-AES* stanowi przełom w rozwoju metod spektroskopowych.

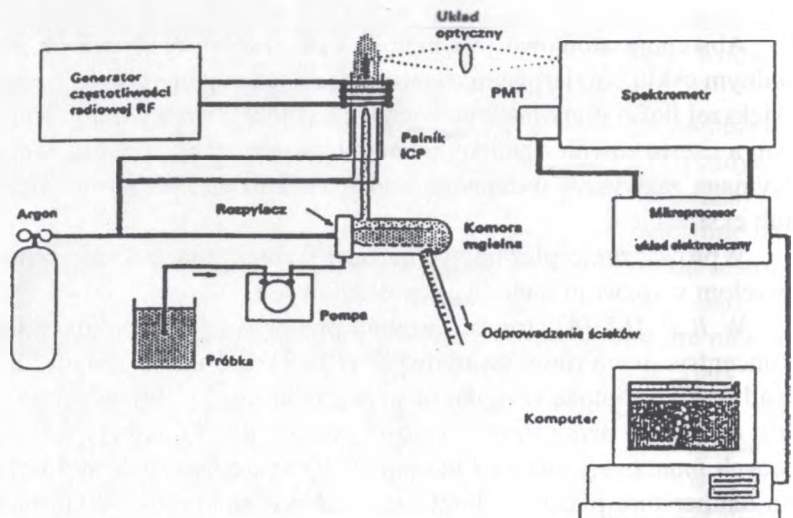
W *ICP-AES* [4] strumień argonu przepływa przez palnik składający się z trzech koncentrycznych rurek kwarcowych (Rys.3). Próbka w postaci roztworu jest przeprowadzana za pomocą rozpylacza w postaci aerozolu i wytworzona mgła wprowadzana jest do plazmy przez strumień gazu nośnego (Rys.4). Jedną z istotnych cech wyróżniających *inductively coupled plasma* (ICP) na tle innych źródeł wzbudzenia jest wysoka temperatura plazmy i długi czas przebywania próbki w strefie wzbudzenia. Obok



Obok niewątpliwych zalet plazmy indukcyjnie sprężonej, a więc możliwości oznaczania zarówno niskich jak i wysokich stężeń, analizowania skomplikowanych układów wielopierwiastkowych z dużą szybkością, dokładnością i precyzją, trzeba podkreślić dwie jej cechy, a mianowicie niezależnienie się od wzorców w postaci stałej i pewne zmniejszenie efektów matrycowych w odniesieniu do tradycyjnych źródeł wzbudzenia. Ta druga cecha stwarza jednak pewne niebezpieczeństwo pojawiania się systematycznych błędów analitycznych spowodowanych nie uwzględnieniem efektów matrycowych.

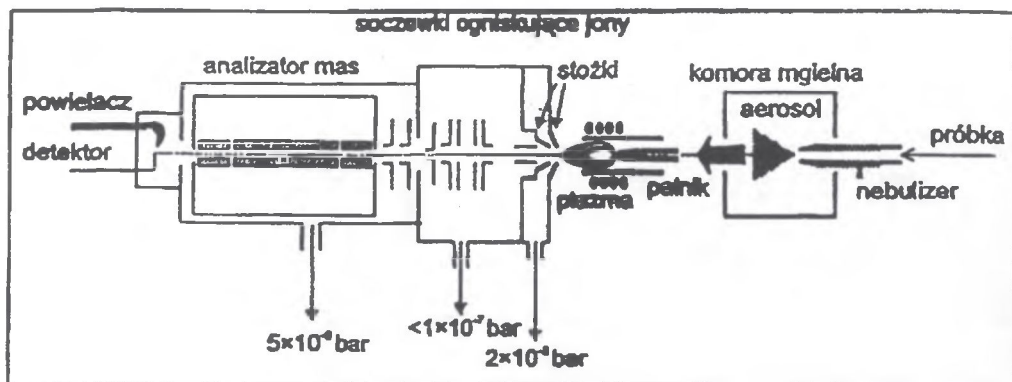
Za technikę analityczną łączącą w sobie atuty dwóch powszechnie stosowanych metod *GFAAS* i *ICP-AES* jest uznawana spektrometria mas *ICP-MS* (Rys.5). Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie sprężonej indukcyjnie jest

Rys. 3. Schemat palnika z indukcyjnie sprężoną plazmą.



Rys.4. Schemat układu pomiarowego *ICP-AES*.

techniką analityczną opartą na pomiarze intensywności strumienia, powstałych w plazmie ICP jonów pierwiastków chemicznych [5]. Podstawowymi zaletami techniki ICP-MS są niskie granice wykrywalności, uzyskane dzięki dużej wydajności jonizacji (dla większości pierwiastków praktycznie stuprocentowej) w plazmie ICP, znakomitej czułości charakterystycznej dla spektrometrii masowej oraz dużej selektywności, po-



Rys.5. Schemat układu pomiarowego ICP-MS.

zwalającej na oznaczanie poszczególnych izotopów danego pierwiastka w złożonych matrycach.

Spektrometr ICP-MS składa się z układu wprowadzenia próbki, palnika plazmowego w którym powstają jony pierwiastków znajdujących się w próbce; układu pozwalającego na ekstrakcję jonów z plazmy; układu soczewek ogniskujących jony; analizatora mas pozwalającego na rozróżnienie poszczególnych jonów; układu wykrywania i zliczania jonów oraz oprogramowania sterującego i zapewniającego wymianę informacji pomiędzy przyrządem i użytkownikiem.

4. PORÓWNANIE METOD GFAAS, ICP-AES, ICP-MS

Szczególnie trudny jest wybór między absorpcją atomową a emisyjną spektrometrią atomową ze wzbudzeniem plazmowym, ponieważ obie te techniki bardziej się uzupełniają niż konkurują ze sobą. Podstawowymi kryteriami wyboru są typ pierwiastka i granica wykrywalności [6]. W pewnych przypadkach nie ma znaczącej różnicy między granicami wykrywalności osiąganymi przez FAAS i ICP. Gdy spektrometr

Tabela 2. Porównanie granicy wykrywalności ICP-MS, ICP-AES, AAS, GFAAS.

Pierwiastek	ICP-MS	ICP-AES	AAS	GFAAS
As	< 0,050	< 20	< 500	< 1
Al	< 0,010	< 3	< 50	< 0,5
Ba	< 0,005	< 0,2	< 50	< 1,5
Be	< 0,050	< 0,5	< 5	< 0,05
Bi	< 0,005	< 20	< 100	< 1
Cd	< 0,010	< 3	< 5	< 0,03
Ce	< 0,005	< 15	< 20000	ND
Co	< 0,005	< 10	< 10	< 0,5
Cr	< 0,005	< 10	< 10	< 0,15
Cu	< 0,010	< 5	< 5	< 0,5
Gd	< 0,005	< 5	< 4000	ND
Ho	< 0,005	< 1	< 80	ND
In	< 0,010	< 30	< 80	< 0,5
La	< 0,005	< 0,05	< 4000	ND
Li	< 0,020	< 1	< 5	< 0,5
Mn	< 0,005	< 0,5	< 5	< 0,06
Ni	< 0,005	< 10	< 20	< 0,5
Pb	< 0,005	< 20	< 20	< 0,5
Se	< 0,10	< 50	< 1000	< 1,0
Tl	< 0,010	< 0	< 40	< 1,5
U	< 0,010	< 30	< 100000	ND
Y	< 0,005	< 0,5	< 500	ND
Zn	< 0,02	< 1,0	< 2	< 0,01
ICP-MS, ICP-AES, AAS	}	granice detekcji (zdefiniowane jako 3 odchylenia standardowe ślepej próby)		
GFAAS:		czułość (0,0044 absorbancji) pomiaru μl próbki		
ND:		nie oznaczono		

AAS wyposażony jest natomiast w tzw. kuetę grafitową (piec elektrotermiczny) porównanie granic wykrywalności między *ICP-AES* i *GFAAS* zmienia się bardzo wyraźnie. Mimo, że kuetę grafitową osiąga temperatury zbliżone do płomienia podtlenek azotu/acetylen tzn. ~ 3000 K, to czas przebywania atomów analitu w promieniowaniu optycznym spektrometru jest znacząco dłuższy i w wyniku tego uzyskiwane czułości dla wielu pierwiastków są do 100 razy lepsze niż dla techniki *FAAS*. Im trudniej dysocjujący pierwiastek tym bardziej preferowaną techniką jest *ICP*. Ze względu na właściwości chemiczne pierwiastków ziem rzadkich nie są one w zasadzie ozna-

czane metodą AAS tylko ICP. Podobnie ICP oferuje znacząco lepsze czułości dla niemetalu takich jak S, P, B. Wielopierwiastkowość techniki ICP-AES w połączeniu z dużą szybkością oznaczeń to niewątpliwe atuty tej metody analitycznej.

Największą moc wykrywczą oraz możliwość szybkiej analizy wielopierwiastkowej posiada ICP-MS. Metodą ICP-MS można oznaczyć ponad 70 pierwiastków z wykrywalnością ppm-ppb. Dalsze obniżenie granicy wykrywalności zależy już tylko od czystości pomieszczeń i czystości stosowanych odczynników. Dodatkowym atutem tej metody jest możliwość analizy składu izotopowego pierwiastków obecnych w próbce. Oczywiście i ta technika analityczna nie jest wolna od interferencji. Szczególnie uciążliwe są interferencje jonów wieloatomowych i jonów kompleksowych powstałych z atomów różnych pierwiastków.

5. ANALIZA MATERIAŁÓW TLENKOWYCH

Do oznaczania składu podstawowego materiałów tlenkowych stosowane są metody wagowe, miareczkowe, spektrofotometria absorpcyjna, emisyjna spektrometria atomowa oraz fluorescencja rentgenowska.

Stront, gal i lantan w monokryształach typu $ABCO_4$ oznaczano spektrofotometrycznie [7-8] i przy wykorzystaniu absorpcji atomowej [9]. Niob w niobianie litu oznaczano metodą wagową i spektrofotometrycznie, wykorzystując barwny kompleks niobu z nadtlenkiem wodoru [10-11] Metody wagowe i miareczkowe stosowano do oznaczenia tantalu w tantalanie litu i boru w boranie litu [12]. Bar w boranie baru oznaczano metodą wagową, miareczkową i absorpcji atomowej po rozpuszczeniu próbki w kwasach mineralnych [12]. Bor oznaczano metodą miareczkowania potencjometrycznego [12]. Do oznaczania itru, baru i miedzi w związkach typu Y-Ba-Cu-O stosowano metody spektrofotometrycznego miareczkowania, wagowe, *absorpcję atomową* (AAS), *fluorescencję rentgenowską* (XRF) i *aktywację neutronową* (NAA) [13].

Nowoczesne materiały monokrystaliczne stosowane w technice mikrofalowej, optoelektronice, technice laserowej i nadprzewodnictwie to materiały wieloskładnikowe. Wiele z nich swoje własności zawdzięcza pierwiastkom ziem rzadkich. Częściowe zastąpienie np. Y w związkach typu YLF pierwiastkami ziem rzadkich prowadzi do utworzenia nowych związków o dobrej jakości optycznej. Z uwagi na ogromne podobieństwo chemiczne i bardzo bogate widmo pierwiastków ziem rzadkich do oznaczania tych pierwiastków wykorzystywano plazmę sprzężoną indukcyjną [14]. Analizowano tantalan litu domieszkowany Nd, Yb, Ho, Tm, granat itrowo-glinowy domieszkowany Nd i Pr, fluorek litu domieszkowany Nd, Er, Tm, Pr, Ho [15]. Materiały tlenkowe domieszkowano również: Fe, Cu, Bi i Mg. Analizowano $LiNbO_3:Cu,Fe$; $SrLaGaO_4:Nd,Yb,Bi$; $SrLaGa_3O_7:Tm,Bi,Yb,Dy,Nd$; $SrLaAlO_4:Bi$. Do oznaczania domieszek pierwiastków stosowano technikę ICP-AES.

6. KONTROLA JAKOŚCI METODY ANALITYCZNEJ

Podstawowymi kryteriami oceny jakości metody analitycznej są: precyzja, dokładność, odtwarzalność i wiarygodność. Powtarzalność i precyzja mogą być wyznaczone poprzez wielokrotne powtórzenie procedury przygotowania próbki i oznaczenie określonego pierwiastka stosowaną techniką analityczną. Dobra powtarzalność i precyzja metody nie gwarantują niestety, że uzyskane wyniki są zgodne z wartością prawdziwą. Do pełnej oceny metody analitycznej niezbędne jest wyznaczenie dokładności metody czyli stopnia zgodności między wartością zmierzoną a wartością prawdziwą. Wiarygodność wyników analitycznych oznacza, że wyniki te są jednocześnie dokładne i precyzyjne. Istnieje kilka sposobów kontrolowania dokładności oznaczeń np. porównanie wyników uzyskanych metodą odniesienia tzw. metodą definitywną, oznaczenie analitu kilkoma niezależnymi technikami analitycznymi tzw. metodą dodatku wzorca, udział w badaniach międzylaboratoryjnych, analiza materiałów referencyjnych.

Obecnie na świecie działa wielu producentów materiałów referencyjnych. Najbardziej znanymi producentami są: National Institute of Standards and Technology - (*NIST*) w USA, Community Bureau of Reference - (*BCR*) w Belgii, National Institute for Environmental Studies - (*NIES*) w Japonii i International Atomic Agency - (*IAEA*) w Austrii.

7. PODSUMOWANIE

Do oznaczania pierwiastków w ilościach makroskopowych stosowane są metody precyzyjne o względnym odchyleniu standardowym na poziomie $0,1 \pm 1\%$. Takie wymagania spełniają klasyczne metody chemiczne: analiza wagowa i miareczkowa. Oznaczanie pierwiastków w ilościach śladowych wymaga metod o dużej czułości i selektywności.

W nowoczesnej analizie śladowej rozróżnia się dwa kierunki: stosowanie bezpośrednich metod instrumentalnych i rozwój złożonych metod chemiczno-analitycznych. Metod analizy śladowej jest wiele. Wybór metody analitycznej zależy od: właściwości badanego materiału, sformułowania problemu przez klienta i możliwości aparaturowych laboratorium. Nie ma metod uniwersalnych, są tylko metody wzajemnie się uzupełniające.

Rzeczywista granica wykrywalności metody zależy nie tylko od rodzaju oznaczanego składnika i techniki instrumentalnej, ale również od stanu utrzymania (czystość) poszczególnych elementów przyrządu, a przede wszystkim od matrycy próbki i jej przygotowania. Coraz częściej o osiąganej granicy wykrywalności nie decyduje instrument, ale warunki pracy (czystość używanych odczynników, zwłaszcza wody i czystość pomieszczeń laboratorium).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Szczepaniak W.: Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Warszawa: PWN, 1996
- [2] Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna. Warszawa: PWN, 1997
- [3] Jarosz M., Mojski M., Kalinowski K.: Metody badania podstawowego składu chemicznego materiałów nieorganicznych. Warszawa: PW, 1991
- [4] Boss Ch.P., Fredeen K.J.: Podstawy, aparatura i metodyka atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie. Warszawa: Perkin-Elmer, 1989
- [5] Zastosowanie metod spektrometrii atomowej w przemyśle i ochronie środowiska. Warszawa: IChF PAN, 1999
- [6] Tyler G.: Spectroscopy Europe, 7/1, 1995
- [7] Harzeeva S.E., Duhanej V.S.: Fotometričeskoe opredelenie lantana. Zav.Labor., 55, 1989, 27
- [8] Gorbunova G.N., Detkov J.M., Korsakova N.V.: Fotometričeskoe i sorbcjonofotometričeskoe opredelenie gallija v splavach cvetnych metalov. Zav.Labor., 53, 1987, 5, 3
- [9] Waśkiewicz L.: Opracowanie technik analitycznych do badań surowców i kryształów $ABCO_4$. Sprawozdanie z pracy nauk.bad. Warszawa: ITME, 1992
- [10] Nowicka-Jankowska T., Gotkowska A., Basińska A.: Analiza chemiczna monokryształów materiałów tlenkowych. 1. Wyznaczanie stechiometrii niobianu litu. Chem.Anal., 32, 1987, 659
- [11] Waśkiewicz L.: Badanie niobianu litu. Wyznaczanie stechiometrii. Sprawozdanie z pracy nauk.bad. Warszawa: ITME, 1993
- [12] Waśkiewicz L.: Opracowanie metod oznaczania składu chemicznego czteroboranu litu ($Li_2B_4O_7$), boranu baru (BaB_2O_4) i tantalanu litu ($LiTaO_3$). Sprawozdanie z pracy nauk.bad. Warszawa: ITME, 1993
- [13] Kuznecov B.B, Samorukova O.L., Zacharov E.K.: Opredelene osnovnyh komponentov. Zav.Labor., 56, 1990, 8, 3
- [14] Sokołowska W., Waśkiewicz L., Karaś A.: Opracowanie metod badania składu chemicznego oraz zanieczyszczeń we fluorkach litowo-ityrowych domieszkowanych pierwiastkami ziem rzadkich. Sprawozdanie z pracy nauk.bad. Warszawa: ITME, 1993
- [15] Karaś A., Sokołowska W., Dąbrowska D.: Opracowanie metodyki określania domieszek ze szczególnym uwzględnieniem pierwiastków ziem rzadkich oraz zanieczyszczeń w mono- kryształach tlenkowych. Sprawozdanie z pracy nauk.bad. Warszawa: ITME, 1997

METHODS FOR THE CHARACTERISATION OF ELECTRONIC MATERIALS. INVESTIGATION OF CHEMICAL COMPOSITION AND IMPURITIES BY CHEMICAL METHODS

Summary

Chemical methods for the determination of chemical composition and impurities in electronic materials are described.

The high precision classical chemical methods: gravimetric and titrimetric (RSD 0,001 ÷ 0,01) are used for the determination of the major elements.

Determination of trace elements demands high selectivity and sensitivity methods. In trace analysis there are 2 direction: direct instrumentation methods and chemical-analytical methods.

The choice of analytical method depends on convenience of tested material and demands of precision. There aren't universal analytical method is determined not only by the instrument but also by the sample blank and purity of the atmosphere in the laboratory. The main criterions of quality of the analytical method are: precision, accuracy and reproducibility.

WZROST I CHARAKTERYZACJA MONOKRYSTAŁÓW SrLaGa₃O₇ WYSOKO DOMIESZKOWANYCH JONAMI KOBALTU

Sławomir M. Kaczmarek¹, Marek Berkowski², Jan Fink-Finowicki²,
Marek Kwaśny¹, Maria Palczewska³, Stanisław Warchoł⁴

Opisano warunki otrzymania monokryształów SrLaGa₃O₇ metodą Czochralskiego domieszkowanych kobaltem o koncentracji kobaltu w roztopie 0,15mol%, 0,3mol%, 2mol% i 3mol% w stosunku do galu. Przedstawiono wyniki badań widm absorpcji i *paramagnetycznego rezonansu elektronowego* (EPR) tych kryształów pod kątem analizy stanu walencyjnego domieszki i miejsca, gdzie podstawia się ona w sieci SrLaGa₃O₇. Stwierdzono, że kobalt podstawia się w tym kryształ w postaci Co²⁺ w położeniach o symetrii oktaedrycznej. Walencyjność 3⁺ można uzyskać poprzez naświetlanie kryształu kwantami gamma, elektronami, protonami i wygrzewanie w atmosferze utleniającej oraz kodomieszkowanie np. V⁵⁺.

1. WSTĘP

Kryształy SrLaGa₃O₇ (SLGO) należą do rodziny podwójnych galatów metali alkalicznych i ziem rzadkich. Jest to związek tetragonalny (grupa przestrzenna - P-4₂m, D_{2d}³) o strukturze gelenitu (Ca₂Al₂SiO₇). Parametry komórki elementarnej SLGO są: $a = 0,8058$ nm oraz $c = 0,5333$ nm.

Kryształy gelenitów takich jak BaLaGa₃O₇ (BLGO) [1], SrLaGa₃O₇, SrGdGa₃O₇ (SGGO) były otrzymywane jako potencjalne matryce laserowe [2-3]. Do zastosowań laserowych domieszkowano je neodymem [4], prazeodymem [5] i chromem [6].

Wysoko domieszkowane (do 10 at %) monokryształy SLGO:Nd³⁺ z powodzeniem wykorzystano jako matrycę laserową [4]. Z uwagi na znacząco duży, w porównaniu z kryształem Y₃Al₅O₁₂:Nd, obszar występowania pojedynczego impulsu, laser SLGO:Nd może znaleźć, większe niż YAG: Nd³⁺, zastosowanie w laserowych układach znako-

¹ Instytut Optoelektroniki WAT, 00-908 Warszawa, ul.Kaliskiego 2,
e-mail: skaczmar@ack.wat.waw.pl

² Instytut Fizyki PAN, 02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46,

³ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133

⁴ Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, 05-950 Warszawa, ul. Dorodna 16

wania [4]. Parametry lasera SLGO:Pr³⁺ są zdecydowanie gorsze (wyższa progowa energia generacji, mniejsza sprawność różniczkowa i mniejsze wartości energii wyjściowej) od YAG:Pr. Ponadto możliwe do wprowadzenia koncentracje Pr nie są zbyt wysokie (1at %) [5].

Podobna sytuacja ma miejsce dla kryształu SLGO:Cr³⁺ czy SGGO:Cr⁴⁺, gdzie maksymalna koncentracja domieszki (Cr³⁺) może osiągnąć zaledwie 0,15at % [6].

Zainteresowanie kryształami domieszkowanymi jonami metali przejściowych związane jest z ich potencjalnym zastosowaniem jako materiałów dla laserów przestrajalnych jak również jako materiałów na pasywne modulatory. Kierując się sukcesem szafiru domieszkowanego jonami tytanu, cała uwaga została skierowana na trójwartościowy chrom zlokalizowany w słabym polu krystalicznym [7], czterowartościowy chrom [8], czterowartościowy wanad [9] oraz jony kobaltu [10].

W przypadku materiałów domieszkowanych Nd³⁺ i Pr³⁺ domieszka podstawia się w kryształach SLGO w miejsce La³⁺, zaś w przypadku Cr³⁺, w miejsce Ga³⁺ (symetria tetraedryczna). Przy domieszkowaniu jonami metali przejściowych zastanawia bardzo mała koncentracja chromu, którą można wprowadzić do kryształu SLGO. Może to być związane z faktem, że chrom wchodzi do tego kryształu w postaci Cr³⁺ ale i Cr²⁺. Jak wynika z badań przeprowadzonych w [6], chrom w stanie ładunkowym 2+ może być nawet 50% całkowitej ilości chromu wprowadzonego do kryształu. Takie jony jak V, Co mają silną tendencję do tworzenia mieszanych systemów walencyjnych (V³⁺, V⁴⁺; Co²⁺, Co³⁺) nawet wtedy, gdy wprowadza się pewną ilość jonów kompensujących ładunek w celu uzyskania stanu jednawalencyjnego [11]. W matrycach, które mają oktaedryczne i tetraedryczne miejsca w sieci, gdzie mogą podstawiać się domieszki aktywne, np. w granatach, luminescencja jonów o symetrii oktaedrycznej jest reabsorbowana przez jony o symetrii tetraedrycznej. Ponadto, luminescencja metali przejściowych czasami jest całkowicie gaszona w wielu matrycach [12], a mechanizm za to odpowiedzialny nie jest dotąd znany.

Celem pracy jest otrzymanie wysoko domieszkowanych kobaltem kryształów SLGO:Co, określenie ich właściwości optycznych (absorpcja, luminescencja), jak również określenie przy pomocy badań EPR oraz poprzez wygrzewanie i naświetlanie tych kryształów kwantami gamma i protonami, stopnia utlenienia jonów kobaltu.

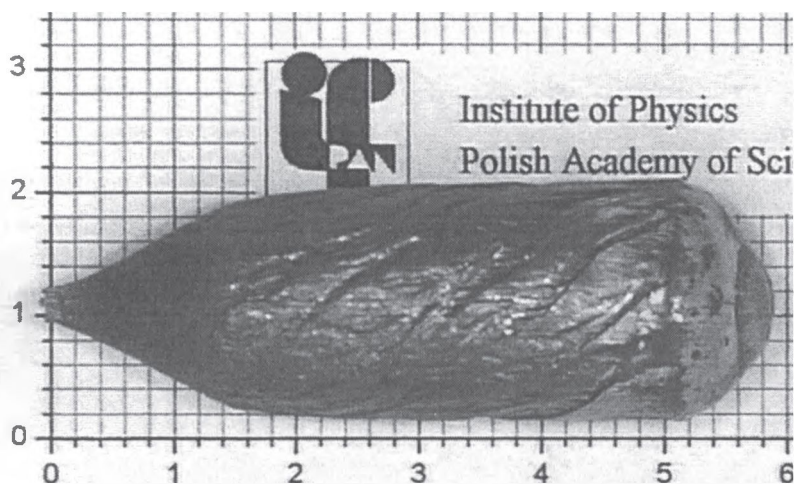
2. WARUNKI EKSPERYMENTU

2.1. Warunki wzrostu monokryształów SLGO: Co

Monokryształy SLGO:Co otrzymano metodą Czochralskiego w atmosferze azotu, zawierającej 1 obj. % tlenu. Stosowano tygiel irydowy o średnicy $\phi = 40$ mm. Kryształy otrzymywano na zarodkach zorientowanych wzdłuż kierunku $\langle 001 \rangle$ z prędkością wzrostu malejącą od 2,2 do 1 mm/h przy wzroście koncentracji kobaltu w roztopie.

Jako materiały wyjściowe do krystalizacji użyte zostały wysokiej czystości węglany SrCO_3 (4N5) i tlenki La_2O_3 (5N), Ga_2O_3 (5N), Co_3O_4 (3N). Składy wyjściowe do krystalizacji obliczone zostały na podstawie znajomości składu topiącego się kongruentnie tzn. $\text{Sr}_{1,04}\text{La}_{0,935}\text{Ga}_{3,02}\text{O}_{7,8}$, a koncentracje domieszki kobaltu w składzie wyjściowym określone w stosunku do galu wynosiły odpowiednio: 0,15% (P1), 0,3% (P2), 2% (P3) oraz 3 % mol. (P4). Uzyskano monokryształy o średnicy około $\phi = 20$ mm, i długościach do $L = 60$ mm w kolorze niebieskim tym ciemniejszym im wyższa była koncentracja domieszki. W kryształach o najwyższej koncentracji kobaltu zaobserwowano w obszarze rdzenia wytrącenie w postaci plamki o średnicy ~ 1 mm propagujące się wzdłuż kierunku wzrostu. Wytrąceń tego typu nie obserwowano w kryształach o niższych koncentracjach domieszki.

Rys.1 przedstawia monokryształ SLGO:Co o koncentracji jonów kobaltu 0,3 % mol.



Rys. 1. Monokryształ SLGO:Co o koncentracji kobaltu równej 0,3 mol %.

2.2. Źródła naświetlań

Zastosowano źródło kwantów gamma ^{60}Co (Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa) o wydajności 1,5 Gy/s, dawki od 10^4 do 10^5 Gy. Do naświetlania protonami wykorzystano cyklotron C-30 (Instytut Problemów Jądrowych, Świerk). Średnia energia protonów wynosiła ~ 21 MeV, a strumienie protonów zmieniały się do wartości $2 \cdot 10^{14}$ protonów/cm².

2.3. Badania spektroskopowe

Próbki monokryształów SLGO:Co domieszkowane Co o koncentracji 0,15mol % (P1), 0,3mol % (P2), 2 mol % (P3) i 3 mol % (P4), o wymiarach 7*7*1 mm cięto prostopadle do osi wzrostu w płaszczyźnie (111). Po polerowaniu optycznym obu stron próbek mierzono ich transmisję przed i po naświetleniu kwantami gamma i protonami przy pomocy spektrofotometru LAMBDA-900 firmy Perkin-Elmer. Następnie licząco absorpcję i dodatkową absorpcję, spowodowaną przez napromieniowanie, z następującej relacji:

$$\Delta K(\lambda) = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (1)$$

gdzie: λ - długość fali, d - grubość próbki, T_1 i T_2 - transmisje przed i po procesie naświetlenia, odpowiednio.

Widmo fluorescencji otrzymano za pomocą źródeł laserowych 442, 530 i 630 nm..

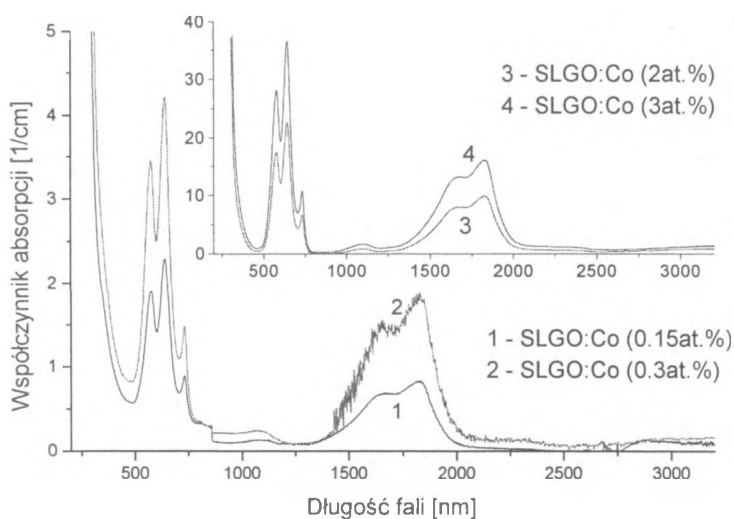
2.4 Badania EPR

Próbki o rozmiarach 4*4*2 mm mierzono za pomocą spektrometru BRUKER ESP-300 (pasma X). Spektrometr wyposażony był w kriostat helowy typu ESR-900 Oxford Instruments. Linie EPR obserwowano przed i po naświetleniu próbek kwantami gamma dawką 10⁵ Gy w zakresie temperatur od 6 to 15 K, moc mikrofalowa zmieniała się od 0,002 do 200 mW.

3. WYNIKI

3.1. Absorpcja i luminescencja

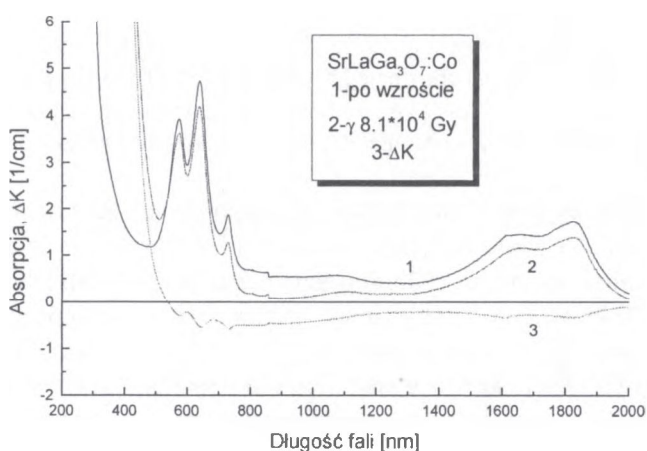
Widma absorpcyjne badanych kryształów P1... P4 przedstawiono na Rys.2. Krawędź absorpcji podstawowej tego kryształu przypada na długość fali 255-295 nm, w zależności od koncentracji kobaltu. Na rysunku tym widać wyraźnie przejścia w jonach kobaltu dla długości fal: 576 nm, 641 nm, 731 nm, 1105 nm, 1679 nm oraz 1831 nm. Z analizy diagramów Tanabe-Sugano wynika, że trzy silne pasma absorpcji pomiędzy 500 i 800 nm mogą być związane z jonem Co²⁺ (węzeł wysokopółowy) w otoczeniu oktaedrycznym i odpowiadają przejściom pomiędzy stanami ²T₁, ²T₂ i ²T₁ (Co²⁺) lub ¹A₁ → ¹T₁ (Co³⁺ - 731 nm). Jeśli chodzi o absorpcję 1500 - 2000 nm to może być ona związana zarówno z jonem Co²⁺ jak i Co³⁺ w położeniu oktaedrycznym (w obu przypadkach w węzłach niskopółowych), i odpowiadać odpowiednio przejściom ⁴T₁(F) → ⁴T₂(F) (Co²⁺) albo ⁵T₂ → ⁵E (Co³⁺) [12]. Pasma z maksimum dla 1105 nm jest to przejście spinowo zabronione przejście ⁴T₁ → ²T₁ i ⁴T₁ → ²T₂. Przyjęcie wersji, że jony domieszki znajdują się w otoczeniu tetraedrycznym, prowadzi do wniosku, że zmierzony pasma absorpcji opisują stany o mieszanej wartościowości Co (2+ i 3+).



Rys. 2. Absorpcja monokryształów: P1 - 0,15 mol% (1), P2 - 0,3 mol % (2), P3 - 2 mol % (3) oraz P4 - 3 mol % (4).

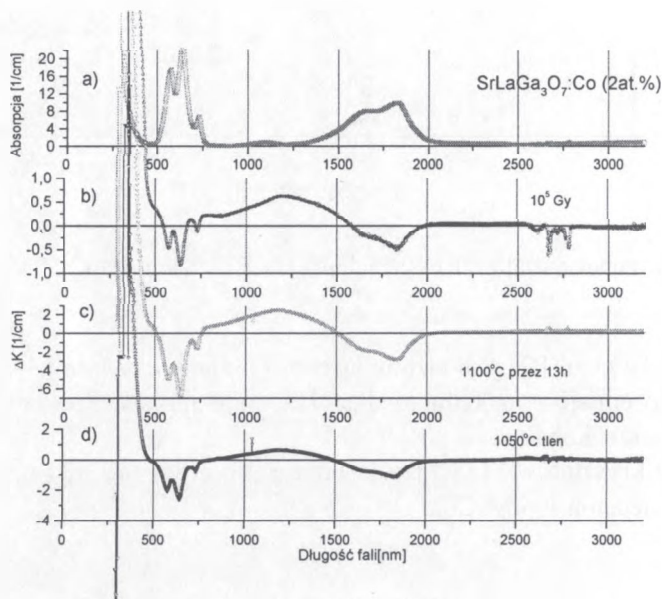
Kryształ SLGO:Co (P2) pobudzony laserami o długościach fali 442 i 530 nm daje szerokie widmo emisji z maksimum dla około 620 nm. Nie jest to jednak emisja pochodząca z jonów kobaltu.

Pobudzenie kryształów SLGO:Co laserem o długości fali 630 nm daje podobny obraz - brak świecenia jonów Co.



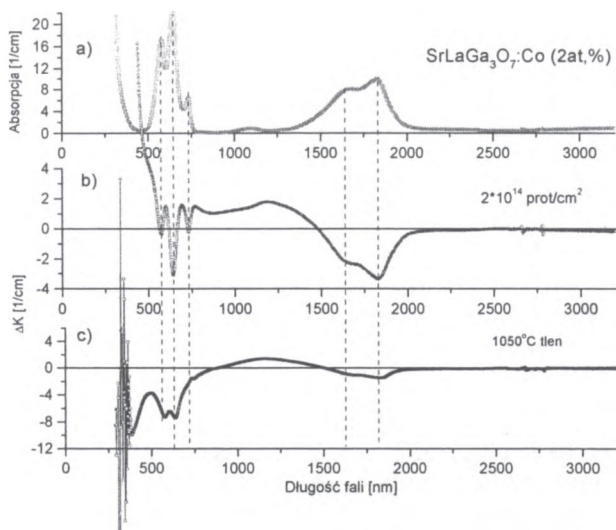
Rys.3. Absorpcja kryształu P2 przed (1) i po naświetleniu kwantami gamma (2) dawką $8,1 \cdot 10^4$ Gy oraz dodatkowa absorpcja (3).

Aby rozstrzygnąć wątpliwości związane z walencyjnością jonów kobaltu w kryształach SLGO, poddano je kolejno naświetlaniom kwantami gamma, protonami, a następnie wygrzewaniu w atmosferze powietrza i tlenu. Kwantami gamma naświetlono kryształy P2 (dawka $8,1 \cdot 10^4$ Gy) i P3 (próbka SLGCO3, dawka 10^5 Gy), zaś protonami naświetlono kryształ P3 (próbka SLGCO1, dawka $2 \cdot 10^{14}$ protonów/cm²). Próbkę SLGCO3 wygrzano najpierw w powietrzu, w temperaturze 1100°C przez okres 13 godzin, zaś obie SLGCO3 i SLGCO1 wygrzano ostatecznie w tlenie w temperaturze 1050°C również przez 13 godzin.



Rys. 4. Absorpcja (a), dodatkowa absorpcja kryształu P3 (SLGCO3) po kolejno: naświetleniu kwantami gamma dawką 10^5 Gy (b), wygrzaniu w powietrzu w temperaturze 1100°C przez 13 godz. (c), oraz wygrzaniu w tlenie w temperaturze 1050°C również przez 13 godz.

Naświetlenie kryształów P2 kwantami gamma o dawce $8,1 \cdot 10^4$ Gy prowadzi do pojawienia się kilku dodatkowych pasm absorpcji w obszarze przejść charakterystycznych dla jonów kobaltu, tzn. od ~ 500 -800 nm oraz 1200-2000 nm (Rys. 3). Ta zmiana absorpcji jest efektem zmiany walencyjności jonów kobaltu. Jeśli przyjąć, że pasma w obszarze widzialnym i podczerwieni należą do jonów Co^{2+} , to po naświetleniu pojawiają się w kryształach SLGO jony Co^{3+} (w wyniku zjawiska jonizacji $\text{Co}^{2+} + \text{kwant } \gamma \rightarrow \text{Co}^{3+}$). Powinno więc powstać pasmo dodatkowej absorpcji, charakterystyczne dla jonów Co^{3+} , czego na Rys. 3 nie widać.



Rys. 5. Absorpcja (a), dodatkowa absorpcja w kryształach P3 (SLGCO1) po naświetleniu protonami dawką $2 \cdot 10^{14}$ protonów/cm² (b), i po wygrzaniu w tlenie w temperaturze 1050°C przez 13 godz. (c).

Naświetlenie kryształu P3 dawką 10^5 Gy ujawnia takie pasmo z maksimum dla ~ 1200 nm (Rys. 4b). Ponadto na samej krawędzi absorpcji pojawia się centrum barwne, przesuujące krawędź absorpcji w stronę fal długich. Nie jest to przesunięcie rzeczywiste, lecz wynika z dokładności pomiarów transmisji (0,001). Może ono być związane z efektem jonizacji jonów tlenu otaczających jon Ga^{3+} , który wychwytyując zjonizowany elektron przyjmuje wartościowość 2+ [13].

Rys. 4 przedstawia również dodatkowe pasma absorpcji tego kryształu (SLGCO3) po kolejnym wygrzaniu go najpierw w powietrzu, a potem w tlenie. Widać te same pasma dodatkowej absorpcji świadczące o ubywaniu kolejnych centrów Co^{2+} i pojawianiu się Co^{3+} .

Jak widać z podjętych prób zmiany walencyjności (naświetlania, wygrzewania) trudno uzyskać całkowitą wymianę jonów Co^{2+} na Co^{3+} . Nie mniej jednak każda próba wykazuje kolejny efekt zmiany walencyjności w postaci pasm dodatkowej absorpcji (ujemnych) pojawiających się w obszarach widma absorpcji charakterystycznych dla przejść elektronowych w jonach kobaltu 2+.

Na Rys. 5 pokazano absorpcję i dodatkową absorpcję kryształu P3 (SLGCO1) naświetlonego protonami, następnie wygrzanego w tlenie przez okres 13 godzin. Również tutaj, widać zmianę walencyjności jonów Co^{2+} na Co^{3+} w kolejnych próbach, dokonującą się konsekwentnie w jedną stronę.

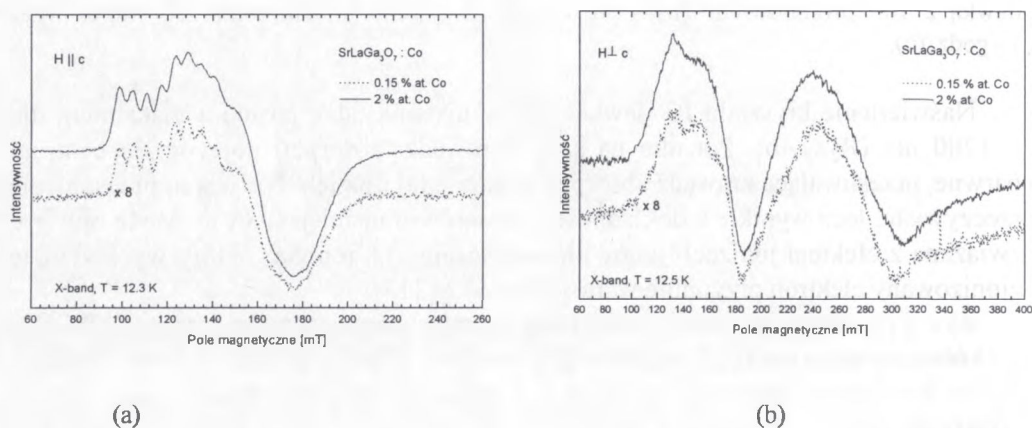
Porównując Rys. 4d i 5c można zauważyć, że naświetlenie protonami spowodowało jeszcze inne defekty kryształu SLGO:Co poza jonizacją domieszki aktywnej i rekombinacją.

binacją Ga³⁺. Z innych badań autorów wynika, że dla tej dawki należy spodziewać się wystąpienia w naświetlonym kryształcie defektów typu Frenkla [13].

Przeprowadzone eksperymenty naświetlania kryształów SLGO:Co kwantami gamma, protonami i ich wygrzewania w atmosferze utleniającej wykazały, że dominującym procesem zmiany walencyjności jonów kobaltu jest ich jonizacja. Koncentrację jonów Co³⁺ można ocenić (na podstawie zmiany intensywności pasm jonów Co²⁺) na ~1 at %. Tak więc, przed tymi procesami, bezpośrednio po wdrożeniu, kryształy te wykazywały obecność jednego tylko rodzaju domieszki, Co²⁺. Kształt pasm absorpcji, jaki uzyskaliśmy dla próbek SLGCO1 i SLGCO3, zawierających jony Co²⁺ i Co³⁺ jest bardzo podobny do kształtu pasm absorpcji jonów Co²⁺ i Co³⁺ w szkle Li₂B₄O₇, które otrzymano w atmosferze powietrza.

3.2. Badania EPR

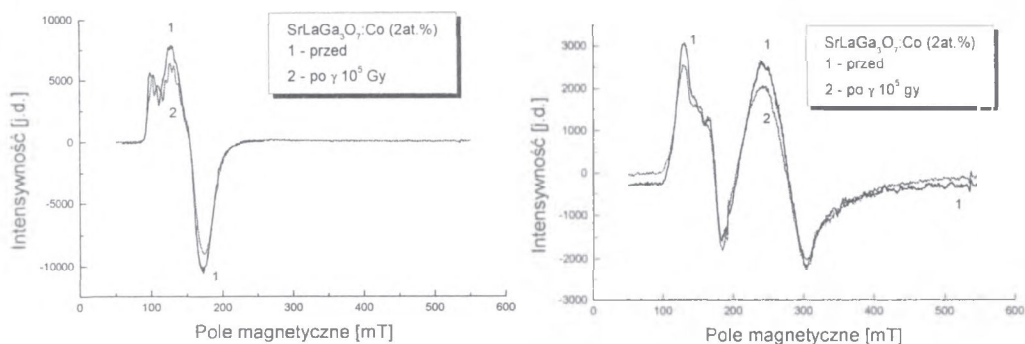
Przeprowadzono badania dwóch spośród czterech typów kryształów SLGO:Co P2 i P3. Rys.6 przedstawia widmo (EPR) kryształów P2 i P3 w kierunkach równoległym do pola magnetycznego (a) oraz prostopadłym do pola magnetycznego (b).



Rys. 6. Widmo EPR monokryształów P2 oraz P3, pole magnetyczne równoległe do osi c (a) i prostopadłe (b) dla temperatury ~ 12,5 K.

W przedstawionych widmach nie widać linii charakterystycznych dla par jonów kobaltu. W kierunku równoległym do pola magnetycznego widmo jest anizotropowe, zawiera pojedynczą linię oraz grupę ośmiu linii struktury nadsubtelnej. Struktura nadsubtelna jest lepiej widoczna dla kryształu P2, o mniejszej koncentracji jonów kobaltu. Nie widać linii pochodzących od innej domieszki niż Co²⁺. Potwierdza się wniosek wynikający z badań dodatkowej absorpcji po naświetlaniu i wygrzewaniu, że w kryształcie SLGO:Co po wdrożeniu mamy do czynienia tylko z jonami Co²⁺. Ponadto, obecność

grupy ośmiu linii struktury nadsubtelnej sugeruje, że Co^{2+} podstawia się w kryształach SLGO w położenia oktaedryczne.



Rys. 7. Widmo *EPR* monokryształów P3, pole magnetyczne równoległe do osi *c* (a) i prostopadłe (b) przed (cienka linia) i po (gruba linia) naświetleniu kwantami gamma dawką 10^5 Gy.

Zbadaliśmy również jak wpływa naświetlenie kwantami gamma na postać widm *EPR*. Efekt tych badań dla kryształu P3 w dwóch, wzajemnie prostopadłych, kierunkach pola magnetycznego, przedstawia Rys. 7.

Widać, że mimo niewielkich zmian absorpcji ($0,5 \text{ cm}^{-1}$ - Rys. 4b), zmiany w intensywności widma (spadek intensywności) są zauważalne i potwierdzają zmianę ilości centrów Co^{2+} .

4. BADANIA WIDM RBS (*RUTHEFORD BACKSCATTERING SPECTROSCOPY*)

Badania widm *RBS* prowadzono dla wszystkich czterech próbek naświetlając je również elektronami dawką 10^{17} cm^{-2} . Rejestrowano widma rozpraszania cząstek α (He^{2+}) o energii 1700 keV, prądzie $I < 8 \text{ nA}$ w temperaturze 293 K. Kąt położenia detektora $\Theta = 170^\circ$, ładunek $Q = 20 \mu\text{C}$. Otrzymano widma *RBS* typu "random" (dla dezorientacji próbek $-8^\circ < b < 8^\circ$) oraz widma typu "aligned" dla próbek zorientowanych. Wyniki pomiarów tych widm dla czterech badanych próbek (koncentracje: 0,15 at.%, 0,3 at.%, 2 at.% i 3 at.%) pokazuje Rys. 8.

Jak widać z Rys. 8, w kanałach kryształu występują głównie jony La (kanał 870), Sr (kanał 813) oraz Ga (kanał 775). Nie widać innych jonów, w tym szczególnie kobaltu. Nie widać go ani w widmach typu "aligned", ani "random". Wzrost koncentra-

cji jonów kobaltu prowadzi do wzrostu koncentracji jonów Sr, La i Ga w położeniach międzywęzłowych, przy czym największy przyrost intensywności (zliczeń) obserwowany jest dla jonów La.

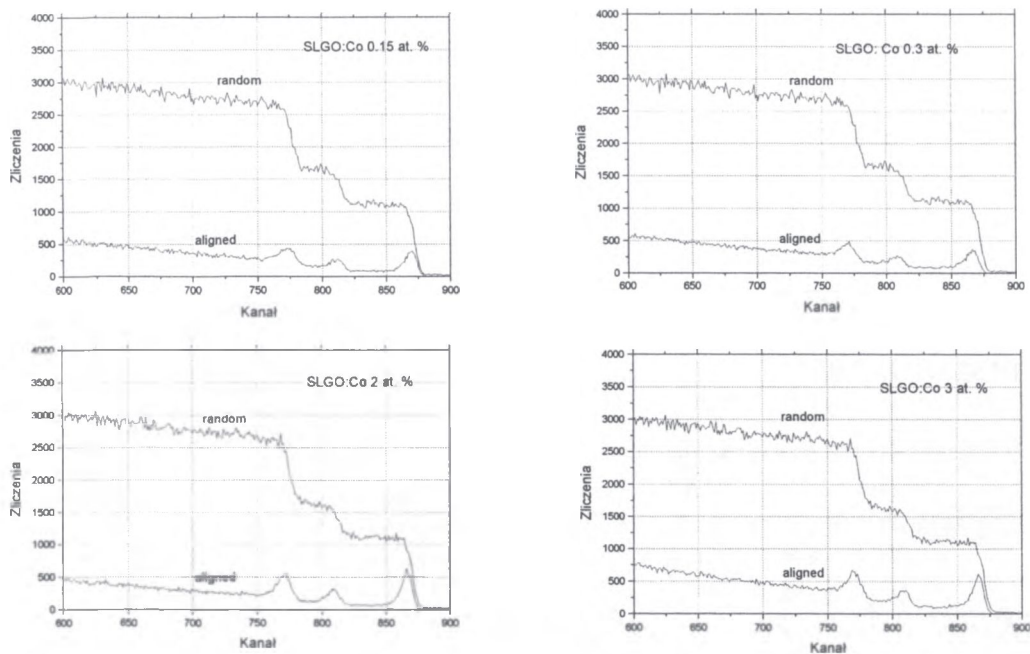
Próbki kryształów SLGO:Co naświetlone elektronami wykazywały zwiększoną oporność (świadczy to o zwiększeniu szerokości przerwy zabronionej) i w związku z uwalniającym się przy pomiarze ładunkiem ich widma *RBS* nie były miarodajne. Pomiary widm *RBS* należałoby w tym przypadku wykonać, pokrywając wcześniej powierzchnię próbki warstwą grafitu.

5. DYSKUSJA I WNIOSKI

Pomiary zmiany absorpcji po naświetleniu kwantami gamma dawkami $8,1 \cdot 10^4$ Gy kryształu P2 oraz 10^5 Gy kryształu P3 (próbka SLGCO3) wykazują wyraźny spadek absorpcji w obszarze widma, gdzie zazwyczaj obserwuje się przejścia w jonach kobaltu $2+$. Kryształ, który po wroście był ciemno-niebieski, rozjaśnia się i przyjmuje barwę błękitną. Podobny spadek absorpcji, obserwowany po kolejnym wygrzaniu kryształu P3 w atmosferze powietrza sugeruje, że za zmiany te odpowiada mechanizm jonizacji. Kryształ rozjaśnia się jeszcze bardziej. Ten sam charakter zmian obserwuje się po wygrzaniu tego kryształu w tlenie. Kryształ przyjmuje ostatecznie barwę błękitu morskiego. Podobny efekt obserwuje się dla kryształu P3 (próbka SLGCO1) po naświetleniu go protonami i następnie wygrzaniu w tlenie. Relacje amplitud intensywności linii absorpcji pozostają po wszystkich procesach niezmiennicze, co świadczy, że przemianie podlega domieszka kobaltu o tej samej walencyjności. Ponieważ ten sam charakter zmian obserwujemy podczas wygrzewania w atmosferze utleniającej należy przypuszczać, że jonami występującymi w kryształach po wroście są jony Co^{2+} i że procesy naświetlania i wygrzewania przeprowadzają je częściowo w jony Co^{3+} .

Zaobserwowane dodatnie pasmo dodatkowej absorpcji z maksimum dla ~ 1200 nm wydaje się być pasmem charakterystycznym dla przejść jonów Co^{3+} . Obserwowana zmiana intensywności linii absorpcji o $\sim 50\%$ pozwala przypuszczać, że jony kobaltu o walencyjności 3 powstają w kryształach P3 (po ostatnim procesie wygrzewania) w ilości ~ 1 mol %.

Wnioski te potwierdzają badania *EPR*. W widmie *EPR* badanych kryształów nie stwierdzono występowania innych linii, pochodzących od innych stanów walencyjnych jonów kobaltu. Ponadto intensywność linii Co^{2+} maleje po naświetleniu kwantami gamma. W związku z charakterystyczną postacią linii struktury nadsubtelnej widm *EPR* (grupa ośmiu linii) należy sądzić, że jony Co^{2+} podstawią się w kryształach SLGO w położeniach o symetrii oktaedrycznej (Sr^{2+}). Podobne widmo *EPR* obserwowano w pracy [14], gdzie analizowano położenie w sieci SrLaAlO_4 , również jonów Co^{2+} .



Rys. 8. Widma RBS typu "random" i "aligned" monokryształów SLGO domieszkowanych kobaltem.

Brak emisji jonów Co^{2+} w obszarze widzialnym należy wiązać po pierwsze ze zjawiskiem silnej reabsorpcji w obszarze potencjalnej emisji oraz po drugie, z możliwym bezpromienistym zanikiem emisji.

Brak emisji jonów Co^{3+} należy przypisać tym samym zjawiskom. Ponadto wydaje się, że otrzymanie w kryształ SLGO jonów tylko Co^{3+} (bez Co^{2+}) nie jest możliwe, a zwiększenie stężenia jonów Co^{3+} będzie możliwe dopiero po kodomieszkowaniu tego kryształu jonami o większej walencyjności, np. V^{5+} . Badania takie przeprowadzono, uzyskując monokryształ SLGO:Co, V (3 mol %, 2 mol %) z wanadem w położeniach Ga.

Widma RBS wyraźnie wskazują, że kobalt podstawia się w położenia węzłowe (nie jest widoczny w międzywęzłach), przy czym bardziej prawdopodobne są podstawienia w miejsce Sr niż Ga. Z obecności tak dużej liczby jonów La, Sr i Ga w położeniach międzywęzłowych należy wnioskować, że kryształ SLGO:Co jest silnie zdefektowany (wykazuje odchylenie od stechiometrii) i to tym silniej im większa jest koncentracja kobaltu.

Należy przypuszczać, że znaczne poprawienie jakości kryształów możliwe będzie po uwzględnieniu w składzie wyjściowym do krystalizacji stwierdzonego w tej pracy

faktu, że jony kobaltu najprawdopodobniej podstawiają stront a nie gal. Prowadzi to bowiem do korekty optymalnego składu wyjściowego.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy dziękują dr Teresie Wrońskiej z ICHTJ Warszawa za wykonanie naświetlań kwantami gamma oraz dr Jolancie Wojtkowskiej z IPJ Świerk za naświetlanie protonami.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Berkowski M., Borowiec M., Pataj K., Piekarczyk W., Wardzyński W.: Absorption and birefringence of BaLaGa₃O₇ single crystals. *Physica B*, 123, 1984, 231
- [2] Kaminskii A.A., Belokoneva E.L., Mill B.V., Sarkisov S.E., Kurbanov K.: Crystal structure, absorption, luminescence properties, and stimulated emission of Ga gehlenite. *Phys. Stat. Sol. A*, 97, 1986, 279
- [3] Ryba-Romanowski W., Gołąb S., Dominiak-Dzik G., Berkowski M.: Effect of substitution of barium by strontium on optical properties of neodymium doped XLaGa₃O₇ (X=Ba,Sr). *Mater.Sc. Engng. B*, 15, 1992, 217
- [4] Pracka I., Giersz W., Świrkowicz M., Pajączkowska A., Kaczmarek S.M., Mierczyk Z., Kopczyński K.: The Czochralski growth of SrLaGa₃O₇:Nd single crystals and their optical and lasing properties. *Mater. Sc. Engng. B26*, 1994, 201-206
- [5] Kaczmarek S.M., Mierczyk Z., Kopczyński K., Frukacz Z., Pracka I., Łukasiewicz T.: Pr doped YAG and SLGO laser rods. *Proc. SPIE.*, 2772, 139-142, *Laser Optics '95*, Petersburg, 1995
- [6] Kaczmarek S.M., Berkowski M., Jabłoński R.: Recharging processes of chromium ions in Cr: SrGdGa₃O₇ and Cr: SrLaGa₃O₇ single crystals. *Cryst. Res. Technol.*, 34, 1999, 1023
- [7] Payne S.A., Chase L.L., Wilke G.D.: *J. Luminescence*, 44, 1989, 167
- [8] Kuck S., Peterman K., Pohlmann U., Huber G.: *J. Luminescence*, 68, 1996, 1
- [9] Meyn J.P., Danger T., Peterman K., Huber G.: *J. Luminescence*, 55, 1993, 55
- [10] Deren P.J., Stręk W., Oetliker U., Gudel H.U.: *Phys. Stat. Sol. B*, 182, 1994, 241
- [11] Gourier D., Colle L., Lejus A.M., Vivien D., Moncorge R.: *J. Appl. Phys.*, 63, 1988, 1144
- [12] Ralph J.E., Townsend M.G.: *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, 149
- [13] Kaczmarek S.M., Jabłoński R., Pracka I., Boulon G., Łukasiewicz T., Moroz Z., Warchol S.: Radiation defects in SrLaGa₃O₇ crystals doped with rare-earth elements. *Nucl. Instr. Meth. B*, B142, 1998, 515-522

[14] Aleshkevych P., Berkowski M., Ryba-Romanowski M., Szymczak H.: ESR and optical spectra of cobalt in SrLaAlO₄, Phys. Stat. Solidi (in print)

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF SrLaGa₃O₇ SINGLE CRYSTALS HIGHLY DOPED WITH Co

Summary

Cobalt doped SrLaGa₃O₇ single crystals have been grown by the Czochralski method in a pure nitrogen atmosphere and by a floating zone method with optical heating in air. Starting concentrations of Co in the melt were: 0,15, 0,3, 2 and 3 mol % with respect to Ga by the Czochralski method whereas 2 and 4 mol % by the floating zone method. Crystals with 20 mm diameter were pulled from a 40 mm diameter iridium crucible on <001> oriented seeds. Absorption and ESR spectra were analyzed with the aim of define of oxidation state and site of cobalt ions. It was stated that cobalt 2+ substitute octahedral sites, which is rather not expected result. 3+ state one can obtain by irradiation with γ -rays, electrons, protons, annealing at oxidizing atmosphere or codoping with e.g. V⁵⁺.

OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYZACJA KRYSTAŁÓW MIESZANYCH SZEROKOPASMOWYCH ZWIĄZKÓW II-VI

Jacek Szatkowski¹, Franciszek Firszt¹, Stanisław Łęgowski¹, Hanna Męczyńska¹,
Wojciech Paszkowicz²

Praca zawiera wyniki badań strukturalnych, optycznych i elektrycznych mieszanych kryształów objętościowych związków II-VI: $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Cd_{1-x}Mg_xSe$ i $Zn_{1-x}Be_xSe$ otrzymanych zmodyfikowaną metodą Bridgmana. Badano wpływ warunków procesu wzrostu oraz obróbki technologicznej na wybrane własności fizyczne (przewodnictwo elektryczne, luminescencja, mikrotwardość) kryształów. Stwierdzono, że w $Zn_{1-x}Mg_xSe$ dla koncentracji magnezu $x \approx 0,18$ następuje zmiana struktury ze sfalerytu na wurcyt. Nie zaobserwowano natomiast zmiany struktury dla $Zn_{1-x}Be_xSe$ i $Cd_{1-x}Mg_xSe$. Związki te posiadają odpowiednio strukturę sfalerytu i wurcytu w badanym zakresie zmiany koncentracji magnezu i berylu. Z widm transmisji i fotoluminescencji wyznaczono dla otrzymanych kryształów mieszanych zależność przerwy energetycznej od koncentracji magnezu i berylu.

1. WSTĘP

Postęp w dziedzinie fizyki ciała stałego wymaga poszukiwania nowych materiałów oraz modyfikacji metod otrzymywania materiałów już poznanych. Ich synteza umożliwia odkrywanie nowych efektów fizycznych oraz selektywną poprawę wybranego parametru. Półprzewodniki ze względu na własności fizyczne i chemiczne od wielu lat są w centrum zainteresowania fizyki ciała stałego. Domieszki oraz naturalne defekty, obecne nawet w śladowych ilościach, mogą diametralnie zmienić ich własności elektryczne oraz optyczne. Półprzewodniki mogą być otrzymywane w postaci kryształów objętościowych (trójwymiarowych) lub struktur niskowymiarowych (dwu-, jedno- i zerowymiarowych). Badanie kryształów objętościowych umożliwia poznanie podstawowych własności materiału, które nie zawsze mogą być wyznaczone dla cienkich warstw. Dla półprzewodnikowych struktur wielowarstwowych podłoże oraz na-

¹ Instytut Fizyki, Uniwersytet im. Mikołaja Kopernika, 87-100 Toruń, ul. Grudziądzka 5/7,
e-mail: ifiz@pltumk.pl

² Instytut Fizyki PAN, 02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46,
e-mail: director@ifpan.edu.pl

noszone warstwy muszą mieć zbliżone stałe sieci. Wymagania te eliminują z zastosowania znane półprzewodniki elementarne i zmuszają do sięgania po związki półprzewodnikowe, najczęściej wieloskładnikowe. Umożliwia to otrzymanie kryształów o różnorodnych własnościach strukturalnych, elektrycznych i optycznych. Interesujące z punktu widzenia badań podstawowych jak i aplikacyjnych jest określenie zmiany struktury krystalicznej mieszanych kryształów oraz jej jakości wraz ze zmianą składu chemicznego.

Jeden z ważniejszych kierunków badań półprzewodników związany jest z konstrukcją diod świecących i laserów. Diody elektroluminescencyjne emitujące trzy podstawowe barwy umożliwiają konstrukcję ekonomicznej sygnalizacji świetlnej oraz płaskich kolorowych wyświetlaczy. Lasery emitujące promieniowanie zielone, niebieskie i ultrafioletowe pozwolą: znacznie zwiększyć gęstość zapisu na dyskach optycznych, przyspieszyć ich pracę, zwiększyć rozdzielczość drukarek laserowych (do 2400 dpi) oraz znajdą zastosowanie w komunikacji podwodnej.

Zakres emisji diod elektroluminescencyjnych oraz laserów, które można zbudować ze związków II-VI, rozciąga się od promieniowania podczerwonego aż do ultrafioletu. Z chwilą gdy japońska firma Nichia zbudowała laser półprzewodnikowy emitujący promieniowanie o długości fali 400 nm, którego czas pracy ciągłej w temperaturze pokojowej przekracza 5000 godzin, badania związków II-VI skoncentrowały się na konstrukcji lasera emitującego promieniowanie zielone. „Niebiesko-fioletowe” lasery na pewno znajdą zastosowanie w czytnikach CD i drukarkach; pozostaje jednak wiele zastosowań dla „zielonych” laserów. Dotychczasowe doświadczenia z laserami azotkowymi wskazują, że trudno będzie zbudować diodę laserową emitującą światło zielone. Zakłada się więc, że lasery wykonane ze związków II-VI i III-V będą się wzajemnie uzupełniać [1].

Dla laserów wykonanych ze związków II-VI brak jest idealnego, bezdefektowego podłoża. W większości, struktury warstwowe nanosi się na podłoża GaAs, co powoduje powstanie wewnętrznych naprężeń, wywołanych różnymi stałymi sieci i różniącymi się współczynnikami rozszerzalności termicznej warstwy i podłoża, oraz reakcją chemiczną na złączu III-V/II-VI. Problemy z otrzymywaniem monokryształów związków II-VI o dobrej jakości związane są z ich wysoką temperaturą topnienia oraz strukturalną przemianą fazową, powodującą powstawanie znacznej ilości defektów. Konieczny jest więc ciągły rozwój technologii i poszukiwanie nowych materiałów, które posiadają dobrą jakość krystaliczną i odpowiednie parametry elektryczne (niską oporność, dużą koncentrację swobodnych nośników).

Praca zawiera wyniki badań strukturalnych, optycznych i elektrycznych mieszanych kryształów objętościowych związków II-VI: $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Cd_{1-x}Mg_xSe$ i $Zn_{1-x}Be_xSe$. Badano wpływ procesu wzrostu oraz obróbki technologicznej na wybrane własności fizyczne (przewodnictwo elektryczne, luminescencja, mikrotwardość) tych kryształów.

2. OTRZYMYWANIE KRYSZTAŁÓW I METODY POMIAROWE

Opisane kryształy mieszane otrzymane zostały zmodyfikowaną wysokociśnieniową metodą Bridgmana. Stosowano materiał wyjściowy o składzie stechiometrycznym (jednakowa ilość kationów i anionów) lub z nadmiarem kationów. W Tab. 1 podane są zakresy temperatur w jakich otrzymywano kryształy oraz skład materiału wyjściowego.

Tabela 1. Zakresy temperatur w jakich otrzymywano dane kryształy, skład materiału wyjściowego oraz maksymalne wartości x otrzymane z analizy składu.

Związek	Temperatura tygla [K]	Materiał wyjściowy	Maksymalna otrzymana wartość x
$Zn_{1-x}Mg_xSe$	1840-1860	ZnSe+Mg, ZnSe+Mg+Se	0,63
$Cd_{1-x}Mg_xSe$	1600-1650	CdSe+Mg	0,55
$Zn_{1-x}Be_xSe$	1820-1850	ZnSe+Be, ZnSe+Be+Se	0,55

Badania jakości struktury krystalicznej pokazują, że następuje wyraźna jej poprawa, gdy proces krystalizacji powtarzany jest wielokrotnie.

Pomiary dyfrakcyjne wykonano zautomatyzowanym dyfraktometrem Bragg-Brentano pracującym w trybie skanującym stosując promieniowanie Cu K α . Właściwości elektryczne mieszanych kryształów zmierzono na aparaturze do badania stałoprądowego efektu Halla. Widma fotoluminescencji mierzono w zakresie od 1,9 eV do 3,7 eV w temperaturach od 40 K do temperatury pokojowej. Do rejestracji promienowania zastosowano fotopowielacz z fotokatodą S-20. Próbkę wzbudzano linią 325 nm (3,81 eV) z lasera HeCd. Do pomiarów w niskiej temperaturze stosowano chłodziarkę helową pracującą w obiegu zamkniętym.

3. WYNIKI POMIARÓW

3.1. $Zn_{1-x}Mg_xSe$

Ogromne zainteresowanie $Zn_{1-x}Mg_xSe$ związane jest z możliwością zastosowania tego związku w strukturach emitujących światło o długości fali w zakresie od 400 nm do 550 nm (barwa niebieska i zielona). Pierwsze prace na temat MgSe dotyczyły badań podstawowych własności fizycznych [2]. Próbę otrzymania diody elektroluminescencyjnej emitującej światło niebieskie zbudowanej z $Zn_{1-x}Mg_xSe$ podjęto w roku 1983 [3]. Wykorzystano do tego celu cienkie warstwy otrzymane przez termiczną

dyfuzję Mg do płytek ZnSe. Intensywny rozwój badań $Zn_{1-x}Mg_xSe$ nastąpił w roku 1991 gdy trój- i czteroskładnikowe związki chalcogenków magnezu MgSe, MgS i MgTe z szerokopasmowymi związkami II-VI zostały zastosowane w laserach jako warstwy ograniczające (*cladding layer*) [4].

Na podstawie wyników badań dyfrakcyjnych metodą proszkową określono strukturę kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ jako sfalerytu (3C) dla $x < 0,18$ i wurcytu (2H) dla większych koncentracji magnezu. W pobliżu przejścia fazowego występuje tendencja do formowania politypów 4H i 8H jako faz głównych lub mniejszościowych. Za pomocą metody proszkowej trudno jest jednak rozróżnić poszczególne politypy z powodu nakładania się linii dyfrakcyjnych. Korzystając z wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego potwierdzono występowanie i przebadano własności strukturalne politypów 4H i 8H. W kryształach zawierającym (na podstawie badań rentgenowskich) fazę 4H jako dominującą, obrazy *wysokorozdzielczej transmisji mikroskopii elektronowej* (HRTEM) potwierdzają występowanie politypu 4H oraz obszarów o strukturze 3C i 2H. Wygrzanie kryształu w temperaturze 1100 K spowodowało zanik struktury politypowej i przejście fazowe do struktury 2H. W niektórych kryształach zaobserwowano strukturę politypową 4H na początku (igła) i wurcytu 2H na końcu (koncentracja magnezu zmieniała się od $x = 18,5$ do $x = 0,25$).

Kryształy $Zn_{1-x}Mg_xSe$ o strukturze wurcytu (faza 2H) dla $x < 0,25$ zawierają zwykle małą ilość fazy 4H. W kryształach $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Se$ o strukturze wurcytu, który otrzymano w jednokrotnym procesie krystalizacji zaobserwowano występowanie politypów: 3C, 8H, 4H i 2H. W próbce o koncentracji Mg trochę mniejszej ($x = 0,19$) obserwowano warstwy o strukturze heksagonalnej 4H i warstwy o strukturze sfalerytu. Dla kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ z $x > 0,3$ stopień doskonałości struktury jest większy, a politypizm nie występuje. Przy wzroście zawartości magnezu ($x \approx 0,55$) w kryształach zaobserwowano wytrącenia o rozmiarze rzędu 1 mm i nieznacznie różniącym się składzie. Podobnych niejednorodności nie zaobserwowano w kryształach, dla których proces krystalizacji powtarzano kilkakrotnie. Niektóre kryształy $Zn_{1-x}Mg_xSe$ zawierały wytrącenia selenu w kształcie igieł o średnicy 0,1 mm i długości kilku mm.

Badania za pomocą wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ wykazały dla $x < 0,15$ znaczną ilość {111} zbliźniaczeń rozłożonych w sposób przypadkowy w całej objętości kryształu. W kryształach o strukturze sfalerytu z koncentracją Mg bliską przejścia fazowego zaobserwowano dodatkowo błędy ułożenia i dyslokacje krawędziowe.

Zależność stałej sieci a_{kub} kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ o strukturze sfalerytu od koncentracji magnezu ($0 < x < 0,17$) opisuje wyrażenie:

$$a_{kub}[\text{Å}] = 5,669(1) \cdot (1-x) + 5,870(9) \cdot x,$$

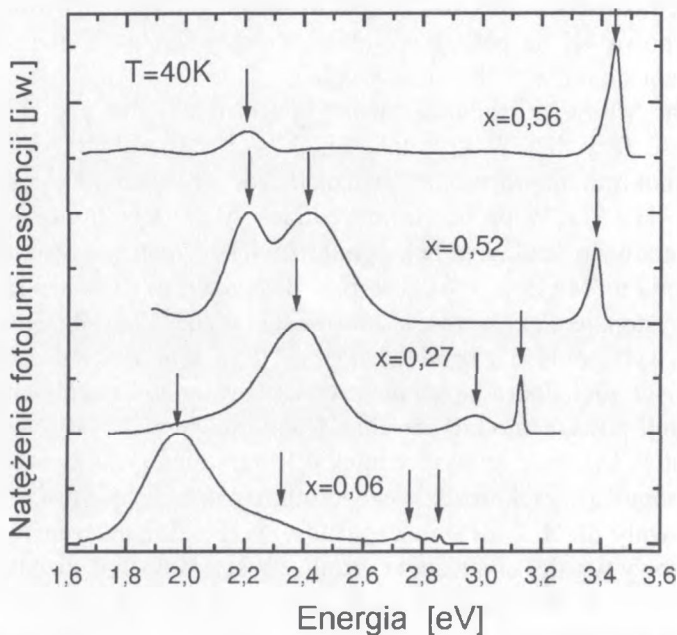
a stałych sieci a i c kryształów o strukturze wurcytu:

$$a_w[\text{Å}] = 4,0010(1) \cdot (1-x) + 4,1887(1) \cdot x,$$

$$c_w[\text{Å}] = 6,5714(1) \cdot (1-x) + 6,7638(9) \cdot x.$$

Dla wszystkich otrzymanych kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ koncentracja magnezu zwiększa się wzdłuż osi wzrostu, czyli najmniejsza jest w początkowej części kryształu. Wynika z tego, że współczynnik segregacji k_0 dla $MgSe$ w $ZnSe$ jest mniejszy od jedności ($k_0 < 1$).

Kształt widma fotoluminescencji mieszanych kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ podobny jest do widma „czystego” selenku cynku, ale wszystkie pasma przesunięte są w stronę wyższych energii zgodnie ze zmianą przerwy energetycznej. Kryształy mieszane $Zn_{1-x}Mg_xSe$ zarówno niewygrzewane jak i wygrzewane w parach cynku, wykazują w niskich temperaturach „niebiesko-fioletową” luminescencję w obszarze energii 2,7 eV - 3,6 eV oraz fotoluminescencje związaną z rekombinacją przez głębokie poziomy w zakresie od 1,8 eV do 2,5 eV (położenie maksimum poszczególnych pasm zależy od koncentracji magnezu). Przykładowe widma fotoluminescencji niewygrzewanych kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ w temperaturze 40 K pokazane są na Rys.1. Charakteryzują się one silnym natężeniem fotoluminescencji w obszarze energii około 2 eV - 2,3 eV

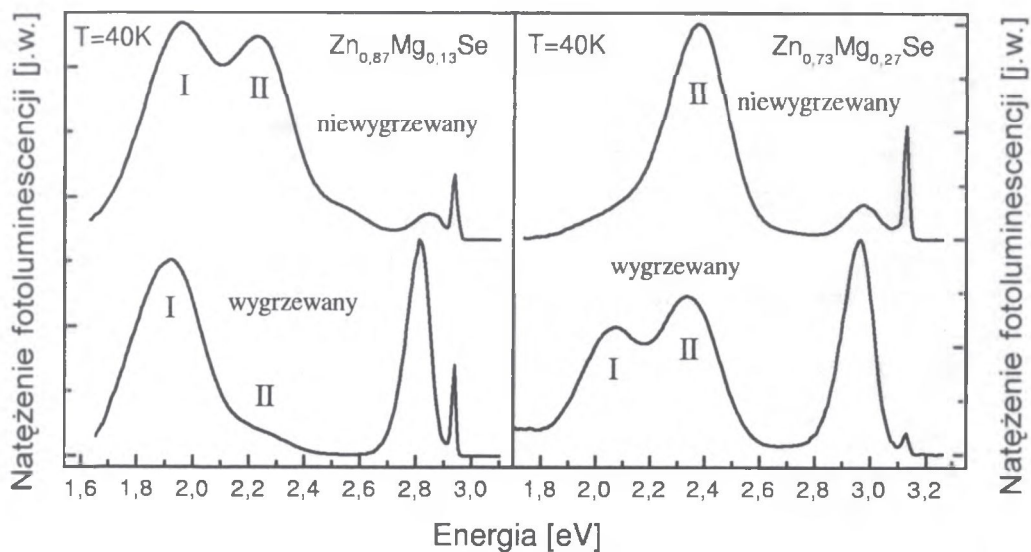


Rys.1. Widma fotoluminescencji niewygrzewanych kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ o różnej koncentracji magnezu.

związanej z rekombinacją przez głębokie poziomy. Jest to związane z obecnością dużej ilości luk po kationie, które tworzą się podczas wysokotemperaturowego procesu wzrostu. Linia o najwyższej energii związana jest z rekombinacją ekscytonów swobodnych. Zostało to potwierdzone pomiarami widm odbicia [5]. W zależności od

koncentracji magnezu obserwuje się w widmie odbicia kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$ jedną linię dla struktury sfalerytu i dwie linie dla struktury wurcytu. Pasma emisji krawędziowej, którego maksimum zmienia położenie zależnie od koncentracji magnezu związane jest z rekombinacją par płytki donor - płytki akceptor. Dla małych koncentracji magnezu ($x < 0,1$) wyraźnie zaznaczone maksima związane są z powtórzeniami fononowymi. Dla większych koncentracji obserwuje się tylko wyraźną asymetrię pasma. Jest to związane z charakterystycznym dla mieszanego kryształu poszerzeniem linii, wynikającym z nieuporządkowania chemicznego. Pasma to zostaje termicznie gaszone w temperaturach wyższych od 130 K, natomiast linia o najwyższej energii obserwowana jest również w temperaturze pokojowej. Dokładny mechanizm odpowiedzialny za emisję „niebieską” w temperaturze pokojowej w kryształach ZnSe oraz $Zn_{1-x}Mg_xSe$ nie jest jeszcze dokładnie znany. Wszystkie dostępne dane eksperymentalne wskazują, że jest ona związana z rekombinacją ekscytonów lub przejściem elektronu z płytkiego donora do pasma walencyjnego.

Wygrzewanie powoduje istotną zmianę stosunków natężeń poszczególnych pasm (Rys. 2). Charakter i wielkość zmian uzależnione są od koncentracji magnezu. W widmie niewygrzanego kryształu $Zn_{0,87}Mg_{0,13}Se$ w obszarze długofalowym widoczne są dwa silne pasma (I - 2,00 eV i II - 2,25 eV). Wygrzanie powoduje znaczne zwiększenie stosunku natężenia pasma I do II. Następuje też wyraźne zwiększenie natężenia emisji krawędziowej w stosunku do natężenia luminescencji związanej z rekombinacją przez głębokie poziomy. Zmniejsza się natomiast względne natężenie emisji ekscytonowej w stosunku do emisji krawędziowej. Wraz ze wzrostem koncen-



Rys. 2. Widma fotoluminescencji zmierzone w temperaturze 40 K kryształów $Zn_{0,87}Mg_{0,13}Se$ i $Zn_{0,73}Mg_{0,27}Se$ niewygrzewanych i wygrzewanych w parach cynku.

tracji magnezu następuje zmniejszanie się wpływu wygrzewania na stosunek natężeń pasma I do II. W przypadku kryształu $Zn_{0,73}Mg_{0,27}Se$ silna luminescencja pasma II jest w dalszym ciągu obecna po wygrzaniu i jej natężenie jest porównywalne z natężeniem pasma I.

Niewygrzewane kryształy $ZnSe$ oraz $Zn_{1-x}Mg_xSe$ otrzymane metodą Bridgmana są wysokooporowe ($\rho > 10^7 \Omega cm$). Jest to związane z obecnością dużej ilości luk po kationie, które powstają w wysokiej temperaturze. Metodą, która umożliwia znaczne obniżenie oporności, jest wygrzewanie w parach cynku lub w ciekłym cynku. Wygrzewane kryształy $ZnSe$ i $Zn_{1-x}Mg_xSe$ z małą zawartością magnezu ($x < 0,2$) mają niską oporność i wykazują przewodnictwo typu n.

Pomiary transportowe w $ZnSe$ i $Zn_{1-x}Mg_xSe$ wykazały obecność dużej ilości donorów i akceptorów (częściowa kompensacja) pomimo, że kryształy nie były celowo domieszkowane. Dla czystego selenku cynku, w całym mierzonym zakresie temperatur, ruchliwość rośnie wraz z obniżaniem temperatury. Świadczy to o dominującej roli rozpraszania przez fonony optyczne. Zależność μ_{H} od T nie wykazuje maksimum, związanego ze zmianą głównego procesu rozpraszania. Zjawisko takie obserwowane jest w kryształach $Zn_{1-x}Mg_xSe$. Dla kryształów mieszanych $Zn_{1-x}Mg_xSe$ poniżej temperatury 140 K rozpraszanie na zjonizowanych domieszkach odgrywa dominującą rolę, natomiast w temperaturach wyższych głównym mechanizmem rozpraszania jest rozpraszanie na fononach optycznych.

3.2. $Cd_{1-x}Mg_xSe$

Kryształy $Cd_{1-x}Mg_xSe$ nie są tak intensywnie badane jak kryształy $Zn_{1-x}Mg_xSe$ i $Zn_{1-x}Be_xSe$. Otrzymanie $Cd_{1-x}Mg_xSe$ emitującego światło o barwie zielonej wymaga dodania do $CdSe$ około 40 % magnezu, ponieważ przerwa energetyczna $CdSe$ w temperaturze pokojowej jest równa 1,7 eV. Kryształ o tak dużej zawartości magnezu ma dużo gorsze właściwości strukturalne i elektryczne w porównaniu z $CdSe$. $Cd_{1-x}Mg_xSe$ zastosowano już w konstrukcji diody heterozłączonej n- $CdSe/p-ZnTe$ emitującej światło zielone otrzymanej metodą MBE [6].

Wszystkie otrzymane kryształy $Cd_{1-x}Mg_xSe$ posiadają strukturę wurcytu i nie zaobserwowano występowania politypów oraz wytrażeń innych faz krystalicznych. Stałe sieci a i c kryształów $Cd_{1-x}Mg_xSe$ o strukturze wurcytu od koncentracji magnezu opisują wyrażenia:

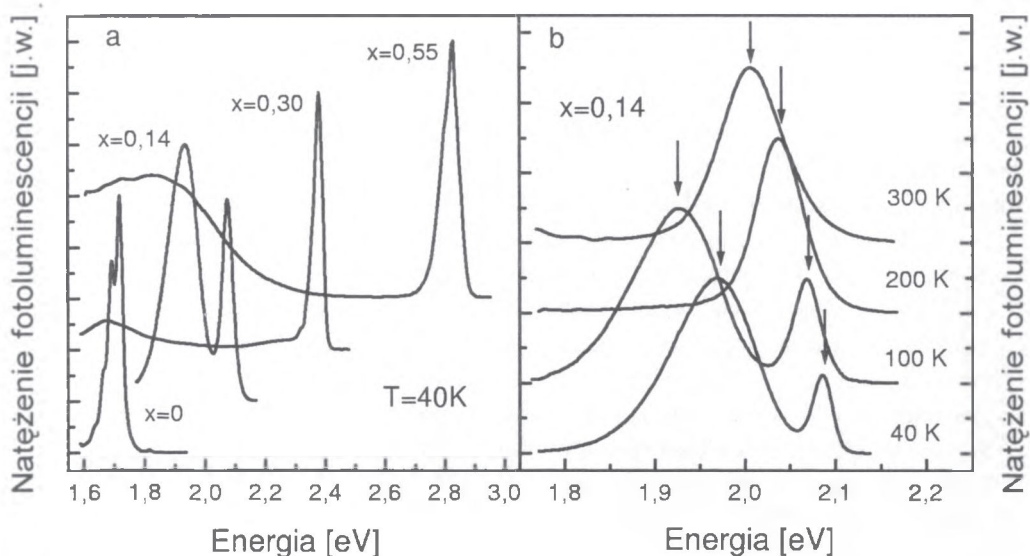
$$a_w[\text{Å}] = 4,299(1) \cdot (1 - x) + 4,211(2) \cdot x,$$

$$c_w[\text{Å}] = 7,011(1) \cdot (1 - x) + 6,813(2) \cdot x.$$

Dla wszystkich otrzymanych kryształów koncentracja magnezu zwiększa się wzdłuż kierunku wzrostu, czyli najmniejsza jest w początkowej jego części.

Rys.3a przedstawia widma fotoluminescencji kryształów $Cd_{1-x}Mg_xSe$ o różnym składzie chemicznym w temperaturze 40 K. Wraz ze zmianą koncentracji magnezu obserwuje się zmianę położenia poszczególnych pasm oraz ich stosunków natężeń.

Widmo fotoluminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ dla koncentracji magnezu $x < 0,3$ w temperaturze 40 K składa się z linii ekscytonowej, emisji krawędziowej oraz pasm związanych z rekombinacją przez głębokie poziomy. Stosunek natężenia linii ekscytonowej do emisji krawędziowej rośnie wraz z koncentracją magnezu. Dla próbek z koncentracją magnezu większą od 30 % ($x > 0,3$) nie obserwuje się emisji krawędziowej. Temperatura ewolucja wysokoenergetycznej części widma fotoluminescencji $\text{Cd}_{0,86}\text{Mg}_{0,14}\text{Se}$



Rys. 3. a - widma fotoluminescencji kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ o różnej koncentracji magnezu, b - część wysokoenergetyczna widma kryształu $\text{Cd}_{0,86}\text{Mg}_{0,14}\text{Se}$ w różnych temperaturach.

pokazana jest na Rys.3b. Pasma emisji krawędziowej dla próbek z $x < 0,3$ jest termicznie gaszone w temperaturach wyższych od ~ 130 K.

Mechanizm rekombinacji promienistej w temperaturze pokojowej odpowiedzialny za występowanie linii o najwyższej energii nie jest jeszcze dokładnie poznany. Może to być rekombinacja swobodnego ekscytonu po oddziaływaniu ze swobodnymi nośnikami lub elektronu związanego na donorze ze swobodną dziurą. Położenie linii ekscytonowej w temperaturze 40 K w funkcji koncentracji magnezu opisuje wyrażenie:

$$E_{\text{ex}}[\text{eV}] = 1,82(1) \cdot (1-x) + 3,66(5) \cdot x.$$

Kryształy $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ wykazują przewodnictwo typu n, a ich oporność właściwa silnie zależy od zawartości magnezu. Przed pomiarami parametrów elektrycznych kryształy nie były wygrzewane i celowo domieszkowane. Obserwowany typ przewodnictwa związany jest z domieszkami wprowadzonymi przypadkowo podczas procesu krystalizacji oraz znajdującymi się w materiale wyjściowym. W badanych kryształach

$Cd_{1-x}Mg_xSe$ ruchliwość Halla maleje ze wzrostem zawartości magnezu, co można tłumaczyć wzrostem rozpraszania na fluktuacjach potencjału spowodowanych nieuporządkowaniem chemicznym.

Ze względu na małą czystość magnezu (99,8 %) użytego do otrzymywania $Cd_{1-x}Mg_xSe$, kryształy mieszane mogą być domieszkowane w sposób przypadkowy pierwiastkami z grupy III, które zwykle są obecne w metalicznym magnezie i które tworzą płytkie donory w CdSe. To może tłumaczyć, dlaczego dla próbki $Cd_{0,85}Mg_{0,15}Se$ otrzymano koncentrację nośników $1,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, czyli wyższą niż w CdSe ($2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

3.3 $Zn_{1-x}Be_xSe$

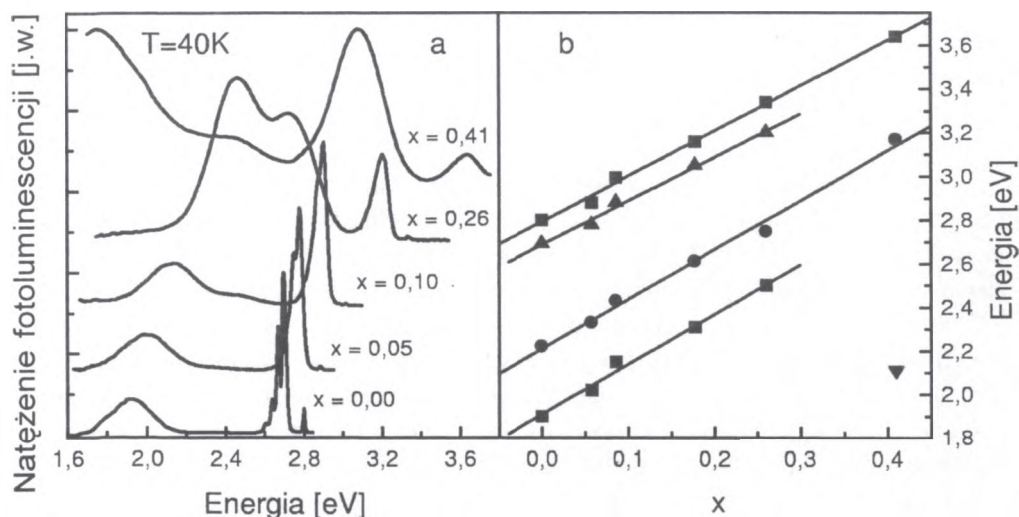
Od roku 1995 obserwuje się gwałtowny wzrost zainteresowania nowym materiałem półprzewodnikowym $Zn_{1-x}Be_xSe$. Jest on kolejnym obok $Zn_{1-x}Mg_xSe$ i $Zn_{1-x}Mg_xS_{1-y}Se_y$ poważnym kandydatem do produkcji laserów półprzewodnikowych emitujących promieniowanie zielone, niebieskie i ultrafioletowe. Większa energia jonizacji berylu (9,32 eV), w porównaniu z innymi pierwiastkami z II grupy głównej (Mg, Ca, Sr), powoduje, że jego związki ($BeSe$, $BeTe$, BeS) występują w strukturze sfalerytu. Krótkie wiązania pomiędzy atomami i mała wartość jonowości zapewniają dużą sztywność sieci krystalicznej $Zn_{1-x}Be_xSe$. Zastąpienie atomów cynku atomami berylu w związkach II-VI ($ZnSe$, $ZnTe$) zwiększa kowalencyjność wiązań, co powoduje znaczne zwiększenie twardości tych materiałów [7]. Zostało to potwierdzone eksperymentalnie dla cienkich warstw [8] i kryształów [9]. Wzrost twardości zmniejsza prawdopodobieństwo generacji defektów oraz ich migracji wewnątrz kryształu podczas pracy urządzenia. Do roku 1997 prace nad $Zn_{1-x}Be_xSe$ dotyczyły tylko cienkich warstw, brak było badań kryształów objętościowych.

Kryształy mieszane $Zn_{1-x}Be_xSe$ dla $0 < x < 0,5$ krystalizują w strukturze sfalerytu, a stała sieci maleje ze wzrostem koncentracji berylu. Umożliwia to otrzymanie kryształów np. o stałej sieci arsenku galu ($\alpha = 5,653 \text{ \AA}$) dla $x = 0,02$ lub krzemu ($\alpha = 5,43 \text{ \AA}$) dla $x = 0,45$. Zależność stałej sieci kryształów $Zn_{1-x}Be_xSe$ od koncentracji berylu dla $0 < x < 0,5$ opisuje wyrażenie:

$$a[\text{\AA}] = 5,67(1) \cdot (1-x) - 5,14(1) \cdot x$$

Typowe widmo fotoluminescencji (Rys.4) kryształu $Zn_{1-x}Be_xSe$ dla $x < 0,26$ składa się z linii ekscytonowej, emisji krawędziowej i dwóch szerokich pasm związanych z rekombinacją przez głębokie poziomy. Wraz ze wzrostem koncentracji berylu wszystkie pasma fotoluminescencji przesuwają się w stronę wyższych energii, co związane jest ze wzrostem przerwy energetycznej. Dla dużych koncentracji berylu ($x > 0,4$) obserwuje się również pasmo z maksimum odpowiadającemu energii 1,7 eV, związane z rekombinacją przez głębokie poziomy. Wraz ze wzrostem wartości x maleje stosunek natężenia emisji krawędziowej do natężenia emisji związanej z rekombinacją przez głębokie poziomy. Obecność głębokich poziomów w przerwie energetycznej wynika

między innymi z obecności w kryształach defektów strukturalnych. Zwiększenie ich koncentracji ze wzrostem koncentracji Be zostało potwierdzone przez pomiary rentgenowskie.



Rys. 4. a - widma fotoluminescencji kryształów $Zn_{1-x}Be_xSe$ o różnej koncentracji berylu, b - położenie maksimów pasm fotoluminescencji $ZnSe$ i $Zn_{1-x}Be_xSe$ (linie ciągłe - dopasowanie zależności liniowej).

Dla kryształów $Zn_{1-x}Be_xSe$ z małą koncentracją berylu w emisji krawędziowej widoczna jest struktura związana z powtórzeniami fononowymi. Dla większych koncentracji ($x > 0,1$), z powodu poszerzenia poszczególnych linii fononowych, obserwuje się tylko szerokie asymetryczne pasmo bez wyraźnie zaznaczonych składowych. Ze wzrostem koncentracji berylu następuje wzrost szerokości połówkowej wszystkich pasm.

Nie wszystkie kryształy $Zn_{1-x}Be_xSe$ bez żadnej dodatkowej obróbki technologicznej wykazują luminescencję w obszarze wysokoenergetycznym (w pobliżu krawędzi przerwy energetycznej). Jeżeli jest ona obserwowana to jej natężenie jest małe. Wyrzwanie w parach cynku powoduje wzrost natężenia fotoluminescencji oraz wzrost stosunku natężenia fotoluminescencji w części wysokoenergetycznej widma do natężenia pasm związanych z rekombinacją przez głębokie poziomy. Jest to wynik zmniejszenia koncentracji luk po kationie oraz kompleksów luka po cynku zasocjowana z innym defektem, które powstają w trakcie otrzymywania kryształów z fazy ciekłej. W widmie kryształów $Zn_{1-x}Be_xSe$ dla $x < 0,26$ po wygrzaniu zmienia się również stosunek natężenia linii ekscytonowej do natężenia emisji krawędziowej. Dla próbek o dużej

koncentracji Be ($x > 0,3$) pasmo emisji krawędziowej i linię ekscytonową można zaobserwować tylko po wygrzaniu. Dla $Zn_{1-x}Be_xSe$ zależność położenia linii ekscytonowej od koncentracji berylu w temperaturze 40 K opisuje wyrażenie:

$$E_{ex}[eV] = 2,79(1) \cdot (1-x) + 4,89(7) \cdot x$$

Z danych literaturowych dla cienkich warstw wynika, że $Zn_{1-x}Be_xSe$ ma prostą przerwę energetyczną dla $0 \leq x \leq 0,46$. Dla większych koncentracji berylu w kryształach mieszanych następuje zmiana przerwy na skośną [10].

Zaobserwowano wpływ stechiometrii materiału wyjściowego na widma fotoluminescencji kryształów $Zn_{1-x}Be_xSe$. Dla kryształów otrzymanych ze składu stechiometrycznego ($ZnSe+Be+Se$) nie obserwuje się pasma emisji brzegowej i linii ekscytonowej. Są one natomiast wyraźne dla kryształów otrzymanych z materiału niestechiometrycznego ($ZnSe+Be$). Związane jest to z gorszą jakością struktury kryształów otrzymanych ze składu stechiometrycznego, co zostało potwierdzone badaniami *HRTEM*.

Pomiary parametrów elektrycznych kryształów $Zn_{1-x}Be_xSe$ przeprowadzono tylko dla próbek wygrzewanych. Kryształy niewygrzewane mają dużą oporność właściwą ($\rho > 10^7 \Omega cm$). Wygrzewanie w parach cynku znacznie obniża oporność tylko dla kryształów o małej zawartości berylu ($x < 0,1$). Zaobserwowano szybki wzrost oporności właściwej kryształów $Zn_{1-x}Be_xSe$ wraz z zawartością berylu. Dla $x = 0,17$ zmierzona oporność właściwa wynosi $10^6 \Omega cm$ w temperaturze pokojowej. W przypadku $Zn_{1-x}Be_xSe$, podobnie jak dla innych kryształów mieszanych, udział rozpraszania przez zjonizowane domieszki jest większy niż w $ZnSe$. Jedną z przyczyn tego może być mała czystość berylu (99,8 %) stosowanego jako składnik materiału wyjściowego i w wyniku tego niekontrolowane domieszkowanie w trakcie procesu wzrostu.

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że ze wzrostem zawartości berylu następuje wzrost twardości kryształów $Zn_{1-x}Be_xSe$. Stwierdzono istotny wpływ technologii otrzymywania kryształów na wartość mikrotwardości. Tabela 2 przedstawia wyniki pomiarów mikrotwardości [9]. W tabeli podana jest również liczba przeprowadzonych procesów krystalizacji, która ma istotny wpływ na wartość mikrotwardości. Obserwowany duży wzrost mikrotwardości dla czterech pierwszych kryształów Tabela 2 (1-4) jest wynikiem dużej ilości defektów i gorszej jakości strukturalnej. Widać to wyraźnie jeżeli porówna się mikrotwardość dla dwóch kryształów o tym samym składzie ($Zn_{0,83}Be_{0,17}Se$) otrzymanego po jednokrotnym (4) i czterokrotnym (5) procesie krystalizacji. Nie zaobserwowano natomiast wpływu wygrzewania w parach cynku na wartość mikrotwardości kryształu $Zn_{0,74}Be_{0,26}Se$ (7).

Tabela 2. Mikrotwardość kryształów $Zn_{1-x}Be_xSe$ (gwiazdka oznacza kryształ wygrzewany)

Lp	x	MH ₅₀ [GPa]	Liczba procesów krystalizacji
1	0	1,00(2)	1
2	0,05	1,57(2)	1
3	0,09	1,95(2)	1
4	0,17	2,37(5)	1
5	0,17	1,54(2)	4
6	0,26	1,62(2)	2
7	0,26*	1,65(5)	2
8	0,41	2,22(3)	2

4. PODSUMOWANIE

Otrzymano wysokociśnieniową metodą Bridgmana trójskładnikowe kryształy mieszane związków II-VI: $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ($0 < x < 0,61$), $Cd_{1-x}Mg_xSe$ ($0 < x < 0,55$) i $Zn_{1-x}Be_xSe$ ($0 < x < 0,55$). Stwierdzono, że w $Zn_{1-x}Mg_xSe$ dla koncentracji magnezu $x \approx 0,18$ następuje zmiana struktury ze sfalerytu na wurcyt. Nie zaobserwowano zmiany struktury dla $Zn_{1-x}Be_xSe$ i $Cd_{1-x}Mg_xSe$. Związki te posiadają odpowiednio strukturę sfalerytu i wurcytu w badanym zakresie zmiany koncentracji magnezu i berylu. Z widm transmisji i fotoluminescencji wyznaczono dla otrzymanych kryształów mieszanych zależność przerwy energetycznej od koncentracji magnezu i berylu. Współczynnik zmiany przerwy energetycznej na procent atomowy x wynosi odpowiednio dla: $Zn_{1-x}Mg_xSe$ - 11 meV, $Cd_{1-x}Mg_xSe$ - 18 meV, $Zn_{1-x}Be_xSe$ - 21 meV.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Landwehr G.: Gallium-nitride versus zinc-selenide lasers: A real issue. Proceedings 2nd Intern. Symp. on Blue Lasers and Light Emitting Diodes, Chiba, Japan 1998, 3-8

- [2] Mittendorf H.: Röntgenographische und optische Untersuchungen aufgedampften Schichten aus Erdalkalichalkogeniden. *Z. Physik* 183, 1965, 113-129
- [3] Łożykowski H.J., Holtz P.O., Monemar B.: Luminescence properties of $Mg_xZn_{1-x}Se$ prepared by thermal diffusion. *J. Electron. Mater.*, 12, 1983, 653-665
- [4] Okuyama H., Nakano K., Miyajima T., Akimoto K.: Epitaxial growth of $ZnMgSSe$ on GaAs substrate by molecular beam epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 1991, L1620-L1623
- [5] Firszt F.: Luminescencja mieszanych kryształów $Zn_{1-x}Mg_xSe$. Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Rozprawy, Toruń 1999
- [6] Phillips M.C., Wang M.W., Swenberg J.F., McCaldin J.O., McGill T.C.: Proposal and verification of a new visible light emitter based on wide band gap II-VI semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 61, 1992, 1962-1964
- [7] Verie C.: Covalency engineering through alloying with beryllium chalcogenides in wide band-gap II-VI crystals. *J. Electron. Mater.*, 27, 1998, 782-786
- [8] Waag A., Fischer F., Lugauger H.J., Litz Th., Gerhard T., Numberger J., Lunz U., Zehnder U., Ossau W., Landwehr G., Roos B., Richter H.: Beryllium chalcogenides for ZnSe-based light emitting devices. *Mater. Sci Eng.*, B43, 1997, 65
- [9] Paszkowicz W., Godwod K., Domagała J., Firszt F., Szatkowski J., Męczyńska H., Łęgowski S., Marczak M.: Lattice parameters, microhardness and energy gap of bulk ZnBeSe alloys. *Solid St. Commun.*, 107, 1998, 735-740
- [10] Chauvet C., Tournie E., Faurie J.P.: Molecular beam epitaxial growth and characterisation of Be(Zn)Se on Si(001) and GaAs(001). *J. Cryst. Growth*, (2000) - przyjęta do druku.

GROWTH AND CHARACTERISATION WIDE BAND GAP MIXED CRYSTALS OF II-VI COMPOUNDS

Summary

Mixed crystals of wide gap II-VI compounds $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ($0 < x < 0,61$), $Cd_{1-x}Mg_xSe$ ($0 < x < 0,55$) and $Zn_{1-x}Be_xSe$ ($0 < x < 0,55$) have been grown by the high pressure Bridgman method. Structural, optical and electrical properties have been investigated as the function of composition. In $Zn_{1-x}Mg_xSe$, the structural phase transition from sphalerite to wurtzite was observed for $x \approx 0,18$. Lattice constant of $Zn_{1-x}Mg_xSe$ and $Cd_{1-x}Mg_xSe$ increases with x value while for $Zn_{1-x}Be_xSe$ decreases. The band gap energy increases with x for all crystals. The increase of resistivity with increasing band gap energy was observed.

NAPRĘŻENIA W LATERALNYCH STRUKTURACH EPITAKSJALNYCH

Zbigniew R. Żytkiewicz¹

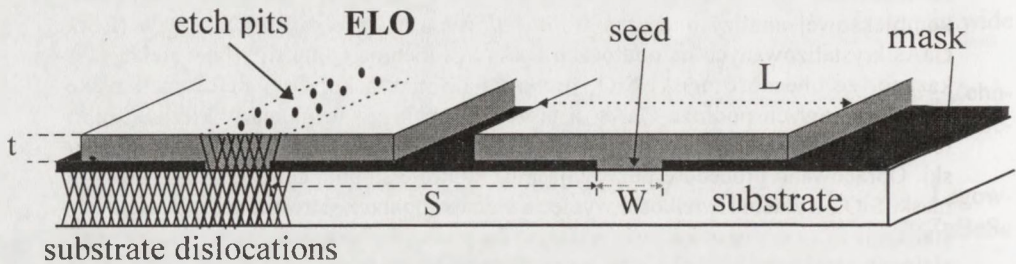
Zastosowano metody dyfrakcji i synchrotronowej topografii rentgenowskiej celem kompleksowej analizy naprężeń w *lateralnych strukturach epitaksjalnych* (ELO) GaAs krystalizowanych na podłożach GaAs i Si metodą epitaksji z fazy ciekłej. Pokazano, że obecność maski SiO₂ prowadzi do makroskopowej deformacji płaszczyn sieciowych podłoża GaAs, a także do lokalnego wygięcia w kierunku podłoża lateralnie narosłych części warstw ELO GaAs i ich "przyklejania się" do maski. Opracowano procedurę pozwalającą na kontrolę stopnia adhezji warstw ELO do maski SiO₂, a zatem i wielkości wygięcia warstw, poprzez sterowanie szybkością krystalizacji ELO w kierunku prostopadłym do podłoża. Pokazano, że w heteroepitaksjalnych strukturach ELO GaAs na podłożach Si warstwy ELO deformacja płaszczyn sieciowych ELO spowodowana jest rozciągającymi naprężeniami termicznymi w buforze GaAs. Zastosowano opracowany model do wytłumaczenia opublikowanych ostatnio w literaturze wyników na temat deformacji warstw ELO GaN na podłożach SiC i szafirze.

1. WSTĘP

Istotą metody epitaksjalnego wzrostu lateralnego *epitaxial lateral overgrowth* - (ELO) jest selektywne zarodkowanie warstwy epitaksjalnej na zamaskowanym podłożu, w którym otwarto wąskie, wolne od maski kanały zwane oknami wzrostowymi (Rys.1). Parametry procesu ELO należy dobrać w ten sposób, aby uniknąć zarodkowania na powierzchni amorficznej maski (zazwyczaj SiO₂ lub Si₃N₄). Warstwa ELO narasta wówczas na podłożu jedynie w obszarze okna wzrostowego, a gdy staje się grubsza niż warstwa maskująca, może rozrastać się również wzdłuż płaszczyzny podłoża ("lateralnie"). Podstawową zaletą metody jest wysoka wydajność filtrowania defektów strukturalnych w trakcie wzrostu warstw ELO. Dyslokacje podłożowe mogą przedostawać się do warstwy jedynie poprzez wąskie okna wzrostowe, podczas gdy propagacja dyslokacji do powierzchni szerokich lateralnych części warstwy jest zablokowana [1]. Wzrost warstw ELO dopasowanych sieciowo do zrelaksowanych warstw

¹ Instytut Fizyki PAN, 02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46; e-mail: zytkie@ifpan.edu.pl
<http://rcin.org.pl>

buforowych osadzonych na dostępnych kryształach podłożowych jest zatem sposobem otrzymania struktur podłożowych o zadanej wartości stałej sieci i niskiej koncentracji dyslokacji. Istotą technologii *ELO* jest znalezienie takich warunków wzrostu, aby lateralne części warstwy były cienkie i maksymalnie szerokie. Zwiększa się wówczas użyteczna powierzchnia warstwy wolna od defektów. Dlatego też optymalizacja procesu *ELO* wymaga zrozumienia mechanizmu lateralnego wzrostu epitaksjalnego i zjawisk fizycznych zachodzących na granicy faz, jak również określenia możliwości ich kontroli. Zagadnieniom tym poświęcona jest praca przeglądowa [2].



Rys.1. Idea blokowania przerostu dyslokacji do warstwy epitaksjalnej poprzez lateralny wzrost warstwy *ELO* na maskowanym podłożu. Dyslokacje podłożowe mogą przedostawać się do warstwy jedynie poprzez wąskie okno wzrostowe. Podłożem może być płytka krystaliczna dopasowana sieciowo do *ELO* lub płytka niedopasowana sieciowo, lecz pokryta warstwą buforową.

Metodę *ELO* rozwinęto dla potrzeb wytwarzania techniką *chemical vapor deposition* (CVD) struktur krzemowych [3]. W chwili gdy w Instytucie Fizyki PAN rozpoczęto badania nad fizyką wzrostu lateralnych warstw epitaksjalnych (początek 1995 r.) w literaturze dostępnych było jedynie kilka prac na ten temat [4-11]. Wszystkie one (pomimo różnorodności badanych związków - Si, SiGe, GaAs, InP, GaP) potwierdzały wysoką efektywność blokowania dyslokacji podłożowych. Przełomowym w historii techniki *ELO* był jednak rok 1997 kiedy to S. Nakamura z Nichia Chemicals Ltd. pokazał, że zastosowanie struktur *metallorganic chemical vapor deposition* (MOCVD) *ELO* GaN na szafirze jako podłoża dla heterostruktur InGaN/GaN jest kluczowe dla uzyskania w temperaturze pokojowej ciągłej akcji laserowej w niebieskiej części widma [12]. Od tej pory obserwuje się niezwykle intensywne prace nad rozwojem metody *ELO*, jak i badania własności lateralnych warstw epitaksjalnych. Potwierdziły one wysoką wydajność filtrowania defektów podłożowych podczas wzrostu MOCVD struktur *ELO* GaN na podłożach SiC, Si i szafirze. Jednak gęstość i rozkład dyslokacji są tylko jednymi z wielu parametrów określających jakość materiału. Obecnie niezwykle aktualne są pytania o wpływ maski na własności struktur

lateralnych, możliwość kontroli oddziaływań pomiędzy maską i lateralnymi częściami warstw *ELO*, czy też o źródła naprężeń w takich strukturach i mechanizmy ich relaksacji. W niniejszej pracy zagadnienia te będą omówione na przykładzie wyników autora uzyskanych podczas analizy własności struktur *ELO* GaAs na podłożach GaAs i Si. Jak będzie to pokazane dalej układy *ELO* GaAs/GaAs i GaAs/Si wykazują własności typowe dla szerokiej gamy homoepitaksjalnych i heteroepitaksjalnych struktur *ELO*.

2. WZROST EPITAKSJALNYCH WARSTW LATERALNYCH GaAs

Warstwy *ELO* GaAs krystalizowano metodą epitaksji z fazy ciekłej (*LPE*) z roztworu galowego. Jako podłoża stosowano płytki (100) GaAs lub (100) Si pokryte warstwą GaAs o grubości 2 μm otrzymaną metodą *MBE*. Podłoża maskowano warstwą SiO_2 o grubości 0,1 μm nakładaną metodą rozpylania katodowego. Okna wzrostowe o szerokości 6-10 μm wykonywane były standardową techniką fotolitografii i trawienia. Stosowano również podłoża pokrywane amorficzną warstwą grafitu. W takich przypadkach obszary zarodkowania warstwy epitaksjalnej odślaniano techniką *epitaxial lift-off*. Warstwy *ELO* GaAs były silnie domieszkowane krzemem, na skutek czego wykazywały typ *p* przewodnictwa.

W pracach [2, 13-15] szczegółowo przedstawiono stosowaną procedurę technologiczną jak również wpływ niektórych parametrów procesu wzrostu (przesycenie roztworu, orientacja w płaszczyźnie podłoża okien wzrostowych, gęstość stopni powierzchniowych, domieszkowanie, temperatura) na wartość parametru szerokość/grubość (L/t) warstw *ELO* GaAs. Znajomość tych zależności pozwoliła opracować procedury optymalizacji procesu wzrostu *ELO LPE*, co doprowadziło do kontrolowanego otrzymywania szerokich i cienkich warstw *ELO*. W optymalnych warunkach wzrostu i przy gęstości dyslokacji w podłożu GaAs $\text{EPD} = 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ stosunek szerokość/grubość warstw *ELO* GaAs wyniósł 30-40. Zastosowanie lepszych podłoży GaAs ($\text{EPD} = 1,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$) pozwalało na zwiększenie parametru L/t do rekordowej wartości 80. Wynik ten pokazuje wydajność opracowanej przez nas procedury technologicznej. Przy wzroście warstw *ELO* GaAs na podłożach Si pokrytych warstwą buforową GaAs uzyskano wartości parametru L/t w granicach 10-15. Wynik ten jest porównywalny z najlepszymi osiągnięciami omawianymi w literaturze [16]) i co istotne, osiągnięto go pomimo użycia warstw buforowych GaAs z ponad rząd wielkości większą gęstością dyslokacji.

Warto przypomnieć, że epitaksja z *LPE* jest metodą, w której wzrost warstw przebiega w warunkach bliskich równowagi. Zatem wymóg krystalizacji warstw *ELO* przy małych przesyceniach preferuje *LPE* jako metodę wzrostu takich struktur. Rzeczywiście, wartości parametru L/t warstw osadzanych metodą *LPE* są zazwyczaj znacznie większe niż uzyskiwane technikami *CVD* czy *MOCVD*. W metodzie *MBE* efektywne przesycenie jest zazwyczaj tak duże, że nie można uniknąć nukleacji warstwy na amorficznej masce, co uniemożliwia wzrost szerokich monokrystalicznych warstw *ELO*.

3. NAPRĘŻENIA W WARSTWACH ELO

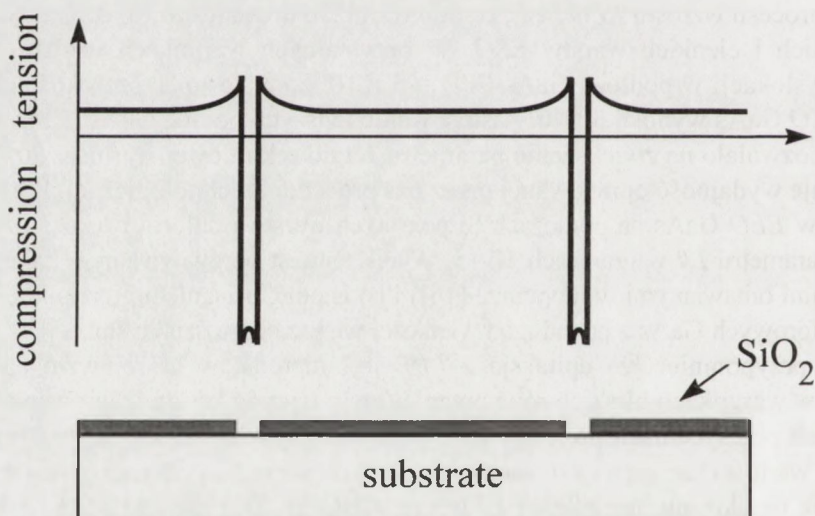
Źródłami naprężeń w strukturach *ELO* są między innymi:

- (a) różnica parametrów sieci podłoża i warstwy epitaksjalnej,
- (b) różnica współczynników rozszerzalności cieplnej warstwy, podłoża i materiału maski,
- (c) oddziaływanie pomiędzy maską, a przykrywającą ją lateralnie narosłą częścią warstwy.

Pierwsze dwa efekty powodują makroskopową deformację struktur *ELO* rozciągającą się na cały obszar próbki, podczas gdy bezpośrednie oddziaływanie warstwy z maską ma charakter lokalny (mikroskopowy). Ponadto, względna rola efektów (a) - (c) jest różna w zależności od parametrów analizowanej struktury *ELO*. Dlatego też w kolejnych częściach osobno omówione zostaną źródła naprężeń w warstwach *ELO* GaAs na podłożach GaAs i na podłożach Si pokrytych warstwą buforową GaAs.

3.1. Makroskopowe naprężenia w warstwach *ELO* GaAs na podłożach GaAs

Do analizy makroskopowych deformacji struktur *ELO* wykorzystano rentgenowską technikę pomiaru krzywizny kryształu. Wyniki uzyskane dla podłoża z naniesioną pełną warstwą maskującą pozwoliły stwierdzić, iż maska SiO_2 generuje rozciągające naprężenia w podłożu GaAs. Po wytrawieniu okien wzrostowych próbki były makroskopowo płaskie, tak więc w wolnych od maski oknach płaszczyzny sieciowe podłoża są ściskane. Oznacza to, że w kierunku prostopadłym do wolnych od maski okien rozkład naprężeń jest taki jak schematycznie pokazano na Rys. 2 [17]. Po nałożeniu



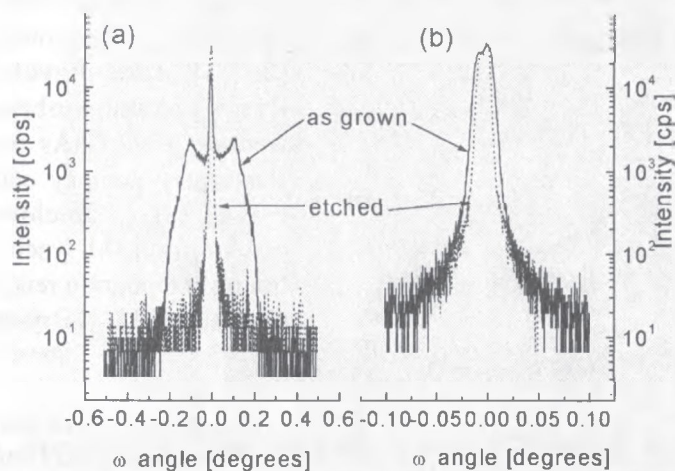
Rys.2. Schematyczny rozkład naprężeń w kierunku prostopadłym do okien wzrostowych w podłożu GaAs pokrytym maską SiO_2 [17].

warstwy *ELO* na podłożu, w strukturach pojawiło się dodatkowe źródło naprężeń związane z niedopasowaniem sieciowym domieszkowanej Si warstwy i podłoża. Stała sieci GaAs:Si z dziurowym typem przewodnictwa elektrycznego jest mniejsza od stałej sieci niedomieszkowanego materiału podłożowego. Zmierzona metodami rentgenowskimi wartość parametru niedopasowania sieciowego wynosiła 7×10^{-5} . Dlatego też wzdłuż paska *ELO* GaAs:Si obserwowano wygięcie całej struktury wypukłością do dołu, podobnie jak ma to miejsce w strukturach planarnych, w których stała sieci podłoża jest większa od stałej sieci warstwy epitaksjalnej. Jednocześnie pojawiło się wygięcie struktury w kierunku prostopadłym do okien wzrostowych, którego nie daje się wytłumaczyć przy założeniu, że paski *ELO* stykają się z podłożem jedynie poprzez wąski obszar, w którym zachodzi selektywny wzrost epitaksjalny [17]. Spostrzeżenie to doprowadziło do szczegółowej analizy lokalnego oddziaływania maski SiO_2 przykrywającą ją lateralną częścią ("skrzydłem") warstwy *ELO* GaAs.

3.2. Mikroskopowe naprężenia w warstwach *ELO* GaAs na podłożach GaAs

Rys. 3 pokazuje typowy kształt refleksu $\text{CuK}\alpha_1$ (400) rentgenowskiej krzywej odbić warstwy *ELO* GaAs:Si osadzonej na podłożu GaAs maskowanym warstwą SiO_2 [18]. Jak widać z Rys. 3a krzywa odbić warstwy jest bardzo szeroka jednakże znacznie zawęży się po selektywnym wytrawieniu maski. Przy pomiarze w układzie płaszczyzny dyfrakcji równoległej do kierunku pasków *ELO* krzywa odbić jest wąska i

trawienie powoduje tylko nieznaczny jej zmianę. Warto podkreślić, że podczas pomiarów rentgenowskich z płaszczyzną dyfrakcji prostopadłą do pasków *ELO* dyfrakcja promieni X jest czuła głównie na dystorsję płaszczyzn (100) w kierunku prostopadłym do pasków. Dlatego też duża szerokość krzywej odbić widoczna na Rys. 3a wskazuje na znaczącą, wywołaną maską SiO_2 deformację warstw *ELO* w tym kierunku.

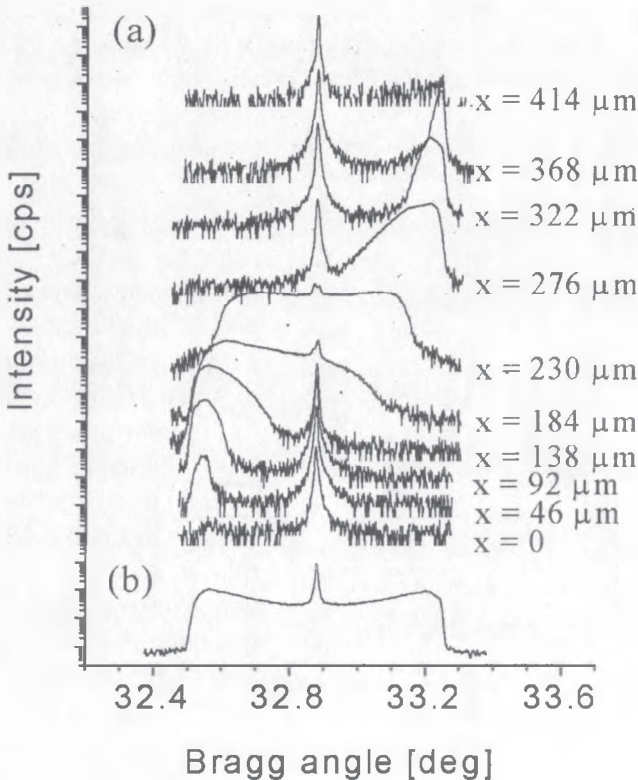


Rys.3. Rentgenowskie krzywe odbić warstwy *ELO* GaAs przed i po wytrawieniu maski SiO_2 . Pomiar wykonano w układzie płaszczyzny dyfrakcji prostopadłej (a) i równoległej (b) do kierunku okna wzrostowego [18].

W celu określenia charakteru deformacji i jej rozkładu w warstwach *ELO* GaAs przeprowadzono analizę rentgenowskich krzywych odbić warstwy *ELO* o szerokości 304 μm i odstępem okien wzrostowych 500 μm . Po ograniczeniu szerokości wiązki promieni X do 90 μm przesuwano ją w płaszczyźnie próbki ze skokiem 46 μm zbierając krzywe odbić ze ściśle określonego obszaru warstwy [19]. Uzyskane wyniki pokazane są na Rys.4a, zaś Rys.4b pokazuje standardową krzywą odbić tej samej próbki uzyskaną przy pomiarach szeroką wiązką promieniowania. Przy położeniu wiązki $x = 0$ i $x = 414 \mu\text{m}$ oświetlany był obszar poza warstwą *ELO*. Dlatego też krzywa odbić pochodzi tylko od podłoża i jest wąska. Gdy tylko wiązka dotyka krawędzi warstwy *ELO* pojawia się silne boczne maksimum pochodzące od dyfrakcji na krawędzi warstwy epitaksjalnej. Dla $x = 230 \mu\text{m}$ wiązka oświetla jedynie środkową część paska *ELO*. Dlatego też zanika pik pochodzący od krawędzi, a natężenie pików podłożowego silnie maleje. Rys.4a pozwala zatem określić pochodzenie maksimum widocznych na standardowej krzywej odbić. W szczególności, boczne piki pochodzą od dyfrakcji na

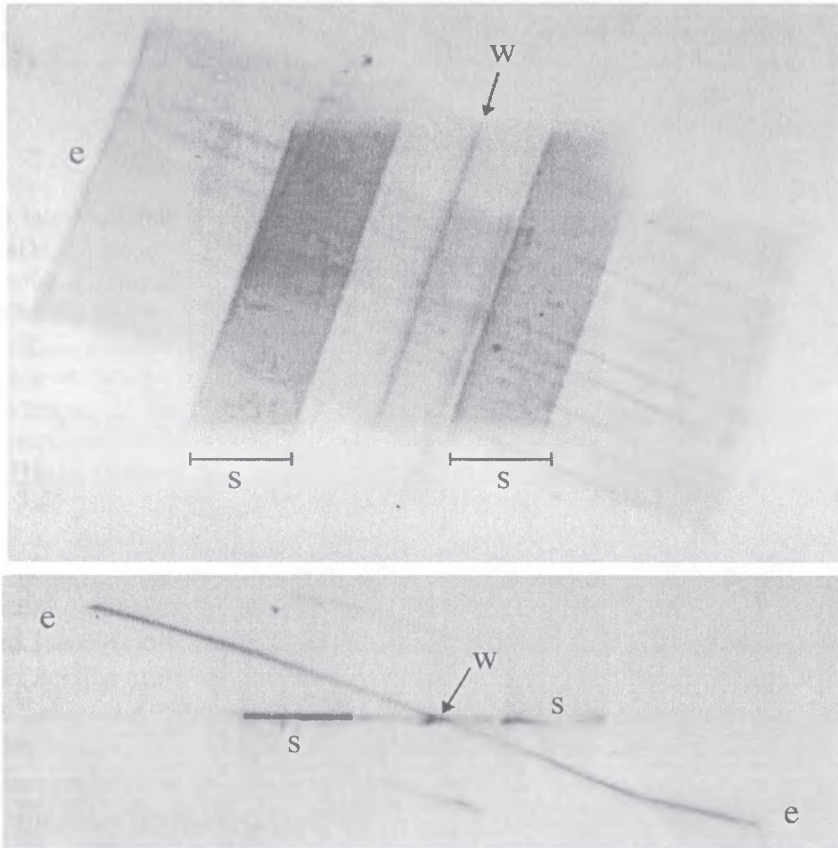
krawędziach warstwy *ELO*. Oznacza to, że dezorientacja płaszczyzn sieciowych musi być tam największa.

Warstwy *ELO* poddano też pełnej charakteryzacji za pomocą synchronicznej topografii rentgenowskiej w modach transmisyjnych i odbiciowych [20-23]. Jako przykład, Rys.5 pokazuje obrazy warstwy *ELO* GaAs uzyskane przy pomocy odbiciowej (a) i odbiciowej przekrojowej (b) synchronicznej topografii rentgenowskiej [21]. Na rysun-



Rys.4. Rentgenowskie krzywe odbić warstwy *ELO* GaAs uzyskane za pomocą wąskiej (a) i szerokiej (b) wiązki promieni X; x oznacza położenie wiązki w płaszczyźnie próbki [19].

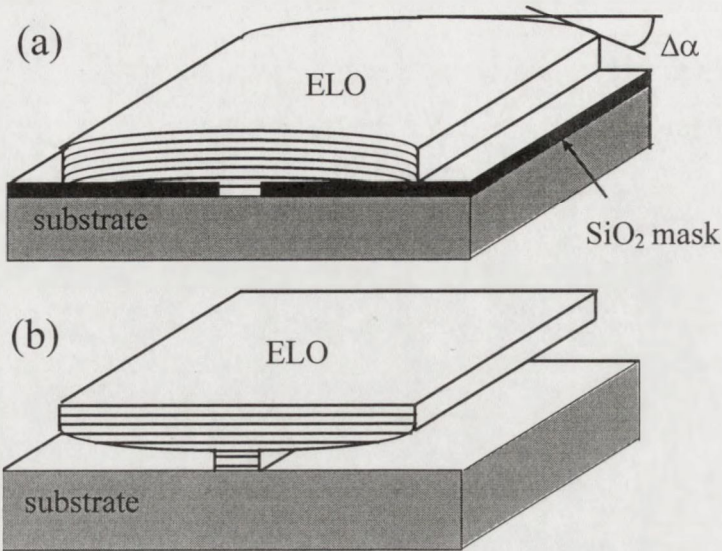
kach literami "s", "w" i "e" oznaczono, odpowiednio, obrazy podłoża, okna wzrostowego i warstwy *ELO*. Podobnie jak w przypadku dyfrakcji, topografia rentgenowska pokazuje silną deformację płaszczyzn sieciowych warstw *ELO*. Po usunięciu maski SiO_2 poprzez selektywne trawienie deformacja ta znika, co w topogramie na Rys.5b objawia się zlaniem się linii oznaczonej "e" z obrazem okna wzrostowego "w".



Rys.5. Obraz warstwy *ELO* GaAs w synchrotronowej topografii odbiciowej (a) i odbiciowej przekrojowej (b) [21].

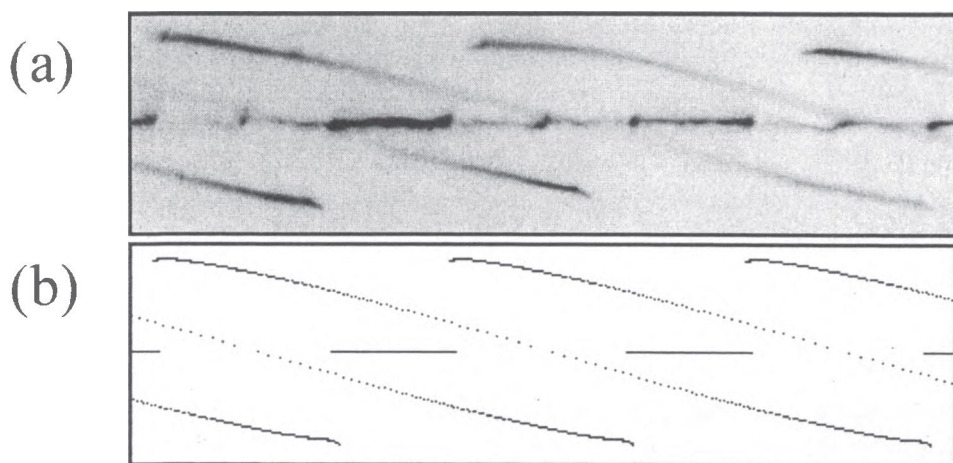
Przedstawione wyniki dyfrakcyjne i topograficzne prowadzą do pokazanego na Rys.6 modelu deformacji warstw *ELO* GaAs indukowanej obecnością maski SiO_2 [18]. W próbce *as-grown* płaszczyzny (100) warstwy *ELO* w kierunku prostopadłym do kierunku okien wzrostowych wygięte są do dołu. Dezorientacja płaszczyzn sieciowych $\Delta\alpha$ jest maksymalna na krawędzi warstwy i odpowiada szerokości rentgenowskiej krzywej odbić. Po usunięciu maski SiO_2 warstwa *ELO* zachowuje się jak oswo-

bodzona sprężyna i płaszczyzny sieciowe prostują się, co prowadzi do wąskiej krzywej odbić widocznej na Rys.3a. Oznacza to, że naprężenia w warstwie *ELO* generowane jej adhezją do maski są elastyczne.

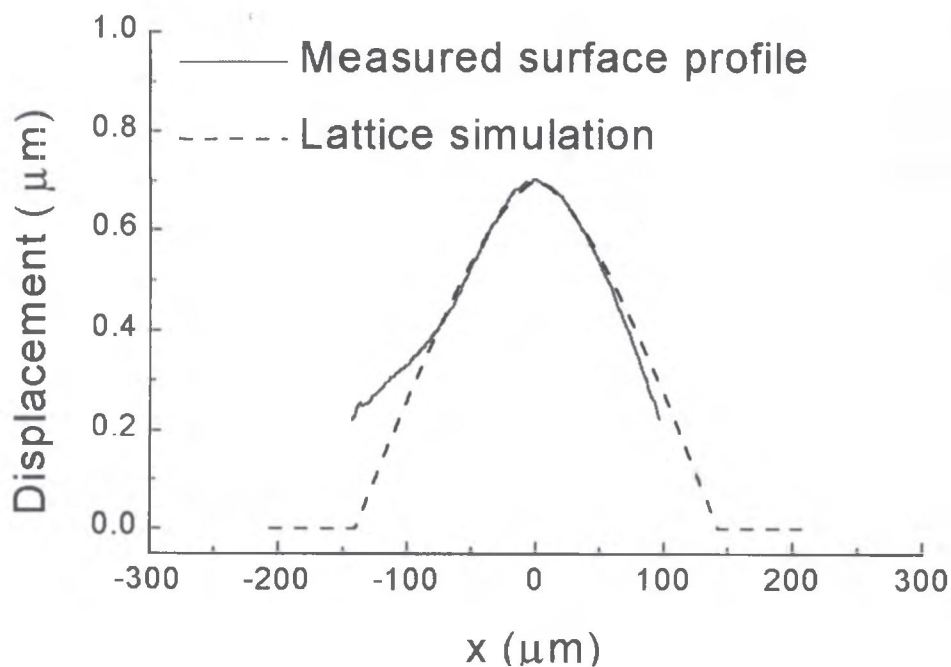


Rys.6. Model wygięcia warstw *ELO* GaAs indukowanego adhezją warstwy do maski SiO_2 ; (a) warstwa *as grown*, (b) warstwa po wytrawieniu maski. $\Delta\alpha$ jest dezorientacją płaszczyzn (100) warstwy *ELO* [18].

Podjęto prace nad symulacją komputerową mikroskopowego wygięcia warstw *ELO* GaAs [21]. Ich celem było określenie jak dezorientacja płaszczyzn sieciowych $\Delta\alpha(x)$ zależy od odległości od środka warstwy. Sprawdzianem poprawności znanego rozwiązania jest zgodność symulowanych obrazów topograficznych, jak i kształtu rentgenowskich krzywych odbić z wynikami doświadczalnymi. Jak widać z Rys.7 zgodność teorii z eksperymentem jest doskonała. Uzyskaną z symulacji zależność dezorientacji $\Delta\alpha(x)$ od położenia przeliczyć można na realny kształt płaszczyzn sieciowych (100) wygiętej warstwy *ELO* [22]. Wynik takiej procedury pokazany jest na Rys.8, gdzie wykreślono obliczony kształt płaszczyzn sieciowych (100), wygiętej warstwy GaAs *ELO* na podłożu GaAs maskowanym SiO_2 [22]. Jak widać, wygięcie warstwy *ELO* jest maksymalne (promień krzywizny jest najmniejszy) w środku warstwy. Natomiast dezorientacja płaszczyzn sieciowych jest największa na krawędziach warstwy, a najmniejsza w jej środku. Obliczony kształt płaszczyzn sieciowych porównany jest na Rys.8 ze zmierzonym za pomocą profilometru kształtem górnej powierzchni warstwy *ELO*. Pomiar przeprowadzono jedynie w środkowej części warstwy, celem wykorzystania zakresu dużej czułości zastosowanego urządzenia. Jak widać, zgodność teorii z doświadczeniem jest zaskakująco dobra pomimo, iż powierzchnia górna warstwy nie jest atomowo gładka. Oznacza to, że stopnie dostarczane przez dyslokacje podłożowe lub ich wiązki (*step bunches*) nie wpływają znacząco na makroskopowy kształt badanej powierzchni.



Rys.7. Doświadczalny (a) i symulowany (b) przekrojowy odbiciowy topogram synchrotronowy warstwy *ELO* GaAs; refleks (117) [21].



Rys.8. Obliczony kształt płaszczyzn (100) warstwy *ELO* GaAs (linia przerywana). Linia ciągłą zaznaczono zmierzony kształt górnej powierzchni warstwy *ELO* [22].

<http://rcin.org.pl>

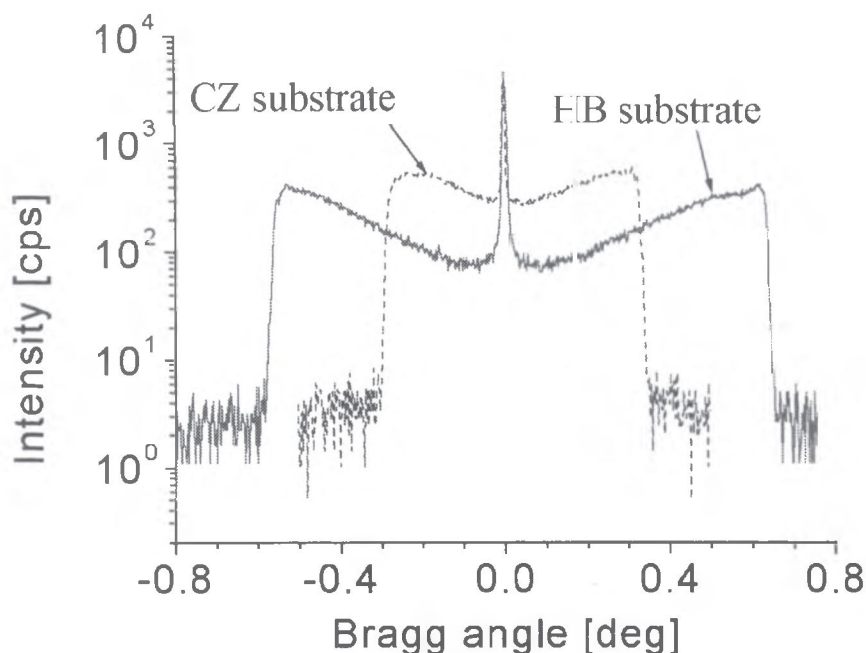
Warto podkreślić, iż skutkiem adhezji "skrzydeł" warstw *ELO* GaAs do maski SiO_2 nie jest jedynie pojawienie się naprężeń w warstwach. Badania katodoluminescencyjne struktury pokrytej prawie całkowicie zrosniętymi paskami *ELO* pokazały generację defektów na liniach styku pasków, wyrosłych z sąsiednich okien wzrostowych. Wydaje się, że jedną z przyczyn złej jakości styku może być zrastanie się sąsiednich pasków *ELO*, z których każdy wygięty jest w przeciwną stronę (Rys.6a). Pojawiające się wówczas lokalne naprężenia mogą być wystarczające do powstawania nowych defektów.

Powstaje pytanie o źródło mikroskopowego wygięcia warstw *ELO* GaAs i metody jego eliminacji. W literaturze znany jest tylko jeden przykład podobnej deformacji warstw lateralnych i dotyczy on struktur *ELO* Si krystalizowanych metodą *LPE* na podłożach Si [24]. Autorzy tej pracy sugerują, że wygięcie warstw do dołu następuje w trakcie wzrostu, na skutek sił napięcia powierzchniowego roztworu przy jego styku z boczną ścianą *ELO*. Następnie, gdy lateralnie narosła część warstwy ("skrzydło") znajduje się odpowiednio blisko powierzchni SiO_2 , jest ona chwyтана przyciągającymi siłami van der Waalsa i przytrzymana w podobny sposób jaki wykorzystuje się w znanej technice *wafer bonding*. Dlatego też warstwa nie może prostować się po zakończeniu wzrostu i zdjęciu roztworu. Usunięcie wygięcia wymaga selektywnego wytrawienia maski SiO_2 .

Warto podkreślić, iż w pracy [24] nie przedstawiono żadnych dowodów potwierdzających słuszność zaproponowanego mechanizmu adhezji. Jeśli jednak jest on prawdziwy to właściwym powinien być następujący algorytm redukcji mikroskopowego wygięcia warstw *ELO*: jeśli prowadzić proces wzrostu tak, by w początkowym jego etapie pionowa prędkość wzrostu była duża¹, lateralny rozrost warstwy zaczynał się w pewnej odległości od powierzchni maski to nawet jeśli siły napięcia powierzchniowego roztworu zegną warstwę do dołu w czasie krystalizacji to odległość *ELO* od SiO_2 będzie zbyt duża, by została ona złapana krótkozasięgowymi siłami van der Waalsa. Zatem, po zakończeniu wzrostu i usunięciu roztworu wygięcie warstwy powinno zniknąć. Spodziewamy się zatem tym mniejszego wygięcia warstw *ELO*, czym większa jest początkowa pionowa prędkość jej wzrostu.

W szczególności, pionowa prędkość wzrostu *ELO* jest tym większa czym wyższa jest gęstość dyslokacji w użytym podłożu [2]. Rys.9 pokazuje rentgenowskie krzywe odbić uzyskane dla dwóch wybranych pasków *ELO* wyrosłych w tych samych warunkach na podłożach GaAs otrzymanych metodą Czochralskiego (CZ, $\text{EPD}=5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$) i Bridgmana (HB, $\text{EPD}=1,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$) [19]. Poprzez analizę początkowej kinetyki wzrostu potwierdziliśmy, że początkowa pionowa prędkość wzrostu na podłożu CZ GaAs była większa niż na podłożu HB GaAs. Pomimo tego, prawdopodobnie na

¹ Mowa o odległości w skali atomowej. Przy użyciu mikroskopii optycznej z maksymalnym dostępnym powiększeniem nie widziano szczeliny między dolną powierzchnią *ELO* i maską, w żadnej z wygiętych warstw *ELO* (poza tymi osadzonymi na podłożach Si). Badania przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej są w toku.

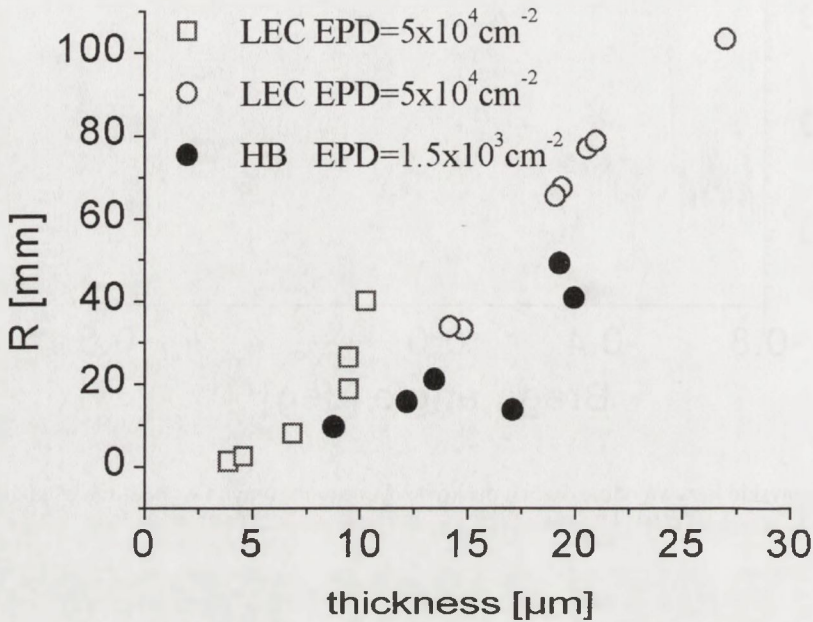


Rys.9. Rentgenowskie krzywe odbić dwóch pasków *ELO* o tych samych wymiarach osadzonych na podłożu GaAs o niskiej (HB) i wysokiej (CZ) gęstości dyslokacji [19].

skutek lokalnej fluktuacji przesycenia podczas dalszego wzrostu, oba analizowane paski miały takie same grubości i szerokości z dokładnością $\pm 5\%$. Dlatego też porównanie ich wygięcia było możliwe bez obawy o wpływ efektu rozmiarowego. Wyniki przedstawione na Rys.9 wyraźnie pokazują, że deformacja warstw *ELO* jest mniejsza, gdy początkowy wzrost w kierunku pionowym jest przyspieszony poprzez zwiększenie gęstości dyslokacji podłożowych. Słuszność takiej konkluzji potwierdza też pokazana na Rys.10 zależność promienia krzywizny warstw *ELO* osadzanych na podłożach o różnej gęstości dyslokacji od grubości t warstwy. Promień wygięcia obliczany jest z szerokości rentgenowskiej krzywej odbić. Jak widać, na podłożach HB GaAs wygięcie warstwy jest zawsze większe (promień krzywizny jest mniejszy) niż na podłożach CZ GaAs. Świadczy to, że wynik pokazany na Rys.9 nie był przypadkowy i tendencja o której mówimy ma bardziej generalny charakter.

Krańcowym przypadkiem wzrostu warstw *ELO* GaAs na podłożu o dużej gęstości dyslokacji jest osadzanie warstw na płytkach Si pokrytych warstwą buforową GaAs. Jak stwierdzono z niezależnych badań gęstość dyslokacji w buforze GaAs jest rzędu 10^8 cm^{-2} . Na skutek tego, pionowa prędkość wzrostu jest tak duża, że pojawia

się widoczna w mikroskopie optycznym szczelina między lateralną częścią warstwy i maską. Zgodnie z przedstawionym wcześniej algorytmem postępowania w przypadkach takich nie powinno zachodzić bezpośrednie oddziaływanie *ELO* z maską. Dowody potwierdzające słuszność tej hipotezy zostaną przedstawione w dalszej części niniejszej pracy.

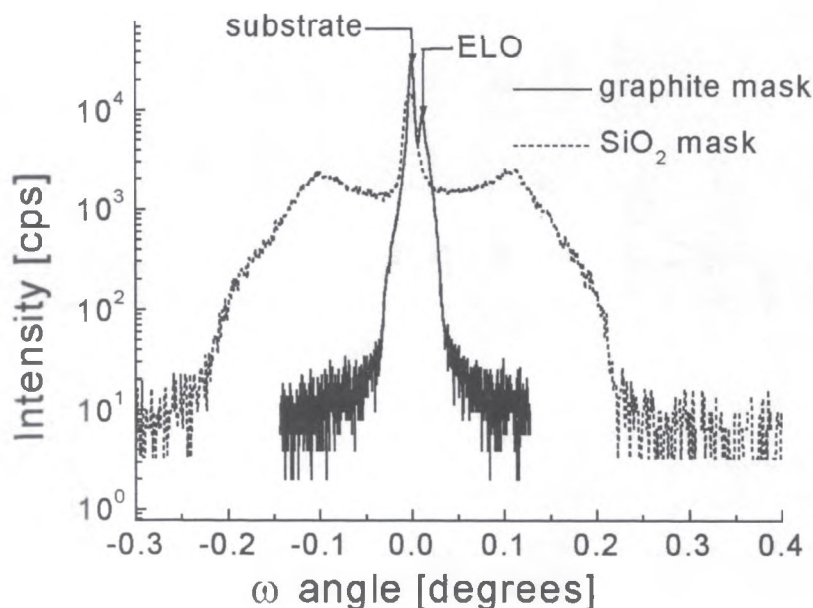


Rys.10. Zależność promienia krzywizny R od grubości warstw *ELO* osadzonych na podłożu GaAs o niskiej (pełne punkty) i wysokiej (puste punkty) gęstości dyslokacji.

Nasuwa się pytanie czy zwiększenie gęstości dyslokacji w podłożu jest jedynym praktycznym sposobem realizacji postulatu redukcji wygięcia warstw *ELO* poprzez rozpoczęcie lateralnego ich wzrostu w pewnej odległości od powierzchni maski. Jak pokazaliśmy, efekt ten osiągnąć można również poprzez odpowiedni dobór materiału zastosowanej maski.

Rys.11 pokazuje rentgenowskie krzywe odbić dwóch warstw *ELO* GaAs krystalizowanych w tym samym procesie technologicznym na podłożu CZ GaAs, którego jedną część maskowano SiO_2 , zaś drugą grafitem [18]. Jak poprzednio, krzywa odbić warstwy na podłożu maskowanym SiO_2 jest szeroka. Obliczony promień krzywizny jej płaszczyzn sieciowych wynosi 8,8 cm. Natomiast krzywa odbić warstwy *ELO* na

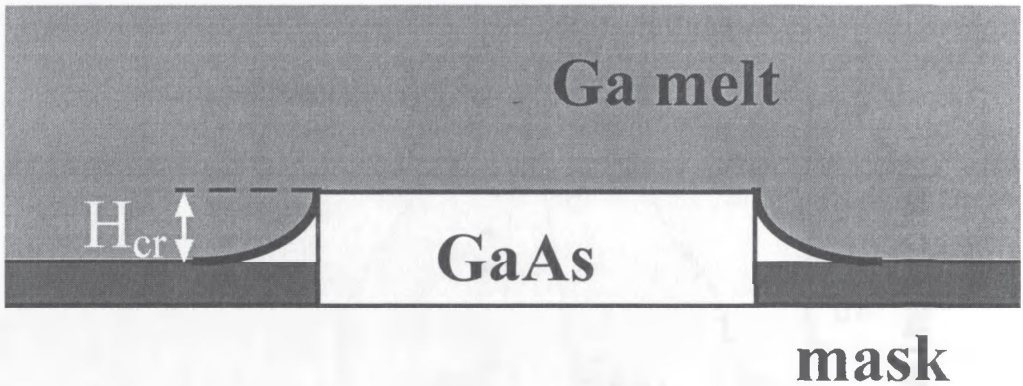
podłożu maskowanym grafitem jest tak wąska, że widać rozszczepienie piku braggowskiego związane z różnicą parametrów sieci podłoża i warstwy. Zmierzona szerokość krzywej odbić prowadzi do prawie 20-krotnie większej wartości promienia krzywizny płaszczyzn sieciowych warstwy osadzonej na podłożu maskowanym grafitem. Wydaje się zatem, że uzasadniona jest konkluzja, iż zastosowanie maski grafitowej prowadzi do pomijalnie małej deformacji warstw *ELO* GaAs indukowanej ich adhezją do maski. Pozostaje jednak pytanie czy uzyskane wyniki dają się wytłumaczyć w taki sam sposób jak te pokazane na Rys.9-10.



Rys.11. Rentgenowskie krzywe odbić warstw *ELO* GaAs osadzonych na podłożu CZ GaAs maskowanym SiO₂ i grafitem [18].

Jak stwierdziliśmy wcześniej badając wzrost krawędziowy warstw GaAs metodą *LPE* [25], powierzchnia SiO₂ jest zwilżana roztworem galowym podczas gdy grafitowana nie. Oznacza to, że kształt roztworu przy krawędzi warstwy *ELO* wyrastającej pionowo z maski będzie początkowo taki jak widoczny na Rys.12. Boczna ścianka będzie zwilżana roztworem jedynie wtedy, gdy grubość *ELO* przekroczy pewną wartość krytyczną H_{cr} . Na skutek różnicy zwilżalności wartość H_{cr} powinna być znacznie mniejsza dla maski SiO₂ niż dla grafitowej. Innymi słowy, na podłożu maskowanym SiO₂ warstwa może lateralnie propagować się blisko podłoża. Natomiast na podłożu

maskowanym grafitem, ze względu na większą wartość krytycznej grubości warstwy H_{cr} , wzrost lateralny rozpocznie się z opóźnieniem i w pewnej odległości od powierzchni maski. Jak pokazano poprzednio, utrudnia to bezpośrednie oddziaływanie warstwy z maską, przez co sprzyja zmniejszeniu wygięcia warstwy. Podsumowując, przedstawione wyniki doświadczalne zarówno dla warstw maskujących SiO_2 , jak i grafitowych potwierdzają scenariusz, w którym wygięcie struktur *ELO* wynika z ich adhezji do podłoża. Wydaje się, że stosując przyspieszony pionowy wzrost warstw w początkowym stadium ich krystalizacji znaleziono metodę kontroli i eliminacji tych naprężeń.



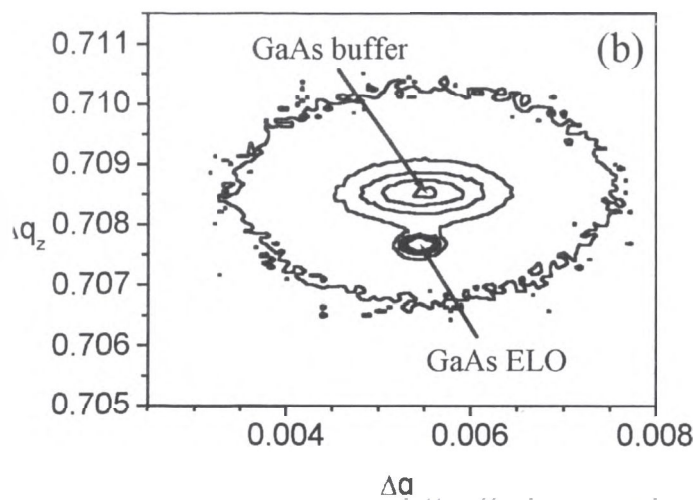
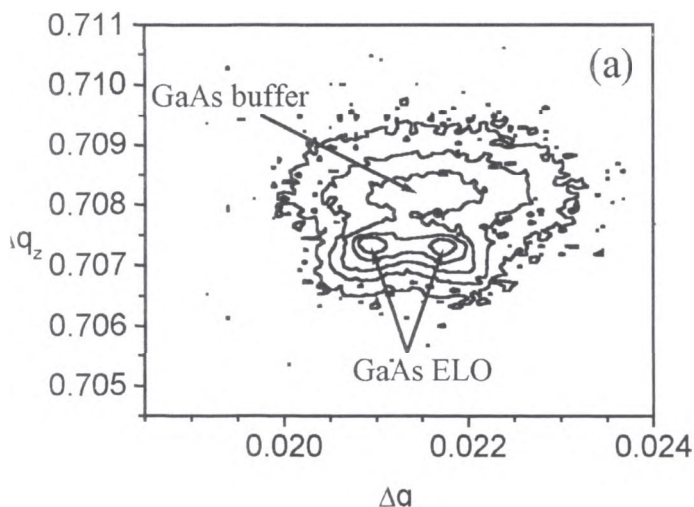
Rys.12. Kształt roztworu galowego w pobliżu bocznej ścianki warstwy *ELO*, rosnącej pionowo z okna wzrostowego.

3.3. Naprężenia termiczne w warstwach *ELO* GaAs na podłożach Si

Zastąpienie podłoża GaAs płytką Si z naniesioną warstwą buforową GaAs znacznie komplikuje rozkład naprężeń w strukturach *ELO* GaAs. Oprócz resztkowego naprężenia pozostałego w warstwie buforowej jako rezultat niepełnej relaksacji niedopasowania sieciowego w temperaturze wzrostu, podczas chłodzenia warstwy, pojawiają się naprężenia termiczne wynikające z różnicy współczynników rozszerzalności termicznej GaAs i Si. Bazując na doświadczeniu uzyskanym podczas badań warstw *ELO* GaAs na podłożach GaAs przeprowadzono analizę naprężeń w strukturach osadzonych na podłożach Si.

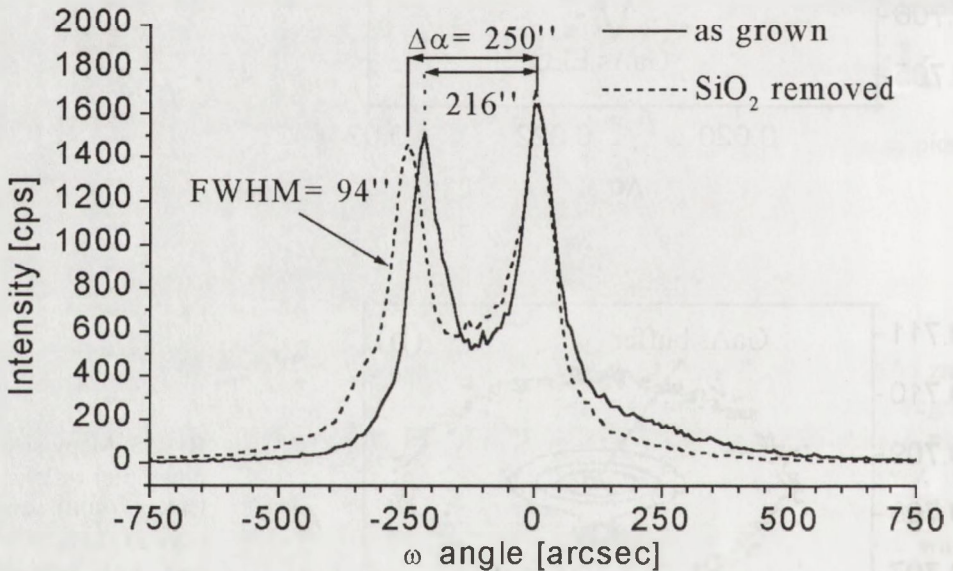
Rys.13 przedstawia mapy sieci odwrotnej refleksu $CuK\alpha_1$ (400) warstwy *ELO* GaAs na podłożu Si mierzone z płaszczyzną dyfrakcji prostopadłą (a) i równoległą (b) do kierunku okna wzrostowego [26]. Jako podłoża użyto płytki (100) Si pokrytej warstwą buforową o grubości 2 μm osadzaną techniką *MBE*. Szerokość i grubość

warstwy *ELO* wynosiły odpowiednio 62 μm i 9,2 μm . Na Rys.13 zaznaczono szeroki refleks Bragga pochodzący od warstwy buforowej jak i wąskie piki pochodzące od warstwy *ELO*. Ich różne położenia świadczą o różnicy parametrów sieci domieszkowanej krzemem warstwy *ELO* i niedomieszkowanego bufora. Warto też zwrócić uwagę, że na Rys.13a widać dwa, podczas gdy na Rys.13b tylko jeden pik pochodzący od warstwy *ELO*. Podobnie jak omawiano to wcześniej (Rys.3) wskazuje to na silną deformację warstwy *ELO* w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku okna wzrostowego.



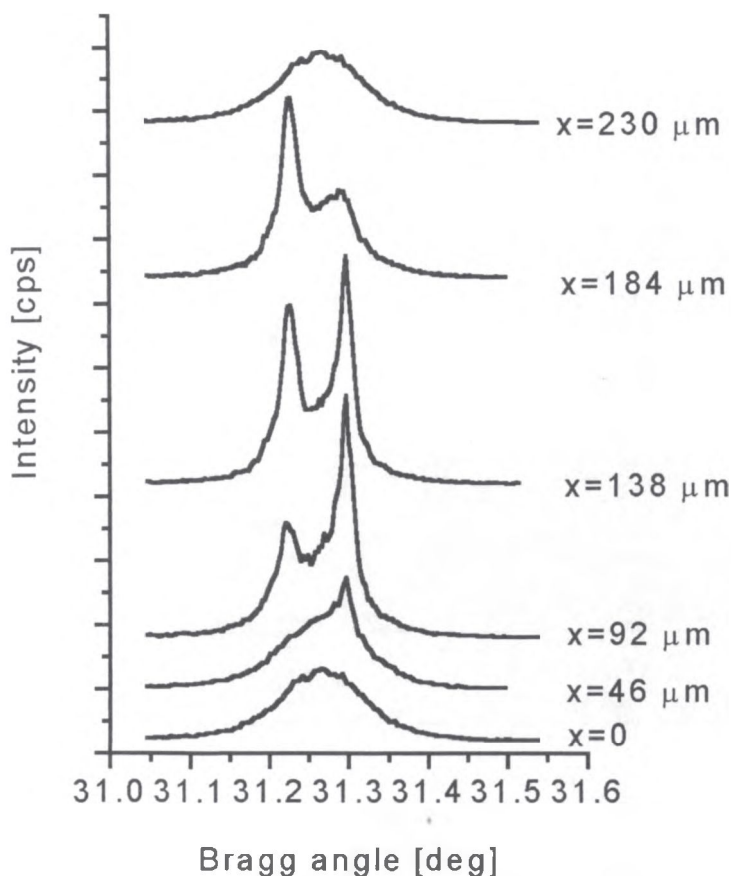
Rys.13. Mapy sieci odwrotnej refleksu $\text{CuK}\alpha_1$ (400) warstwy *ELO* GaAs na podłożu Si mierzone z płaszczyzną dyfrakcji prostopadłą (a) i równoległą (b) do kierunku okna wzrostowego [26].

Rys.14 pokazuje rentgenowskie krzywe odbić tej samej warstwy *ELO* przed i po selektywnym wytrawieniu maski SiO_2 . Jak widać, w przeciwieństwie do przypadku warstw na podłożach GaAs (Rys.3), usunięcie maski zwiększa separację kątową pików pochodzących od dwóch skrzydeł warstwy *ELO*. Oznacza to, że dezorientacja lateralnych części warstwy względem płaszczyzn sieciowych bufora jest mniejsza w obecności maski. Nie ma zatem mowy by, tak jak w przypadku warstw na podłożach GaAs, widoczna na Rys.14 deformacja warstw spowodowana była przyciąganiem *ELO* przez warstwę maskującą. Wniosek taki jest zgodny z przedstawioną wcześniej koncepcją, że szybki pionowy wzrost warstwy *ELO*, a taki ma tu miejsce ze względu na dużą gęstość dyslokacji w buforze, eliminuje bezpośrednie oddziaływanie między powierzchniami warstwy i maski. Warto również zwrócić uwagę, że szerokość połowkowa refleksu Bragga od warstwy *ELO* (94 arcsec) jest znacznie mniejsza od szerokości pików buforowej warstwy GaAs (435 arcsec). Wskazuje to na znaczną poprawę jakości warstw GaAs na podłożu Si po zastosowaniu techniki *ELO*.



Rys.14. Rentgenowskie krzywe odbić warstwy *ELO* GaAs na podłożu Si przed i po usunięciu maski SiO_2 [26].

Rys.15 pokazuje zestaw rentgenowskich krzywych odbić uzyskanych poprzez zawężenie wiązki promieni X do szerokości 90 μm i przesuwania jej w kierunku prostopadłym do pasków

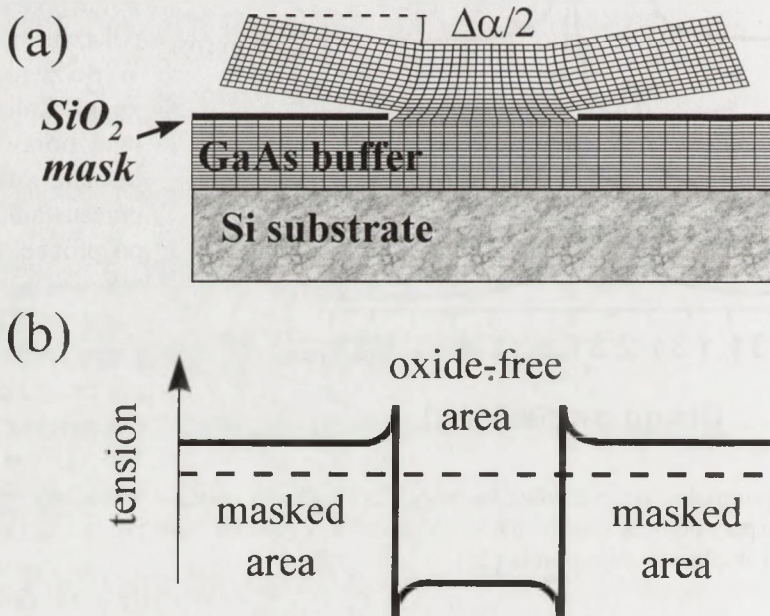


Rys.15. Rentgenowskie krzywe odbić warstwy *ELO* GaAs na podłożu Si uzyskane przy pomocy wąskiej wiązki promieni X; x oznacza położenie wiązki w płaszczyźnie próbki [26].

odwrotna kolejność niż ta obserwowana dla warstw GaAs *ELO* na podłożach GaAs (Rys.4). To spostrzeżenie, jak również proste rozważania geometryczne, dowodzą, że na podłożach Si lateralne części warstw *ELO* GaAs wygięte są do góry, tzn. w kierunku przeciwnym do pokazanego na Rys.6.

padłym do pasków *ELO* ze skokiem 46 μm [26]. Dla położenia $x = 0$ i $x = 230$ μm wiązka była poza obszarem *ELO*. Widać zatem jedynie szeroki pik od bufora. Gdy tylko wiązka pada na krawędź paska *ELO* pojawia się jeden z bocznych pików na krzywej odbić. Dla $x = 138$ μm oświetlona jest cała warstwa *ELO* i krzywa odbić pokrywa się z pokazaną na Rys.14. Warto zwrócić uwagę na kolejność z jaką pojawiają się boczne piki przy przesuwaniu wiązki po próbce. Podczas nasuwania wiązki na warstwę *ELO* najpierw pojawia się pik Bragga położony dla większych kątów. Drugi z nich widoczny jest dopiero przy zsuwaniu wiązki z paska *ELO*. Jest to dokładnie

Przedstawione wyniki doświadczalne prowadzą do następującego modelu wygięcia warstw *ELO* GaAs na podłożach Si (Rys.16a): wiadomo, że w warstwach buforowych GaAs na podłożach Si powszechnie obserwuje się dwuosiowe termiczne naprężenia rozciągające. Płaszczyzny sieciowe w podstawie warstwy *ELO* powinny wykazywać taką samą deformację w kierunku prostopadłym do okna wzrostowego jaka obecna jest na górnej powierzchni warstwy buforowej. Pokazaliśmy, że warstwa swymi lateralnymi częściami nie przylega do maski. Dlatego też należy się spodziewać swobodnej relaksacji naprężeń wraz ze wzrostem odległości od powierzchni styku *ELO* z buforem w części warstwy narosłej pionowo. To z kolei, musi prowadzić do wygięcia do góry lateralnych części warstwy. Rys.16b schematycznie pokazuje rozkład naprężeń na górnej powierzchni bufora GaAs. Widać, że wywołane maską SiO_2 ściskanie płaszczyzn sieciowych bufora w obszarze okna wzrostowego kompensuje częściowo rozciągające naprężenia termiczne. Usunięcie maski SiO_2 nie prowadzi jednak do całkowitej eliminacji naprężeń jak było to widać w przypadku *ELO* GaAs na podłożu GaAs (Rys.2), lecz do pojawienia się w buforze jednorodnego pola naprężeń rozciągających (linia przerywana). Dlatego też, naprężenia w obszarze maski, a zatem i odchylenie lateralnych części *ELO* od podłoża, zwiększają się po usunięciu maski, zgodnie z wynikami pokazanymi na Rys.14.



Rys.16. Schematyczny przekrój warstwy *ELO* GaAs na podłożu Si (a) i rozkład naprężeń w kierunku prostopadłym do okna wzrostowego na górnej powierzchni bufora GaAs (b). Usunięcie maski prowadzi do jednorodnego rozciągania bufora (linia przerywana) [26].

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania pozwoliły na pełną analizę naprężeń w strukturach *ELO* GaAs na podłożach GaAs i Si. Stwierdzono, że głównym źródłem deformacji warstw *ELO* na podłożach GaAs jest ich oddziaływanie z powierzchnią maski SiO₂. Naprężenia te można usunąć poprzez wytrawienie maski lub zastąpienie jej maską grafitową. W strukturach *ELO* GaAs na podłożach Si naprężenia spowodowane są niedopasowaniem współczynników rozszerzalności termicznej GaAs i Si. Ponieważ warstwa *ELO* styka się z podłożem jedynie w obszarze wąskiego okna wzrostowego naprężenia te tylko częściowo przenoszą się do struktury epitaksjalnej. Dzięki temu otrzymano warstwy *ELO* GaAs o jakości znacznie lepszej niż planarne warstwy GaAs osadzone na podłożu Si techniką *MBE*. Konkludując, metoda *ELO* jest bardzo wydajną techniką otrzymywania wysokiej jakości warstw epitaksjalnych na płytkach podłożowych lub strukturach z warstwą buforową o dużej gęstości dyslokacji. W połączeniu z nierównowagowymi metodami wzrostu warstw buforowych (*MBE*, *MOCVD*), zastosowanie techniki *ELO* pozwala uniknąć szkodliwego wpływu dyslokacji na własności struktur epitaksjalnych.

Warto podkreślić, że wybrane do badań układy *ELO* GaAs/GaAs i GaAs/Si są doskonałymi przykładami struktur lateralnych z, odpowiednio, dopasowanym i niedopasowanym sieciowo podłożem. Pomimo zasadniczych różnic pomiędzy używaną przez nas techniką wzrostu, a technikami *MOCVD* i *CVD* najczęściej stosowanymi obecnie do krystalizacji struktur *ELO*, uzyskano wyniki zgodne z tymi jakie ostatnio pojawiają się w literaturze. Okazuje się bowiem, że istnieje szeroka klasa zagadnień uniwersalnych, niezależnych od typu struktur *ELO* i metod ich wytwarzania. Przykładowo, uzyskane wyniki na temat relaksacji naprężeń termicznych w strukturach *ELO* GaAs/Si pozwoliły nam na wyjaśnienie niezrozumianych wcześniej własności struktur *ELO* i Pendeo GaN na podłożach SiC i szafirze [26].

Praca częściowo finansowana przez Komitet Badań Naukowych (projekty 8 T11B00315 i 7T08A00720).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Żytkiewicz Z.R.: Acta Phys. Pol. A, 94, 1998, 219
- [2] Żytkiewicz Z.R.: Cryst. Res. Technol., 34, 1999, 573
- [3] Jastrzebski L., Corboy J., Soydan R.: J. Electrochem. Soc. 136, 1989, 3506
- [4] Bergmann R.: J. Cryst. Growth, 110, 1991, 823
- [5] Chen J.X., Ernst F., Hansson P.O., Bauser E.: J. Cryst. Growth, 118, 1992, 452

- [6] Hansson P.O., Gustafsson A., Albrecht M., Bergmann R., Strunk H.P., Bauser E.: J. Cryst. Growth, 121, 1992, 790
- [7] Nishinaga T., Nakano T., Zhang S.: Jpn. J. Appl. Phys., 27, 1988, L964
- [8] Ujiiie Y., Nishinaga T.: Jpn. J. Appl. Phys., 28, 1989, L337
- [9] Zhang S., Nishinaga T.: J. Cryst. Growth, 99, 1990, 292
- [10] Sakai S., Ohashi Y.: J. Appl. Phys., 70, 1991, 4899
- [11] Naritsuka S., Nishinaga T.: J. Cryst. Growth, 146, 1995, 314
- [12] Nakamura S.S.: Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 36, 1997, L1568
- [13] Żytkiewicz Z.R., Dobosz D.: Acta Phys. Pol. A, 92, 1997, 1079
- [14] Żytkiewicz Z.R., Dobosz D.: Heterostructure epitaxy and devices. Eds. P.Kordos and J.Novak, Kluwer, 1998, 71
- [15] Żytkiewicz Z.R., Dobosz D., Pawłowska M.: Semicond. Sci. Technol., 14, 1999, 465
- [16] Chang Y.S., Naritsuka S., Nishinaga T.: J. Cryst. Growth, 174, 1997, 630
- [17] Żytkiewicz Z.R., Domagała J., Dobosz D., Bąk-Misiuk J.: J. Appl. Phys., 86, 1999, 1965
- [18] Żytkiewicz Z.R., Domagała J., Dobosz D., Bąk-Misiuk J.: J. Appl. Phys., 84, 1998, 6937
- [19] Żytkiewicz Z.R., Domagała J., Dobosz D.: Mat. Res. Symp. Proc., 570, 1999, 273
- [20] Rantamaki R., Tuomi T., Żytkiewicz Z.R., Dobosz D., McNally P.J.: J. Phys. D, 32, 1999, A114
- [21] Rantamaki R., Tuomi T., Żytkiewicz Z.R., Dobosz D., McNally P.J., Danilewsky A.N.: Mat. Res. Symp. Proc., 570, 1999, 181
- [22] Rantamaki R., Tuomi T., Żytkiewicz Z.R., Dobosz D., McNally P.J., Danilewsky A.N.: J. Appl. Phys., 86, 1999, 4298
- [23] Rantamaki R., Tuomi T., Żytkiewicz Z.R., Dobosz D., McNally P.J., Danilewsky A.N.: J. X-ray Sci. Technol., 2000 (w druku)
- [24] Raidt H., Kohler R., Banhart F., Jenichen B., Gutjahr A., Konuma M., Silier I., Bauser E.: J. Appl. Phys., 80, 1996, 4101
- [25] Żytkiewicz Z.R.: J. Cryst. Growth 94, 1989, 919
- [26] Bergman R.: J. Cryst. Growth 110, 1991, 823

STRAIN IN LATERALLY OVERGROWN EPITAXIAL STRUCTURES

Summary

X-ray diffraction and synchrotron X-ray topography methods have been used to analyze strain in GaAs layers grown on GaAs and Si substrates by *epitaxial lateral overgrowth* (ELO) from a liquid phase. We show that the SiO₂ masking film leads to a macroscopic deformation of lattice planes of the GaAs substrate. Moreover, the laterally overgrown parts of ELO stripes adhere to the mask which results in their downwards

bending. The procedure has been found which allows to control adhesion of the layers to the mask by adjusting the vertical growth rate of the layers. For the case of GaAs *ELO* layers grown on Si substrates the *ELO* stripes bend outwards from the mask due to the tensile strain in the GaAs buffer layer. We use our model of strain relaxation via bending of laterally grown parts of *ELO* layers to explain some recently published results on bending of *ELO* GaN layers on SiC and sapphire substrates.

NEW SEMICONDUCTOR ZnCdHgTe: STUDY OF HARDNESS

Peter Sydorчук¹

The microhardness of bulk $Zn_xCd_{1-x}Te$ (CZT) crystals and liquid phase epitaxial (LPE) $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ (ZMCT) layers were determined as a function of their composition. The hardness of the quaternary solid solution ZMCT is higher than that of ternary solid solutions $Cd_xHg_{1-x}Te$ (MCT), $Zn_xHg_{1-x}Te$ (MZT) and CZT due to a stochastically homogeneous distribution of the three cations Hg, Cd and Zn surrounding the Te anions.

1. INTRODUCTION

The quaternary solid solution $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ (ZMCT) seems to be alternative to $Cd_xHg_{1-x}Te$ (MCT) and $Zn_xHg_{1-x}Te$ (MZT) compounds as a material for the intrinsic IR devices of better stability. The growth of ZMCT epitaxial layers from melts was first reported in 1979 [1]. The theoretical calculations made by Sher et al. [2] showed that the weak HgTe bond is destabilized by alloying with ZnTe. This work stimulated considerable interest in the growth and properties of the MZT alloy system [3].

In this work we present results of the composition dependence of microhardness of solid solution ZMCT grown in our laboratory.

2. EXPERIMENT

The Vickers microhardness measurements were made by using equipment PMT-3 with a Vickers pyramidal diamond indenter. A load of 20 g was used for a dwell time of 10 s while the loading rate ranged between 0.20 $\mu\text{m/s}$ and 0.25 $\mu\text{m/s}$. Hardness values were determined as an average value from five measurements in different places of the sample. The bulk mechanically polished HgTe, CdTe, ZnTe and ZnCdTe samples and (LPE) epitaxial layers of MZCT were selected for the hardness measu-

¹ Pedagogical University Physics Department, Drogobych 82100, I. Franko Str. 24, Ukraine

rements. The binary compounds were grown by the Bridgman method while the ternary ZnCdTe alloys grown from the vapor phase technology.

The films of MZCT of different composition were grown on (111) Cd-oriented CdTe and $Zn_{0.05}Cd_{0.95}Te$ substrates from Te-rich solution by LPE technique. The thickness of layers ranged from 7 μm to 30 μm . The epilayer surface were mirror smooth. The composition of the epilayers was determined by X-Ray microprobe analysis.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows the hardness as a function of composition x in vapor-phase grown $Zn_xCd_{1-x}Te$ bulk samples ranging from 0 to 1. The plot of hardness against composition exhibits a maximum at about 150 kg/mm² (1.50 GPa) for $x = 0.7$. The peaks in hardness composition plots are commonly observed in MCT and MZT solid solutions [4-5].

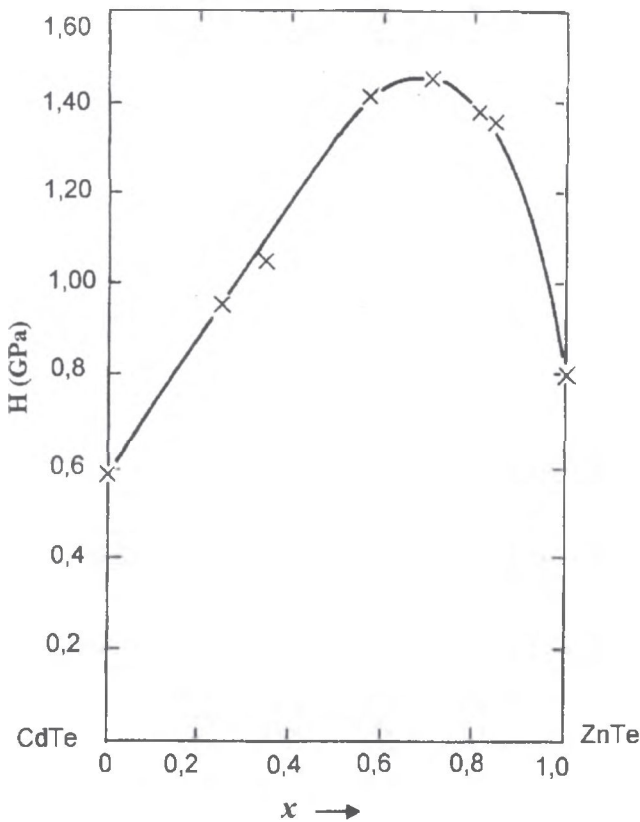


Fig. 1. Vickers microhardness as a function of ZCT compound composition.

The results of hardness measurements of quaternary solid solution $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x-y}\text{Te}$ ($x, y < 0.2$) are shown in Fig. 2, together with the data of Triboulet [4] and Fang et al. [5] for MCT and MZT. ZMCT is up to twice as hard as MZT (for $y = 0.17$). It seems that the hardening effect observed by Triboulet [4] appears much more clearly in ZMCT system.

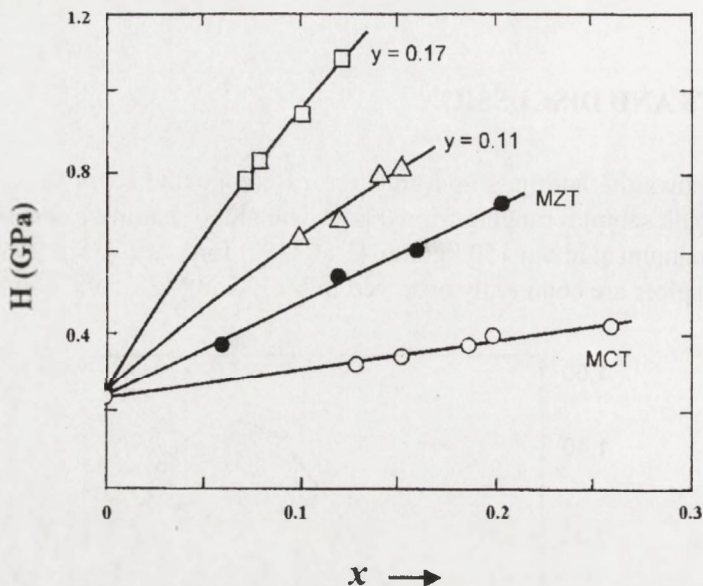


Fig.2. Vickers microhardness of ZMCT as a function of composition: (○, ●) data of Triboulet, and (□, △) our data.

The hardness of ZMCT is larger than that of MCT and MZT as a consequence of the stochastically homogeneous distribution of three cation atoms (Hg, Cd and Zn) surrounding the anion atom (Te). It is evident from chemical bond consideration that the shorter is the bond length and the semiconductor is less ionic, the more stable is its lattice. Table 1 displays the dependence of hardness of binary compounds HgTe , CdTe and ZnTe on the binding energy E_B , the bonding length d_{AB} and the ionicity parameter λ [4]. The Zn-Te bond is a shorter, more energetic and less ionic than Cd-Te and Hg-Te bonds. Introducing ZnTe in HgTe and CdTe decreases statistically the ionicity of the ZMCT, improving the stability and hardness values of the alloy.

Table 1. Bond length, binding energy, ionicity parameter and hardness of binary compounds.

Compound	Bond length d_{AB} (Å)	Binding energy E_B (eV)	Ionicity parameter λ	Hardness H (GPa)
HgTe	2.797	2.85	0.52	0.20 – 0.30
CdTe	2.794	4.30	0.56	0.40 – 0.60
ZnTe	2.643	4.70	0.49	0.60 – 0.85

Fig. 3 shows the surfaces of the so-called isohardness ($H = \text{const}$) and the triangle of concentrations of quasi-ternary system HgTe-CdTe-ZnTe on the basis of our results of the microhardness measurements and the data presented in Refs [4-5]. These isohardness lines appear on the lines of intercepts of planes corresponding the complete value of H and the surface which determines the microhardness of the quasi-ternary system of solid solution HgTe-CdTe-ZnTe. As one can see in Fig. 3, the maximum of the hardness of this system lies inside the concentration triangle.

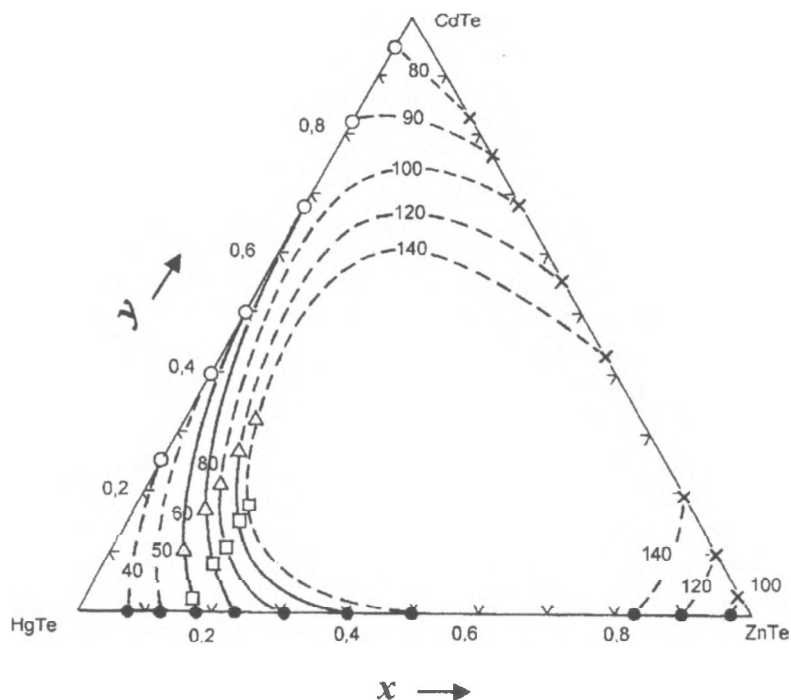


Fig. 3. The isohardness lines of quasi-ternary system HgTe-CdTe-ZnTe: (○, ●); data of Triboulet, and (□, Δ and ×) our data. (H in kg/mm^2).

4. CONCLUSIONS

The results described above reveal that the quaternary solid solutions $Zn_x Cd_y Hg_{1-x-y} Te$ have a higher value of microhardness than the solid solutions MCT, MZT and ZCT, and consequently, they have more stable and perfect crystal lattice. Therefore, the material investigated here appears as a perspective compound from the point of view of its applicability in the manufacture of IR devices.

REFERENCES

- [1] Sydorhuk P.G.: Epitaxial crystalization of ZnCdHgTe from melts. Inorgan. Mater. (USSR), 15, 1979, 1538-1541
- [2] Sher A., Chen A. B., Spicer W.E., Shih C. K.: Effects influencing the structural integrity of semiconductors and their alloys. J. Vac. Sci. Technol. A, 3, 1985, 1, 105-111
- [3] Rogalski A., Piotrowski J.: Intrinsic infrared photodetectors. Progr. Quant. Electr., 12, 1988, 87-112
- [4] Triboulet R.: (Hg, Zn) Te: A new material for IR detection. J. Cryst. Growth, 86, 1988, 79-86
- [5] Fang S., Farthing L.J., Tang M. F.S., Stevenson D.A.: Diffusion and hardness studies in mercury zinc telluride. J. Vac. Sci. Technol. A, 8, 1990, 1120-1126

NOWY PÓLPRZEWODNIK ZnCdHgTe: BADANIA TWARDOŚCI

Przeprowadzono pomiary mikrotwardości litych kryształów $Zn_x Cd_{1-x} Te$ $0 \leq x \leq 1$ oraz warstw epitaksjalnych $Zn_x Cd_y Hg_{1-x-y} Te$ ($0 \leq x \leq 0,20, 0 \leq y \leq 0,17$) otrzymanych metodą epitaksji z fazy ciekłej, w funkcji ich składu. Mikrotwardość poczwórnych roztworów stałych $Zn_x Cd_y Hg_{1-x-y} Te$ jest większa od mikrotwardości roztworów stałych $Cd_x Hg_{1-x} Te$ oraz $Zn_x Cd_{1-x} Te$ wskutek przypadkowego jednorodnego rozmieszczenia przestrzennego atomów trzech kationów (Hg, Cd, Zn) otaczających atomy anionów Te.

OTRZYMYWANIE MONOKRYSTAŁÓW BIZMUTU O BARDZO DUŻYCH ROZMIARACH (ϕ 190 mm) DO ZASTOSOWAŃ JAKO FILTRY NEUTRONÓW

Stanisław Bednarski

Otrzymano monokrystały bizmutu o dużych rozmiarach (o średnicach 19 cm) zmodyfikowaną metodą [3]. Z dużych monokrystałów o przypadkowej orientacji wycięto mniejsze cylindryczne kryształy ze zorientowaną osią walca do kierunku krytalograficznego [111]. Badania neutronograficzne wykazały, że szerokości połówkowe krzywych rozmycia neutronów (FWHM) odbitych od płaszczyzn kryształu {110} dla najlepszych zorientowanych monokrystałów bizmutu były od 12 do 15 minut kątowych.

1. WSTĘP

Monokrystały bizmutu oziębione do niskich temperatur przepuszczają selektywnie neutrony powolne (tj. neutrony termiczne i zimne), a silnie osłabiają natężenie neutronów szybkich i nadtermicznych. Selektywna przezroczystość monokrystałów bizmutu dla neutronów powolnych wynika z ich monokrystaliczności oraz z własności jądrowych atomów bizmutu (mały przekrój czynny na absorpcję neutronów powolnych). Monokrystaliczność i wysoka doskonałość strukturalna kryształu pozwala zmniejszyć do minimum rozpraszanie sprężyste (braggowskie) neutronów termicznych. Natomiast wspomniane na początku obniżenie temperatury kryształu zmniejsza rozpraszanie niesprężyste neutronów powolnych, wywołane drganiem termicznymi atomów w sieci kryystalicznej. Dzięki zmniejszeniu rozpraszania sprężystego i niesprężystego uzyskuje się wysoką przezroczystość monokrystałów bizmutu dla neutronów powolnych. Oprócz tego, bizmut ze względu na dużą liczbę atomową ($Z=83$) absorbuje silnie promieniowanie gamma. Dzięki tym właściwościom fizycznym

¹ Instytut Energii Atomowej, Laboratorium Wzrostu Kryształów, 05-400 Świerk/Otwock, e-mail:sbed@cx1.cyf.gov.pl

bardzo duże monokryształy bizmutu znajdują zastosowanie w technice jądrowej jako filtry neutronów[1-2].Umieszczone w kanale reaktora jądrowego eliminują one z wiązki promieniowania reaktorowego neutrony szybkie i nadtermiczne oraz promieniowanie gamma i w ten sposób umożliwiają otrzymanie czystych strumieni neutronów powolnych. Monokryształy bizmutu o bardzo dużych rozmiarach o średnicach do 20 cm i długościach do ~ 30 cm stosowane są jako filtry neutronów. Średnica kryształu odpowiada średnicy kanałów reaktora, a odpowiednia długość kryształu podyktowana jest uzyskaniem dostatecznie czystej wiązki neutronów termicznych poprzez redukcję tła pochodzącego od neutronów szybkich, nadtermicznych oraz promieniowania gamma.

Otrzymanie dużych monokryształów bizmutu jest znacznie trudniejsze niż otrzymanie monokryształów wielu innych czystych metali. Bizmut posiada szereg specyficznych właściwości fizycznych, jak zwiększanie objętości (3,3%) przy przejściu ze stanu płynnego w stan stały oraz dużą skłonność do znacznego przechładzania się w czasie procesu krystalizacji. Ponadto bizmut w stanie stałym charakteryzuje się małą przewodnością cieplną oraz dużą anizotropią przewodności cieplnej. Przewodność cieplna bizmutu w stanie płynnym jest 2,5 krotnie wyższa niż w stanie stałym.

W czasie procesu krystalizacji bizmutu obserwuje się intensywną segregację zanieczyszczeń obcych atomów z powierzchni czoła krystalizacji rosnącego kryształu do niezakrzepłej części metalu oraz bardzo negatywny wpływ tych zanieczyszczeń na wzrost kryształu. Monokryształy bizmutu ulegają bardzo łatwo deformacji.

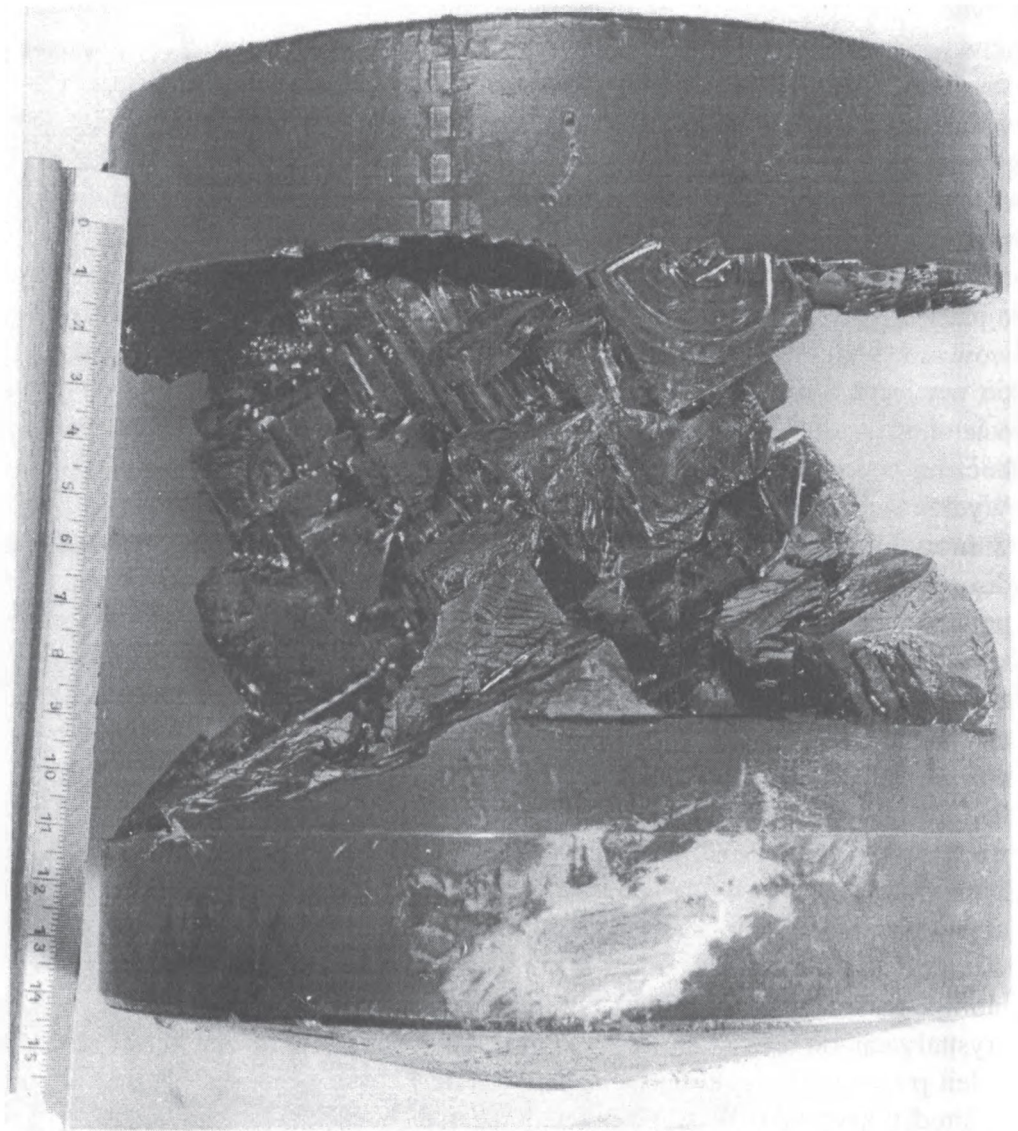
Podczas otrzymywania monokryształów bizmutu należy brać pod uwagę wymienione wyżej jego własności fizyczne.Te właściwości bizmutu powodują między innymi to, że dobranie optymalnych warunków technologicznych do procesu hodowania monokryształu jest bardzo trudne.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Urządzenie do hodowania kryształów bizmutu używane wcześniej zostało przebudowane i przystosowane do wytwarzania kryształów o średnicy do 19 cm tj. monokryształów o rozmiarach większych od wytwarzanych dotychczas w Instytucie Energii Atomowej. Przeprowadzono ponad 30 eksperymentów z hodowaniem kryształów bizmutu w celu ustalenia optymalnych warunków dla wzrostu monokryształu. Tak dużą liczbę eksperymentów trzeba było przeprowadzić między innymi dlatego, że do hodowania kryształów zostały

użyte nowe surowce wyjściowe tj. bizmut o czystości (99,99 % Bi) oraz nowy proszek do formowania tzw. "miękkich" tygli, w których hodowano kryształy. Dla większości przeprowadzonych eksperymentów procedura hodowania kryształów była podobna do tej, która jest podana w opublikowanej przez autora pracy [3]. Topienie wcześniej przygotowanego polikrystalicznego odlewu bizmutu i hodowanie kryształu przeprowadzane było w „miękkim” tyglu tj. w tyglu grafitowym wyłożonym wewnątrz warstwą proszku (Al_2O_3).

Otrzymano 6 dużych kryształów bizmutu o średnicach 17 cm oraz 19 cm o przypadkowej orientacji. Po chemicznym trawieniu kryształów nie zaobserwowano widocznych wrostów obcych ziaren na ich powierzchni. Jednakże po wycięciu z nich mniejszych, zorientowanych cylindrycznych kryształów z osiami równoległymi do kierunku krystalograficznego [111] na powierzchni bocznej wyciętych kryształów ujawniły się niewielkie wrosty obcych ziaren. Wydaje się, że jedną z istotnych przyczyn tworzenia się wrostów obcych ziaren w środku dużych kryształów może być silna tendencja stopionego bizmutu do dużego przechładzania się w czasie procesu krystalizacji. Drugim czynnikiem powodującym tworzenie się obserwowanych wrostów obcych ziaren w środku kryształów była niedostateczna czystość bizmutu użytego do hodowania kryształów (99,99% Bi). Zastosowanie Bi o wyższej czystości do hodowania kryształów o tak dużych ciężarach (50 -70 kg) nie było możliwe ze względu na zbyt duże koszty takiego surowca. Trzecią przyczyną powodującą powstawanie defektów w środku kryształów była silnie rozwinięta powierzchnia międzyfazowa rosnący kryształ - stopiony metal (w postaci parabolicznego kształtu czoła krystalizacji) w czasie wzrostu kryształu. Gdy do hodowania kryształów został użyty bizmut o niedostatecznej czystości, a w czasie wzrostu kryształu powierzchnia czoła krystalizacji była silnie rozwinięta wówczas wystąpił wzmocniony efekt segregacji zanieczyszczeń obcych atomów z powierzchni czoła krystalizacji do niezakrzepłej części metalu w środku rosnącego kryształu. To z kolei przyczyniło się do dalszego przechłodzenia niezakrzepłej części bizmutu w środku kryształu. W silnie przechłodzonym bizmucie znacznie łatwiej zachodzi spontaniczna, niekontrolowana krystalizacja, co prowadzi do formowania się polikrystalicznej, drobnoziarnistej struktury. Natomiast anizotropia przewodności cieplnej kryształów bizmutu w obecności silnie przechłodzonego bizmutu przy źle dobranych warunkach hodowania kryształu z kolei doprowadzić może do szkielekowego wzrostu kryształu bizmutu i powstania defektów w postaci wrostów obcych ziaren. Taki szkielekowy wzrost kryształu bizmutu zaobserwowany przez autora w czasie hodowania dużych kryształów, pokazany jest na Rys.1.



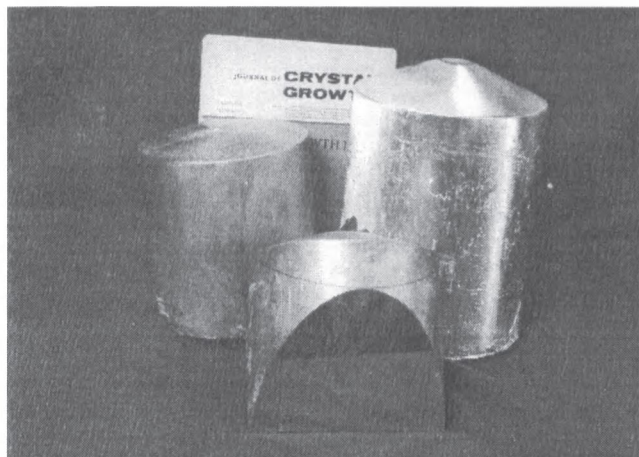
Rys.1. Szkieletowy wzrost kryształu bizmutu z silnie przechłodzonego metalu, przy źle dobranych warunkach krystalizacji bizmutu.

Dążąc do ograniczenia defektów w kryształach stosowany do krystalizacji bizmut poddano dodatkowemu czyszczeniu metodą krystalizacji. Ponadto, proces hodowania kryształów został zmodyfikowany. Zmieniono rozmiary dodatkowego grzejniczka i umieszczono go asymetrycznie względem ścianek tygla (tj. przesunięto go ze środka do ściany bocznej tygla) nad powierzchnią stopionego bizmutu. Oprócz tego wraz z obniżaniem mocy pieca wprowadzono przesuw pieca w górę tak, że tygiel ze stopionym bizmutem w czasie procesu krystalizacji wprowadzany był z bardzo małą prędkością (~ 2 mm/ godz.) w chłodniejszy obszar komory grzejnej pieca. Wprowadzone zmiany wpłynęły zdecydowanie na polepszenie jakości wymienionych kryształów. Przykład kryształu przedstawia Rys. 2a, b.



a)

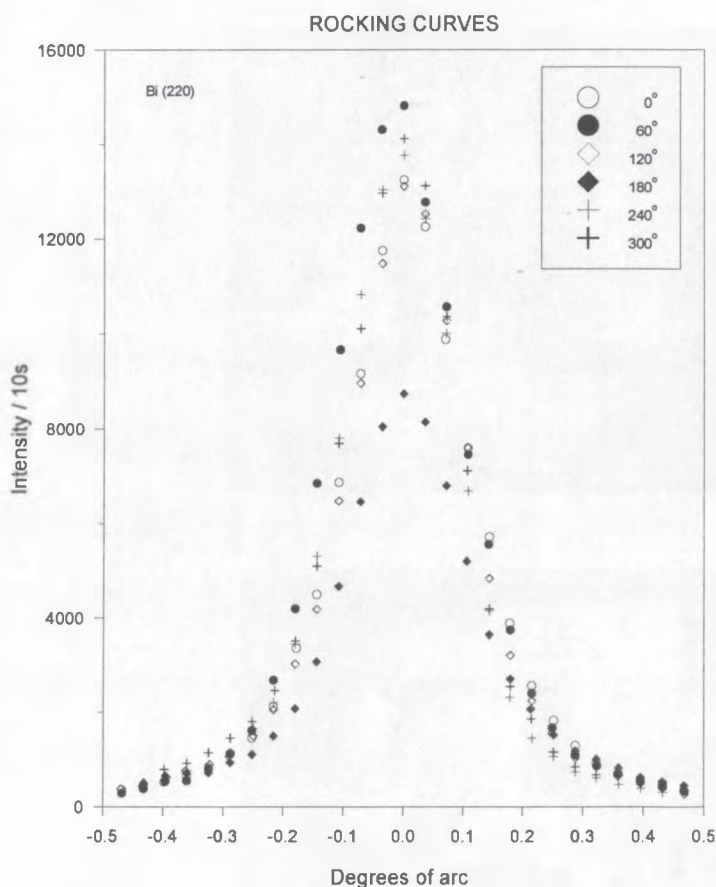
Rys. 2a, b. Niektóre z otrzymanych monokryształów bizmutu.



b)

Z pierwszych dużych kryształów otrzymanych zmodyfikowaną metodą wycięto zorientowany monokryształ bizmutu o średnicy 90 mm i długości 110 mm. Kryształ był wolny od wzrostów obcych ziaren.

Badania kryształu metodą dyfrakcji neutronów przy użyciu wiązki neutronów o długości fali ($\lambda_n = 1,21 \text{ \AA}$) monochromatyzowanej za pomocą monochromatora (311) Si potwierdziły jego monokrystaliczną budowę. Wszystkie otrzymane krzywe rozmycia neutronów odbitych od badanego kryształu (*rocking curves*) były pojedyncze (Rys.3). Zmierzone szerokości połówkowe otrzymanych krzywych rozmycia (*FWHM*) dla sześciu odbijających płaszczyzn kryształu bizmutu typu $\{110\}$ były w granicach od 12 do 15 minut kątowych.



Rys. 3. Krzywe rozmycia (*rocking curves*) monochromatycznej wiązki neutronów odbitej od sześciu płaszczyzn $\{110\}$ kryształu bizmutu zorientowanego w kierunku $[111]$.

Dalsze eksperymenty z hodowaniem kryształów przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody będą prowadzone celem ustalenia optymalnych warunków dla otrzymywania monokryształów bizmutu o bardzo dużych rozmiarach i dobrej strukturalnej jakości (z małą mozaiką). Otrzymane monokryształy bizmutu są eksportowane do atomowych ośrodków badawczych zagranicą, gdzie zostaną wykorzystane jako filtry neutronów.

PODZIĘKOWANIE

Autor składa bardzo serdeczne podziękowania swoim współpracownikom st. technikom pp. W.Ziubińskiemu, J. Bojarczukowi i P. Radzio za ich duży wkład pracy przy przeprowadzonych eksperymentach i obróbce kryształów bizmutu. Natomiast p. J. Żołądkowi oraz p. Z. Jurkowskiemu ze Środowiskowego Laboratorium Neutronowego w Świerku dziękuję za przeprowadzenie badań neutronograficznych zorientowanych kryształów bizmutu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Brockkhouse B.N. : Rev. Sci. Instr., 30, 1959, 136
- [2] Rustad B.M. et al : Rev. Sci. Instr., 36, 1965, 48
- [3] Bednarski S. : J.Crys.Growth, 6, 1970, 193-194

GROWTH OF VERY LARGE BISMUTH SINGLE CRYSTALS (diameter 190 mm) FOR APPLICATIONS AS NEUTRON FILTERS

Summary

Bismuth single crystals of large size (diameter 19 cm) has been obtained using modified method described by autor in publication [3]. From these large random oriented Bi crystals the smaller [111] oriented cylindrical crystals has been cut-out. The diffraction of neutron beam from the {110} planes of the best quality [111] oriented Bi crystals shown that the *half width of measured rocking curves (FWHM)* were between 12 and 15 minutes of arc.

Indeks autorów

Bednarski S.	203
Berkowski M.	151
Fink-Finowicki J.	151
Błażewicz J.	57
Borowski J.	57
Firszt F.	164
Frymark I.	17
Gładki A.	67
Gronkowski J.	27, 50
Grygoruk Z.	57
Hruban A.	67
Kaczmarek S.M.	112, 151
Kozielski M.	81
Kraśńska K.R.	101
Kraśński M.J.	101
Kwaśny M.	151
Lefeld-Sosnowska M.	17, 41, 57
Łęgowski S.	164
Męczyńska H.	164
Palczewska M.	151
Paszkowicz W.	164
Pawłowska M.	67
Regulska M.	50

Sadowska D.	67
Słupiński T.	50
Sokołowska W.	137
Strzelecka S.	67
Sydorchuk P.	198
Szatkowski J.	164
Szybowicz M.	81
Tomaszewski P.E.	7
Warchoł S.	151
Zielińska-Rohozińska E.	50
Żytkiewicz Z.R.	177

100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120

