

ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE ZnSe ALTAMENTE IMPURIFICADO CON YODO

M. A. Vidal

Depto. de Física, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN
Unidad Zacatenco, 07738 México, D.F.

I. Hernández-Calderón

Depto. de Física, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN
Apdo. Postal 14-740, 07000 México, D.F.

F. Rábago

Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Av. Alvaro Obregon 64, 78000, San Luis Potosí, México

Mario H. Farías

Instituto de Física, UNAM, Laboratorio de Ensenada
Apdo. Postal 2681, 22800 Ensenada B.C.

Estudios del ZnSe:I indican que sus propiedades ópticas difieren a las del material puro. Con el objeto de estimar la cantidad de yodo incorporado en la red del ZnSe y conocer los sitios de impurificación se calculan las alturas relativas de los picos que serían obtenidos en un difractor de rayos X. Los cálculos suponen impurificación sustitucional. Se observa que la reflexión prohibida (200) es la más sensible al yodo. Los cálculos anteriores se aplican al análisis de un difractograma de ZnSe altamente impurificado con yodo. Los resultados son del mismo orden que los obtenidos por espectroscopía Auger pero muy diferentes de los inferidos empleando los resultados de Catano y Kun.

INTRODUCCION

El selenuro de zinc (ZnSe), es un semiconductor del tipo II-VI, con parámetro de red 5.667 Å. Posee un ancho de banda prohibida de tipo directo de 2.7 eV a temperatura ambiente y es un material importante para aplicaciones de tipo optoelectrónico, incluyendo diodos emisores de luz azul. Sin embargo, para llevar a cabo tales aplicaciones es necesario obtener material con buenas características tales como pureza y cristalinidad. Se han intentado algunas técnicas de crecimiento [1-4] con más o menos buen éxito, sin embargo para obtener monocristales es necesario el crecimiento a alta presión [5-6], el cual produce material un poco alejado de la estequiometría [5]. El ZnSe también ha sido crecido mediante la técnica conocida como transporte de vapores químicos (Chemical Vapor Transport, CVT) la cual produce cristales de buena calidad a baja temperatura [7]. Esta técnica emplea al yodo como agente transportador de las especies sublimadas. En general se pueden obtener cristales estequiométricos, sin embargo, es inevitable la presencia del yodo como impureza. Con el objeto de investigar la influencia del yodo en las propiedades ópticas del ZnSe se crecieron cristales en condiciones que permitieron una incorporación alta del agente transportador, los resultados mostraron diferencias notables con relación al material puro [8]. Entre las más notables podemos citar la reducción del ancho de la banda prohibida (2.49 eV) y como consecuencia no se observó la emisión en el azul en el espectro de fotoluminiscencia. Debido a que el comportamiento del coeficiente de absorción para

energías mayores a la banda prohibida se ajustó con buena precisión a un modelo de transiciones directas entre bandas parabólicas, se sugirió que el yodo se incorporara de una manera sustitucional, modificando la estructura de bandas del ZnSe [8]. Motivados por la proposición anterior, en este trabajo se presentan los resultados del cálculo de las intensidades de los picos que se obtendrían en un patrón de difracción de rayos X. Los cálculos fueron realizados empleando dos métodos. El primero consiste en la determinación del factor de estructura y con éste, considerando el factor de polarización de Lorentz [9] y el factor de multiplicidad p [9] para cada uno de los planos, se calculan las intensidades relativas. El segundo método consistió en el empleo del programa Lazy-Pulverix [10] el cual considera correcciones a las expresiones anteriores debidas a efectos tales como dispersión anómala y fluorescencia [11]. Los resultados anteriores son empleados para determinar la cantidad de yodo de una muestra de ZnSe:I crecida por CVT y sumamente impurificada. Esta muestra se tomó de una región del lingote de apariencia oscura, conteniendo mucho más yodo que las muestras estudiadas en la referencia [8], con el objeto de acentuar el efecto de la impurificación en los patrones de rayos X. Esta muestra también fue medida por espectroscopía Auger, dando resultados del mismo orden que los sugeridos por la altura del pico (200) del patrón de difracción, sin embargo, esos resultados discrepan con la cantidad que se obtendría siguiendo los resultados de Catano y Kun [12] basados en la medición de la constante de red.

TEORIA

La estructura del ZnSe corresponde a una red cúbica centrada en las caras del tipo zincblenda asociada al grupo espacial F43M. Su parámetro de red es 5.667 Å a temperatura ambiente y la celda unitaria tiene 4 átomos de Zn y 4 de Se, localizados en las siguientes posiciones:

	0	0	0		$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0		$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
Zn	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	Se	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$

El primer método de cálculo es relativamente simple y muy ilustrativo para entender la variación de las intensidades con la impurificación; se describe a continuación. El factor de estructura está dado por:

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \exp \left[2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n) \right] \quad \dots 1)$$

donde hkl son los índices de Miller del plano dispersor y x,y,z representan las coordenadas para cada átomo de la celda unitaria; f es el factor atómico de dispersión para rayos X. Para calcular las intensidades producidas por este compuesto es necesario conocer $|F|^2$, con los factores de dispersión apropiados, de tal forma que la expresión anterior queda como sigue:

$$|F|^2 = 16 \left[f_{Se}^2 + f_{Zn}^2 + 2f_{Se} f_{Zn} \cos \frac{\pi}{2} (h+k+l) \right] \quad \dots 2)$$

la cual se reduce a tres formas sencillas, para diferentes planos:

$$|F|_a^2 = 16 \left[f_{Se}^2 + f_{Zn}^2 \right] \quad \dots 3)$$

para los planos (111), (311), (331)

$$|F|_b^2 = 16 \left[f_{Se} - f_{Zn} \right]^2 \quad \dots 4)$$

para los planos (200), (222), (420), y

$$|F|_c^2 = 16 \left[f_{Se} + f_{Zn} \right]^2 \quad \dots 5)$$

para los planos (220), (400) y (422).

Si consideramos que los átomos de yodo, se introducen al cristal de manera que substituyen al zinc (una expresión similar se obtiene si se considera que substituye al Se; los resultados también serán simi-

lares debido a que los factores de dispersión del Zn y el Se son casi iguales) tendremos:

$$|F|_a^2 = 16 \left[f_{Se}^2 + \left(f_{Zn}^2 (1-x) + f_I^2 x \right) \right] \quad \dots 6)$$

$$|F|_b^2 = 16 \left[f_{Se} - \left(f_{Zn} (1-x) + f_I x \right) \right]^2 \quad \dots 7)$$

$$|F|_c^2 = 16 \left[f_{Se} + \left(f_{Zn} (1-x) + f_I x \right) \right]^2 \quad \dots 8)$$

donde x es la concentración de impurezas de yodo. Para calcular las intensidades relativas de difracción es necesario multiplicar $|F|^2$ por el factor de polarización de Lorentz [9] y el factor de multiplicidad p [9], para cada uno de los planos. Las relaciones anteriores son bastante simples pero proporcionan valores muy razonables y al mismo tiempo permiten entender en forma intuitiva el efecto de la incorporación del yodo en el ZnSe. Con el objetivo de obtener resultados más precisos también realizamos cálculos de las intensidades empleando el programa Lazy-Pulverix [10] el cual considera correcciones a las expresiones anteriores debidas a efectos tales como dispersión anómala y fluorescencia [11]. Como se verá más adelante, existen algunas diferencias entre los resultados obtenidos de ambos modelos, sin embargo, los aspectos cualitativos son similares. Al método que utiliza las expresiones 6)-8), lo llamaremos M1 y al del programa Lazy-Pulverix M2.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se muestra el patrón de difracción de rayos X del polvo de ZnSe:I empleando radiación $Cu\alpha$ ($\lambda=1.542$ Å). Como puede observarse, el espectro sólo presenta picos asociados al ZnSe, por lo que la presencia de agregados importan-

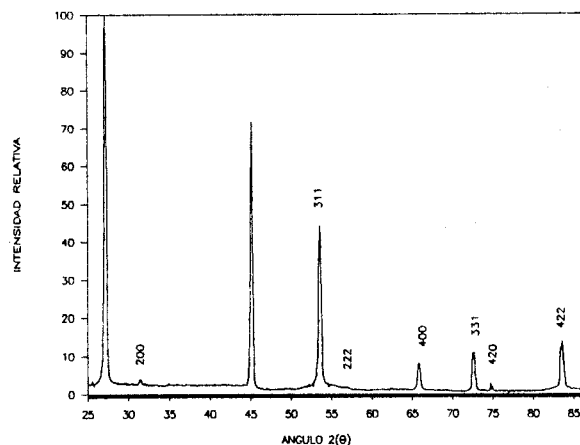


Fig. 1. Difractograma del polvo de un cristal de ZnSe altamente impurificado con yodo.

tes de yodo se descarta. En la figura 2 se muestra una ampliación del pico producido por el plano 200, en donde se observa que la altura de dicho pico es mayor que el 1%. La ec. 4) nos indica que debido a la semejanza en los valores de f para el Zn y el Ze esta reflexión tiene intensidad casi cero, por lo que se puede considerar como una reflexión prohibida, por eso, la introducción de yodo substitutional modifica en forma importante esta intensidad.

En la Tabla 1 se muestran los valores de las intensidades relativas correspondientes al difractograma de la figura 1 junto con aquellos reportados por la NBS [13] y con los resultados para $x=0$ de las intensidades calculadas con los métodos mencionados. La inspección de esta tabla nos indica que las diferencias relativas entre los diferentes conjuntos de datos son pequeñas excepto para la reflexión

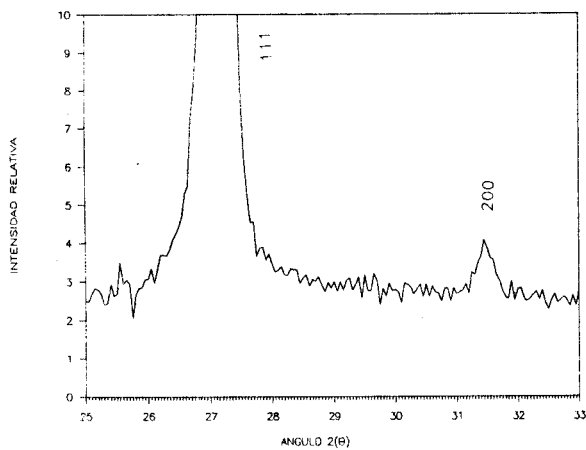


Fig. 2. Amplificación del difractograma de la Fig. 1 en la región del pico principal (111) y del pico (200). Se observa una intensidad mayor de la reflexión (200) que la que se obtiene en un cristal puro.

TABLA 1

	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(420)
NBS	100	< 1	70	44	< 1	9	13	< 1
ZnSe:I	100	1.2	69	45	< 1	8	11	< 1
M. UNO	100	0.6	68	40	.12	10	15	.14
M. DOS	100	0.5	72	43	.16	11	16	.32

TABLA 2

YODO	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(420)
MÉTODO UNO								
0	100	0.61	68.24	40.08	0.12	10.6	15.34	0.14
10	100	0.04	64.98	39.52	0.01	10.12	15.19	0.01
20	100	0.08	62.64	39.09	0.00	9.90	15.07	0.01
30	100	0.53	60.96	38.75	0.07	9.68	14.97	0.09
40	100	1.30	59.75	38.47	0.19	9.53	14.89	0.24
50	100	2.29	58.89	38.23	0.34	9.43	14.83	0.43
MÉTODO DOS								
0	100	0.51	72.10	43.20	0.16	11.10	16.50	0.32
10	100	1.03	71.02	43.20	0.73	11.10	16.60	0.54
20	100	1.68	71.60	43.30	0.49	11.00	16.70	0.81
30	100	2.44	71.20	43.40	0.70	11.00	16.80	1.11
40	100	3.26	70.70	43.60	0.93	10.90	17.00	1.43
50	100	4.14	70.79	43.80	1.10	10.9	17.05	1.60

(200) medida experimentalmente, la cual presenta un valor mayor que el reportado por NBS y que los obtenidos de los cálculos. La altura de este pico será empleada más adelante para estimar el contenido de I. En la tabla 2 se presentan los resultados de ambos métodos de cálculo para diferentes concentraciones de yodo; una selección de estos valores son ilustrados en la figura 3, donde es evidente que la reflexión (200) es muy sensible al contenido de yodo, como se argumentó anteriormente. La medición de la altura del pico (200) de la figura 2 proporcionó un valor de $1.2\% \pm 0.6\%$; empleando los resultados de la tabla 2 el cálculo M1 da 28% y el cálculo según M2 indica 12% de yodo. Es importante notar que si se toma en cuenta la incertidumbre en la medición de la intensidad, veremos que la incertidumbre resultante en el porcentaje de yodo es de la misma magnitud que la cantidad determinada. Los valores obtenidos son sumamente grandes y es importante recordar que el material estudiado en este trabajo fue tomado de un extremo del cristal el cual contenía una gran cantidad de yodo, la muestra se veía muy oscura. Debido a que los patrones de difracción de rayos X no mostraron ningún pico asociado con agregados de yodo, éste se debe encontrar diluido en el ZnSe. Catano y Kun [13] investigaron el cambio en el parámetro de red como función de la cantidad de yodo en cristales de ZnSe de buena cristalinidad y bajo contenido de yodo empleando la técnica de activación de neutrones. Con la intención de comparar resultados se determinó la constante de la red del ZnSe:I. Debido a que las reflexiones a ángulos mayores son las que permiten determinar con mejor precisión la constante de la red, se consideró un promedio excluyendo la reflexión (111). El resultado fue $5.672 \pm 0.002 \text{ \AA}$, que es mayor que el del material puro (5.667 \AA); lo que se podría esperar al considerar que el radio covalente del I es mayor que el de los constituyentes del ZnSe. De acuerdo a los resultados de Cata-

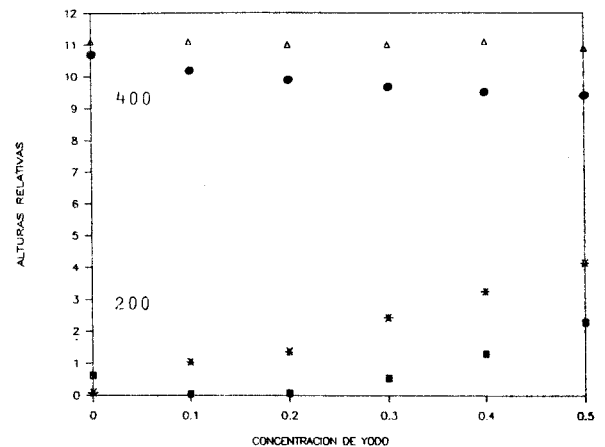


Fig. 3. Alturas relativas de las reflexiones (200) y (400) obtenidas por los dos métodos de cálculo. Los círculos y cuadros negros fueron obtenidos por el método M1, los demás puntos por el método M2.

no y Kun [13] obtenemos alrededor de 300 ppm, es decir, cerca del 0.3% de yodo en el ZnSe, figura 4. Este resultado es sumamente diferente de los inferidos a partir de la intensidad del pico (200).

Con el objeto de verificar las cantidades anteriores se realizaron medidas de la composición química de la muestra empleando espectroscopía Auger, figura 5. Los resultados indicaron un $10 \pm 5\%$ de yodo; la incertidumbre es debida a que las muestras no eran homogéneas e incluyen la imprecisión inherente a la técnica. De acuerdo a los resultados obtenidos de la aplicación del método M2 y del análisis Auger, la muestra contiene alrededor de un 10% de yodo que de acuerdo al patrón de difracción de rayos X no se encuentra en forma de aglomerados. Esto sugiere que el yodo se ha introducido en forma sustitucional, es decir, en realidad se tiene una aleación $I_x(\text{ZnSe})_{1-x}$ con $x=0.1$ y el compuesto presenta estructura tipo zincblenda. Debido a que el Zn y el Se presentan factores de dispersión atómica similares, no es posible de los experimentos de rayos X distinguir que sitio ocupa el I en el cristal. Koyama et. al. [14], sugirieron que el yodo se encuentra precipitado en las fronteras de grano para el caso de policristales; nuestros resultados indican que una cantidad importante también puede encontrarse también en forma sustitucional. La razón de que nuestros resultados no se encuentren en acuerdo con los de Catano y Kun no es clara, sin embargo, podría suceder que la extensión de la figura 5 presente un máximo para mayores concentraciones y posteriormente valores menores de la constante de red para altas cantidades de yodo, es decir un comportamiento no-lineal del parámetro de red como función de la impurificación.

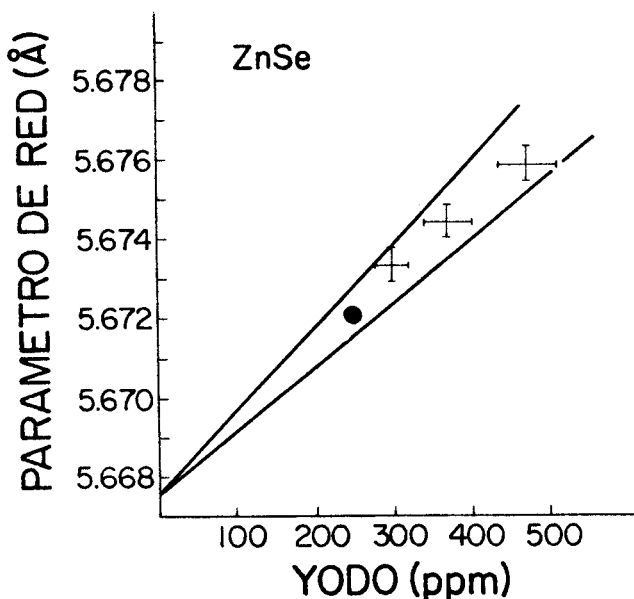


Fig. 4. Parámetro de red del ZnSe en función del contenido de yodo según la ref. 12. El círculo negro es resultado de este trabajo y la incertidumbre experimental está dada por el tamaño del círculo.

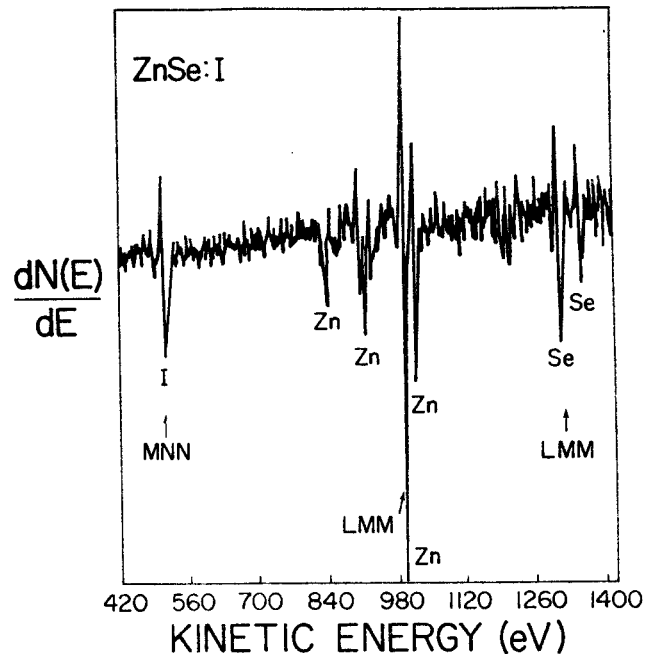


Fig. 5. Espectro Auger del cristal de ZnSe altamente impurificado con yodo. La presencia de una importante cantidad de yodo es evidente en la región de bajas energías.

CONCLUSIONES

Motivados por la sugerencia de que las modificaciones de las propiedades ópticas del ZnSe:I en relación al material puro podrían ser atribuidas a impurezas sustitucionales de yodo, se realizaron cálculos de las intensidades relativas para un difractograma de ZnSe:I. Los resultados indicaron que la reflexión prohibida (200) del ZnSe es la más sensible a la impurificación. Estos resultados fueron aplicados al análisis del patrón de rayos X de un cristal de ZnSe crecido por CVT y altamente impurificado con yodo. El análisis dio 12% de yodo sustitucional, en consistencia con el patrón de rayos X que no mostró segregación de yodo y en acuerdo con la espectroscopía Auger que indicó 10%. Estos resultados se encuentran en desacuerdo con los reportados por Catano y Kun para cristales de ZnSe con bajo contenido de I. La discrepancia posiblemente radica en un comportamiento no-lineal de la constante de red con el contenido de yodo.

Los resultados de este trabajo indican que es necesario realizar un estudio sistemático de las propiedades estructurales de cristales de ZnSe:I empleando muestras controladas en su impurificación y técnicas que permitan análisis cuantitativos precisos.

REFERENCIAS

1. E. Kaldis, J. Phys. Chem. Solids, 26, 1701(1965).
2. E. Kaldis, J. Cryst. Growth 5,

- 376(1969).
3. W.C. Holton, R.K.Watts, R.D. Stineduf, J. Cryst.Growth 6, 97(1969).
 4. K.F. Burr, J. Woods, J. Cryst. Growth 9, 183(1971).
 5. H. Kimura, H. Komiya, J.Cryst. Growth 75, 609(1986).
 6. I. Kimura, M.S. Sekine, M. Furnkoshi, J. Cryst. Growth 75, 609(1986).
 7. R. Triboulet, F. Rabago, R. Legros, H. Lozykowski, G.Didier, J.Cryst. Growth 59, 172(1982).
 8. A. Conde Gallardo I. Hernández-Calderón, F. Rábago. En este volumen, P.
 9. R.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd. Edition, Addison Wesley, 1978.
 10. J. Appl.Cryst. 10, 73 (1977).
 11. B.E. Warren, X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Massachusetts, 1969.
 12. A.Catano, Z.K. Kun, J.Crystal Growth 33, 324, (1976)
 13. Swanson, Fuyat, NBS Circular, 539, Vol. III, (1953).