



Шафранюк В.П.

**Шафранюк В.П. доц. канд. физ.-мат. наук,**  
**Процак Т.В. доц. канд. медицинских наук**



Процак Т.В.

Высшее государственное учебное заведение  
Украины «Буковинский государственный  
медицинский университет», Театральная  
площадь, 2, г. Черновцы, 58000, Украина,  
*e-mail: Petro.gryg@yahoo.com*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО СОВЕРШЕНСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ *CdSb* РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

*В работе представлены результаты исследования структурного совершенства кристаллов *CdSb* с различной концентрацией примесей *Te* с использованием взаимодополняющих рентгенодифракционных методов и установлено, при какой концентрации эти кристаллы являются достаточно совершенными. Доказательством их высокого структурного совершенства служит то, что с помощью их были получены маятниковые полосы и динамические осцилляции интенсивности рентгеновского излучения. Такие совершенные кристаллы с определенным содержанием примесей могут быть успешно использованы для создания термоэлектрических приборов. Библ. 10б Рис. 4.*

**Ключевые слова:** примеси *Te*, рентгенодифракционные методы, маятниковые полосы, дислокация, динамические осцилляции интенсивности, кривые качания, клинообразные образцы.

### Введение

Изготовление оптико-термоэлектрических приборов, термоэлектрических компараторов, термоэлектрических элементов индикации лучевых потоков, активных фотоэлектрических устройств, термоэлектрических сенсорных элементов и др. [1 – 5] требует высокосовершенных профилированных или пластинчатых монокристаллов *CdSb* различной геометрической формы. Одна из главных причин, ограничивающих использование данных материалов – сложность получения структурно совершенных монокристаллов *CdSb* больших размеров с воспроизводимыми стабильными характеристиками. Так, в кристаллах *CdSb*, легированных серебром, индием либо теллуром, образуются молекулы, например, *CdTe* либо *InSb*, а их отдельные фазы являются центрами зарождения в объеме кристалла отдельных блоков двойников, дислокационных скоплений, включений вторых фаз [6], что приводит к резкому снижению степени совершенства, и, следовательно, качества структуры.

*Целью данной работы* является исследование природы дефектов структуры кристаллов *CdSb* и зависимости их структурного совершенства от технологических условий выращивания.

Для исследования кристаллической структуры были использованы такие взаимодополняющие методы, как рентгенодифракционная топография на отражение (метод Берга-Баррета) и на прохождение (метод Ланга) [7] для визуализации дефектов, которые возникают в процессе выращивания (двойники, малоугловые границы, дислокации, включения

второй фазы и т.п.), маятниковых полос [8], метод двукристалльного спектрометра (ДКС) [7] для определения разориентации между блоками. Необходимо отметить, что эти методы являются экспрессными и неразрушающими и дают возможность получить наиболее полную информацию о кристаллическом совершенстве  $CdSb$ , что позволяет корректировать технологические процессы выращивания.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Технологические процессы выращивания кристаллов  $CdSb$  корректировались на основании результатов исследований их рентгеновскими методами. Структурные исследования менее совершенных кристаллов проводились модифицированным методом Берга-Баррета с использованием симметричных (200), (400) и асимметричных отражений. В данном методе использовалась острофокусная рентгеновская трубка БСМ-1 с размерами фокуса 50 мкм, что дало возможность получить высокую разрешающую способность порядка 0.5 мкм. Кристаллы  $CdSb$  с добавкой 0.5 ат. %  $Te$  после зонного выравнивания при скорости движения расплавленной зоны 2 см/ч от ориентированной затравки содержали блоки, двойники и напряжения внутри кристалла, о чем свидетельствовала размытость изображений на топограммах. При уменьшении скорости движения зоны до 0.5 см/ч и уменьшении количества примесей до 0.05 ат. %  $Te$ , кристаллы  $CdSb$  были более совершенными, содержали крупные блоки до 1 см с разориентацией  $30''$ .

Для создания термоэлектрических компараторов использовался метод одновременного выращивания многих профилированных пластин от одной затравки. Более совершенные кристаллы  $CdSb$  получались тогда, когда стенки комбинированного контейнера были максимально гладкими, т.е. покрывались пиролитическим графитом. Перегородки между выращиваемыми пластинами были изготовлены из кварца для плоскопараллельных пластин и из графита и штампованного пирекса. Для устранения окислов, образующихся при синтезе и выращивании в инертной атмосфере, можно воспользоваться асимметрией зонных нагревателей, создающих наклон фронта кристаллизации под углом к направлению роста с опережением образования твердой фазы в нижней части слитка. Тогда область поверхности расплава кристаллизуется в последнюю очередь перпендикулярно к дну, и состояние поверхности расплава не приводит к образованию блочной структуры.

На рис. 1 представлена топограмма, полученная методом Берга-Баррета от безблочного кристалла – пластины  $CdSb$ : 0.005 ат. %  $Te$ .



Рис. 1 Топограмма кристалла  $CdSb$ : 0.005 ат. %  $Te$ .  $SiKa$  – излучение, отражение (004).  $\times 12$ .

Кристаллы, которые не содержали блоков, двойников и других дефектов, исследовались методом ДКС ( $n, -m$ ) –  $Si$  (220). На этих же кристаллах с использованием ДКС ( $n, -m$ ) –  $Si$  (220) были сняты величины полуширины кривых качания для отражений (200), (400). Количественную оценку степени совершенства исследуемых кристаллов осуществляли путем

сравнения с экспериментально полученными значениями полуширины кривых качания  $\theta_{\text{экс}}$  с теоретически вычисленной величиной  $\theta_{\text{теор}}$ , которая определяется полуширинами линий монохроматора ( $S_i$ )  $\theta_m$  и образца *CdSb* ( $\theta_{об}$ ) и дисперсией прибора  $D^2\Delta\lambda^2$ :

$$\theta_{\text{теор}} = (\theta_m^2 + \theta_{об}^2 + D^2\Delta\lambda^2)^{1/2} \quad (1)$$

Вклад полуширины кривой качания для идеального кристалла определяется по формуле:

$$\Theta_{кр} = (2 \cdot C \cdot \chi_h) / (\sin 2\theta),$$

где  $C = 1$  для  $\sigma$ -поляризации;  $C = \cos 2\theta$  для  $\pi$ -поляризации;  $\chi_h$  – Фурье-компонента структурного фактора кристалла.

Для отражений (200), (400) идеального кристалла *CdSb* экспериментальное и теоретическое значения полуширины кривой качания соответственно равняются  $\sim 14.5''$ ,  $12.3''$ . Для реальных кристаллов  $\theta_{\text{экс}} > \theta_{\text{теор}}$ , что обусловлено наличием дефектов структуры и микронарушений. По уширению кривых качания  $\Delta\theta$  определялась плотность дислокаций  $N_d$ , которая служит количественной оценкой совершенства кристаллов:

$$N_d = \Delta\theta^2 / 9.42b^2, \quad (2)$$

где  $\Delta\theta = (\theta_{\text{экс}}^2 - \theta_{\text{теор}}^2)^{1/2}$ ;  $b$  – вектор Бюргерса.

Из вычислений следует, что средняя плотность дислокаций в кристаллах *CdSb* находится в пределах  $3 \cdot 10^2 \div 10^3 \text{ см}^{-2}$ . Количество различных дефектов структуры зависит от условий выращивания и содержания легирующих примесей.

Для более четкого представления о дислокационной структуре наиболее совершенных кристаллов *CdSb* использовался метод Ланга для тонких образцов, в которых  $\mu t < 1$ ,  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения,  $t$  – толщина кристалла, метод маятниковых полос, а также динамических осцилляций рентгеновских лучей методом наклона кристалла [8]. Для кристаллов *CdSb* коэффициент поглощения  $\mu$  составляет  $\sim 380 \text{ см}^{-1}$ , поэтому толщина образцов в методе Ланга не должна превышать 50 мкм. Исследование дислокационной структуры кристаллов проводилось на клинообразных и плоскопараллельных образцах. Клинообразные и плоскопараллельные образцы готовились механическим шлифованием с дальнейшим удалением нарушенного слоя химико-механическим полированием и химическим травлением. Входные поверхности образцов были перпендикулярными к кристаллографическим направлениям [100], [001]. Образцы в форме клина имели угол  $\sim 2^\circ$ . Кромка клина для образцов с входной плоскостью [100] совпадала с направлением [010], для образцов с входной плоскостью (001) совпадала с направлением [100]. На рис. 2а,б представлены топограммы маятниковых полос от клинообразных образцов пластинчатых монокристаллов *CdSb* легированных *Te* в количестве 0.005 ат. %, выращенных при скорости 0.5 см/ч.

Наличие маятниковых полос и достаточно четкое их изображение свидетельствуют о высоком структурном совершенстве этих кристаллов, плотность дислокаций в них достаточно мала и они близки к бездислокационным. На таких кристаллах, как показано в работах [8, 9], можно получить явление динамических осцилляций (Pendellosung) при дифракции рентгеновских лучей, а также динамические осцилляции при дифракции рентгеновских лучей в рамках метода наклона тонкого кристалла.

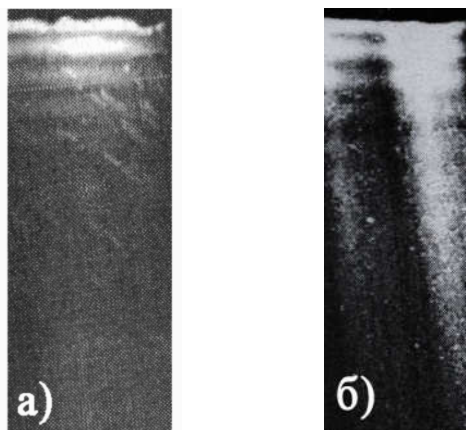


Рис. 2. Маятниковые полосы от клинообразных образцов пластинчатых кристаллов CdSb: а)- средняя часть пластины, б)- край пластины. MoK $\alpha$  – излучение, отбивание (004).  $\times 16$ .

Тонкие образцы ( $\mu\text{т} < 1$ ) CdSb легированного Te в количестве 0.005 ат. % изготавливались с помощью специального метода, который состоял в том, что на плоскопараллельной пластине с одной стороны вышлифовывалась прорезь шириной 10 мм на глубину 1/3 толщины пластины. После поворота пластины на 90° с противоположной стороны вышлифовывалась такая же прорезь на глубину 1/3 толщины пластины, вследствие чего толщина “окна” в центре пластины (исследуемого образца) составляла 1/3 толщины пластины, а огранка (матрица) имела толщину 2/3 пластины. Обработка проводилась на абразивных порошках М-5, после чего образцы доводились на алмазных пастах АСМ-2/1 с окончательным удалением поврежденного слоя путем последующего химического травления на глубину 30-50 мкм. Входные поверхности были перпендикулярны к кристаллографическим направлениям [001], [100]. Такой метод изготовления тонких образцов дал возможность избежать деформаций при креплении их во время исследования.

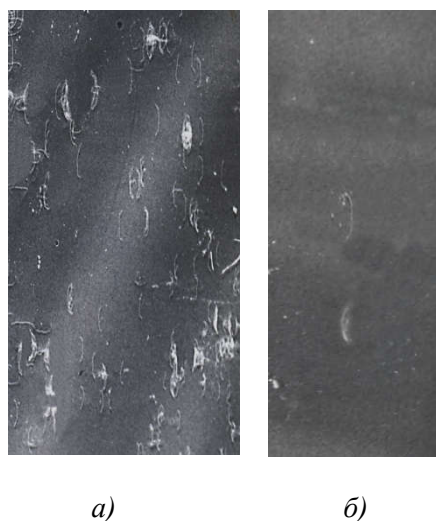


Рис. 3. Топограммы тонких пластинчатых образцов CdSb. Отражение (004), а- край образца, б – центр образца.  $\times 12$ .

На рис. 3 а, б приведены топограммы от плоских образцов CdSb: 0.005 ат. % Te в MoK $\alpha_1$  – излучении с использованием отражения (004). На топограммах наблюдаются дислокации в виде светлых линий, средняя плотность которых не превышает 10<sup>2</sup> лин/см<sup>2</sup>.

Контраст дислокаций максимален, если вектор дифракции  $g$  и вектор Бюргерса  $b$  параллельны, и исчезает, когда они взаимно перпендикулярны. Снятие топограмм от одного и того места кристалла с использованием разных отражений дало возможность установить, что преобладающее направление дислокаций совпадает с  $[010]$ .

От бездислокационных мест кристалла CdSb (рис. 3б) методом наклона кристалла (толщина кристалла возрастает) были получены динамические осцилляции при дифракции  $MoK_{\alpha 1}$ -излучения (рис. 4). Известно [4, 5], что для поглощающего совершенного кристалла в симметричном случае Лауэ зависимость интегрального коэффициента отражения от толщины в двуволновом приближении представлена в виде:

$$R_H^y = \frac{\pi}{2} \exp\{-\mu_0 t / (\cos\theta_0 \cos\alpha)\} \left\{ \int_0^{2A_{\perp}} J_0(X) dx + I_0(2A_{\perp}k) - 1 + bc \left[ \int_0^{2A_{\parallel}} J_0(x) dx + I_0(2A_{\parallel}k) - 1 \right] \right\}, \quad (3)$$

где  $C = 1$  ( $\cos\theta$ ) для  $\sigma$  ( $\pi$ ) поляризации,  $J_0(x)$  – функция Бесселя нулевого порядка,  $I_0(x)$  – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка,  $k = F_{hi}/F_{hr}$ ,  $b = 1$  для неполяризованного падающего излучения,  $A = e^2 \lambda / (mc^2 V \cos\theta \cos\alpha)$ ,  $F_H$  – структурный фактор. Другие обозначения общепринятые. Для непоглощающего кристалла функция  $R_h^y$  при больших значениях  $A$  является периодической, и ее период равен усредненному по поляризациям экстинционному расстоянию:

$$\Lambda = 2\pi t (1 + \cos 2\theta)^{-1} A_{\perp}^{-1}. \quad (4)$$

Метод наклона кристалла состоит в том, чтобы увеличить путь лучей в кристалле  $t = t_0 \sec\alpha / \cos\theta$  вращением его вокруг нормали к преломляющим плоскостям при сохранении условия дифракции. Основным критерием ориентации кристалла была неизменность брэгговского угла отражения в процессе наклона кристалла. С помощью микрометрических винтов проводился плавный наклон кристалла с точностью до 20 дуговых минут, что дало возможность получить экспериментальную зависимость интенсивности симметричных лауэвских отражений  $R$  от толщины кристалла CdSb (рис. 4).

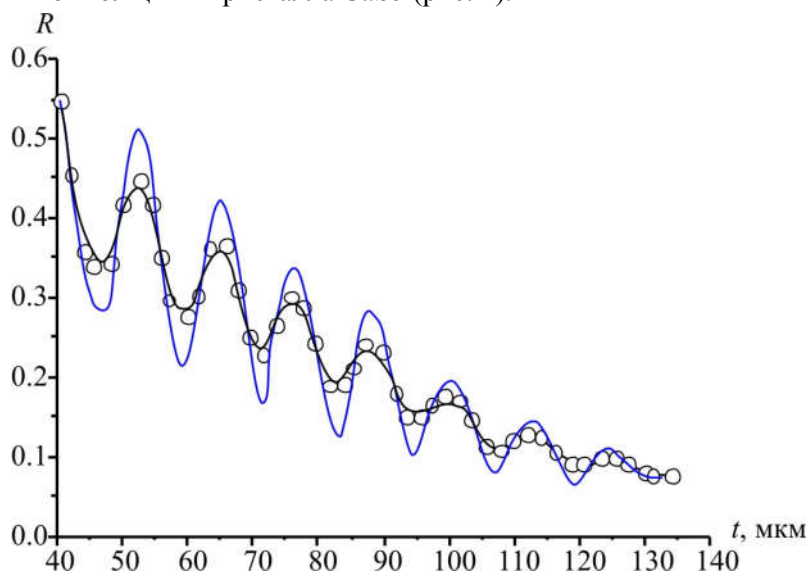


Рис. 4. Экспериментальная и расчетная зависимости интенсивностей от толщины кристалла CdSb.  $MoK_{\alpha 1}$  – излучение, отбивание (004).

Из рис. 4 видно, что с увеличением толщины кристалла происходит затухание осцилляций, вызванное поляризационным эффектом. Четко наблюдается сдвиг максимумов

интенсивности в сторону меньших толщин, а минимумов – в сторону больших толщин. Сравнивая экспериментальные данные с результатами расчетов по формуле (3), можно видеть хорошее совпадение положений максимумов и минимумов.

Необходимо отметить, что зависимость  $R_H^Y(t)$  является аperiодической функцией, и положение экстремумов определяется из уравнения  $dR_H^Y(t)/d(2A_{\perp})=0$ . Координаты экстремумов функции  $R_H^Y(2A_{\perp})$  зависят от поглощения и поляризации падающего на кристалл излучения. Определение из эксперимента положения максимумов и минимумов дает возможность определить значение структурных амплитуд, используя соотношение:

$$|F_H| = \frac{2A^n}{t^n} \frac{V \cos \theta}{2r_0 \lambda \exp\{-M\}}, \quad (5)$$

где  $t_n$  – измеренная толщина кристалла, которая отвечает  $n$  – му экстремуму функции  $R_H^Y(t)$ . При вычислении по формуле (5) значение  $|F_{004}|$  равняется  $512.6 \pm 0.4$ . Измерение проводилось при температуре 293 К с учетом температурного множителя  $\exp\{-M\} = 0.981$ . Для других отражений значения структурных амплитуд, определенных из динамических осцилляций при дифракции рентгеновских лучей методом наклона кристалла в случае CdSb равны:  $F_{200} = 218.5 \pm 0.4$ ,  $F_{020} = 246.8 \pm 0.2$ ,  $F_{004} = 512.6 \pm 0.4$ ,  $F_{040} = 353.7 \pm 0.5$ . Определенные нами методом наклона кристалла CdSb из динамических осцилляций структурные амплитуды хорошо совпадают с их теоретически рассчитанными значениями [10].

Монокристаллы CdSb: 0.003 ÷ 0.005 ат. % Te оказались достаточно совершенными (с плотностью дислокаций от 10 до 100 лин/см<sup>2</sup>), в силу чего они могут успешно использоваться для изготовления термоэлектрических приборов и инфракрасных фильтров, рабочие поверхности которых совпадают в основном с плоскостью (100). В направлении [100] кристаллы-пластины являются наиболее механически прочными. Предложенный способ изготовления тонких образцов дает возможность получать достоверную информацию о структурном совершенстве монокристаллов CdSb. Наличие маятниковых полос и динамических осцилляций при дифракции рентгеновских лучей дает возможность утверждать, что монокристаллы CdSb являются почти бездислокационными.

## Выводы

1. С помощью взаимодополняющих рентгеновских дифракционных методов определено содержание легирующих примесей  $10^{-3} - 10^{-5}$  ат. %, которые равномерно распределены в монокристаллах CdSb.
2. Плотность дислокаций в этих кристаллах составляет приблизительно  $10^2$  см<sup>-2</sup>.
3. Такие кристаллы могут быть использованы для изготовления термоэлектрических и оптических устройств.
4. Полученные на них маятниковые полосы и динамические осцилляции дифракции рентгеновских лучей свидетельствуют об их высоком совершенстве.

## Литература

1. Anisotropic thermoelectric batteries based on cadmium antimonide. / A.A. Ascheulov, I.V. Gutsul, A.I. Rarenko, N.K. Voronka // Journal of Thermoelectricity. – 1997. – № 3. – P.65-68.

2. Ащеулов А.А. Анизотропный термоэлемент внутреннего оптического отражения. / А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, А.И. Раренко // УФЖ. 1993. – Т.38. – С.923.
3. Ащеулов А.А. Исследование электродвижущей силы и коэффициента полезного действия анизотропных оптикотермоэлементов. / А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, А.И. Раренко // УФЖ. – 1998. – Т.77. – №3. С.538-541
4. Ащеулов А.А. Координатно-чувствительный анизотропный датчик лазерного излучения. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. / А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, А.И. Раренко // – 1998. – №3. – С.42.
5. Ащеулов А.А. Метод «прозрачной стенки» для контроля лучистых потоков различной мощности. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. / А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, А.И. Раренко // Одесса. – 1999. – № 2–3. – С. 33–36.
6. Косенков Е.М. Исследование структурного совершенства кристаллов CdSb для термоэлектрических преобразователей в зависимости от технологии их выращивания и легирования. / Е.М. Косенков, А.И. Раренко, В.П. Шафраниук, И.И. Заяц // Термоэлектричество. – 2004. – №3. – С.52–59.
7. Shafranyuk V. Tehnologicalconditionseffect on structural perfection  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  crystals. / V. Shafranyuk, S. Dremlyuzhko, S. Solodin, P. Fochuk // Functionalsmaterials. – 2017. – 24. – №4. – С.649–653.
8. Шафраниук В. Фрагменты кристаллов и реальная структура в CdTe. Информационные технологии, экономика и право: состояние и перспективы развития. Материалы международной научно-практической конференции. / В. Шафраниук Черновцы. – 2014. – С.33.
9. Kato N. A theoretical study of pendellösung fringes. Part II. Acta Cryst. / N. Kato – 1961. – V.14. – pt 5. – p. 526–532.
10. Cromer D. T. Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions. Acta Cryst. / D. T. Cromer. – 1965. – v.18. – №1. – p. 17–23.

Поступила в редакцию 29.12.2017

**V.P. Shafraniuk**, *Docent, cand. phys.-math sciences*,  
**T.V. Protsak**, *Docent, cand. medical sciences*

Higher State Educational Institution of Ukraine  
“Bukovinian State Medical University”,  
2, Theatre Square, Chernivtsi, 58000, Ukraine

## RESEARCH ON STRUCTURAL PERFECTION OF CdSb THERMOELECTRIC MATERIALS USING X-RAY DIFFRACTION METHODS

*In this paper, the results of research on structural perfection of CdSb crystals with different concentration of Te impurities using complementary X-ray diffraction methods are presented and it is established at which concentration these crystals are sufficiently perfect. The proof of their high structural perfection is that they were used to obtain Pendellösung fringes, dynamic*



oscillations of X-ray beams. Such perfect crystals with a certain content of impurities can be successfully used to create thermoelectric devices. *Bibl. 10, Fig. 4.*

**Key words:** Te impurities, X-ray diffraction methods, Pendellösung fringes, dislocation, dynamic oscillations of intensity, rocking curves, wedge-like samples.

## References

1. Ashcheulov A.A., Gutsul I.V., Rarenko A.I., Voronka N.K. (1997). Anisotropic thermoelectric batteries based on cadmium antimonide. *J. Thermoelectricity*, 3, 65-68.
2. Ashcheulov A.A., Gutsul I.V., Rarenko A.I. (1993). Anisotropnyi termoelement vnutrennego opticheskogo otrazheniia [Anisotropic thermoelement of internal optical reflection]. *Ukrainian J. of Physics*, 38(6), 923 [in Russian].
3. Ashcheulov A.A., Gutsul I.V., Rarenko A.I. (1998). Issledovaniie elektrodvizhushchei sily i koeffitsienta poleznogo deistviia anisotropnykh optikotermoelementov [Research on the electromotive force and efficiency of anisotropic optothermoelements]. *Ukrainian J. of Physics*, 77(3), 538-541 [in Russian].
4. Ashcheulov A.A., Gutsul I.V., Rarenko A.I. (1998). Koordinatno-chuvstvitelnyi anizotropnyi datchik lazernogo izlucheniia [Coordinate-sensitive anisotropic sensor of laser radiation]. *Tekhnologiya i Konstruirovaniie v Elektronnoi Apparature*, 3, 42 [In Russian].
5. Ashcheulov A.A., Gutsul I.V., Rarenko A.I. (1999). Metod "prozrachnoi stenki" dlia kontroliia luchistykh potokov razlichnoi moshchnosti [The "transparent wall" method for control of radiant fluxes of various power]. *Tekhnologiya i Konstruirovaniie v Elektronnoi Apparature*, 2-3, 33-36 [In Russian].
6. Kosenkov E.M., Rarenko A.I., Shafraniuk V.P., Zaiets I.I. (2004). Research on structural perfection of CdSb crystals for thermoelectric converters depending on the technology of their growth and doping. *J. Thermoelectricity*, 3, 52-59.
7. Shafraniuk V., Dremluzhenko S., Solodin S., Fodchuk P. (2017). Technological conditions' effect on structural perfection of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  crystals. *Functional Materials*, 24(4), 649-653.
8. Shafraniuk V. (2014). Maiatnykovi polosy v krystalakh i realna struktura CdTe [Pendellösung fringes in crystals and real structure in CdTe.] *Materialy mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii "Informatsiini tekhnologii, ekonomika i pravo: stan ta perspektyvy rozvytku" – Proc. of international scientific and practical conference "Information technologies, economics and justice: state-of-the art and development prospects"* (Chernivtsi, 2014). [in Ukrainian].
9. Kato N. (1961). A theoretical study of Pendellösungfringes. Part II. *Acta Cryst.*, 14 (5), P. 526-532.
10. Cromer D. T. (1965). Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions. *Acta Cryst.*, 18(1), 17-23.

Submitted 29.12.2017