

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ОРИЕНТАЦИЯ И ПРИМЕСНОЕ СВЕЧЕНИЕ СТРИМЕРНЫХ РАЗРЯДОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnS и ZnSe

В. П. Грибковский, А. А. Гладышук, А. Л. Гурский, Е. В. Луценко,
Н. К. Морозова, Т. С. Шульга, Г. П. Яблонский

Институт физики им. Б. И. Степанова Академии наук Беларуси,
220602, Минск, Беларусь
(Получена 12.02.1992. Принята к печати 27.05.1992)

Исследованы кристаллографическая ориентация стримерных разрядов в монокристаллах ZnS и ZnSe различной степени гексагональности и ее связь со структурой и параметрами решетки. Показано, что в кристаллах со степенью гексагональности более 7% звезда стримеров приобретает гексагональную симметрию, как в кристаллах сульфида кадмия. Изменения параметров решетки в третьем знаке, вызванные легированием или изменением температуры, вызывают поворот направлений разрядов на углы до десятков градусов. В чисто кубических кристаллах разряды в объеме не наблюдаются. Спектры стримерного свечения монокристаллов ZnS(O) и ZnS(Cu) в примесной области имеют общий с фотолуминесценцией механизм рекомбинации, скорее всего, донорно-акцепторный. Уровень возбуждения в каналах разряда соответствует величине 5 МВт/см² однофотонной оптической накачки и достаточен для появления стимулированного излучения.

Стримерные разряды в полупроводниках имеют кристаллографическую ориентацию, отражающую симметрию решетки [1], однако причины этого до сих пор окончательно не выяснены из-за сложности процессов и недостатка экспериментальных данных по кристаллам различных сингоний. Наиболее изучены кристаллографическая ориентация и свечение стримерных разрядов в гексагональном полупроводнике CdS [2, 3], причем набор направлений стримеров соответствует гексагональной симметрии решетки, а небольшие изменения параметров решетки сопровождаются сильным поворотом направлений разрядов [3]. Выявлены 3 типа разрядов e₁—e₃, по-разному реагирующие на внешние воздействия [3]. Значительно менее изучена ориентация разрядов в кубических монокристаллах, а имеющиеся в литературе данные противоречивы и недостаточны. Так, в GaAs и InP наблюдались направления разрядов <110> [4]. Для ZnSe и ZnS в [1] приводятся данные о 48 направлениях разрядов, а в [5] наблюдалась звезда стримеров в ZnS, характерная для гексагональных кристаллов и связываемая с дефектами упаковки.

Ранее изучалось стримерное свечение специально не легированных кристаллов ZnS только в области края поглощения [1, 5, 6].

В данной работе проведено дальнейшее исследование взаимосвязи между структурой, параметрами решетки и ориентацией стримерных разрядов в кристаллах ZnS и ZnSe со структурой сфалерита, а также спектров примесного свечения легированных монокристаллов ZnS.

Методика эксперимента

Монокристаллы сульфида цинка были выращены разными методами. Как известно, гидротермальный сфалерит имеет степень гексагональности, близкую к 0%, а у образцов, полученных из расплава, она изменяется от 100% при

Таблица 1

Кристаллографическая ориентация стримерных разрядов в ZnS и ZnSe при 300 К

№ образца	Кристалл	Концентрации			Плюсности локализации разрядов	Наблюдаемые направления разрядов
		кислород, см ⁻³	легирующая примесь, %	дефекты упаковки, %		
1	ZnS нелегированный	~10 ¹⁸	—	10	{121} объем	e ₁ ⁺ (98°), e ₂ ⁺ (145°), e ₃ ⁺ (25.5°), e ₁ ⁻ (80°), ———, e ₃ ⁻ (154°)
2	ZnS (O)	~10 ²⁰	—	10	{121} объем	e ₁ ⁺ (100°), e ₂ ⁺ (144.5°), e ₃ ⁺ (31.5°), e ₁ ⁻ (79°), e ₂ ⁻ (39°), e ₃ ⁻ (146°)
3	ZnS (Cu)	~5 · 10 ¹⁹	10 ⁻³	8—10	{121} объем	e ₁ ⁺ (96.5°), e ₂ ⁺ (145.5°), e ₃ ⁺ (25.5°), e ₁ ⁻ (78.5°), ———, e ₃ ⁻ (154.5°),
4	ZnS (Cu)	~10 ¹⁹	10 ⁻²	7.5	{121} объем	e ₁ ⁺ (104°), e ₂ ⁺ (143°), e ₃ ⁺ (26°), e ₁ ⁻ (81°), e ₂ ⁻ (39°), e ₃ ⁻ (154°)
5	ZnS (Cu, Al)	~10 ¹⁹	10 ⁻²	7.5	{121} объем	e ₁ ⁺ (97°), —, e ₃ ⁺ (27°), e ₁ ⁻ (79.5°), —, e ₃ ⁻ (152°)
6	ZnS (Cu)	~5 · 10 ¹⁹	10 ⁻¹	5—7	{111} Выделенная, объем	6 направлений <110>
7	ZnS (Cu)	~4 · 10 ¹⁹	10 ⁻⁴	5—7	{111}	6 направлений <110>
8	ZnS (Co, Al)	~5 · 10 ¹⁹	10 ⁻³	7	{111}	Кистевой разряд вблизи
			10 ⁻²			6 направлений <110>
9	ZnS гидротерм	~6 · 10 ¹⁹	—	0	Неориентированное точечное свечение	
10	ZnSe	—	—	ДУ	{121}	e ₁ (86.5°), e ₂ (38°), e ₃ (146.5°)
11	ZnSe	—	—	ДУ	{111}	6 направлений <110>
12	ZnSe	—	—	0	Поверхность, объем	Близки к проек. <110> на по- верхность Кистевой разряд вблизи <110>

сильном легировании алюминием до 1—3% при легировании медью. Легирование кислородом в процессе роста из расплава дает промежуточные значения [7]. Данные о концентрации дефектов в кристаллах и легировании приведены в табл. 1. Использовались образцы с ориентацией граней {110}, {121} и {111}. Ориентировка проводилась на рентгеновском гониометре-дифрактометре ДРОН-2.0. Кристаллографическая полярность поверхностей {111} определялась методом химического травления [8]. Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась с помощью импульсного азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda_p = 337.1$ нм). Спектры ФЛ регистрировались фотоэлектрически с применением программно-аппаратурного

комплекса КСВУ-23. Стримерные разряды возбуждались высоковольтными импульсами по методике, описанной в [1] при 77 К и в интервале 300—500 К. Спектры стримерной люминесценции (СЛ), т. е. излучения, выходящего поперек канала, в примесной области регистрировались фотографически. Измерения постоянных решеток кристаллов проводились с помощью двухкристального рентгеновского спектрометра с точностью до 0.0003 Å.

2. Результаты исследований

2.1. *Кристаллографическая ориентация разрядов.* Во всех высокоомных кристаллах при возбуждении электрическими импульсами наблюдалось достаточно интенсивное стримерное свечение. В большинстве кристаллов оно сосредоточено в нитевидных областях каналов разрядов с четкой кристаллографической ориентацией, указанной в табл. 1. Условно можно разбить изучаемые образцы на 3 группы. В образцах первой группы, характеризующихся концентрацией дефектов упаковки (ДУ) 7.5—10%, совокупность направлений разрядов в объеме соответствовала гексагональной симметрии и наблюдалось 36 эквивалентных направлений, как и в кристаллах сульфида кадмия [3], роль оси С при этом играла одна из осей {111}, а разряды были локализованы в трех эквивалентных плоскостях {121}, содержащих эту ось. В другой группе образцов, имевших концентрацию ДУ 5—7%, наблюдалось 6 направлений {110}, локализованных в одной из четырех эквивалентных базисных плоскостей {111}. Наконец, в третьей группе образцов (ZnS(Al), ZnS(Co, Al)) в объеме наблюдались только неориентированные разряды. Направления разрядов в кристаллах первой группы в табл. 1 обозначены как $e_i^k(\theta_i)$, где e — единичный вектор вдоль оси разряда, верхний индекс обозначает полярность возбуждающего импульса, нижний нумерационный индекс соответствует последовательности оптического гашения разрядов [3], θ — угол между осью С и вектором e . Точность измерения углов $\pm 0.5^\circ$. Легирование различными элементами влияет на соотношение вероятностей возникновения разрядов e_1 — e_3 . Так, в легированных кислородом и медью образцах возникали все три типа разрядов, в нелегированных и слабо легированных медью образцах при 300 К разряды e_2^- не возбуждались, а в кристаллах, содержащих примесь меди и алюминия, разряды типа e_2 вообще не возникали. Таким образом, в зависимости от легирования кристаллов теми или иными элементами происходит перераспределение вероятностей возникновения разрядов e_1 — e_3 , так же как CdS при легировании его литием [9], изменении температуры или подсветке [3].

При понижении температуры до 77 К разряды в специально не легированных образцах ZnS остаются в плоскостях {121}, однако наблюдаются направления e_1^+ (93°), e_2^+ (133°), e_3^+ (50°), e_1^- (88°), e_2^- (46°), e_3^- (130°). Изменение углов в диапазоне 77—300 К достигает 24.5° для разрядов e_2 и e_3 и 8° для разрядов e_1 в отличие от сульфида кадмия, где диапазон изменения углов для разряда e_1 (13°) больше, чем для разрядов e_2 и e_3 (1—3°) [10]. В интервале температур 300—500 К направления разрядов не изменялись. Очередность теплового гашения разрядов в ZnS такая же, как в CdS [3], т. е. e_2 , e_3 , e_1 , однако в ZnS при комнатной температуре вероятность возникновения разрядов e_2 хотя и зависит от легирующей примеси, но в целом значительно меньше, чем в CdS при такой же температуре, и соответствует ситуации, наблюдаемой в CdS при температурах ~400 К. Таким образом, тепловое гашение в ZnS начинается при более низких температурах, чем в CdS.

Монокристаллы ZnSe можно также разбить на 3 группы аналогично ZnS. В кристаллах первой группы наблюдалась гексагональная картина разрядов, а именно разряды типа e_1 (86.5°), e_2 (38°), e_3 (146.5°) в плоскости {121}. В другой

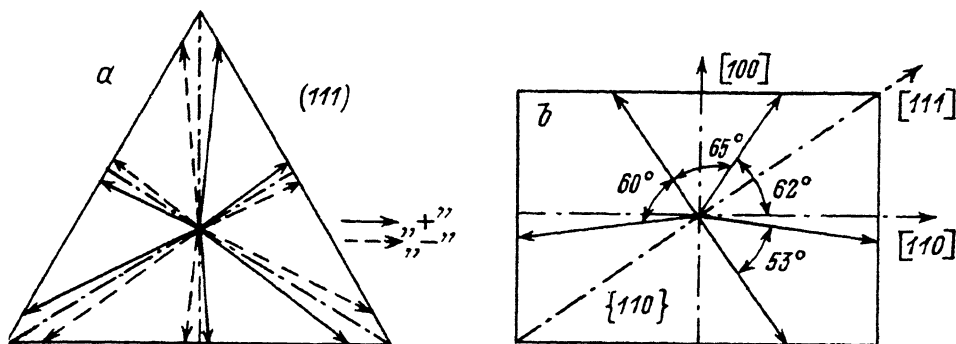


Рис. 1. Схема распространения поверхностных разрядов в плоскости $\{111\}$ (а) и $\{110\}$ (б) монокристаллов ZnSe.

группе кристаллов возникало 6 объемных разрядов $\langle 110 \rangle$ в одной из плоскостей $\{111\}$, аналогично ZnS(Cu) и ZnS(Al, Co). В кристаллах ZnSe третьей группы объемные ориентированные разряды возбудить не удалось, хотя ориентированные приповерхностные разряды, в том числе на плоскостях $\{111\}$ и $\{110\}$, при этом возникали. Их направления близки к проекциям направлений $\langle 110 \rangle$ на соответствующие плоскости, но точно не совпадают с ними и зависят от полярности возбуждающих импульсов (рис. 1). В объеме при этом наблюдался кистевой разряд, группирующийся около направлений $\langle 110 \rangle$.

2.2. Спектры примесного свечения ZnS. Спектры ФЛ и СЛ образцов, легированных кислородом, в видимой области при 77 и 300 К состоят из довольно широкой полосы с максимумом 420—460 нм (рис. 2). Положение максимума поло-

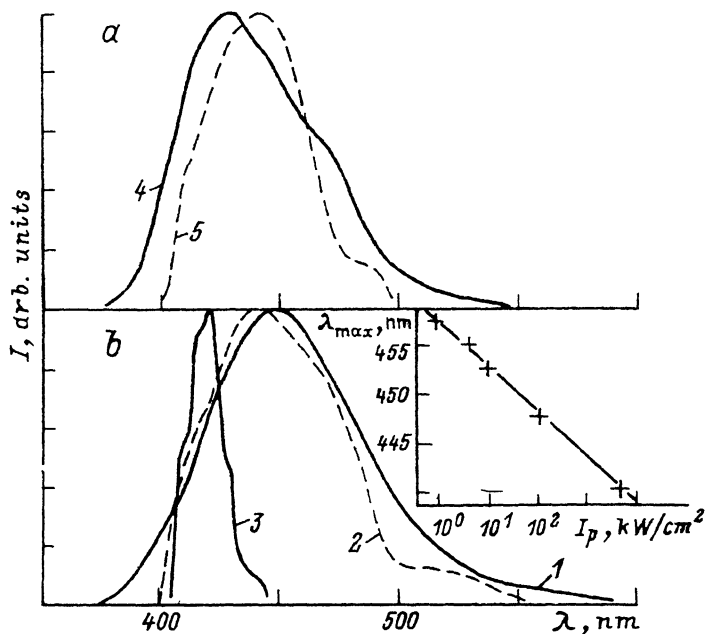


Рис. 2. Спектры фото- (1, 4) и стримерной люминесценции (2, 5), стримерного излучения вдоль канала разряда (3) монокристаллов ZnS(O) при 77 (а) и 300 К (б). Интенсивность возбуждения I_p 0.5 МВт/см². На вставке — зависимость положения максимума спектра ФЛ от интенсивности возбуждения.

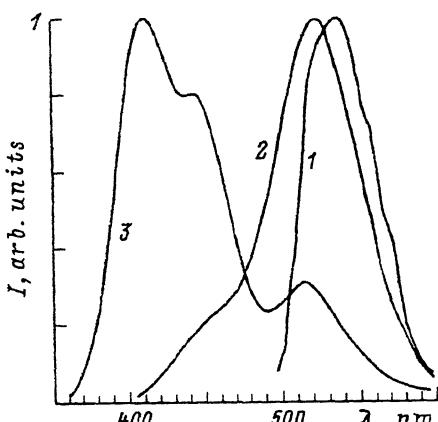


Рис. 3. Спектры стримерной люминесценции (1) и фотолюминесценции (2, 3) монокристаллов $ZnS(Cu)$ при 300 (1, 2) и 77 К (3). $I_p = 0.5$ МВт/см² (2, 3).

сы зависит от уровня возбуждения (см. вставку на рис. 2, б). Эта зависимость линейна в логарифмическом масштабе в диапазоне I_p от 0.5 кВт/см² до 10 МВт/см². Максимум в этом диапазоне сдвигается от 457.5 до 440 нм. Как видно из рис. 2, максимум спектра СЛ сдвинут примерно на 10 нм относительно спектра ФЛ при 77 К в длинноволновую, а при 300 К — в коротковолновую сторону. При 77 К положение максимума ФЛ не зависит от I_p . При амплитуде возбуждающих импульсов до 80

кВ спектры излучения, выходящего вдоль и поперек направления канала разряда, практически одинаковы. При повышении амплитуды до 85—90 кВ спектр излучения, выходящего вдоль канала, трансформируется: наблюдается его сужение с одновременным сдвигом в коротковолновую область и увеличением в несколько раз интенсивности (рис. 2, б, кривая 3).

Спектры СЛ кристаллов, легированных медью в количестве $10^{-3}\%$ (рис. 3, кривая 1), при 300 К сдвинуты в длинноволновую сторону по сравнению с полосой ФЛ (кривая 2). Спектральное положение максимума ФЛ при этом не зависит от уровня возбуждения и практически не зависит от температуры, хотя с ее понижением до 77 К доминирующей становится голубая полоса 410 нм, на ее длинноволновом крыле присутствует полоса 440 нм, а интенсивность полосы 515 нм, более всего проявляющейся в СЛ, сравнительно невелика (кривая 3).

Обсуждение результатов и выводы

Закономерности влияния примесного состава на кристаллографическую ориентацию стримерных разрядов в ZnS и $ZnSe$ можно объяснить, если учесть, что соотношение параметров решетки в монокристаллах ZnS находится вблизи области неустойчивости структуры. При соотношении параметров $c/a < 1.625$ соединения кристаллизуются в структуре вюрцита. При $c/a \sim 1.633$ структура наиболее неустойчива и легко идут переходы сфалерит \rightleftharpoons вюрцит и образование политипов, а при $c/a > 1.635$ возможна кристаллизация в структуре сфалерита [11]. Экспериментальные значения c/a для ZnS лежат в диапазоне 1.634—1.638. Поэтому монокристаллы ZnS , выращенные из расплава, имеют структуру реверсивного сфалерита с большой степенью гексагональности. Существует небольшое удлинение кубического кристалла вдоль одного из направлений [111], которое становится выделенным, что ведет к потере кубической симметрии: кристалл становится одноосным [6]. Поэтому картина разрядов в ZnS имеет гексагональную, а не кубическую симметрию, что было обнаружено в [5].

Из табл. 1 видно, что легирование медью (до $10^{-3}\%$) приводит в основном к изменению направлений разрядов e_1 , в то время как легирование кислородом — преимущественно к изменению направлений разрядов e_3 по сравнению с нелегированным образцом. Величина этого изменения в последнем случае достигает 8° , в то время как для разрядов e_1 она составляет $1-2^\circ$ и для $e_2 - 0.5^\circ$. Таким образом, имеет место избирательное воздействие легирующих примесей на направления распространения разрядов. Известно, что изменение температуры, приводящее к изменению соотношения параметров решетки в ангстремах в третьем знаке после запятой, вызывает значительный (на единицы и десятки

Таблица 2

№ образца	Образец	c	a	c/a	$U = a^2/c^2$	$\theta(e_1^+)$, град	$\theta(e_1^-)$, град	$\theta(e_3^+)$, град	$\theta(e_3^-)$, град
1	ZnS нелег. 300 K	6.247	3.8225	1.6343	0.3744	98	80	25.5	154.5
3	ZnS (Cu)	6.251	3.8189	1.6369	0.3732	96.5	78.5	25.5	154.5
5	ZnS (Cu, Al)	6.245	3.8196	1.6351	0.3740	97	79.5	27	152
7	ZnS (Cu)	6.2429	3.8229	1.633	0.3750	6 путей (10)			

градусов) поворот направлений разрядов в кристаллах CdS [10]. Можно предположить, что легирование монокристаллов ZnS модифицирует их структуру и меняет величины и соотношение параметров решетки, от которых зависят направления разрядов.

Для сопоставления направлений разрядов с соотношением параметров решетки нами были измерены параметры решетки исследуемых образцов. Они представлены в табл. 2.

Из этой таблицы видно, что характер изменения углов θ_1 соответствует характеру изменения параметра a , отношения c/a , а также параметра неидеальности U , а изменение углов θ_3 соответствует изменению параметра c . При этом, как и в CdS [10], в ZnS малые изменения параметров решетки вызывают значительные изменения направлений разрядов.

Сильное легирование медью в наибольшей степени приближает кристалл к кубической структуре, что вызывает скачкообразный переход ориентации стримеров к направлениям $\langle 110 \rangle$, однако наличие выделенного направления в решетке не дает реализоваться всем направлениям разрядов, оставляя только 6 из них. При наблюдении этих монокристаллов в поляризованном свете хорошо видны прослойки вдоль одного из четырех семейств плоскостей $\{111\}$, делающие перпендикулярную им ось $\langle 111 \rangle$ выделенной. Гексагонально-симметричная звезда стримеров или шесть разрядов $\langle 110 \rangle$ в одной из базисных плоскостей характерны также для монокристаллов ZnSe, содержащих аналогичные прослойки. В монокристаллах ZnSe, не содержащих прослоек, ориентированные разряды возникают только в приповерхностном слое. Если считать, следуя [12], что поверхностные разряды соответствуют проекциям объемных на плоскость поверхности, то можно восстановить картину возможных объемных направлений. Эти направления близки к $\langle 110 \rangle$.

Стримерная и фотолуминесценция кристаллов ZnS, легированных кислородом, как показано в [7], связана с рекомбинацией на центрах O_S . Соответствующая полоса свечения находится при этом далеко от края поглощения, поэтому сдвиг максимума СЛ по сравнению с ФЛ из-за реабсорбции, всегда наблюдаемый при краевом свечении, в данном случае отсутствует. Если аппроксимировать спектральное положение максимума СЛ зависимостью от I_p , полученной для ФЛ, то оно будет соответствовать интенсивности ~ 5 МВт/см². Реально эта величина будет еще больше, поскольку из-за различия способов регистрации ФЛ и СЛ возникает дополнительный сдвиг максимума СЛ в длинноволновую сторону относительно ФЛ. Сдвиг, достигающий 10—15 нм, может быть выделен, когда положение максимума ФЛ не зависит от I_p (ZnS(O) при 77 K и ZnS(Cu)). Его наличие свидетельствует о том, что за времена высвечивания максимум спектра смещается в длинноволновую сторону, поскольку при фотографической регистрации интегрирование τ времени более полное, чем при фотоэлектрической. Наблюдаемая зависимость положения максимума ФЛ от I_p и смещение максимума спектра в длинноволновую сторону со временем характерны для донорно-акцепторной рекомбинации [13].

Зеленое свечение с максимумом в области 530 нм (рис. 3) в образцах, легированных медью, соответствует рекомбинационным центрам, в состав которых входит междоузельный кислород, а голубое свечение с максимумом около 410—420 нм — центрам с участием кислорода в узлах [7]. Полоса в области 450 нм, очевидно, — самоактиваторная полоса, связываемая в литературе с центрами свечения, содержащими междоузельный цинк [7].

Изучение кристаллографической ориентации разрядов в кристаллах ZnS и ZnSe показывает, что в чисто кубических монокристаллах этих соединений ориентированные стримерные разряды в объеме либо вообще не могут возникать, либо имеют значительно более высокий по сравнению с поверхностным порог возникновения. Небольшая (около 7%) степень гексагональности структуры сфалерита дает переход к гексагонально-симметричной звезде стримеров. Незначительные (в третьем знаке) изменения параметров решеток приводят к большим (на градусы) отклонениям направлений разрядов, различным в зависимости от причин изменения параметров: температура или легирование.

Вывод о кристаллографической ориентации 48 разрядов в кубических монокристаллах [1] был сделан на основе анализа картины, по-видимому, поверхностных разрядов в ZnSe и GaAs, ошибочно воспринятых как объемные, и применения элементов кубической симметрии к гексагональной звезде стримеров в ZnS в [14].

Картина стримерных разрядов в монокристаллах ZnS и ZnSe позволяет на качественном уровне судить о степени гексагональности структуры сфалерита, наличии дефектов упаковки и степени легирования, устанавливать ориентацию выделенной оси.

Исследования спектров СЛ в примесной области подтверждают вывод об общности механизмов рекомбинации при ФЛ и СЛ, сделанный ранее для собственного свечения [1].

Стримерный способ возбуждения люминесценции является эффективным методом, позволяющим получить в объеме кристалла практически на любой глубине интенсивное свечение, соответствующее уровню возбуждения порядка 5 МВт/см² при оптической накачке. В каналах стримеров при этом отсутствуют разрушения, в то время как при таких уровнях оптического возбуждения во многих кристаллах наблюдается дефектообразование.

Авторы благодарят А. Р. Челябинского за помощь в рентгеновских измерениях постоянных решеток.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] В. П. Грибковский. ЖПС, 40, 709 (1984).
- [2] V. P. Gribkovskii, A. A. Gladyschuk, V. V. Zubritskii, V. V. Parashchuk, G. P. Yablonskii. Phys. St. Sol. (a), 77, 765 (1982).
- [3] А. А. Гладышук, А. Л. Гурский, В. В. Парашук, Г. П. Яблонский. ЖПС, 44, 978 (1986).
- [4] В. Д. Дубров, И. Исмаилов, А. З. Обидин, А. Н. Печенов, Ю. М. Попов, В. А. Фролов. Препринт ФИАН СССР, М. (1985).
- [5] А. З. Обидин, А. Н. Печенов, Ю. М. Попов, В. А. Фролов, Ю. В. Коростелин, П. В. Шапкин. Квантовая электроника, 15, 1764 (1988).
- [6] Р. А. Балтрамеюнас, В. П. Грибковский, В. А. Иванов, Э. П. Куокштис, В. В. Парашук, Г. П. Яблонский. ЖПС, 30, 161 (1979).
- [7] Н. К. Морозова, В. А. Кузнецов. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства, 200. М. (1987).
- [8] A. J. Eland. Phil. Techn. Rev. 24, 61 (1962—1963).
- [9] В. В. Зубрицкий, Т. С. Шульга, Весті АН БССР, Сер. фіз.-мат. наук, № 2, (1987).
- [10] А. А. Гладышук, А. Л. Гурский, В. В. Парашук, Г. А. Пашкевич, Г. П. Яблонский. Препринт АН БССР, Минск (1986).
- [11] Л. А. Сысоев, Л. В. Атрошенко. Кристаллография, 16, 1026 (1971).

- [12] В. П. Грибковский, А. Л. Гурский, В. В. Парашук, Г. П. Яблонский. Весті АН БССР, Сер. физ.-мат. наук, № 6, (1986).
- [13] В. П. Грибковский. Теория испускания и поглощения света в полупроводниках, 161. Минск (1975).
- [14] В. П. Грибковский, В. В. Зубрицкий. ДАН БССР. 28, 796 (1984).

Редактор В. В. Чалдышев
