

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛИЗАЦИИ
СТРУКТУРЫ СФАЛЕРИТА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnS-Cu

Л. Г. Суслина и Д. Л. Федоров

Путем спектроскопических и микрорентгеноспектральных исследований прослежены условия стабилизации кубической структуры сфалерита в монокристаллах ZnS-Cu. Проведено при 77° К изучение собственных (экситонных) спектров и спектров примесной меди монокристаллов ZnS-Cu в зависимости от концентрации меди. Проведенные исследования позволили предложить механизм структурных изменений в решетке ZnS-Cu, основанный на том, что микрофаза Cu₂S образует те зародыши кристаллизации, которые стабилизируют кубическую структуру ZnS, а не акцепторные центры меди, как предполагалось до сих пор.

Примесные состояния меди в кристаллах ZnS-Cu, приводящие к образованию в спектре люминесценции широких полос в голубой, зеленой, красной и инфракрасной областях спектра, исследованы достаточно широко. В то же время собственные (экситонные) состояния таких кристаллов остались неизученными. Интерес к исследованию этих кристаллов связан не только с их большим практическим применением, но и также в связи с исследованием процессов электролюминесценции: именно на кристаллах ZnS-Cu впервые наблюдалось это явление и до сих пор усилия многих исследователей направлены на выяснение его механизма.

В этой работе проведены при 77° К исследования собственных (экситонных) спектров и спектров примесной меди монокристаллов ZnS-Cu в зависимости от содержания в них меди. Полученные результаты вместе с данными микрорентгеноспектрального анализа позволяют проследить за изменениями состояний меди в решетке и связанную с ним трансформацию кристаллической структуры ZnS.

Монокристаллы ZnS в зависимости от метода их выращивания могут кристаллизоваться в структуре сфалерита и вюрцита или имеют структуру, «промежуточную» между сфалеритом и вюрцитом (кристаллы с дефектами упаковки, политипы). Нелегированные кристаллы ZnS, выращенные из расплава, имеют преимущественно кубическую решетку с небольшим (до 10%) содержанием гексагональной фазы, которая присутствует в них в виде неправильно упакованных с точки зрения кубической модификации «гексагональных» слоев (дефекты упаковки), ориентированных в одной из четырех плоскостей [111] кубической структуры [1]. Такие кристаллы являются оптически анизотропными и одноосными и раскалываются вдоль плоскостей [1120] гексагональной призмы.

Концентрацию дефектов упаковки, приводящих к анизотропии кристалла, можно менять, вводя в кристалл различные примеси. Так, в работах [2-4] было установлено, что введение в расплав примеси элементов I группы (Cu, Ag) приводит к стабилизации структуры сфалерита, а элементов III группы (Al) — к стабилизации вюрцита.¹ Считалось, что эти структурные изменения связаны с образованием акцепторных (Cu, Ag) или донорных (Al) центров в решетке сульфида цинка. Наши исследования

¹ Введение в расплав элементов группы железа (Mn, Ni, Co) также приводит к увеличению концентрации дефектов упаковки в кристаллах ZnS [5].

кристаллов ZnS-Cu с различным содержанием меди в них позволяют предложить иной механизм стабилизации структуры сфалерита в этих кристаллах, основанный на том, что выпадающая в осадок фаза Cu_2S образует те зародыши кристаллизации, которые приводят к стабилизации сфалерита, а не акцепторные центры Cu^{2+} , как это предполагалось в работах [2-4]. Структурные изменения в решетке кристаллов ZnS-Cu с разными концентрациями меди были получены при анализе экситонных спектров отражения этих кристаллов.

Вызванная дефектами упаковки анизотропия кристалла приводит к изменениям в его энергетической структуре, проявляющимся в увеличении ширины запрещенной зоны, изменении свойств симметрии зон, дополнительном расщеплении валентной зоны и т. д. Эти изменения можно обнаружить при исследовании экситонных спектров кристалла: по мере увеличения анизотропии кристалла экситонные линии в спектре испытывают расщепление и сдвиг в коротковолновую сторону спектра. Изучение экситонного спектра, таким образом, позволяет определить анизотропию кристалла, т. е. дает сведения о его фазовом составе. В этом смысле метод изучения экситонных спектров дает такую же информацию, как и рентгеноструктурный анализ. Можно заметить, что в обоих методах можно получить сведения об усредненной структуре кристалла. Из-за большой величины радиуса экситона (30 Å для основного состояния [6, 7]) и его трансляционных свойств в экситонных спектрах проявляется усредненная решетка кристалла, структурные же несовершенства и неоднородности сказываются лишь на ширине экситонных линий.

Исследованные монокристаллы ZnS-Cu были выращены из расплава при температуре 1750° С под давлением инертного газа. Медь в концентрациях 10^{-4} — 10^{-1} ат. % /моль ZnS вводилась в процессе выращивания кристаллов. Все исследования были проведены на сколах—плоскостях [110] для кубических кристаллов и плоскостях [1120] структуры вюрцита для кристаллов ZnS с дефектами упаковки. В наших опытах использовались монокристаллы ZnS-Cu со следующими концентрациями меди (в ат. %): $4.8 \cdot 10^{-4}$; $1.5 \cdot 10^{-3}$; $3.9 \cdot 10^{-3}$; $1.5 \cdot 10^{-2}$, $2.6 \cdot 10^{-2}$, $1.5 \cdot 10^{-1}$, $2.4 \cdot 10^{-1}$, $4.0 \cdot 10^{-1}$. Содержание меди в образцах контролировалось с помощью химического анализа.²

Спектроскопические исследования монокристаллов ZnS-Cu были проведены при 77° К в спектральной области вблизи края основного поглощения (экситонные спектры) и в видимой и ближней инфракрасной областях спектра (спектры примесной меди).

Изучение экситонных спектров проводилось с помощью спектрографа ИСП-28 с фотографической регистрацией спектра и линейной дисперсией в исследуемой области 18 Å/мм. Исследования были проведены при 77° К в поляризованном свете, при этом направление электрического вектора света E фиксировалось относительно оптической оси кристалла. Для кристаллов с дефектами упаковки направление оптической оси $\langle 0001 \rangle$ определяется ребром пересечения двух плоскостей скола [1120], когда угол их пересечения составляет 120°. Этому направлению в кубическом кристалле соответствует направление пространственной диагонали куба—ось $\langle 111 \rangle$ [1, 6, 7].

Было обнаружено, что для всех кристаллов ZnS-Cu с указанными концентрациями меди наблюдается экситонная структура их края основного поглощения. Исследования показали, что экситонные спектры кристаллов ZnS-Cu с малым содержанием меди ($4.8 \cdot 10^{-4}$ и $1.5 \cdot 10^{-3}$ ат. %) полностью идентичны спектрам нелегированного ZnS, выращенного из расплава. Спектр состоит из трех основных экситонных линий A (переход $\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7$),

² Авторы благодарят Л. А. Сысоева за предоставление образцов для исследования и данные химического анализа. Можно отметить, что эти данные позволяют судить о средней концентрации меди в образце, так как при химическом анализе требуется большое количество вещества, между тем концентрация меди вдоль оси выращенной булбы может существенно различаться [8].

В ($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$)₁ (рис. 1, а) и С ($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$)₂, положение, интенсивность и поляризация которых характерны для кристаллов ZnS с содержанием дефектов упаковки около 10% [6, 7]. При увеличении концентрации меди в кристалле (до $3.9 \cdot 10^{-3}$ ат. % Cu) его экситонный спектр сдвигается в коротковолновую сторону и расщепление линий А и В растет (рис. 1, б), что свидетельствует об увеличении анизотропии в кристалле. Судя по этому спектру, содержание гексагональной фазы в кристалле можно оценить как 17%. В следующем по концентрации меди кристалле ZnS-Cu ($1.5 \cdot 10^{-2}$ ат. % Cu) наблюдается существенное изменение его спектра экситонного отражения. В этом спектре присутствуют две неполяризованные линии, которые занимают то же положение, как для случая чистого сфалерита ZnS [линия А, В — экситонный переход $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$ (рис. 1, в) и линия С — переход $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$]. Для кристаллов ZnS-Cu с последующим увеличением содержания меди в них не происходит никакого изменения в их спектрах экситонного отражения, т. е. кристаллы этих составов (от $2.6 \cdot 10^{-2}$ до $4 \cdot 10^{-1}$ ат. % Cu) обладают решеткой сфалерита. Следует только отметить, что в этих случаях наблюдается особенно четкая структура экситонного спектра (рис. 1, в), что является свидетельством высокого совершенства кристаллической решетки сульфида цинка. Эти спектры позволяют сделать заключение, что кристаллическая структура сфалерита при этом по своему совершенству близка к таковой для легированных кристаллов ZnS, выращенных гидротермальным методом — методом выращивания наиболее совершенных монокристаллов сфалерита ZnS.

Таким образом, исследования экситонных спектров этих кристаллов показали, что в определенном интервале концентраций меди ($3.9 \cdot 10^{-3}$ — $1.5 \cdot 10^{-2}$ ат. %) происходит стабилизация структуры сфалерита. Интересно отметить, что при этих концентрациях меди наблюдается изменение цвета кристалла: светло-желтая окраска кристаллов ZnS-Cu (для концентраций меди $4.8 \cdot 10^{-4}$ и $1.5 \cdot 10^{-3}$ ат. %) переходит в дымчатую ($3.9 \cdot 10^{-3}$ ат. % Cu) и темную ($1.5 \cdot 10^{-2}$, $2.6 \cdot 10^{-2}$ ат. % Cu) вплоть до черной ($4 \cdot 10^{-1}$ ат. % Cu). Как показывают наши опыты, изменение цвета кристалла вызывается появлением сильного поглощения, захватывающего всю видимую область и простирающегося вплоть до ближней инфракрасной области спектра, где это поглощение довольно резко спадает (рис. 2, в). В области резкого спада поглощения в кристаллах ZnS-Cu, начиная с концентраций меди $3.9 \cdot 10^{-3}$ ат. % (рис. 2, б) и выше, появляется новая полоса поглощения с максимумом $7800 \text{ \AA}$, интенсивность которой растет с концентрацией меди в кристалле (рис. 2, в). Появление этого дополнительного поглощения, так же как стабилизация структуры сфалерита, связывается нами с образованием фазы Cu_2S в решетке ZnS. Характерно при этом, что собственный край поглощения кристаллов Cu_2S^3 близок

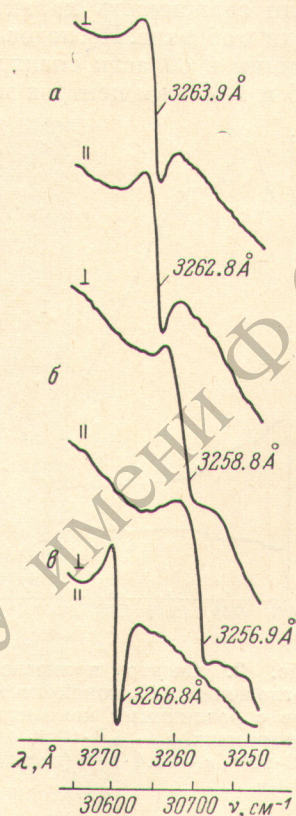


Рис. 1. Микрофотограммы спектров экситонного отражения монокристаллов ZnS-Cu с различным содержанием меди (в ат. % на моль ZnS).

Положение точки перегиба дисперсионной кривой отражения — резонансная частота.

³ В соответствии с данными работ [9–11] ширина запрещенной зоны кристаллов Cu_2S 1.22, 1.26 [9, 10] и 1.8 эВ [11], что соответствует спектральной области 1 и 0.7 мкм соответственно.

по своему положению к наблюдаемому максимуму и спаду поглощения в области спектра 0.7—1.2 мкм (рис. 2, б, в).

Акцепторные центры меди, которым в работах [2, 3] отводилась роль затравочных центров, способствующих трансформации решетки в кубическую структуру, по нашему мнению, не принимают участие в этом процессе. Более того, их большая концентрация приводит к увеличению содержания дефектов упаковки (рис. 1, б). Для того чтобы проследить за изменениями концентрации центров Cu^{2+} в кристаллах ZnS-Cu , мы исследовали зависимость характерной для них люминесценции от содержания меди в образце. Исследование при 77° К показало, что в спектре люминесценции в области спектра 1.3—1.8 мкм присутствуют полосы излучения 1.5 и 1.65 мкм центров меди Cu^{2+} с $3d^9$ электронной конфигурацией и со-

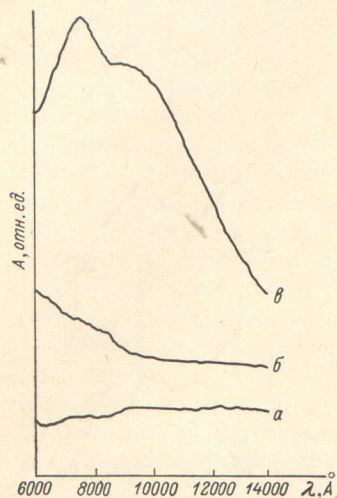


Рис. 2. Спектр примесного поглощения (А) монокристаллов с различными концентрациями меди. а — $4.8 \cdot 10^{-4}$, б — $3.9 \cdot 10^{-3}$, в — $2.4 \cdot 10^{-1}$ (в ат. %).

Cu_2S . Ослабление же люминесценции может быть связано с захватом энергии ее возбуждения (из области 1.4—4.0 эв [13]), появляющейся фазой Cu_2S .

Существование такой фазы в решетке сульфида цинка предполагается при изучении явления электролюминесценции в ZnS [14]. Считается, что фаза Cu_2S образуется в кристаллах ZnS-Cu при концентрациях меди 10^{-3} ат. % / моль ZnS и осаждается в виде нитеподобных образований, ориентированных в плоскостях [0001] кристалла. Фазе Cu_2S в механизме электролюминесценции отводится важная роль — именно в микрокристаллах Cu_2S генерируются электроны и дырки, которые, проникая в основную решетку ZnS , вызывают появление люминесценции.

На присутствие такой фазы в исследованных нами кристаллах ZnS-Cu с $\text{Cu} > 3.9 \cdot 10^{-3}$ ат. % указывают микрорентгеноспектральные исследования.⁴ Эти исследования проводились с помощью растрового электронно-зондового микроскопа JXA-5A. О характере распределения Cu свидетельствует фотография поверхности скола монокристалла ZnS-Cu с $2.4 \cdot 10^{-1}$ ат. % Cu (рис. 3) в отраженных электронах (при увеличении 300×) и совмещенная с ней картина характеристического рентгеновского излучения $\text{Cu } K_\alpha$ (стрелка 3 на рис. 3). Эти результаты показывают, что медь в образце присутствует в виде отдельных вкраплений — полосок (размером в не-

⁴ Эти измерения были выполнены С. Г. Конниковым, которому авторы приносят свою благодарность.

сколько микрон), которые располагаются в плоскостях плотнейшей упаковки [111] кристалла.

Таким образом, наши исследования экситонных спектров кристаллов ZnS-Cu, спектров поглощения и люминесценции примесной меди, а также данные микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют о том, что стабилизация структуры сфалерита в этих кристаллах происходит при определенных концентрациях меди ($3.9 \cdot 10^{-3}$ — $1.5 \cdot 10^{-2}$ ат. % Cu), именно при этих концентрациях Cu происходит изменение состояний меди в решетке — образуется микрофаза Cu_2S . Следовательно, фаза Cu_2S образует те зародыши кристаллизации, которые стабилизируют кубическую структуру ZnS.

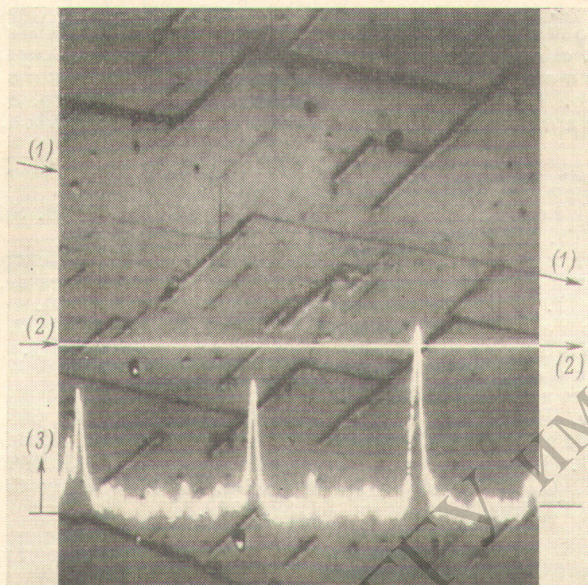


Рис. 3. Микрофотография плоскости скола [110] в отраженных электронах (увеличение 300 раз) и совмещенная с ней кривая распределения меди для монокристалла ZnS-Cu с концентрацией меди $2.4 \cdot 10^{-1}$ ат. % на 1 моль ZnS.

Стрелкой 1 указано направление оси $\langle 111 \rangle$, стрелкой 2 — направление сканирования электронным зондом поверхности кристалла, стрелкой 3 — распределение интенсивности характеристического излучения $\text{Cu } K_\alpha$ вдоль электронного зонда.

В соответствии с рядом работ [11, 15] Cu_2S может кристаллизоваться в трех структурах: γ -структуре с орторомбической решеткой (стабильна при температурах ниже 115°C), β -структуре — с гексагональной решеткой (стабильна при температурах 115 — 450°C) и высокотемпературной α -структуре с кубической решеткой флюорита O_h (стабильна при температурах выше 450°C).

По-видимому, в механизме структурных преобразований и стабилизации сфалерита в ZnS основная роль принадлежит кубической модификации Cu_2S . Можно думать, что при высоких температурах и давлениях, когда происходит формирование решетки сульфида цинка, выпадающая в осадок фаза Cu_2S^5 с кубической решеткой образует те микроцентры кристаллизации, вокруг которых образуется кубическая решетка ZnS. Можно отметить также, что высокое совершенство структуры сфалерита ZnS при этом может быть связано с большим сходством структур флюорита (Cu_2S) и цинковой обманки (ZnS). Это сходство связано с тем, что при оди-

⁵ Температура плавления Cu_2S при атмосферном давлении 1130°C [11].

наковом тетраэдрическом расположении атомов анионов в этих структурах катионы в первом случае (с точки зрения модели плотнейшей упаковки) занимают октаэдрические пустоты, а во втором — тетраэдрические.

Авторы признательны А. И. Рыскину и С. А. Казанскому за полезное обсуждение и А. А. Каплянскому за интерес к работе.

Литература

- [1] A. Ebina, T. Takahasi. *J. Appl. Phys.*, **38**, 3079, 1967; Г. В. Ананьева К. К. Дубенский, А. И. Рыскин, Г. И. Хилько. *ФТТ*, **10**, 1800, 1968.
- [2] M. Aven, J. A. Parodi. *J. Phys. Chem. Sol.*, **13**, 56, 1960.
- [3] Л. В. Атрощенко, Ф. И. Бринцев, Л. А. Саркисов, Л. А. Сысоев. Сб. «Монокристаллы и техника», вып. 4, стр. 8, Харьков, 1971.
- [4] Л. А. Сысоев, Л. В. Атрощенко, Л. А. Саркисов, О. А. Федоренко. Сб. «Монокристаллы и техника», вып. 4, стр. 3. Харьков, 1971.
- [5] С. А. Казанский, А. И. Рыскин, Г. И. Хилько, *ФТТ*, **10**, 2415, 1968.
- [6] Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус, Л. Г. Суслина, Д. Л. Фёдоров, Е. Б. Шадрин, *ФТТ*, **13**, 3551, 1971.
- [7] A. I. Ryskin, L. G. Suslina, G. I. Khilko, E. B. Shadrin. *Phys. Stat. Sol.*, **49**, 875, 1972.
- [8] В. М. Филипенко, В. И. Клименко. Сб. «Электролюминесценция твердых тел и ее применение», стр. 12. Изд. «Наукова думка», Киев, 1972.
- [9] B. Selle, J. Maede. *Phys. Stat. Sol.*, **30**, K153, 1968.
- [10] R. Marschall, S. S. Mitra. *J. Appl. Phys.*, **36**, 3882, 1965.
- [11] G. B. Abdullaev, Z. A. Aliyarova, E. H. Zamanova, G. A. Asadov. *Phys. Stat. Sol.*, **26**, 65, 1968.
- [12] J. L. Birman. *Phys. Rev.*, **121**, 144, 1961.
- [13] I. Broser, H.-J. Schulz. *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 545, 1961; I. Broser, H. Majer, H.-J. Schulz. *Phys. Rev.*, **140**, A2135, 1965; I. Broser, K.-H. Franke. *J. Phys. Chem. Sol.*, **26**, 1013, 1965.
- [14] G. Busca, C. Cortese, U. Maxia. *Lett. al Nuovo Cim.*, **2**, 201, 1971.
- [15] R. Ueda. *J. Phys. Soc. Japan*, **4**, 287, 1949.

Поступило в Редакцию 17 мая 1973 г.