

УДК 535.376

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУЛЬФИДА ЦИНКА

*В. И. Клименко, С. А. Омельченко, С. З. Шмурак*

Экспериментально исследовано влияние пор на люминесценцию кристаллов сульфида цинка в переменном электрическом поле. Показано, что в процессе электролюминесценции (ЭЛ) происходит структурная перестройка кристаллов ZnS, обусловленная движением заряженных частичных дислокаций.

Определена связь структурных изменений с электролюминесценцией кристаллов ZnS, содержащих поры, и показано, что процесс деградации ЭЛ связан с этими изменениями.

Предлагается механизм процесса ЭЛ, включающий генерацию свободных носителей движущимися дислокациями.

Несмотря на то что ЭЛ изучается в течение большого промежутка времени и предложен ряд механизмов этого явления, в частности инжекционный и предпробойный, однако до настоящего времени вопрос о том, какова природа возникновения носителей заряда с энергией, достаточной для возбуждения центров люминесценции, имеет самое различное объяснение: туннелирование, ударная ионизация, «горячие электроны». Разделить различные варианты механизма ЭЛ далеко не всегда удается [1]. Вероятно, существует процесс, который в состоянии объяснить более широкий круг свойств ЭЛ и, в частности, явление деградации ЭЛ приборов, являющееся основным тормозом для их широкого практического применения. По нашему мнению, таким процессом является движение дислокаций при ЭЛ [2].

В настоящей работе обсуждается механизм генерации свободных носителей при приложении к монокристаллическим образцам ZnS электрических полей, вызывающих ЭЛ. Экспериментальные данные получены на основании исследования изменений структуры кристаллов, протекающих синхронно с процессом ЭЛ.

Показано, что ЭЛ в исследованных кристаллах ZnS наблюдается только в том случае, когда в образце имеются поры и протекают структурные превращения, обусловленные движением дислокаций.

### 1. Методика эксперимента

В настоящей работе использовались кристаллы сульфида цинка, легированные Cu, Mn или обоими элементами одновременно. Кристаллы выращивались из расплава в атмосфере аргона при давлении 150 атм. Концентрация примесей в расплаве варьировалась в пределах  $10^{-4}$ — $10^{-1}$  вес.%. Из выращенных таким способом монокристаллических (МК) блоков вырезались образцы размером  $2 \times 2 \times 2$  мм, имеющие огранку (111), (110), (211) (в кубической индексации). Эти образцы использовались для изучения анизотропии ЭЛ. Для исследования влияния пластического деформирования на структуру и ЭЛ ZnS использовались образцы размером  $2 \times 2 \times 4$  мм с огранкой (1210) и (1011) (в гексагональной индексации), где активная при деформации плоскость скольжения (0001) располагалась

под углом  $45^\circ$  к деформирующему напряжению [3]. Большинство образцов содержали объемные дефекты — поры и отрицательные кристаллы (рис. 1, а), ориентированные в направлении  $[111]_c$  [4]. Отрицательные кристаллы огранены плоскостями (110) и (111). Концентрация объемных дефектов ( $\Theta$ ) в образцах изменялась в пределах  $10^2$ — $5 \cdot 10^7$  см $^{-2}$ . Размер пор в направлении  $[111]_c$  — 2—4 мкм, в направлениях  $[1\bar{1}0]$  и  $[211]$  — 2—40 мкм отвечает нормальному закону распределения со средним параметром  $13.3 \pm 3.3$  мкм (рис. 1, б).

Примесь Mn вводилась в кристалл ZnS : Cu в качестве парамагнитного зонда для наблюдения структурных превращений в количествах ( $\leq 10^{-3}$  вес. %), не вызывающих в качестве самостоятельной примеси заметной ЭЛ в ZnS [5]. Структурные изменения в образцах регистрировались с помощью метода ЭПР по методике, описанной в [6].

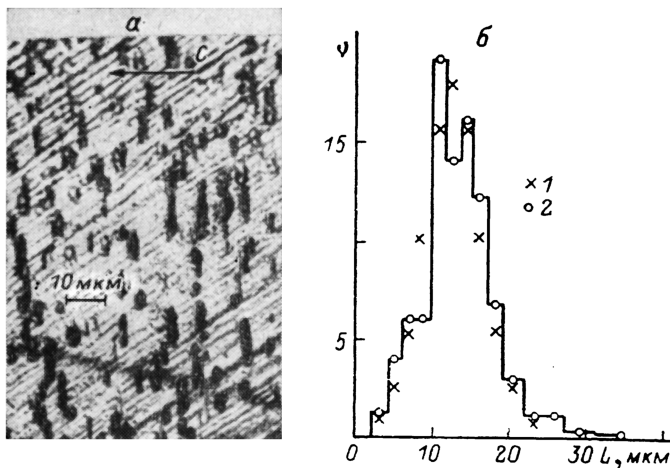


Рис. 1. Впд пор со стороны плоскости (211) МК ZnS : Cu ( $\times 173$ ) после 3 мин травления (1 ч —  $\text{HNO}_3$ , 2 ч —  $\text{CrO}_3$ , 3 ч —  $\text{H}_2\text{O}$ ) при  $T=353$  К (а) и гистограмма распределения их по размерам (б).

$\Theta$  —  $5 \cdot 10^4$  см $^{-2}$ ,  $v$  — частота,  $l$  — размер, 1 — теоретическая, 2 — эмпирическая зависимость.

Исследование спектральных характеристик ЭЛ ZnS проводилось с помощью монохроматора ДМР-4 и охлаждаемого до  $T=-30$  °С ФЭУ-106. Интегральная яркость ЭЛ ZnS определялась интегрированием экспериментального распределения  $J_\lambda = f(\lambda)$  с учетом спектральной чувствительности установки. Электрическое поле с частотой 400 Гц и амплитудой до 4.5 кВ прикладывалось к граням (1210) или (10 $\bar{1}1$ ). При исследовании анизотропии ЭЛ ZnS — к граням (1 $\bar{1}0$ ), (211) и (111). На грани наносились контакты из индий-галлиевой амальгамы, чистоту которых специально контролировалась.

Статистическая обработка экспериментальных результатов проводилась с помощью вычислительного комплекса на базе ЭВМ СМ-4.

## 2. Результаты исследований и их обсуждение

1) Проведенные нами экспериментальные исследования показали, что интенсивность ЭЛ существенно зависит от концентрации пор ( $\Theta$ ) в кристалле. Так, например, для образцов ZnS с концентрацией меди  $C_{\text{Cu}} = 3 \cdot 10^{-3}$  вес. %, вырезанных из одного и того же монокристаллического (МК) слитка, но отличающихся  $\Theta$  на два порядка, интенсивность ЭЛ при одинаковых условиях возбуждения отличается на  $\sim 1$ —2 порядка (рис. 2, а). В кристаллах, не содержащих пор, ЭЛ зарегистрировать не удается. При небольших значениях  $\Theta$  легко наблюдать свечение в виде отдельных светящихся областей кристалла, расположенных вокруг пор.

Из рис. 2, б видно, что ЭЛ ZnS содержит полосы в ультрафиолетовой (УФ) и видимой (380—770 нм) областях спектра. УФ свечение, содержащее ряд узких полос с максимумами на 316.5, 337.5, 353.3, 357.5, 368, 376, 380.5, 390.5, 400, 406, 415 нм, исчезает при помещении образца в диэлектрическую среду, прозрачную для УФ и видимой областей спектра (рис. 2, б).

Аналогичные полосы в УФ области спектра наблюдались ранее при исследовании деформационной люминесценции ZnS [7] и связываются авторами этой работы с «поверхностной электролюминесценцией». Подобные полосы наблюдались также в [8] при приложении к щелочно-галлоидным кристаллам и другим широкозонным полупроводникам и диэлектрикам постоянных полей  $\approx 10^6$  В/м и объясняются свечением микроплазменных разрядов, возникающих за счет зарядов на микронеоднородностях поверхности. Механизм возникновения УФ полос в настоящей работе

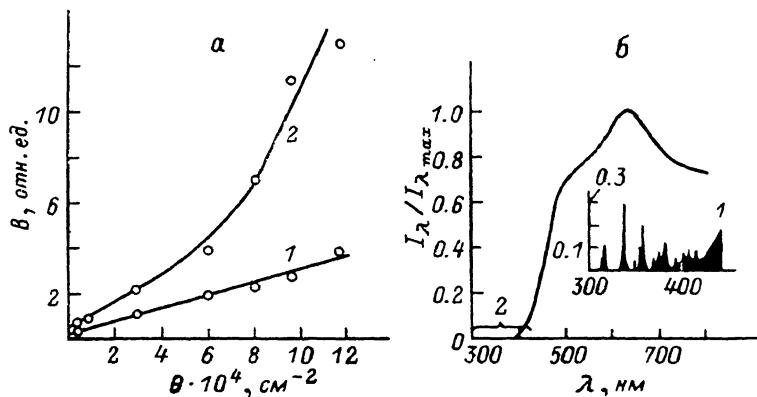


Рис. 2. Зависимость интегральной яркости ЭЛ от концентрации пор (а) и спектр ЭЛ (б)  $\text{Mg ZnS} : \text{Cu}$ .

а —  $E_{\text{ср}}$ , В/м: 1 —  $5 \cdot 10^3$ , 2 —  $7.5 \cdot 10^3$ ; б, 1 — спектр поверхностной люминесценции в диапазоне длин волн 300—400 нм, 2 — тот же участок спектра для образца, помещенного в диэлектрическую среду.

не обсуждается. В дальнейшем нами исследуется объемное свечение ZnS в спектральном диапазоне 380÷770 нм, возбуждаемое переменным электрическим полем.

Следует отметить, что наблюдаемое объемное свечение не является следствием пробоя пор, так как характерный для газового разряда спектр не наблюдался, как указывалось выше, при помещении образца в диэлектрическую среду. Кроме того, проведенные нами эксперименты по регистрации таких разрядов в образцах ZnS с помощью моста Шерринга по методике [9] дали отрицательные результаты.

Таким образом, ЭЛ исследованных в настоящей работе кристаллов ZnS определяется наличием пор в образце и является характерным свойством кристалла.

2) На рис. 3, а представлено изменение интенсивности ЭЛ и объема ( $V_{\text{ДУ}}$ ), занимаемого дефектами упаковки (ДУ), от степени деформации ( $\epsilon$ ) для кристаллов ZnS : Cu, Mn. Видно, что пластическая деформация приводит к уменьшению интенсивности ЭЛ. При деформации образца до  $\sim 18\%$  интенсивность ЭЛ уменьшается примерно на два порядка. При этом в процессе пластической деформации ZnS : Cu, Mn происходит перераспределение интенсивности ЭЛ в длинноволновую область (рис. 3, б). Представленная на рисунке зависимость  $V_{\text{ДУ}}$  от  $\epsilon$  является характерной для кристаллов ZnS и, как показано в [10], отражает процесс перехода метастабильных форм ZnS в кубическую одноориентированную структуру при  $\epsilon \approx 18\%$ .

Эти результаты могли бы свидетельствовать о том, что решающую роль в возникновении ЭЛ в ZnS играют ДУ, так как их исчезновение

приводит к значительному уменьшению интенсивности ЭЛ. Для проверки этого предположения была исследована анизотропия яркости ЭЛ ( $B$ ) ZnS : Cu в зависимости от направления приложения поля к кристаллу.

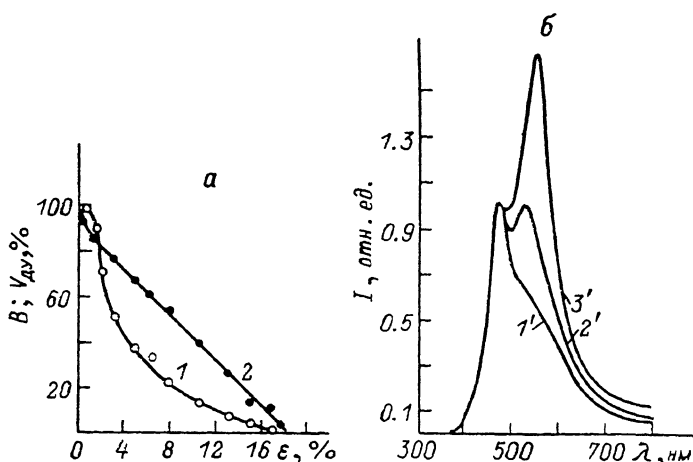


Рис. 3. Относительное изменение (а) интегральной яркости ЭЛ ( $I$ ) и объема, занимаемого ДУ (2) и формы спектров ЭЛ (б) при увеличении деформации  $\epsilon$ .  
 $\epsilon, \%$ : 1' — 0, 2' — 0.31, 3' — 8.84.

Оказалось (рис. 4), что ЭЛ наблюдается при приложении поля вдоль  $[1\bar{1}0]$  и  $[211]$ . Поле вдоль  $[111]$ , ЭЛ в ZnS не вызывает. Таким образом, наличия ДУ еще недостаточно для возникновения ЭЛ. В то же время интенсивность ЭЛ ZnS максимальна при приложении поля по направлению  $[211]$ , совпадающему с направлением движения дислокаций при пластическом деформировании ZnS. Это указывает на то, что процесс ЭЛ каким-то образом связан с движущимися дислокациями. Приведенные ниже экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу этого предположения.

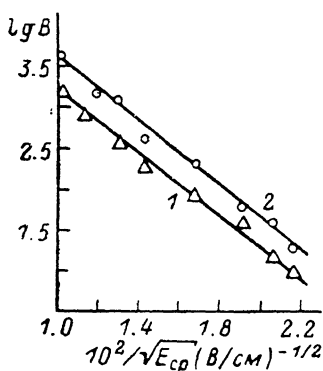


Рис. 4. Зависимость интегральной яркости ЭЛ от напряженности электрического поля в координатах  $\lg B$ ,  $1/\sqrt{E_{ср}}$ .

1 —  $E_{ср} \parallel [110]$ , 2 —  $E_{ср} \parallel [211]$ .

3) Относительное изменение объема, занимаемого ДУ, и интенсивности ЭЛ

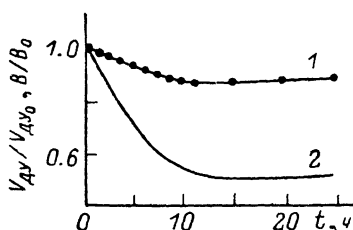


Рис. 5. Относительное изменение объема, занимаемого ДУ (1) и интенсивности ЭЛ (2) от времени выдержки МК ZnS : Cu, Mn в электрическом поле.

от времени действия на кристалл электрического поля приведены на рис. 5. Видно, что с течением времени происходит уменьшение количества ДУ и интенсивности ЭЛ. Причем наблюдаются две области — изменения ЭЛ и ДУ: I — быстрого и II — медленного спада. Таким образом, процессу уменьшения интенсивности ЭЛ с увеличением выдержки кристалла в поле, т. е. процессу деградации ЭЛ, соответствуют уменьшение ДУ. Так, при  $\sim 20$  часовой выдержке интенсивность ЭЛ уменьшается до 50 %, а соответствующее уменьшение ДУ составляет 17 % от первоначального

уровня (рис. 5). В том случае, когда ЭЛ возбудить не удастся, например в кристаллах кубической сингонии (даже при наличии пор) или при отсутствии пор в образцах с ДУ, или при приложении  $E_{\text{пр}}$  вдоль оси  $C$ , изменение концентрации ДУ не наблюдается.

Как показано в [6], структурные превращения в кристаллах ZnS — уменьшение объема ДУ, является прямым следствием движения частичных дислокаций. Этот факт указывает на то, что в процессе ЭЛ происходит движение дислокаций. Заметим, что ZnS — метастабильная структура, а устойчивой при комнатной температуре является кубическая модификация и переход вюрцита в сфалерит является энергетически выгодным, поэтому процесс движения дислокаций в подобной структуре облегчен.

Имеется дополнительное подтверждение движения дислокаций при приложении к кристаллу электрических полей, вызывающих ЭЛ. При выдержке кристалла при достаточном для ЭЛ напряжении  $U=2-2.5$  кВ в течение 10—25 часов на его поверхности появляются штрихи и полосы, совпадающие с полосами скольжения, а на внутренней поверхности пор возникают макроскопические ступеньки, наблюдаемые в оптическом микроскопе.

И наконец, характер изменения спектров ЭЛ ZnS с течением времени — сдвиг максимумов свечения в длинноволновую область и уменьшение интенсивности ЭЛ — аналогичен изменениям спектров ЭЛ с увеличением степени деформации кристаллов.

Приведенные выше экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что движущиеся дислокации играют важную роль в процессе ЭЛ кристаллов ZnS.

В свете сказанного выше механизм ЭЛ представляется нам следующим образом. Электрическое поле вызывает движение заряженных дислокаций в районе пор. В сильных электрических полях, создаваемых заряженной дислокацией, происходит туннелирование электронов, локализованных на ловушках и активированных центрах, в зону проводимости [11]. Освобожденные дислокациями электроны могут участвовать в следующих процессах: 1) излучательной рекомбинации с ионизированными центрами свечения — деформационная люминесценция (ДЛ) [7]; 2) в области концентрации электрического поля в образце приобретать энергию, достаточную для ионизации центров свечения и вызывать люминесценцию кристалла; 3) если процесс освобождения электронов движущимися дислокациями происходит вблизи поверхности поры, то возникает эмиссия электронов в объем поры, ускорение их в электрическом поле поры и возбуждение люминесценции образца.

Экспериментально определенный вклад ДЛ в интенсивность ЭЛ оказался пренебрежимо мал, поэтому процесс  $I$  не определяет механизма ЭЛ.

В пользу последнего механизма ЭЛ могут свидетельствовать следующие обстоятельства. Эмиссия электронов с поверхности кристаллов ZnS наблюдалась экспериментально [12]. Электрическое поле внутри поры, как показывают расчеты, проведенные по методике в [9] при  $E_{\text{пр}}=10^3-10^4$  В/см в поре может достигать значений  $10^4-10^5$  В/см. Электроны, эммитированные в объем поры на длине свободного пробега  $\sim(2-10) \times 10^{-4}$  см [9], могут приобрести энергию  $\sim 2-100$  эВ и, соударяясь со стенками поры, вызывать люминесценцию приповерхностной области поры.

Следовательно, ЭЛ может осуществляться по механизмам 2 и 3. Однако для установления детального механизма ЭЛ монокристаллов с порами необходимо проведение дополнительных экспериментов.

Таким образом, в настоящей работе показано, что в процессе ЭЛ происходит структурная перестройка, осуществляемая путем движения заряженных частичных дислокаций под действием переменного электрического поля.

Установлено, что процесс деградации ЭЛ в кристаллах ZnS тесно связан с изменением их структуры, вызванным движением частичных дислокаций.

В заключение авторы выражают благодарность М. П. Кулакову за выращенные кристаллы и ряд ценных замечаний.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Фок М. В. Тр. ФИАН СССР, 1983, т. 138, с. 3—25.
- [2] Клименко В. И., Омельченко С. А., Шмурак С. З. В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного совещания «Физика и технология широкозонных полупроводников». Махачкала: Даг. ГУ, 1986, с. 155—156.
- [3] Бредихин С. И., Шмурак С. З. Письма в ЖЭТФ, 1975, т. 21, № 6, с. 342—345.
- [4] Демьянюк М., Жмья Ю. Кристаллография, 1979, т. 24, № 4, с. 1—6.
- [5] Борисенко Н. Д., Клименко В. И., Коджеспиров Ф. Ф., Полежаев Б. А. Изв. вузов, Физика, 1984, № 8, с. 110—111.
- [6] Омельченко С. А., Бредихин С. И., Берлов П. А., Буланый М. Ф., Шмурак С. З., Якунин А. Я. ФТТ, 1982, т. 24, № 9, с. 2803—2808.
- [7] Бредихин С. И., Шмурак С. З. ЖЭТФ, 1977, т. 73, № 4 (10), с. 1460—1469.
- [8] Мыльников В. С., Воронин С. П. Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, № 18, с. 1124—1126.
- [9] Сканаев Г. И. Физика диэлектриков (область сильных полей). М.: Физматгиз, 1958. 907 с.
- [10] Абдикамалов Б. А., Кулаков М. П., Шехтман В. М., Шмурак С. З. ФТТ, 1975, т. 17, № 12, с. 3463—3466.
- [11] Бредихин С. И., Шмурак С. З. ЖЭТФ, 1979, т. 76, № 3, с. 1028—1036.
- [12] Полетаев А. В., Шмурак С. З. Письма в ЖТФ, 1981, т. 7, № 22, с. 1352—1355.

Днепропетровский государственный  
университет  
Днепропетровск

Поступило в Редакцию  
8 октября 1987 г.  
В окончательной редакции  
11 февраля 1988 г.