

Анализ оптических свойств пластически деформированного ZnS(O) с привлечением теории антипересекающихся зон

© Н.К. Морозова¹, И.Н. Мирошникова^{1,2,¶}, В.Г. Галстян³

¹ Национальный исследовательский университет „Московский энергетический институт“, 111250 Москва, Россия

² Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

³ Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и Фотоника“ Российской академии наук, 117333 Москва, Россия

¶ E-mail: MiroshnikovaIN@mpei.ru

Поступила в Редакцию 2 июля 2018 г.

В окончательной редакции 25 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.

В свете теории антипересекающихся зон изучены катодоллюминесценция и поглощение пластически деформированных монокристаллов ZnS(O). В растровом электронном микроскопе и по данным катодоллюминесценции обнаружена разница в содержании кислорода в поверхностном слое и в объеме образцов. Это объясняет специфику спектрального положения края фундаментального поглощения и экситонных спектров. Представлено в динамике смещение полос самоактивированного свечения на глубоких А-центрах (SA-свечения) в процессе деформационной перекристаллизации при увеличении концентрации растворенного кислорода. Установлено ограничение спектрального диапазона возникновения самоактивированного свечения на мелких уровнях — „красового“ свечения. Выяснена природа полос излучения в диапазоне длин волн 336–350 и 364–390 нм. Полученные результаты уточняют энергетическую модель ZnS(O) и могут быть полезны в случае практического использования их структурно-чувствительных свойств.

DOI: 10.21883/FTP.2019.06.47731.8948

1. Введение

Изотропные кристаллы сульфида цинка с совершенной структурой широко используются в различных областях опто- и нанoeлектроники. Для наиболее крупных и совершенных кристаллов сфалерита, выращенных из расплава, типичны дефекты упаковки (ДУ). Это структурные нарушения чередования слоев (111), которые вносят элемент гексагональности в трехслойную последовательность кубической решетки. По литературным данным возможно удаление ДУ методом деформационной перекристаллизации сфалерита и получение более совершенных кристаллов (например, [1–3]). Метод заключается в изменении структуры в результате движения частичных дислокаций, стимулированного пластической деформацией. Обнаружено, что упругая деформация кристаллов ZnS позволяет обратимо влиять на концентрацию дефектов упаковки. Данный факт может быть использован для модуляции структурно-чувствительных свойств кристаллов сульфида цинка и создания новых устройств.

В данной работе представлены результаты исследования изменения оптических свойств дефектного сфалерита, сопровождающие пластическую деформацию. Возможности утвердившейся в последние два десятилетия теории ВАС (band anticrossing theory) и дополненные данные по оптике сульфида цинка, содержащего кислород, предполагают также получение новой информации в этой области.

2. Образцы и методики исследования

Изучение оптических свойств проведено на выращенных из расплава монокристаллах ZnS(O). Это „дефектный сфалерит“ — с дефектами упаковки в концентрации α , а также прослойками политипов, например: 4H ($\alpha = 50\%$), 6H ($\alpha = 33.3\%$) и др. Кристаллы вблизи температуры плавления (1800°C) имеют гексагональную структуру вюрцита 2H ($\alpha = 100\%$). При охлаждении вюрцит проходит через области стабильности политипов и переходит в сфалерит 3C ($\alpha = 0\%$), стабильный ниже 800°C.

Для исследования из слитка вырезались образцы размером $2 \times 2 \times 4$ мм. Одноосное сжатие осуществлялось вдоль оси [111] так, чтобы максимальные сдвиговые напряжения возникали в плоскостях скольжения (111). Фазовый переход к структуре сфалерита осуществляется за счет сдвигов в плоскостях плотнейшей упаковки при создании и движении через кристалл частичных дислокаций. Концентрация ДУ α определялась в поляризационном микроскопе по величине двулучепреломления образца. Завершение фазового перехода ($\alpha = 0\%$) наблюдалось при степени относительной деформации $\varepsilon \leq 20\%$.

Оптические свойства исследовались на сколах и травленых поверхностях. Это исследование спектров катодоллюминесценции (КЛ), отражения и поглощения, а также микроструктуры в растровом электронном микроскопе (РЭМ) и содержания кислорода в образ-

цах. Методика исследования оптических свойств описана в работах [3–7]. Данные анализов на кислород получены на основании активационного, химико-газохроматографического и рентгеноструктурного методов [3–5]. Для выяснения роли пластической деформации сравнивались спектры недеформированных кристаллов и образцов, подвергнутых сжатию на 10 и 20%.

3. Экспериментальные данные

В наших работах на основе теории ВАС [4–8] показано, что спектры изоэлектронной примеси O_S позволяют судить о свойствах самой матрицы, таких как: тип дефектности, отклонение от стехиометрии, концентрация растворенного кислорода O_S , ширина запрещенной зоны и др.

Рассмотрим с этих позиций оптические свойства образца пластически деформированного сфалерита $ZnS(O)$.

Для выяснения роли пластической деформации на рис. 1 приведены в сравнении спектры катодолуминесценции для исходных кристаллов ($\varepsilon = 0\%$) и образцов, подвергнутых сжатию на 10 и 20% по их высоте. Согласно данным двулучепреломления, концентрация ДУ первоначально 8% и при максимальной степени деформации $\sim 2\%$.

Спектры получены от поверхности экспериментальных образцов после травления. В спектрах катодолуминесценции наблюдается полоса экситонного свечения (A -экситон сфалерита с $\lambda = 327.5$ нм, значение полной ширины на половине высоты (ПШПВ) этой полосы составляет 2.5–2.0 нм). Полоса усиливается примерно на порядок с увеличением степени деформации ε от 0 до 20% (рис. 1).

Кроме этого исследованы спектры отражения, уточняющие положение экситонных полос при 77 К. На исходном недеформированном кристалле экситонная A -полоса соответствовала 326.5 нм при значении ПШПВ 1.0 нм, указанном далее в скобках. Пластическая деформация приводит к длинноволновому (ДВ) сдвигу экситонной полосы до 326.8 (8) и 327.2 (6), увеличению интенсивности и сужению, что качественно согласуется с зависимостью изменения ширины запрещенной зоны от концентрации ДУ [9].

По литературным данным, положение экситонной полосы для сфалерита соответствует 326.8 нм при 80 К и энергии связи экситона 40 мэВ. Различие с положением этой полосы в отражении деформированного сфалерита может быть обусловлено присутствием кислорода. Содержание кислорода, согласно ДВ сдвигу экситонных полос, составляет ~ 0.1 мол% (10^{19} см $^{-3}$). Это на 1.5 порядка меньше, чем по данным анализов на кислород [O].

Известно, что информация о растворенном кислороде $[O_S]$ в кристаллах ZnS может быть получена из спектров SA самоактивированного свечения [4,5].

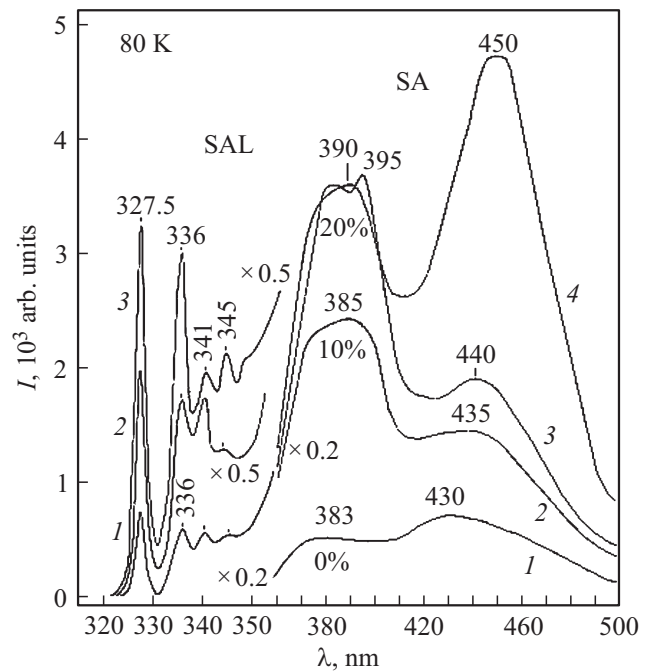


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции кристалла дефектного сфалерита: исходного (1) и после пластической деформации при $\varepsilon = 10$ (2) и 20% (3, 4).

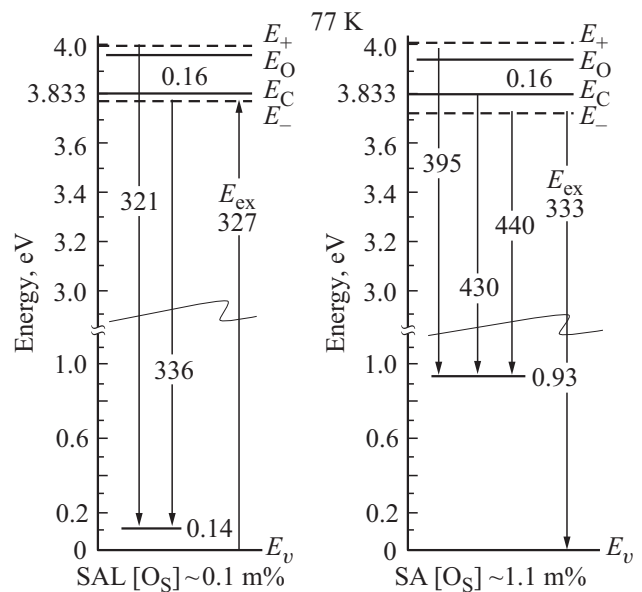


Рис. 2. Энергетическая модель переходов, построенная при 80 К по экспериментальным данным рис. 1 в соответствии с теорией ВАС [5,7,11].

Обратимся в связи с этим к схеме рис. 2, построенной для наших образцов $ZnS(O)$ согласно теории антипересекающихся зон. Используются полученные ранее данные [3,5]: E_0 — положение уровня кислорода O_S по отношению к E_C — дну зоны проводимости бескислородного сфалерита; смещение краев E_+ и E_- зон по отношению к E_C или E_0 , равное 75 мэВ на 1 мол% $[O_S]$.

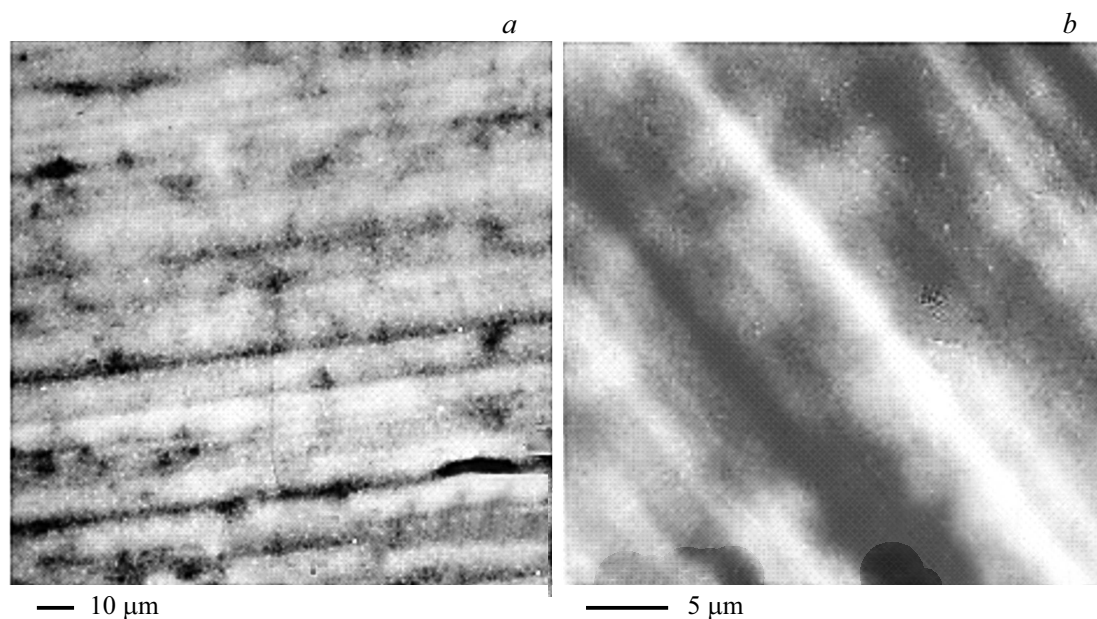


Рис. 3. Микрофотографии, снятые в РЭМ: *a* — исходного кристалла ($\varepsilon = 0\%$) в режиме КЛ РЭМ, *b* — деформированного на 10% в режиме contro-РЭМ.

Рекомбинационные уровни свечения SAL и SA взяты из литературных данных [3–5,10–12].

Полоса SA с четко выраженными максимумами 440 и 395 нм (кривая 3, рис. 1) определяет энергетический зазор между $E_+ - E_-$ (рис. 2). При известном положении уровня $E_0 = 0.16$ эВ от E_C и известном смещении краев зон E_+ и E_- на 1 мол% ($2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) растворенного кислорода определим по спектру 3 рис. 1 концентрацию $[O_S]$ как $\sim 2.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Это существенно больше, чем содержание кислорода, приведенное по величине смещения экситонных полос.

Второй спектр того же кристалла, деформированного на 20% (кривая 4 на рис. 1), измеренный для другого участка, имеет L-компоненту SA полосы — 450 нм. Согласно схеме рис. 2, это положение максимума определяет содержание кислорода $[O_S] = 1.9$ мол% и H-компоненту 387 нм. Очевидно, кислород распределен в образцах неравномерно, что подтверждается исследованиями в РЭМ (рис.3).

На рис. 3, *a* видны выходы плоскостей (111), которые определяют характерную полосчатость на фотографиях. В исходном недеформированном образце, снятом в режиме катодолуминесценции РЭМ, темные несветящиеся под пучком РЭМ участки обязаны скоплениям дефектов и кислорода или в отдельных случаях возможно присутствие фазы ZnO.

Известно, что деформация и высокая плотность дислокаций изменяют первоначальное распределение кислорода, при этом однородность в слоях становится выше (рис. 3, *b*). Движущиеся дислокации собирают кислород и перераспределяют его в пройденной области. При сравнительно малых деформациях (менее 20%)

концентрация растворенного кислорода в кристаллах увеличивается, затем, накапливаясь, примесь отстает от движущейся дислокации, дает скопления как смесь мелкодисперсных фаз ZnO(S) и ZnS(O) [2,3,9].

Об увеличении концентрации растворенного кислорода с деформацией наглядно свидетельствует длинноволновое (ДВ) смещение L-компоненты SA-полосы на рис. 1 (кривые 1–4). Согласно рисунку, $[O_S]$ увеличивается с ростом степени относительной деформации ε примерно вдвое: от 0.6 до 1.2 мол%. При этом H-компонента SA люминесценции ZnS(O), сдвигаясь в коротковолновую сторону, уширяется, перекрываясь с широкой полосой экситонного спектра ZnO(S) в области 368–374 нм.

Сделанные выводы подтверждает исследование поглощения ZnS(O). Спектры поглощения обнаруживают край фундаментальной абсорбции, существенно более ДВ, чем по данным экситонного отражения (или КЛ) тех же образцов. Спектральное положение края согласуется с результатами анализов на кислород. Так, для образцов, данные для которых представлены на рис. 1, край приходится на 335 нм ($\varepsilon = 10\%$), 340–350 нм ($\varepsilon = 20\%$), т.е. $[O_S]$ составляет 1.9 мол% и более. Известно, что предельная растворимость кислорода $[O_S]$ в сфалерите достигает ~ 2 мол% [3,11], т.е. мы не должны наблюдать смещения края фундаментального поглощения ZnS(O) более чем до ~ 340 (350) нм. Однако при больших концентрациях кислорода возможно возникновение оксида. Край поглощения при этом смещается к области экситонного спектра ZnO до ~ 370 нм.

На свежих сколах в спектрах КЛ удается зафиксировать A-экситон ZnS(O), соответствующий дополнитель-

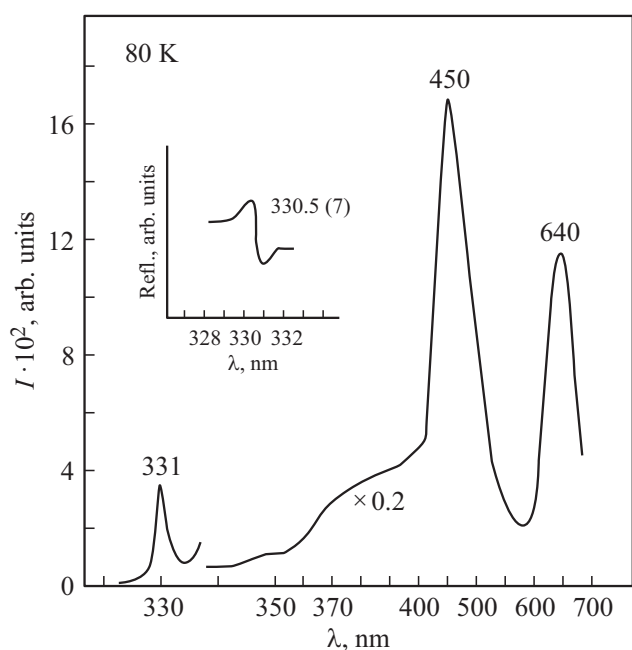


Рис. 4. Спектры КЛ и отражения локального участка скола образца ZnS(O) в области дополнительного поглощения после деформации на 10%.

ному поглощению, например, 331 нм (80 К) на рис. 4. В спектре поглощения этого образца вследствие неоднородности край абсорбции соответствовал ~ 340 нм.

Как показано ранее [3–5,11,13,14], значительные концентрации растворенного кислорода (O_S -центров) связаны с составом кристалла — набором его собственных дефектов. Согласно этим данным, концентрация растворенного кислорода $\geq 10^{20}$ см $^{-3}$ возможна в ZnS нестехиометрического состава — с избытком цинка. В таких кристаллах образуются А-комплексы $\{Zn_i^{1+}V_{Zn}^{2-}O_S^*\}^-$, ответственные за SA-свечение, а центры SAL $\{Zn_i^{2+}V_{Zn}^{2-}O_S^*\}^0$ в них отсутствуют [4,5,11].

Действительно, спектр КЛ, полученный из области дополнительного поглощения деформированного сфалерита на рис. 4, представлен почти исключительно SA-полосой. В ряде случаев не наблюдавшаяся первоначально SA-полоса резко усиливается после пластической деформации с изменением ϵ до 10–20%. По-видимому, деформационная перекристаллизация вследствие образования множественных вакансий серы наряду с растворением кислорода способствует обогащению кристалла цинком.

Исследование спектров различных образцов и их участков пластически деформированного сфалерита позволило получить дополнительные данные, характеризующие не только качество конечных кристаллов, но и природу отдельных полос спектра люминесценции ZnS. Вопрос этот, в частности, о природе полос люминесценции ZnS 368–390 нм, длительно и противоречиво дискуссировался в литературе [3–5,11,15,16]. Первоначальные данные, приведенные в фундаментальных рабо-

тах, например [4,15], используются в работах последних лет (например, [16]). Так, полоса 364 нм впервые обнаружена Крегером при исследовании растворимости кислорода в гексагональном ZnS [15]. Она описана как кислородный акцепторный уровень вблизи E_V . В работе [11] полоса 368 нм была принята за L-компоненту SAL-свечения.

Рассмотрим в связи с этим группу SAL — узких эквидистантных полос КЛ на рис. 1. Эти серии полос с основной линией 336 нм и LO фонными повторениями наблюдались и на исходном недеформированном кристалле ($\epsilon = 0\%$). При приложении одноосного сжатия до 10 и 20% полосы серии усиливаются по интенсивности и сужаются, что, очевидно, связано с улучшением совершенства структуры в процессе деформационной перекристаллизации.

Несмотря на увеличение общего содержания растворенного кислорода в образцах при увеличении степени относительной деформации до 10 и 20%, полосы SAL почти не испытывают ДВ смещения.

Согласно данным работ [3,5,8,11,13], SAL-центры $\{Zn_i^{2+}V_{Zn}^{2-}O_S^*\}^0$ образуются в узком диапазоне области стехиометрии составов кристаллов с определенным набором собственных точечных дефектов. Содержание кислорода в них $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$. Такие условия, как и отсутствие необходимой для существенного ДВ смещения этой полосы концентрации $[O_S] > 2$ мол%, ограничивают диапазон длин волн, в котором наблюдается SAL-свечение (рис. 2), так что вывод о связи полосы 368 нм с L-компонентой SAL люминесценции ZnS(O) неправомерен. Надо полагать, что авторы [4,11,16] наблюдали А-экситон ZnO при больших концентрациях $[O_S]$, положение которого соответствует 367.8 нм (80 К).

Полоса люминесценции 390 нм, ранее не получившая правильного объяснения [3,4,11], при исследовании пластически деформированных кристаллов оказалась перекрытием уширяющейся в коротковолновую сторону H-компоненты SA-свечения и А-экситона ZnO-фазы. При большом количестве растворенного кислорода в решетке ZnS с плотностью подвижных дислокаций 10^7 – 10^9 см $^{-2}$ эта полоса уширяется и перекрывается в спектрах КЛ с экситонным свечением ZnO $_S$ полосы SA(H и L), обнаруживая максимум при ~ 390 – 396 нм.

Природа самих эквидистантных серий полос свечения сульфида цинка до настоящего времени не является установленной однозначно. Несомненно, что на рис. 1 мы наблюдаем „краевое“ свечение самоактивированного ZnS с основной линией 336 нм. Оно укладывается в схему SAL-свечения в соответствии с теорией ВАС (рис. 2) и определяет модель этого свечения. Это уточняет положение энергетических уровней E_- , E_+ SAL и обнаруживает, что модель SAL свечения Zn(O) аналогична детально изученно ранее модели „краевого“ самоактивированного свечения CdS(O) [8,17]. В этом

случае излучение связано только с нижней E_- подзоной, а из подзоны E_+ оно приходится на область фундаментальной абсорбции и поглощается кристаллом. Природа свечения, принятая в работе [17] по Шейнкману [18], определяется рекомбинацией свободных электронов с дырками, захваченными нейтральными акцепторными SAL-комплексами. Влияние кислорода на SAL-свечение незначительно, вследствие малой концентрации $[O_S]$ в узкой области составов существования $\{Zn_i^{2+}V_{Zn}^{2-}O_S^*\}^0$ -центров.

4. Заключение

Результаты исследования изменения оптических свойств монокристаллов ZnS(O), подвергнутых пластической деформации, позволяют резюмировать следующее.

1. Полученные данные уточняют энергетическую модель ZnS, содержащего растворенный кислород, и объясняют природу „краевого“ SAL-свечения самоактивированного ZnS на основе теории антипересекающихся зон ВАС.

2. Исследования оптических свойств пластически деформированного сфалерита ZnS(O) позволяют описать процесс растворения кислорода и изменение состава кристаллов при деформационной перекристаллизации. Показано, что изменение $[O_S]$ наглядно демонстрирует смещение L-компонент SA-свечения. Разрешающиеся в спектрах КЛ совершенных кристаллов эти полосы позволяют оценивать концентрацию $[O_S]$.

3. При одноосном сжатии в спектрах КЛ дефектного сфалерита увеличение интенсивности экситонных полос, их сужение и ДВ сдвиг А-полосы подтверждают протекание фазового перехода с перестройкой структуры и улучшением степени ее совершенства. Эти данные согласуются с контролируемым в объеме кристалла уменьшением концентрации ДУ по двулучепреломлению.

4. В спектрах поглощения выявлен ДВ край „дополнительного поглощения“ ZnS(O), который существенно сдвинут в низкоэнергетическую область спектра. Экситонные полосы КЛ, измеренные на сколах в области края дополнительного поглощения, указывают на повышенное содержание $[O_S]$ в объеме кристалла. Это согласуется с результатами анализов на кислород и состава кристаллов в РЭМ.

5. Показано, что при деформации усиливается SA-свечение, типичное для ZnS с избытком цинка и $[O_S]$. Это подтверждает известные ранее данные, что концентрация растворенного кислорода $[O_S]$ взаимосвязана с составом кристаллов.

6. Состав кристаллов определяет и SAL-свечение в сульфиде цинка, близком к стехиометрии. Изменение содержания $[O_S]$ в таких образцах ограничено, что определяет ограничение диапазона ДВ смещения SAL-свечения.

При этом типичная для спектров ZnS, содержащего растворенный кислород, полоса 368–370 нм не может быть отнесена к SAL-центрам, а обязана присутствию оксида цинка.

Список литературы

- [1] С.А. Омельченко. Автореф. канд. дис. (Черноголовка, ИФТТ АН СССР, 1984).
- [2] Б.А. Абдикамалов, С.И. Бредихин, М.П. Кулаков, В.Ш. Шехтман, С.З. Шмурак. ФТТ, **18** (11), 2468 (1976).
- [3] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства (М., Наука, 1987).
- [4] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, Н.Д. Данилевич. Кислород в оптике соединенной II–VI в свете теории антипересекающихся зон (Saarbrücken, Germany. LAP. 2013). [in Russian].
- [5] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, В.Г. Галстян, Е.М. Гавришук. ФТП, **42** (9), 1039 (2008).
- [6] А.А. Канахин. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 2015).
- [7] N.K. Morozova, N.D. Danilevich, A.A. Kanakhin. Phys. Status Solidi C, **7** (6), 1501 (2010).
- [8] Н.Д. Данилевич. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 2011).
- [9] O. Brafman, I.T. Steinberger. Phys. Rev., **143**, 501 (1966).
- [10] Н.К. Морозова, Н.Д. Данилевич, В.И. Олешко, С.С. Вильчинская. Изв. вузов. Электроника, **93** (1), 14 (2012).
- [11] Д.А. Мидерос. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 2008).
- [12] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос. Изв. вузов. Электроника, **71** (3), 3 (2008).
- [13] Н.К. Морозова, Б.Н. Мирошников. ФТП, **52** (3), 296 (2018).
- [14] Н.К. Морозова, А.А. Канахин, А.С. Шнитников. ФТП, **50** (7), 865 (2016).
- [15] F.A. Kroeger, J.A.M. Dikhoff. Electrochem. Soc., **99** (4), 144 (1952).
- [16] И.П. Щербаков, А.А. Дунаев, А.Е. Чмель. ЖТФ, **88** (4), 631 (2018).
- [17] Н.К. Морозова, Н.Д. Данилевич, В.Г. Галстян, В.И. Олешко, С.С. Вильчинская. Изв. вузов. Электроника, **95** (3), 3 (2012).
- [18] И.Б. Ермолович, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. ФТП, **2** (11), 1639 (1968).

Редактор А.Н. Смирнов

Analysis of the optical properties of plastically deformed ZnS(O) with the use of the bandanticrossing theory

N.K. Morozova¹, I.N. Miroshnikova^{1,2}, V.G. Galstyan³

¹ National Research University
„Moscow Power Engineering Institute“,
111250 Moscow, Russia

² Institute of Nanotechnology of Microelectronics,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

³ Federal Reserch Center
„Crystallography and Photonics“,
Russian Academy of Sciences,
117342 Moscow, Russia

Abstract The optical properties of plastically deformed ZnS(O) single crystals have been studied on the basis of bandanticrossing theory. The difference in oxygen concentration in the surfase layer and in the bulk of the sample was found from an analysis of the results of cathodoluminescence and scanning electron microscopy. This made it possible to explain the position of the fundamental absorption edge and exciton spectra. Dynamics of the shift of the self-activated luminescence at deep A-centers bands during deformation recrystallization with increasing concentration of dissolved oxygen is shown. The restriction of the spectral range of the appearance of self-activated luminescence at shallow levels is established. The nature of the emission bands in the wavelength range 336–350 and 364–390 nm has been discovered. The results can be used both to refine the energy model of ZnS(O) and in the case of practical use of the structure-sensitive properties of zinc sulphide crystals.