

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ZnS МЕТОДОМ "СВОБОДНОГО РОСТА" (МАРКОВА – ДАВЫДОВА) В АТМОСФЕРЕ ГЕЛИЯ

М.С. Клейбанов, А.Д. Левит, Е.С. Логозинская, Е.И. Панасюк

Методом "свободного роста" выращены кристаллы ZnS в атмосфере гелия. Рассчитаны теоретически коэффициенты диффузии (D) Zn и S₂ в газовой фазе состава Zn – S₂ – He. Для вертикального реактора определено экспериментально значение D, характеризующее массоперенос в процессе выращивания. Показано влияние условий приготовления на фотолюминесценцию кристаллов ZnS в видимой области спектра.

При выращивании кристаллов ZnS методом "свободного роста" /1/ важное значение имеет выбор газа-наполнителя, обеспечивающего при определенном давлении диффузионный режим. Это связано с необходимостью реализации достаточных скоростей массопереноса и с требованиями к чистоте кристаллов по неконтролируемым примесям, в частности, по кислороду.

Применение в качестве газа-наполнителя H₂S или смеси H₂ + Ar наряду с некоторыми преимуществами (наличие химического транспорта, восстановительная атмосфера) имеет существенные недостатки. Как показано в /2/ на примере CdS, наличие в паровой фазе H₂S или H₂ существенно меняет состав пара по собственным компонентам соединения. При этом можно ожидать более заметного проявления нежелательных явлений, связанных с отклонениями от стехиометрического состава в паре, что приводит к увеличению дефектности кристаллов. Кроме того, H₂ и H₂S являются источниками опасности в технологии роста кристаллов.

С точки зрения рассматриваемых проблем использование инертных газов является предпочтительным. В литературе отсутствуют сведения о выращивании кристаллов ZnS в атмосфере инертного газа и о связанных с ним вопросах массопереноса и свойств кристаллов. В настоящей работе указанные задачи рассматриваются применительно к использованию гелия в качестве газа-наполнителя при выращивании кристаллов ZnS методом "свободного роста". Выбор гелия из ряда инертных газов обусловлен его малой молекулярной массой и ожидаемыми сравнительно высокими скоростями диффузионного переноса компонентов соединения.

Для выращивания кристаллов ZnS использовался вертикальный вариант метода "свободного роста", когда источник находится выше растущего кристалла /1/. Общее давление в реакторе составляло 1 атм. Для защиты от проникновения загрязнений из атмосферы реактор был окружен "рубашкой" инертного газа. Температуры источника и растущего кристалла составляли 1220 ÷ 1240 °C и 1170 ÷ 1220 °C соответственно, а линейная скорость роста ~ 100 мкм/ч. Коэффициенты диффузии (D) определялись на основе одномерной модели массопереноса. При этом предполагалось, что концентрации соединения в паре на фронте испарения источника и фронте конденсации близки к равновесным при соответствующих температурах. Термодинамические характеристики сублимации ZnS взяты из /3/. По методике /4/ величины D ростовых компонентов Zn и S₂ в бинарных системах Zn – He, S₂ – He, Zn – S₂ и в тройной системе Zn – S₂ – He рассчитывали теоретически в диапазоне температур 1160 ÷ 1240 °C, в том числе для различных отношений $\alpha = P_{Zn}/P_{S_2}$ парциальных давлений Zn и S₂. Расчетные зависимости коэффициентов диффузии Zn и S₂ в системе Zn – S₂ – He от температуры при различных значениях α , а также экспериментально определенные величины D при выращивании кристаллов ZnS в атмосфере гелия приведены на рис. 1. Абсолютная величина и характер температурной зависимости экспериментальных величин D согласуются с расчетными значениями D_{S₂-Zn,He}. В пользу указанной интерпретации свидетельствуют также результаты сопоставления данных по рассматриваемому вопросу для ZnS и CdS /5/ (рис. 2)

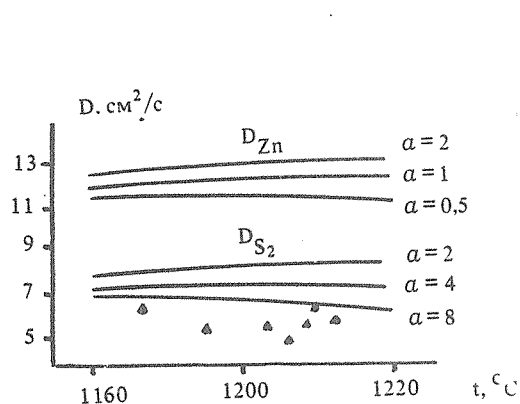


Рис. 1. Расчетные и экспериментальные значения D в парофазной системе $Zn-S_2-He$.

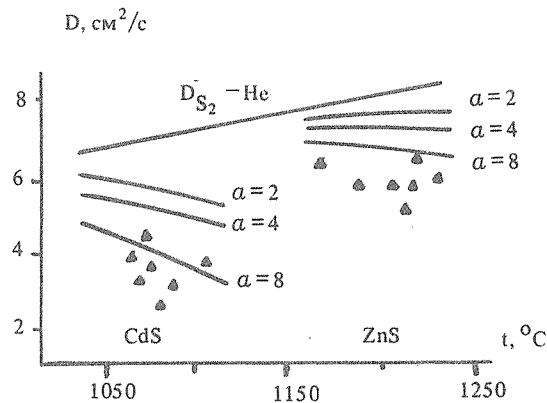


Рис. 2. Расчетные и экспериментальные значения D в парофазных системах $S_2-Cd-He$ и $S_2-Zn-He$.

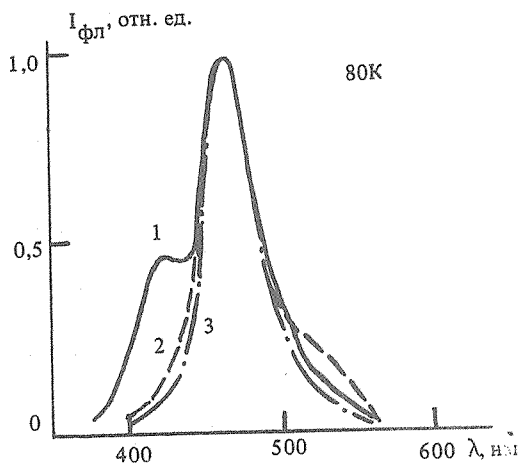


Рис. 3. Спектры ФЛ кристаллов ZnS : 1, 2 — из источника $ZnS-I$, подвергнутого ТО в течение 50 и 150 часов; 3 — из источника $ZnS-II$, подвергнутого ТО в течение 50 ч.

В обоих случаях, по-видимому, лимитирующей стадией массопереноса в паровой фазе является диффузия серы. Различия в экспериментальных величинах D для CdS и ZnS согласуются с расчетными и обусловлены различной температурой выращивания соответствующих кристаллов и различной атомной массой металлов (Cd и Zn).

При этом можно предположить, что одной из причин отклонений $D_{экс}$ от $D_{S_2-Zn-He}$ (рис. 1) при $a = 2$ является нестехиометрический состав паровой фазы.

Для оценки влияния технологических условий выращивания в атмосфере гелия на свойства кристаллов ZnS исследовалась фотолюминесценция (ФЛ) в видимой области спектра. Измерения ФЛ проводились при температуре 80 К. Возбуждение ФЛ осуществлялось лампой ДКСШ-1000 ($\lambda_{возб} = 330$ нм). На

рис. 3 представлены спектры ФЛ кристаллов, выращенных из источника двух видов: ZnS, пересублимированного в потоке H_2S (ZnS-I), и порошкообразного ZnS ET0.035.012.TU (ZnS-II). Для удаления хемосорбированного кислорода перед процессом выращивания кристаллов проводилась термообработка (ТО) источника при температурах $1220 \div 1240$ °C в атмосфере гелия. В спектрах кристаллов, выращенных из источника обоих видов, прошедших ТО (рис. 3, кривые 1, 3), преобладает полоса с $\lambda_{max} \sim 465$ нм — так называемая самоактивированная ФЛ ZnS, а также имеется "плечо" в области $510 \div 530$ нм. На некоторых образцах наблюдается полоса ФЛ в области $410 \div 430$ нм. Исследование спектров ФЛ и спектров возбуждения ФЛ позволило установить, что в кристаллах отсутствует полоса с $\lambda_{max} \sim 500$ нм, связываемая по данным работы /6/ с кислородом. "Плечо" в области $510 \div 530$ нм обусловлено присутствием в спектре ФЛ полосы с $\lambda_{max} = 520$ нм, связываемой с собственными дефектами. Увеличение времени ТО источника с 50 до 150 часов (рис. 3, кривые 1, 2) также не приводит к появлению в спектре ФЛ выращенных кристаллов полосы с максимумом 500 нм.

Таким образом, применение гелия в качестве газа-наполнителя при выращивании кристаллов ZnS методом "свободного роста" позволяет получить сравнительно высокие скорости диффузионного переноса в паровой фазе и, в сочетании с термообработкой источника (ZnS), обеспечивает воспроизводимость люминесцентных свойств кристаллов в области 500 нм. В соответствии с данными /6/, последнее может быть интерпретировано как возможность выращивания в атмосфере гелия кристаллов с низким содержанием неконтролируемой примеси кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марков Е. В., Давыдов А. А. Неорг. матер., 8, № 4, 575 (1971).
2. Flogel P. Kristall und Technik, 6, № 4, 499 (1971).
3. Shiozawa L. R., Jost J. M., Sullivan G. A. Final Technical Report. 1969, Cont. AF 33615-2708.
4. Кузьмин В. Н. Расчетные и экспериментальные методы определения коэффициента диффузии газов. М., Цветметинформация, 1972, с. 50.
5. Клейбанов М. С., Левит А. Д., Панасюк Е. И. Тезисы докл. III Всес. конф. "Термодинамика и материаловедение полупроводников", 1986, т. II, с. 146.
6. Георгобиани А. Н., Демин В. И., Панасюк Е. И. Тезисы докл. III Всес. совещ. "Физика и технология широкозонных полупроводников", 1986, с. 165.

Поступила в редакцию 10 февраля 1987 г.