

СОБСТВЕННЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ  $ZnS:Cu,C1$

Е. И. Панасик, Л. Г. Суслина<sup>\*</sup>, Л. Л. Федоров<sup>\*</sup>

УДК 621.315.532.01:535

В работе проведены спектроскопические и микро-рентгеноспектральные исследования монокристаллов  $ZnS:Cu,C1$ . Из анализа обнаруженных собственных (экситонных) спектров отражения сделан вывод о большой степени гексагональности кристаллов, которая связывается с наличием значительного количества активаторных центров Cu и C1.

Монокристаллы  $ZnS:Cu,C1$  из-за их широкого применения в качестве люминофоров и электролюминофоров исследованы достаточно широко. Основное внимание уделялось изучению спектров, связанных с присутствием активатора в решетке сульфида цинка.

В настоящей работе проведено исследование собственных (экситонных) спектров этого вещества. Полученные данные в совокупности с результатами микрорентгеноспектральных исследований дали однозначную информацию о кристаллической структуре и распределении примесей в решетке  $ZnS$ .

Сульфид цинка может кристаллизоваться в кубической структуре сфалерита, гексагональной структуре вюрцита или в "промежуточном" типе структуры с чередованием слоев, уложенных в кубической и гексагональной последовательности (кристаллы с дефектами упаковки, политипы). Как было установлено ранее [1,2], сведения о кристаллической структуре  $ZnS$  могут быть получены из исследований экситонных спектров сульфида цинка. Так, по положению экситонных линий в спектре, их расщеплению и поляризации можно получить количественную информацию об анизотропии кристалла, то есть определить содержание гексагональной фазы в кристаллах  $ZnS$  [1].

Изученные в работе монокристаллы  $ZnS:Cu,C1$  были выращены сублимационным методом при температуре  $1250-1270^{\circ}C$  в атмосфере

<sup>\*</sup> Физико-Технический институт АН СССР.

ре, содержащей 30% сероводорода и 70% хлористого водорода /3/. Оценки показали, что содержание хлора в кристаллах  $10^{-2}$  ат.%, а меди -  $5 \cdot 10^{-3}$  ат.%. Внешняя огранка выращенных кристаллов свидетельствовала об их анизотропии. Монокристаллы представляли собой призмы размером несколько  $\text{мм}^3$ , при этом ребро пересечения их плоскостей скола  $[11\bar{2}0]$  (с углом пересечения  $120^\circ$ ) образывало направление оптической оси  $\langle 0001 \rangle$ .

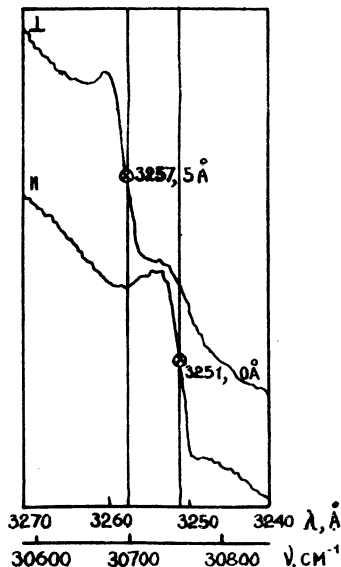
Исследование спектров экситонного отражения проводилось при  $77^\circ\text{K}$  от плоскостей скола с использованием спектрографа ИСП-28 с линейной дисперсией  $18 \text{ \AA}/\text{мм}$  в исследуемой области и фотографической регистрацией спектра.

Проведенные исследования позволили обнаружить четкую экситонную структуру спектров отражения кристаллов. Спектр состоял из трех основных экситонных линий А ( $\lambda = 3257,5 \text{ \AA}$ ) - поляризованной с электрическим вектором света  $E$ , перпендикулярным оптической оси кристалла с, В ( $\lambda = 3251,0 \text{ \AA}$ ) - поляризованной с  $E \parallel c$  (рис.1), и более широкой линии С ( $\lambda = 3193,2 \text{ \AA}$ ), поляризованной преимущественно с  $E \parallel c$  (на рис.1 не показана). Судя по расстоянию между линиями А и В в спектре, их положению и поляризации, в соответствии с данными предыдущих работ /1,2/, содержание гексагональной фазы в кристаллах можно оценить как  $\approx 35\%$ .

Следует при этом отметить, что ширина обнаруженных в этих кристаллах экситонных линий отражения не превышает таковую для нелегированных кристаллов  $\text{ZnS}$ , выращенных из расплава. Это говорит о том, что в этом случае не происходит значительного искажения кристаллической решетки. Этот факт, по-видимому, связан с тем, что ионы хлора, близкие по своему размеру к ионам серы, при замещении атомов серы не приводят к сильным нарушениям периодичности структуры; более того, они могут способствовать "залечиванию" собственных дефектов кристалла, вакансий ионов серы, которые всегда в значительных количествах присутствуют в этих кристаллах /3/.

В нелегированных кристаллах  $\text{ZnS}$ , выращенных указанным выше методом, содержание гексагональной фазы не превышает 10%. Наблюдаемую в нашем случае большую степень гексагональности (35%) следует связать с присутствием значительного количества примесных

центров Cu и Cl. Эти данные находятся в соответствии с результатами работ /2,3/, когда внедрение примеси вызывало увеличение доли гексагональности в кристалле ZnS. В этом явлении примесные



Р и с. I. Микрофотограммы экситонного спектра отражения монокристаллов ZnS:Cu,Cl с концентрациями Cu  $\approx 5 \cdot 10^{-3}$  ат. % и Cl  $\approx 10^{-2}$  ат. %, T = 77°K

центры вызывает локальные искажения кристаллической решетки и тем самым приводят к "сбоям" в чередовании плотно упакованных слоев. При этом можно высказать общее соображение, что если для преимущественно кубической структуры этот "сбой" вызывает увеличение доли гексагонально упакованных слоев, то для кристаллов с преимущественно гексагональной решеткой он будет способствовать сдвигу структуры в сторону кубической. Последнее утверждение требует своей экспериментальной проверки.

На присутствие примесей Cu и Cl в решетке исследованных нами кристаллов сульфида цинка указывают проведенные микро рентге-

геноспектральные исследования<sup>\*)</sup>. В этих опытах изучалось распределение интенсивности характеристического излучения  $K_{\alpha}Cl, L_{\alpha}Cu$  при сканировании электронным зондом поверхности кристалла (плоскость [1120]). Исследования показали, что медь и хлор присутствуют в кристалле и распределены при этом во всем его объеме, о чем свидетельствует появление фона в распределении характеристического излучения этих элементов при перемещении электронного пучка по поверхности образца. При исследованиях можно было наблюдать также осаждение примесей в виде отдельных островков, размером  $\approx 10$  мкм, концентрация которых мала. Наличие таких образований связано с тем, что содержание меди в исследованных образцах ( $\approx 5 \cdot 10^{-3}$  ат%) превышало предел ее растворимости в решетке сульфида цинка, который соответствует концентрации  $\approx 10^{-3}$  ат%) /2/. Проведенный микрорентгеноспектральный анализ одного из таких островков показывает, что он состоит из меди и хлора (при этом концентрация цинка в нем мала), о чем свидетельствует появление максимумов на характеристической кривой излучения  $K_{\alpha}Cl$  и  $L_{\alpha}Cu$  и минимума на кривой  $L_{\alpha}Zn$ . Таким образом, результаты микрорентгеноспектральных исследований указывают на присутствие активаторных примесей меди и хлора как во всем объеме образца, так и осаждение их в виде отдельных вкраплений-островков.

В заключение отметим, что обнаруженная в легированных медью и хлором монокристаллах  $ZnS$  сильная анизотропия (35% гексагональной фазы) связана с присутствием в них большого количества ( $10^{-2} - 10^{-3}$  ат%) активаторных центров, вызывающих локальные деформации кристаллической решетки и ее структурную перестройку.

В заключение авторы благодарят М. В. Фока за обсуждение.

Поступила в редакцию  
15 января 1975 г.

---

\*) Авторы признательны С. Г. Конникову за съемку характеристических рентгеновских спектров. Эти исследования были проведены на микрорентгеновском анализаторе IXA-5A.

## Л и т е р а т у р а

1. Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус, Л. Г. Суслина, Д. Л. Федоров, Е. Б. Шадрин. ФТТ, 13, 355I (1971).
2. L. G. Suslina, D. L. Fedorov. Phys. Stat. Sol., 21, 389 (1974).
3. З. П. Илюхина, Е. И. Панасик, Е. Ф. Туницкая, Т. Ф. Филина. Люминесценция и нелинейная оптика, 59, 38 (1972).