

ERFAHRUNGEN ÜBER DIE HERSTELLUNG VON ZnS-EINKRISTALLEN

Von

P. KOVÁCS und J. SZABÓ

FORSCHUNGSINSTITUT FÜR TECHNISCHE PHYSIK DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, UND FORSCHUNGSINSTITUT FÜR DIE NACHRICHTENTECHNISCHE INDUSTRIE,
BUDAPEST

(Vorgelegt von G. Szigeti)

ZnS-Einkristalle werden als Modelle zur Untersuchung der Elektrolumineszenz mit der abgeänderten FRERICHS'schen Methode hergestellt. Die Wirkung der verschiedenen Faktoren — Trägergase, Flussmaterialien, Wärmebehandlungen, Verunreinigungen des Ausgangsmaterials, Temperaturverteilung — auf Grösse, Form und Eigenschaften der entstandenen Einkristalle wurde geprüft und es werden Angaben betreffs des Verunreinigungsgehaltes des Ausgangsstoffes und der aus demselben entstandenen Einkristalle gemacht. Die Kristallstruktur wird erörtert und mikroskopische, Elektronenbeugungs- und Röntgenaufnahmen werden wiedergegeben.

In den vergangenen Jahren ist die Halbleiterforschung und innerhalb dieser auf dem Gebiete der Elektrolumineszenzforschung der ZnS-Leuchtstoff und die aus ihm gebildeten Einkristalle in den Mittelpunkt des Interesses getreten. Die natürliche ZnS-Blende kommt zur Grundlagenforschung nicht in Frage, da einerseits die strukturellen Verhältnisse nicht genau definiert sind und andererseits die vorkommenden Verunreinigungen sehr verschieden voneinander sein können und diese Faktoren die Resultate beeinflussen.

Zum Teil ist es auf diese Tatsache zurückführbar, dass die theoretischen Fragen und auch das Problem der praktischen Anwendung der Elektrolumineszenz noch nicht gelöst worden sind. Mit der Klärung der Verhältnisse bezüglich des Reinheitsgrades und der Fehlstellenkonzentration, wie dies im Falle von Germanium bereits der Fall ist, können wir der Lösung der Probleme viel näher kommen.

Nach den anfänglichen Untersuchungen die von LORENZ [1] im Jahre 1891, von ALLEN und CRENSCHAW [2] im Jahre 1912, und TIEDE und SCHLEEDE [3] im Jahre 1920 durchgeführt wurden, hat man sich für eine lange Zeit mit der Herstellung und Untersuchung synthetischer ZnS-Einkristalle nicht befasst.

FRERICHS [4] arbeitete das erste anwendbare Verfahren für die Züchtung synthetischer Einkristalle im Jahre 1947 für das in vielen Hinsichten sehr ähnliche CdS aus. Dieses sogenannte dynamische Verfahren wurde von mehreren Forschern verwendet und weiterentwickelt, so von KRUMBIEGEL [5] im Jahre 1954, KREMHELLER [6] im Jahre 1955, ORANOVSKIJ, PANASZJUK und FEDJUSIN [7] im Jahre 1959, GROSZ und SUSLINA [8], MATSIMIRA, FUJISAKI und TANABE [9] im Jahre 1958 und NISHIMURA und TANABE [10] im Jahre 1959.

Das andere grundlegende Verfahren, die sogenannte statische Methode, wurde von REYNOLDS und CZYZAK [11] im Jahre 1950 ausgearbeitet, und dann von PIPER [12] im Jahre 1952, TOMLINSON [13] im Jahre 1956, HAMILTON [14] und REYNOLDS und GREEN [15] im Jahre 1958 weiterentwickelt.

Es wurden auch andere Verfahren für die Züchtung von ZnS-Einkristallen ausgearbeitet, viele Zeichen weisen aber darauf hin, dass die Möglichkeiten zu deren Durchführung die Ergebnisse der zwei früher erwähnten Methoden nicht erreicht haben. So ist z. B. die hydrothermale Methode, die sich bei der Herstellung von Quarz und Saphir gut bewährt hat, wegen ihrer technischen Schwierigkeiten bei der Herstellung von ZnS-Einkristallen noch kaum angewandt. Allerdings liefert diese Methode für die Herstellung sehr reiner ZnS-Einkristalle gute Resultate. Obwohl man die statische und dynamische Methode bei der Herstellung von ZnS-Einkristallen gleichfalls anwendet, bringen die Eigenschaften der Materialien wesentliche Unterschiede zwischen der Züchtung des CdS oder ZnS-Einkristallen mit sich. Vorzügliche Eigenschaften bestehen im Falle des CdS, so z. B. ist dieses leichter zu reinigen, die Züchtung erfolgt bei niederen Temperaturen, die hexagonale Kristallmodifikation ist relative leicht und rein herstellbar — dagegen ist die Züchtungstemperatur des ZnS viel höher als die des CdS, und dies bedeutet, dass das lumineszenzreine Pulver mit Silizium verunreinigt wird.

Weiterhin werden die morphologischen Umstände von mehreren Faktoren beeinflusst.

Wir verwendeten bei unseren Züchtungsversuchen chemisch gefälltes Pulver, welches teils von der Firma Tungstam, teils von uns hergestellt worden war. Wir entschieden uns zuerst für die Anwendung der dynamischen Methode, obwohl wir damit rechnen mussten, dass die Kristalle relativ klein werden. Die Methode hat jedoch den Vorteil, dass das Erhalten der entstandenen Kristalle bedeutend vielseitiger ist, als bei anderen Methoden, sodass die erforderlichen physikalischen Untersuchungen besser ausführbar und auswertbar sind.

Der zur Züchtung verwendete Ofen hatte zwei Zonen, in welchen anfangs die gewünschten Temperaturgradienten durch Änderung der Gewindedichte des Drahtes hergestellt und später nach mehreren Änderungen gemäss der schematischen Abb. 1 durchgeführt wurden. Die Länge des Ofens war 960 mm, der Durchmesser 600 mm, in der Mittelaxe befand sich ein dickwandiges Quarzrohr, das mit Kanthal A umwickelt und dessen Durchmesser 70 mm war. Der Zwischenraum war mit Isoliermaterial gefüllt. In das umwickelte Quarzrohr war ein transparentes Quarzrohr mit 50 mm Durchmesser eingeschoben, beide Enden waren mit Schliffen versehen. In diesem Rohr spielte sich die Züchtungsreaktion ab. In der Mitte befand sich ein Schiffchen mit sublimierendem Pulver und darüber zwei Quarzröhre: das eine schützte das Platinrhodium-Platin-Thermoelement, das andere diente für die Einströmung des Schwefelwasserstoffes. Auf derselben Seite der Haube befand sich das Einflussrohr des Transportgases

Das andere Ende des Rohres hatte eine Mantelkühlung, und von dieser Seite konnte das zweite Thermoelement für die Temperaturmessung in die Züchtungszone eingeführt werden. Bei den beiden Thermoelementen war der gebildete Thermostrom mit einem Galvanometer von einer Empfindlichkeit von 10^{-9} A nach gegebener Kompensation registrierbar. Beide Zonen waren voneinander getrennt regulierbar. Die Effektivleistung war ungefähr 3,6 kW. Die benützte

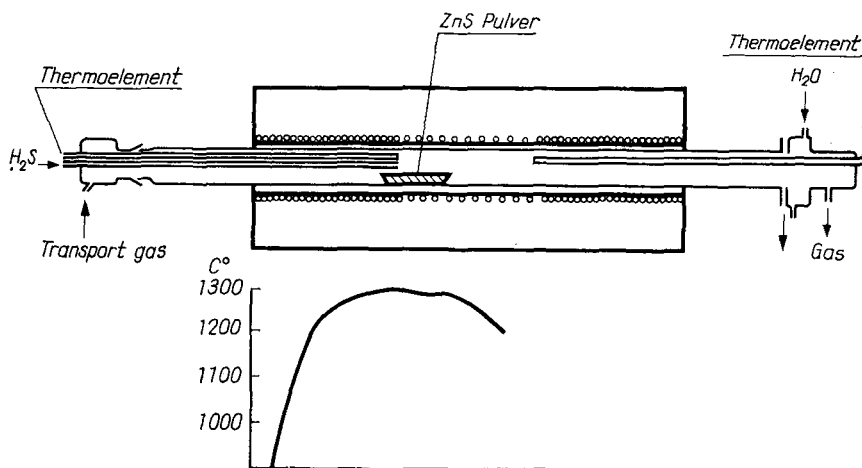


Abb. 1

Höchsttemperatur war 1300°C mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$. Als Transportgas verwendeten wir Gemische des Schwefelwasserstoffes mit H_2 , N_2 , Ar und Formiergas. Die verwendeten Gase wurden in der üblichen Weise gereinigt. Pro Beschickung sublimierten wir 50--60 g ZnS aus dem Schiffchen. Das Pulver wurde 24 Stunden lang bei 200°C und 300 Torr Druck vorbehandelt. Der Ofen wurde auf 200°C erwärmt bevor das Schiffchen hineingelegt wurde. Bei dieser Temperatur wurde das Rohr mit dem Gemisch aus H_2S und dem verwendeten Gase durchgespült. Danach wurde der Ofen aufgeheizt, und bis die Züchtungstemperatur erreicht wurde, liessen wir einen ganz geringen Gasstrom ins Rohr hineinströmen und während dieser Zeitdauer war die Gasstromgeschwindigkeit 1 cm/min. Nachdem die Sublimationstemperatur erreicht wurde, erhöhte man die Strömungsgeschwindigkeit auf 3—5 cm/min. Die Sublimationstemperatur wurde zwischen 1200 — 1300°C und die Züchtungstemperatur zwischen 1100 — 1200°C gehalten. Der Ofen erreichte die Gleichgewichtstemperatur in 3—4 Stunden, und die Sublimation dauerte 8 Stunden. Unter optimalen Umständen verflüchtigt sich das Pulver völlig. Trotz der ziemlich grossen Wärmekapazität kühlte sich der Ofen verhältnismässig schnell nach dem Ausschalten ab, deswegen wurde neuerdings die Abkühlung nach einem vorher bestimmten Programm gesteuert.

Das Quarzrohr und die Zubehörteile wurden vor jeder Züchtung durch Waschen mit Salzsäure und Königswasser gereinigt.

Im folgenden wollen wir über die Ergebnisse berichten, die wir bei den Sublimationsversuchen durch die Änderung der verschiedenen Parameter gewonnen haben.

Die die Form und Grösse der entstehenden Kristalle beeinflussenden Faktoren

Die Form der gebildeten Kristalle wird von mehreren Faktoren beeinflusst: bei niedrigen Temperaturen wachsen Nadeln, bei höheren Temperaturen Prismen oder Lamellen. Bei unseren Versuchen machten wir die Erfahrung, dass unter denselben Umständen die grössten Kristalle bei einem Gemisch von $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ wachsen. Die optimalen Volumenverhältnisse waren dann 2 : 1. Kleinere Kristalle bekamen wir bei der Verwendung von $\text{H}_2\text{S}-\text{Ar}$ und die kleinsten bei $\text{H}_2\text{S}-\text{N}_2$ Gasmisch.

Diese Reihenfolge stimmt mit der Wärmeleitfähigkeit der neben dem H_2S vorhandenen Gaskomponenten überein. Dies beweist, dass die verwandten Gase abgesehen von dem ZnS -Transport, eine wesentliche Rolle bei dem Wärmeenergietransport spielen, der die Keimbildung und die Wachstumsrichtung beeinflusst, die ihrerseits wieder die Grösse und Form der Kristalle beeinflussen. Verlauf des Temperaturgradientes ist auch massgebend: wenn der Gradient $10-20^\circ \text{C/cm}$ ist, so bekommen wir in allgemeinen Nadeln, bei $30-40^\circ \text{C/cm}$ Prismen, und bei einem sehr steilen Verlauf, d. h. $60-90^\circ \text{C/cm}$ erhalten wir Zwillingkristalle.

Schmelzmittelwirkung

Bei diesen Versuchen mussten wir feststellen, dass reines ZnS keine guten Resultate gibt. Die Resultate waren nicht gut reproduzierbar und wirklich grosse Einkristalle konnten wir nicht züchten. Die aus reinem ZnS gewonnenen Einkristalle waren meistens ziemlich klein, voll von Spannungen und ihre Struktur war inhomogen. Bei der selben Temperatur, dem Gasmisch und der gleichen Gasmenge zeigten die gebildeten Einkristalle eine grosse Streuung. Im Schiffchen blieb immer ZnS Pulver zurück. Das zurückgebliebene Material war stark gesintert, röntgenographische Untersuchungen zeigten eine kubische Modifikation. Wir haben angenommen, dass der kubisch-hexagonale Übergang bei der Sublimation eine grosse Rolle spielt. Daten aus der Fachliteratur und experimentelle Ergebnisse zeigten, dass bei gegebener Temperatur und Zeit die entstehende Struktur durch Schmelzmittelwirkung beeinflusst werden kann. Solche Untersuchungen wurden von RIEHL und ORTMANN [16] im Jahre 1957,

und von KREMBELLER und FARIA [17] im Jahre 1960 durchgeführt. Wir machten Versuche mit 2% ZnCl₂, 2% NaCl, 4% SrCl₂, 4% SrCl₂ + 0,1% ZnO. Bei Verwendungen mit SrCl₂ gelang die Sublimation immer restlos.

Die gewonnenen Einkristalle waren gross, das Gewicht war bei einigen über 1 g, und die Zahl der Fehlstellen war gering.

Wir haben die für die Herstellung von Einkristallen verwendeten Grundstoffe und die aus denselben gebildeten Einkristalle auf Verunreinigungsgehalt untersuchen lassen. Das Resultat der Untersuchung ist in Tabelle 1 angegeben. Aus den Daten können wir sehen, dass sich das Kupfer in den Einkristallen in kleinerem, das Magnesium und Silizium aber in grösserem Masse anreichern. In den Einkristallen ist auch Eisen in nachweisbarer und Strontium in einer grösseren Menge vorhanden. Die Untersuchung der Volumen- und Oberflächenverteilung der Körnchen sowie die Untersuchung der Wirkung des Vorhandenseins von Silizium und Strontium ist im Gange. Wir geben einige Aufnahmen von den durch verschiedene Prozesse hergestellten Einkristallen wieder.

In Abb. 2 zeigen wir ein aus vorwiegend nadelförmigen Kristallen bestehendes Einkristallaggregat, ohne Zusatzstoff, welches wir am Entstehungsort photographiert haben. Diese Kristalle waren ungefähr 20 mm lang.

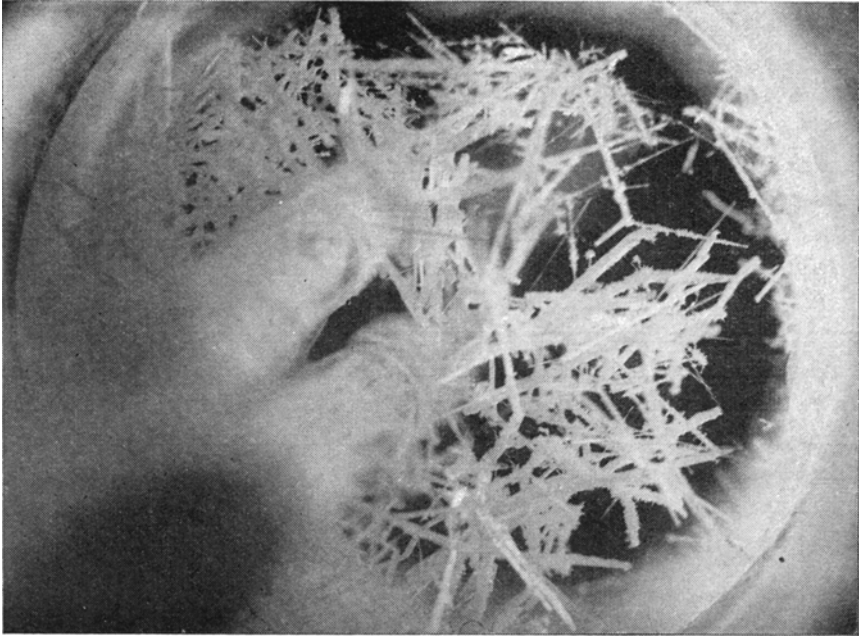
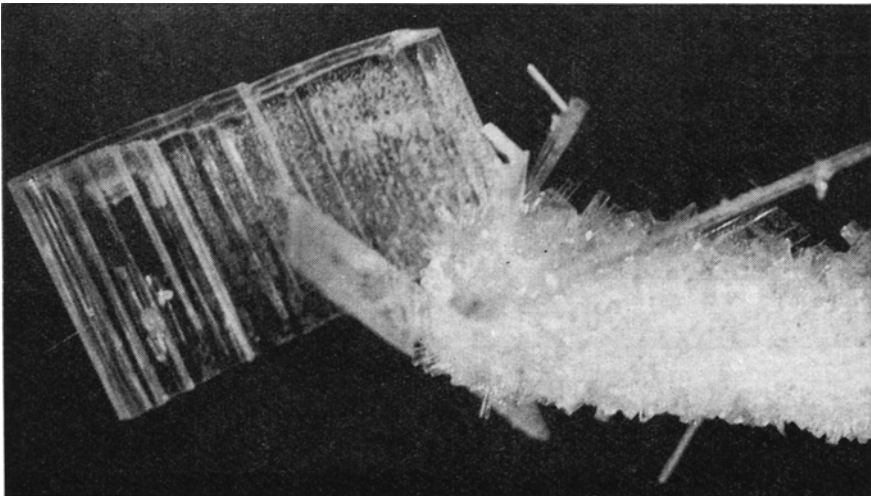
Tabelle 1
Verunreinigungsgehalt g/g ZnS

	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Sr
I. Grundmaterial	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	—	—
II. Grundmaterial	$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	—	—
I. Einkristall	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$>10^{-3}$
II. Einkristall	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$>10^{-3}$

In Abb. 3 ist ein Kristall dargestellt, mit dem Schmelzmittel SrCl₂. Dieser Kristall war am Ende des das Thermoelement umfassenden Quarzrohres gewachsen. Das folgende Bild (Abb. 4.) zeigt denselben Kristall nach Präparation, die Grösse des Kristalls ist 20 × 1 × 1 mm.

Ein anderer grosser Kristall, der in der Mitte sehr schön und regelmässig gewachsen ist, wird in Abb. 5. wiedergegeben.

Kristalle verschiedener Formen und Grössen sind in Abb. 6 abgebildet. In der Abb. 7 zeigen wir einige mikroskopische Aufnahmen: die im Bild gezeigten vier Kristalle sind bei einer Temperatur von etwa 1260° C aus reinem ZnS Pulver gewachsen. Sie zeigen eine Lamellenstruktur. Der auf der rechten Seite sichtbare Kristall ist der reinste, die anderen Kristalle wurden in freier Luft in einem chemischen Laboratorium gehalten.

*Abb. 2**Abb. 3*

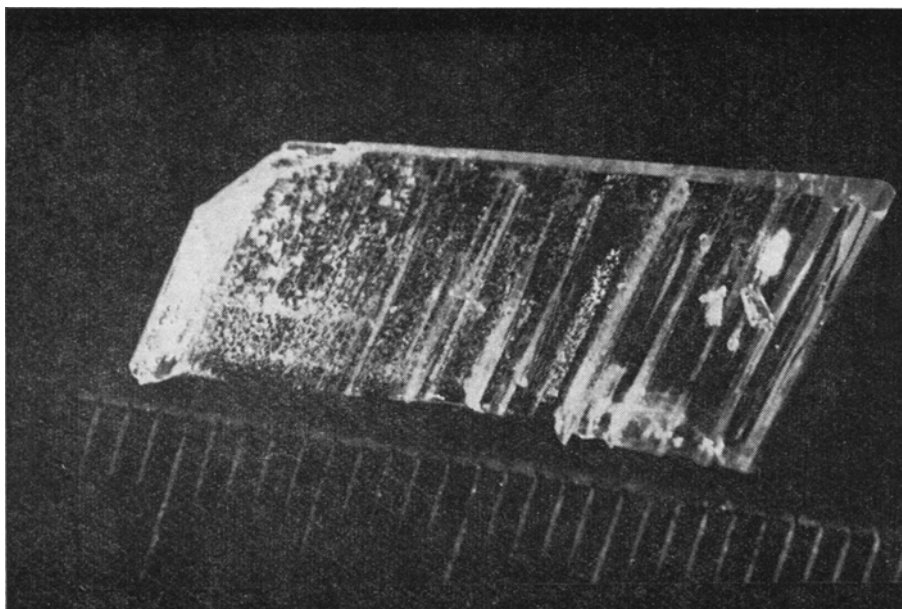


Abb. 4

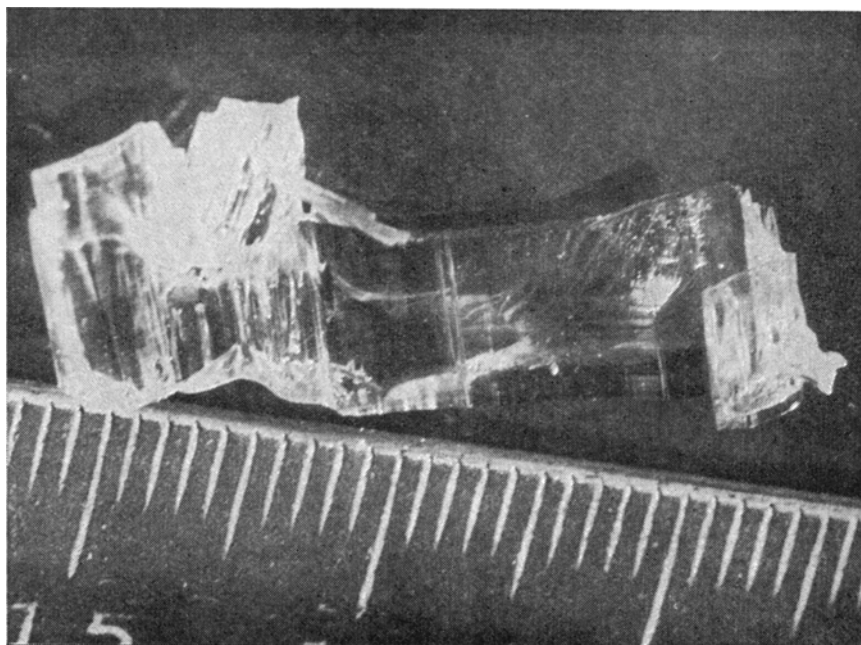


Abb. 5

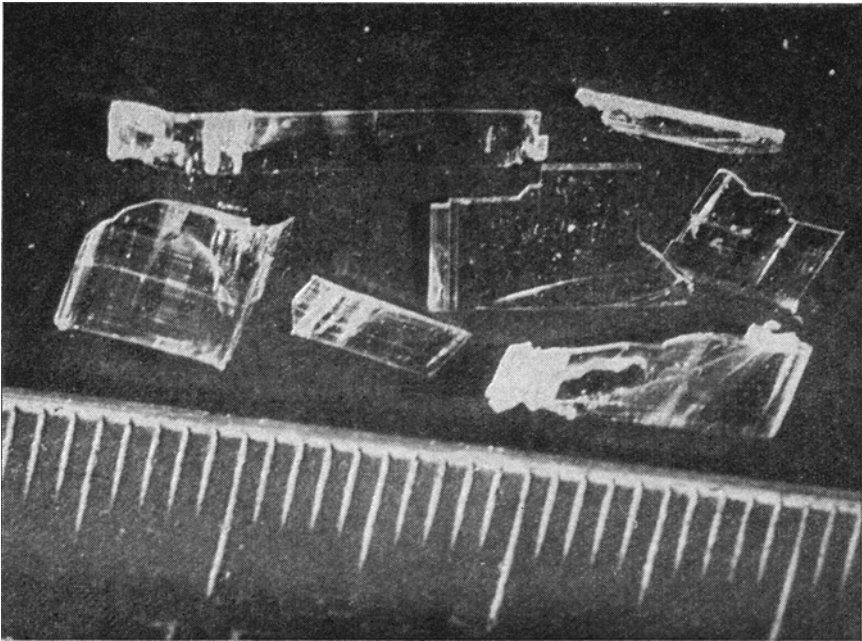
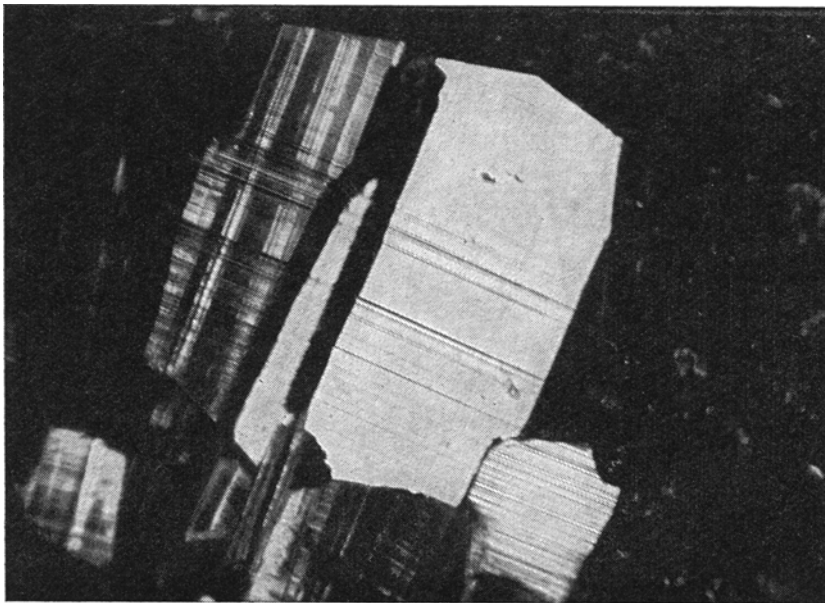
*Abb. 6**Abb. 7*

Abb. 8 stellt eine mikroskopische Aufnahme von einem ziemlich regelmäßig gewachsenen Kristall dar (Vergr. $120\times$). Ein in Dunkelfeld aufgenommener Kristall wird in Abb. 9a gezeigt. Das Bild (Abb. 9b) zeigt ein Flächenzeilen desselben Kristalls in Hellichtaufnahme. In der Dunkelfeldaufnahme und dieselben Elemente sichtbar, daraus kann man darauf folgern, dass die untersuchten Elemente der Flächen nicht in der selben Ebene liegen. Die einzelnen Elemente bilden miteinander Winkel und im Dunkelfeld gelangt wegen

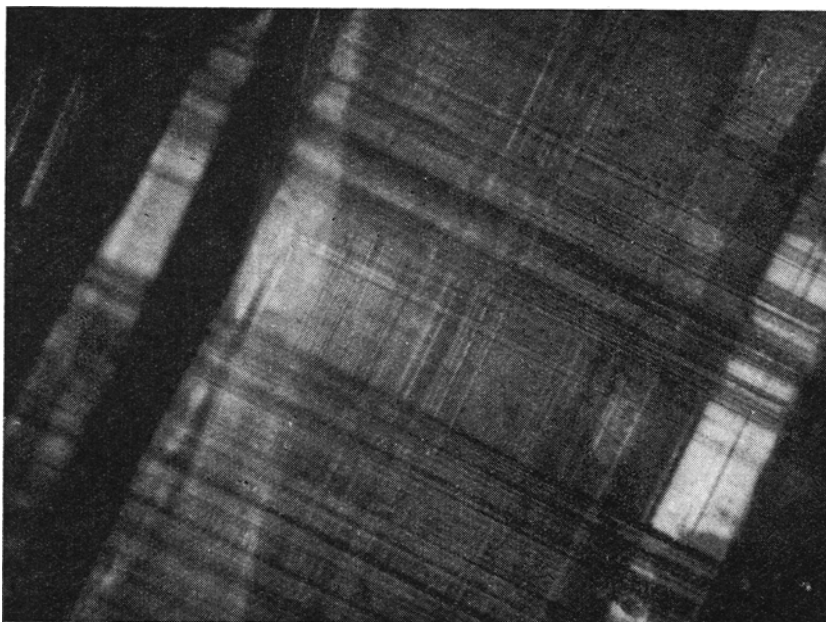
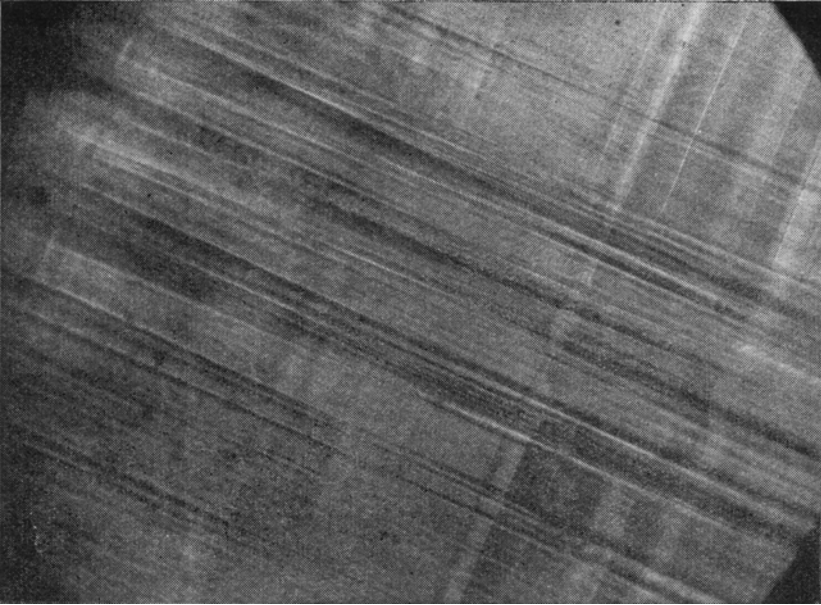
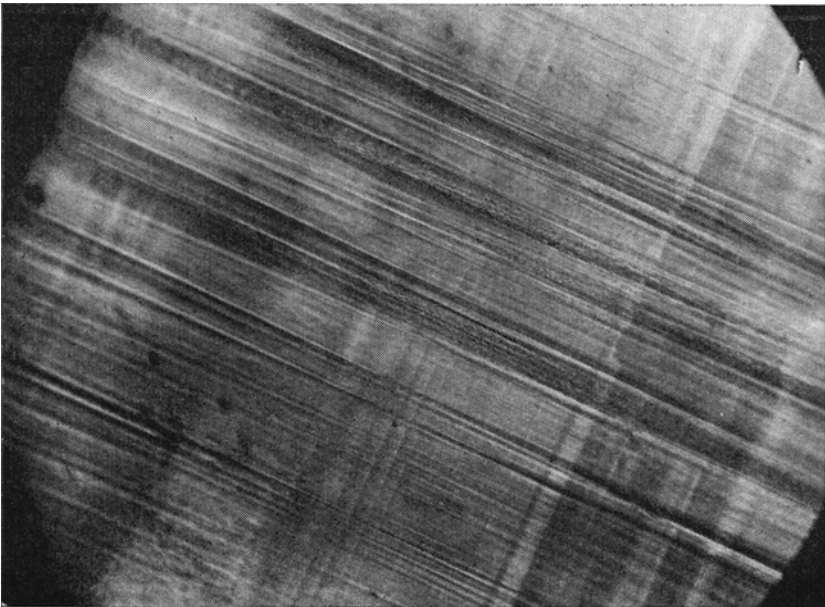


Abb. 8

des Winkels zwischen dem reflektierten Licht und der Oberflächennormale kein reflektiertes Licht in das Objektiv des Mikroskopes. Die Kristalle zeigten bei gekreuzten Nicol-Prismen teils dunkle, teils helle, also kubische und hexagonale Gebiete. Es wurde beobachtet, dass die hellen Teile verschiedene Farben (blau, türkis, orange) zeigten. Diese Farbtonunterschiede können auf Grund des oben Gesagten gut gedeutet werden. Die röntgenographische Untersuchungen zeigten, dass die aufeinander folgenden Wachstumsebenen an einigen Stellen eine Abweichung von etwa 30 Winkelminuten aufweisen.

Die elektronenmikroskopische Aufnahme (Abb. 10) wurde mittels eines, an einer ausgewählten Gitterebene gebeugten Elektronenbündels gemacht. Die Bilder der Gitterebenen zeigen eine Moiréstruktur, die durch die kleinen Beugungswinkel der einzelnen Kristallteilchen verursacht ist. Auf Grund der Struktur fanden wir, dass die Winkelstreuung zwischen 20—50 Minuten lag.

*Abb. 9a**Abb. 9b*

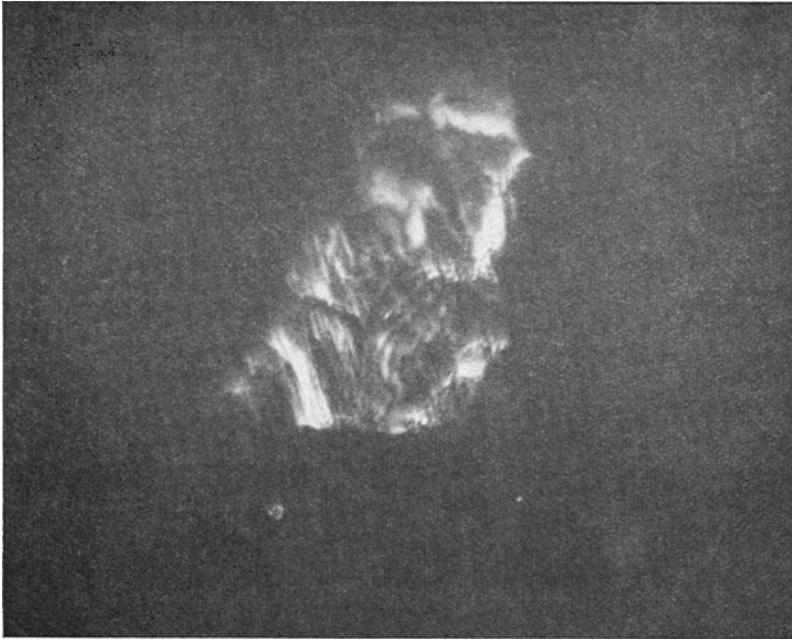


Abb. 10

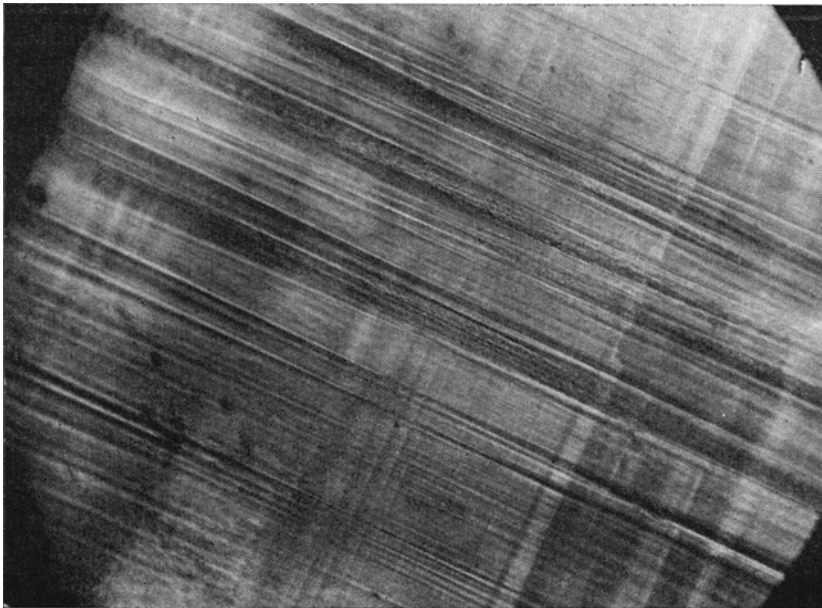


Abb. 11a

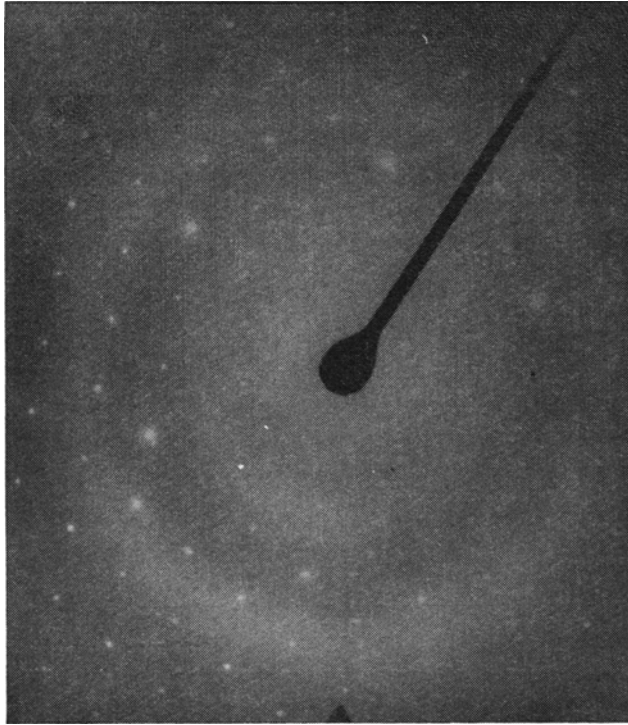


Abb. 11b

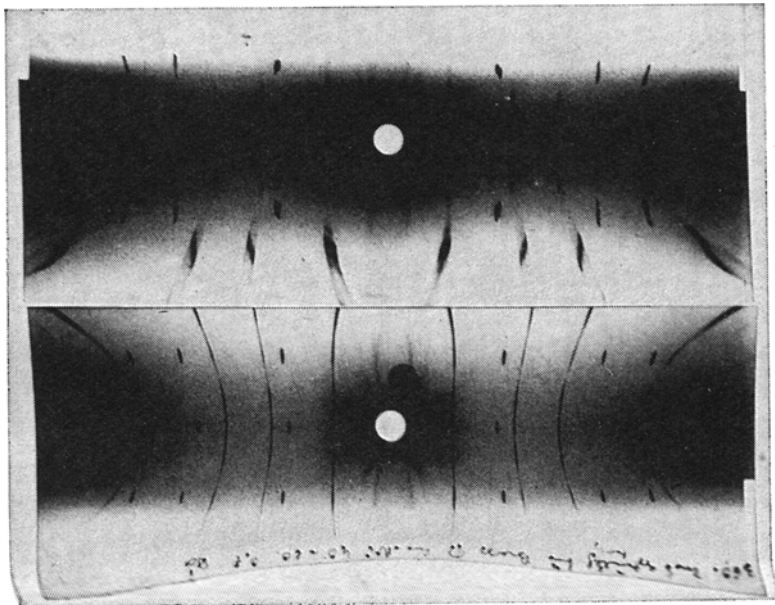


Abb. 12

Die Abbildungen 11a—b zeigen zwei Elektronendiffraktionsaufnahmen desselben Kristalls, am zweiten Bild ist die Reflexion an (300) durch wiederholte Exposition durch das Blendenbild bezeichnet.

Während der Einstellung der Elektronendiffraktionsaufnahmen wurden die Kristalle gedreht, dabei änderte sich die Lumineszenzfarbe von blau-grün auf gelb-grün. Man kann annehmen, dass das Elektronenbündel die inneren Teile der gestrichelten Flächen nur unter einem sehr steilen Winkel erreichte, wobei verschiedene Fehlstellen angeregt wurden. Einen ähnlichen Effekt hat RADELT [18] im Jahre 1960 bei CdS-Kristallen beobachtet, bei Anregung mit UV-Licht.

Es wurden auch Röntgendiffraktions-, Rotations- und Laue-Aufnahmen gemacht. Aus diesen konnte man die Winkelabweichung der Kristallite berechnen. Die Rechnung ergab 30 Winkelminuten, in guter Übereinstimmung mit den Elektronendiffraktionsaufnahmen. Laut der Erfahrungen waren die Nadeln meistens hexagonal C6mC, die blattförmigen oder Prismen wuchsen meistens in kubischer F43m Kristallmodifikation. Sie entstanden jedoch im allgemeinen nicht in der reinen Modifikation, sondern die Flächen waren mit diffusen Strichen zusammengebunden. Wie es in den Abb. 12—13 zu sehen ist, hatten die Kristalle eine gemischte Struktur. Die in der hexagonalen Phase gefundenen Anpassungsfehler traten als kleine kubische Kristallgebiete und die in der kubischer Modifikation gefundenen als kleine hexagonale Kristallgebiete auf.

Zusammenfassung

Wir haben über die Untersuchungen berichtet, welche wir bei der Herstellung von ZnS-Einkristallen in unserem Institut durchgeführt haben. Die Arbeit ist nicht abgeschlossen. Unsere weitere Aufgabe besteht darin, bei Aufrechterhaltung der Kristallabmessungen die Reinheit und Homogenität der Einkristalle wesentlich zu erhöhen. Es wurden weitere Untersuchungen begonnen, die das Ziel haben, das bisherige qualitative Bild durch Messung der einzelnen Faktoren quantitativ zu bestätigen.

Wir danken Herrn G. SZIGETI, Mitglied der ungarischen Akademie der Wissenschaften für sein stetes Interesse an unserer Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge.

Herrn J. PÓCZA, Kandidat der physikalischen Wissenschaften und Herrn Z. MORLIN sei für die mikroskopischen und Elektronendiffraktionsaufnahmen und für die wertvollen Diskussionen über morphologische Fragen aufrichtig gedankt.

LITERATUR

1. R. LORENZ, Chem. Berichte, **24**, 1501, 1891.
2. E. T. ALLEN und J. L. CRENSHAW, Am. J. Sci., **34**, 341 1912.
3. F. TIEDE und A. SCHLEDE, Ber. deut. chem. Ges., **53B**, 71, 1920.
4. R. FRERICHS, Phys. Rev., **72**, 594, 1947.
5. J. KRUMBIEGEL, Z. Naturforschung, **9a**, 903, 1954.
6. A. KREMHELTER, Sylvania Technologist, **8**, 11, 1955; J. El. Chem. Soc. **107**, 422, 1960
7. V. E. ORANOVSKIJ, E. I. PANASZJUK und B. T. FEDJUSIN, Inzs. Fiz. Zsurn., **2**, 39, 1959.
8. E. F. GROSZ und L. G. SZUSZLINA, Zsurn. Opt. i Szpektr., **5**, 115, 1959.
9. T. MATSUMURA, H. FUJISAKI und Y. TANABA, Sci. Rep. Tóhoku Univ., **10**, 459, 1958.
10. J. NISHIMURA und Y. TANABE, Bul. Res. Inst. Sci. Meas., **7**, 215, 1959.
11. D. C. REYNOLDS und S. J. CZYZAK, Phys. Rev., **79**, 543, 1950.
12. W. W. PIPER, J. Chem. Phys., **20**, 1343, 1952.
13. T. B. TOMLINSON, J. Electronics, **2**, 293, 1956.
14. D. R. HAMILTON, Brit. J. Appl. Phys., **9**, 103, 1958.
15. D. C. REYNOLDS und L. C. GREENE, J. Chem. Phys., **29**, 1375, 1958.
16. N. RIEHL und H. ORTMANN, Über den Aufbau der ZnS-luminophore, Chemie, Weinheim Bergstr., 1957.
17. A. KREMHELTER und S. FARIA, J. El. Chem. Soc., **107**, 891, 1960.
18. H. RADELT, Wiss. Z. Humboldt Univ. Berlin, Math.-Nat. R. IX. (1959/60).

ОПЫТЫ ПО ВЫРАЩИВАНИЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ ZnS

П. КОВАЧ и Я. САБО

Резюме

Для исследования явления электролюминесценции были изготовлены монокристаллы ZnS. Для выращивания применялся измененный метод Фрерикса. Исследовалось влияние различных факторов: газовой атмосферы, плавней, примесей исходного вещества и температурной обработки, температурного градиента на форму, размеры и свойства полученных кристаллов. Приводятся данные содержания примесей исходного вещества и полученных из него кристаллов. Рассматривается структура кристаллов и приводятся микроскопические, электронномикроскопические, электроннодифракционные и рентгеновские снимки. Дается представление о механизме роста кристаллов.