## Преобразование центров люминесценции CVD-ZnS при газостатировании

© Н.К. Морозова<sup>¶</sup>, И.А. Каретников, В.Г. Плотниченко, Е.М. Гаврищук, Э.В. Яшина, В.Б. Иконников Московский энергетический институт (Технический университет), 111250 Москва, Россия

(Получена 15 апреля 2003 г. Принята к печати 22 апреля 2003 г.)

По спектрам катодолюминесценции и оптического пропускания выявлено влияние высоких давлений газостатирования (1500 атм при  $1000^{\circ}$ C) на равновесие собственных точечных дефектов сульфида цинка, выращенного CVD-технологией (химическим газофазным осаждением) с избытком цинка. Сняты спектры катодолюминесценции при  $80-300\,\mathrm{K}$  и уровнях возбуждения  $10^{22}$  и  $10^{26}\,\mathrm{cm}^{-3}\cdot\mathrm{c}^{-1}$ , а также спектры пропускания в диапазоне длин волн  $4-12\,\mathrm{mkm}$  при  $300\,\mathrm{K}$ . Обнаружено, что газостатирование преобразует SA-свечение: возникает и усиливается на 1-3 порядка коротковолновая компонента  $415\,\mathrm{mm}$ , и гаснет длинноволновая компонента  $445\,\mathrm{mm}$ , наблюдавшаяся в исходных кристаллах. Одновременно при газостатировании исчезает полоса катодолюминесценции  $850\,\mathrm{mm}$ , обусловленная вакансиями  $V_{\rm S}$ . Эти эффекты объясняются частичным выходом избыточного цинка ( $Zn_i$ ) из кристаллов и дополнительным встраиванием кислорода в узлы решетки ( $O_{\rm S}$ ). Обнаружена дублетная полоса  $I_1$  в области  $\sim 331-332\,\mathrm{mm}$  при  $80\,\mathrm{K}$ , или  $\sim 342-343\,\mathrm{mm}$  при  $300\,\mathrm{K}$ , обусловленная экситонами, связанными на акцепторных уровнях кислородных центров. Эта полоса доминирует в катодолюминесценции при уровне возбуждения  $10^{26}\,\mathrm{cm}^{-3}\cdot\mathrm{c}^{-1}$ . После газостатирования проявляются следы фазы ZnO как в спектрах катодолюминесценции ( $730\,\mathrm{mm}$ ), так и в спектрах пропускания ( $6-7\,\mathrm{mm}$ ).

Новые технологии получения из газовой фазы чистых с управляемым составом материалов A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> позволяют получить сведения о природе глубоких кислородных центров, ответственных за так называемую "самоактивированную люминесценцию", поскольку кислород остается в таких материалах единственной примесью, присутствующей в больших концентрациях. В работе [1] предложена классификация кислородных полос. При этом все основные группы "самоактивированных" полос в чистых кристаллах  $A^{II}B^{VI}$  связывались с изолированным кислородом в узлах решетки O<sub>S</sub>. Согласно принятой кристаллохимической модели, как и ее теоретическим обоснованиям [1-3], O<sub>S</sub> формирует ближайшее окружение и создает взаимосвязанную совокупность дефектов. Эту совокупность дефектов, с одной стороны, можно рассматривать как изолированный изоэлектронный центр, с другой — как комплекс, который существует только во взаимодействии его составляющих. Изменение зарядового состояния собственных точечных дефектов в пределах области гомогенности приводит к изменению зарядового состояния всего комплекса (кислородного центра) и соответствующей ему люминесценции кристалла. Для чистого по посторонним примесям ZnS наблюдаются три группы кислородных полос: I — SA, синее свечение 445 (415) нм; II — SAL, ультрафиолетовое свечение  $\sim 355-370\,\mathrm{hm}$ ; III — зеленое свечение 510-520 нм. Первая из них реализуется, если кислородный центр находится в решетке с избытком цинка, вторая — в кристалле стехиометрического состава, третья — при значительном избытке серы, т. е. избытке

В работе [4] на ZnSe подтверждена взаимозависимость полос спектра связанных экситонов (BE) с акцепторными уровнями кислородных центров SAL. Аналогичная

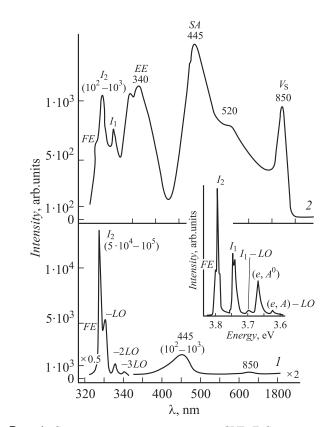
полоса BE 329 нм (100 K) наблюдалась и на образцах ZnS с SAL-свечением [5], выращенных в гидротермальных условиях. Она испытывала сверхлинейное усиление с интенсивностью возбуждения, оставаясь единственной в спектрах.

В связи с этим нами было проведено исследование конденсатов ZnS, полученных методом химического газофазного осаждения (CVD) при температуре  $600^{\circ}$ С и избытке цинка (отношение [Zn] / [H<sub>2</sub>S] = 1.1-0.9) [6]. В соответствии с равновесием в системе собственных точечных дефектов [5] такой сульфид содержит собственные доноры: избыточный над стехиометрией межузельный цинк Zn<sub>i</sub> и вакансии серы  $V_{\rm S}$ .

Такие конденсаты после выращивания были подвергнуты газостатированию при высоких давлениях, до  $1500\,\mathrm{arm}$ , и температуре  $\sim 1000^\circ\mathrm{C}$ . Высокие давления, способствуя уплотнению кристалла, воздействуют на равновесие в системе собственных точечных дефектов таким образом, чтобы уменьшить объем элементарной ячейки. При этом следует ожидать уменьшения концентрации всех дефектов [7] и прежде всего преобладающего в исходных кристаллах межузельного цинка  $\mathrm{Zn}_i$ . Кроме того, возможно уменьшение концентрации вакансий  $V_\mathrm{S}$  или образование новых дефектов, меньшего размера, например:  $V_\mathrm{S} + \mathrm{O}_i \to \mathrm{O}_\mathrm{S}$ .

Исследования спектров катодолюминесценции (КЛ) проводились первоначально при низком уровне возбуждения,  $10^{22}$  см $^{-3} \cdot c^{-1}$ , когда спектры в основном определяются глубокими уровнями дефектов и их комплексов. Детали методики исследования CVD-конденсатов описаны в [1]. Кроме того, мы приводим результаты исследования импульсной КЛ при плотности возбуждения  $10^{26}$  см $^{-3} \cdot c^{-1}$ , выполненные по методике [8]. Следует отметить, что в ZnS всегда присутствует кислород в концентрации больше  $10^{18}$  см $^{-3}$ , почти до предела его

<sup>¶</sup> E-mail: MorozovaNK@mpei.ru



**Рис. 1.** Спектры катодолюминесценции CVD-ZnS, полученного с использованием ректифицированного (I) и неректифицированного (2)  $H_2S$  при отношении  $[Zn]/[H_2S] \approx 1.07$ . Уровень возбуждения  $10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}\cdot\mathrm{c}^{-1}$ ,  $T=80\,\mathrm{K}$ . Приведены длины волн в нм и (в скобках) интенсивности основных полос — типичные или конкретные. На вставке — фрагмент спектра фотолюминесценции при  $10\,\mathrm{K}$  [13].

растворимости [9], так как эта примесь по термохимическим данным родственна решетке соединений  $A^{II}B^{VI}$ , содержится в исходных продуктах и обычно не контролируется.

Согласно представлениям [1], приведенным выше, кислород в исследуемых нами конденсатах с избытком Zn должен определять синее SA-свечение. Спектры KЛ при температуре  $T=80\,\mathrm{K}$  двух исходных образцов CVD-ZnS, выращенных при разной степени очистки  $\mathrm{H}_2\mathrm{S}$  от  $\mathrm{O}_2$ , приведены на рис.  $1.^1$  Как видно из рисунка, само-активированное свечение действительно соответствует 445 нм. При очистке его относительная интенсивность  $I_{445}/I_{\mathrm{exc}}$  ( $I_{\mathrm{exc}}$  — интенсивность экситонной полосы) снижается от 5 (кривая 2) до 0.03. Полоса 850 нм обусловлена присутствием  $V_{\mathrm{S}}$  [5,10,11].

В экситонной области спектра чистых кристаллов ZnS с избытком Zn превалирует полоса  $I_2$  с максимумом при 327.5 нм, обусловленная связанными на собственных донорах  $\mathrm{Zn}_i^{\times(\bullet)}$  экситонами (см. таблицу). В КЛ чистых по посторонним примесям образцов ZnS (рис. 1,

кривая I) отсутствует краевое свечение (EE) и полоса 520 нм. Совершенство кристаллической структуры в этих образцах подтверждается высокой интенсивностью экситонных полос, для которых наблюдается до трех фононных LO-сателлитов основной полосы  $I_2$ . При 300 К присутствует экситонная полоса 336.6 нм и очень слабое свечение в синей области спектра.

Для неочищенных от кислорода образцов в области спектра связанного экситона наблюдается полоса  $I_1 \sim 331-322\,\mathrm{hm}$  с энергией связи  $\sim 60\,\mathrm{m}$  (рис. 1, кривая 2). Видно, что полоса не элементарна. Обычно слабая при уровне возбуждения КЛ  $10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}\cdot\mathrm{c}^{-1}$ , она в очищенных образцах (кривая I) с усилением интенсивности экситонного спектра перекрывается LO-повторениями основной экситонной полосы.

В таблице отражено смещение полосы  $I_1$  с температурой. При  $T=10\,\mathrm{K}$  она совпадает с дублетом 331.8 и  $\sim 331.2\,\mathrm{Hm}$  в спектре фотолюминесценции, приведенным на вставке к рис. 1 [12,13]. Спектр при  $T=10\,\mathrm{K}$  снят на совершенных эпитаксиальных слоях ZnS при лазерном возбуждении. Природа дублета  $I_1$  не идентифицирована. Энергия связи для компонент дублета, разрешенных при  $10\,\mathrm{K}$ , составляет 61 и 54 мэВ (от  $FE_{hl}$  [13]).

Влияние газостатирования ( $\Gamma$ C) на спектры КЛ типичного образца CVD-ZnS при уровне возбуждения  $10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}\cdot\mathrm{c}^{-1}$  и  $80\,\mathrm{K}$  представлено на рис. 2. В результате  $\Gamma$ C было обнаружено резкое и многоплановое изменение спектра КЛ.

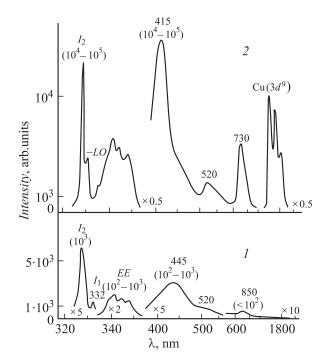
Во-первых, оказалось, что возникает и усиливается на 2-3 порядка коротковолновая компонента SA-свечения

Положение полос свободного (FE) и связанного (BE) экситонов в ZnS

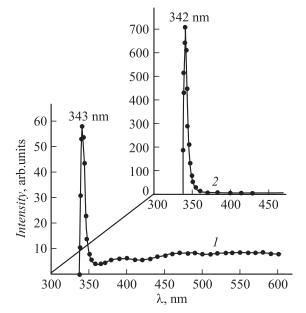
Полоса	Энергия, эВ (Длина волны, нм)			Энергия связи <i>є</i> , мэВ	Литератур- ная ссылка
	0 K	80 K	300 K	сылы с, мэв	пал севілка
$FE_{lh}$ $FE_{hh}$	3.7979 (326.46) 3.8012 (326.17)	3.7929 (326.88) 3.7962 (326.6)	3.6881 (336.18) 3.6915 (335.87)	40.9	[12]
$I_2(\mathbf{Z}\mathbf{n}_i^{\bullet})$	3.790 (327.14)	3.7850 (327.56)	3.6803 (336.89)	8	[13]
$I_1(SA)$	3.737 (331.77) 3.744 (331.16)	3.7320 (332.22) 3.7390 (331.59)	3.6273 (342.1) 3.6343 (341.16)	61-64 54-57	[13]
$I_1(SAL)$	3.7734 (328.58)	3.7679 (329.05)	3.6437 (338.41)	24.5	[5]

Примечание. Температурное изменение энергии расшепленной полосы FE [13]  $E(T)=E(0)-\alpha\cdot T^4/(\beta+T^3)$ , где для  $FE_{lh}$  E(0)=3.7979 эВ — положение полосы свободного экситона при температуре 0 K,  $\alpha=4.04\cdot 10^{-4}$  эВ/K,  $\beta=2.82\cdot 10^6$  K³ и для  $FE_{hh}$  E(0)=3.8012 эВ,  $\alpha=4.15\cdot 10^{-4}$  эВ/K,  $\beta=2.75\cdot 10^6$  K³. В таблице даны положения полос BE, рассчитанные по известным E(T) при 10 K [13], 100 K [5] в соответствии с изменением E(T) для  $FE_{lh}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Указываемые на рисунках интенсивности полос — это относительные значения, полученные из экспериментальных спектров, приведенных к одинаковым условиям регистрации.



**Рис. 2.** Влияние газостатирования на спектр катодолюминесценции CVD-ZnS. I — исходный скол, 2 — газостатированный. Уровень возбуждения  $10^{22}$  см $^{-3} \cdot c^{-1}$ , T=80 K.  $[Zn]/[H_2S]=0.9$ . Приведены длины волн в нм и (в скобках) интенсивности основных полос.



**Рис. 3.** Спектры импульсной катодолюминесценции тех же сколов, что и на рис. 2, при уровне возбуждения  $10^{26}~{\rm cm}^{-3}\cdot{\rm c}^{-1}$  и  $T=300~{\rm K}.~1$  — исходный ZnS, 2 — газостатированный.

410-415 нм. Согласно принятой классификации центров [1], возникновение коротковолновой компоненты связано с кислородными комплексами  $\{O_S^* \cdot Zn_i^{\bullet} \cdot V_{Zn}''\}'$ , образование которых возможно только при недостатке в кристалле межузельного цинка. Избыток цин-

ка приводит к образованию донорно-акцепторных пар  $\{O_S^* \cdot Z n_i^{\bullet} \cdot V_{Zn}''\}' - Z n_i^{\bullet}$ , определяющих длинноволновую составляющую SA-свечения 445 нм.

Во-вторых, наряду с усилением SA-свечения, при  $\Gamma$ С исчезает полоса 850 нм, обусловленная  $V_{\rm S}$ . Это возможно при заполнении  $V_{\rm S}$  кислородом, содержащимся в кристаллах в концентрации  $\sim 10^{20}\,{\rm cm^{-3}}$ . С увеличением концентрации растворенного кислорода согласуется усиление люминесценции на кислородных SA-центрах (415 нм). Отметим в связи с этим, что  $\Gamma$ С является более тонким методом воздействия на равновесный состав собственных точечных дефектов, чем отжиги в парах компонент соединения. Действительно, уменьшения концентрации межузельного цинка  $[Zn_i^{\bullet}]$  можно добиться и отжигом в парах серы, но при этом возникают новые дефекты, в частности  $V_{\rm Zn}$  [5].

В-третьих, выявлена корреляция в поведении SA-свечения и полосы в области спектра связанного экситона — дублета  $I_1$ , т.е. обнаруженной при  $80\,\mathrm{K}$  полосы  $331-332\,\mathrm{Hm}$ . По спектральному положению наблюдаемые полосы дублета  $I_1$  соответствуют 2 акцепторным уровням SA-центра в запрещенной зоне ZnS [1].

Поскольку полосы связанного экситона мало интенсивны при низком уровне возбуждения  $(10^{22} \, \text{cm}^{-3} \cdot \text{c}^1)$ , мы провели на тех же образцах исследование КЛ при более высоких интенсивностях возбуждения  $(10^{26}\,{\rm cm}^{-3}\cdot{\rm c}^{-1})$ . На рис. 3 представлены спектры КЛ при 300 К для исходного образца и после ГС [11]. При высоком уровне возбуждения в обоих спектрах превалирует полоса 342-343 нм полушириной  $\sim 60$  мэВ (на полувысоте). После газостатирования наблюдается усиление по интенсивности этой полосы на порядок. Как видно из рис. 3, эта полоса связанного экситона является единственной в спектрах ZnS после ГС, т.е. в "бездефектной" матрице (кривая 2). В спектрах исходных сколов (кривая 1) она имеет длинноволновый хвост, который качественно соответствует полосам, присутствующим в КЛ при низком уровне возбуждения (рис. 2). Положение основной полосы КЛ при 300 К спектрально совпадает с расчетным положением дублетной полосы  $I_1$ (см. таблицу).

В чистом ZnS, имеющем после ГС огромное количество только кислородных SA-центров, возникающую полосу связанного экситона можно считать обусловленной этими дефектами. Кроме того, обнаружена корреляция в положении максимума полосы 343 или 342 нм с компонентами SA-свечения — 445 или 415 нм соответственно. Последнее отчетливо прослеживается по спектрам КЛ, снятым при низком уровне возбуждения, которые выявляют соотношение интенсивностей коротковолновой (415 нм) и длинноволновой (445 нм) компонент SA-свечения. Представленные результаты принципиально схожи с результатами исследований [15], выполненных на ZnSe, а именно — при введении кислорода отмечались возникновение полос связанного экситона на акцепторных уровнях и рекомбинация на донорноакцепторных парах. Подобная интерпретация применима и к полученным ранее результатам [5,16].

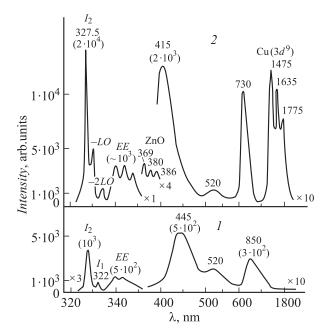
Обнаруженные нами полосы связанного на кислородных SA-центрах экситона позволяют уточнить (по энергии связи  $\varepsilon$ ) положение акцепторных уровней  $E_A = 10\varepsilon$  [14]. В соответствии с двумя компонентами SA-свечения энергии уровней составляют 0.61 и 0.54 эВ. Полученные значения несколько меньше, чем  $E_A$  (0.69) и 0.59 эВ), определенные в [1] по спектрам возбуждения и люминесценции в соответствии с рекомбинационной моделью свечения. Если принять во внимание также отсутствие спектрального смещения кислородных полос [1,4,11] при изменении ширины запрещенной зоны с температурой, то следует заключить, что SA-излучение соответствует переходам не из зоны проводимости, а с возбужденного уровня центра на основной. В частности, возможна рекомбинация на близких донорноакцепторных парах в составе кислородных комплексов.

Возвращаясь к влиянию ГС на спектры КЛ ZnS при низких уровнях возбуждения (рис. 2), отметим, что при этом усиливаются также полосы, связанные с загрязнениями примесями I группы (EE) и Cu ( $520-530\,\mathrm{hm}$ ), и возникают инфракрасные полосы 1475, 1635, 1775 нм, обусловленные внутрицентровыми переходами в ионе Cu<sub>Zn</sub> ( $3d^9$ ). Возникновение последних согласуется с перезарядкой ионов остаточной меди  $3d^{10} \to 3d^9$  при уменьшении концентрации собственных доноров. При больших давлениях медь в решетке может заполнять вакансии цинка  $V_{\rm Zn}$ . Присутствие остаточной меди в кристаллах в концентрации  $\sim 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$  возможно.

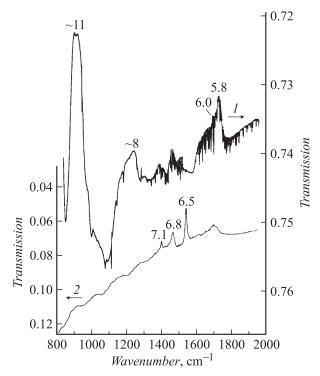
Особо следует отметить возникновение после ГС полосы 730 нм, обусловленной включениями ZnO в ZnS [9]. Эта полоса в спектрах КЛ исходных образцов отсутствует, но после ГС наблюдается как при 80 К (рис. 2), так и при 300 К, хотя при комнатной температуре ее интенсивность примерно вдвое ниже. Факт образования ZnO после ГС подтверждается появлением в ряде спектров (рис. 4) экситонных полос ZnO: 369, 380, 385 нм [17].

Полоса 730 нм более интенсивна, когда содержание кислорода в кристаллах заметно превышает предел его растворимости в ZnS, что достигается для образцов, выращенных при большем избытке серы. Так, конденсаты, спектры которых представлены на рис. 2 и 4, выращены при отношении [Zn] / [H<sub>2</sub>S]  $< 1 \ (0.9)$  и  $> 1 \ (1.05)$ . При большем содержании серы уменьшение концентрации  $V_{\rm S}$  подтверждается уменьшением интенсивности полосы КЛ 850 нм (рис. 2 и 4, кривые 2). При этом относительная интенсивность полосы ZnO 730 нм ( $I_{730}/I_{\rm exc}$ ) увеличивается от 0.1 до 0.3. В литературе отмечается, что свечение ZnO 730 нм типично для образцов, в которых образование межузельного цинка затруднено [9].

Для того чтобы проверить, возможна ли оценка присутствия ZnO по интенсивности полосы КЛ 730 нм, были исследованы спектры пропускания ZnS, поскольку в работе [18] показано, что даже при малых количествах ZnO выявляется по фурье-спектрам в области 5—15 мкм. На рис. 5 приведены спектры пропускания, снятые по этой методике. Видна характерная для включений ZnO



**Рис. 4.** Спектры катодолюминесценции сколов CVD-ZnS при уровне возбуждения  $10^{22}\,\mathrm{cm^{-3}\cdot c^{-1}}$  и  $T=80\,\mathrm{K}$ . [Zn] / [H<sub>2</sub>S] = 1.05. I — исходный ZnS, 2 — газостатированный. Приведены длины волн в нм и (в скобках) интенсивности основных полос.



**Рис. 5.** Спектры пропускания ZnS при  $T = 300 \, \mathrm{K}$ : I — конденсат после  $\Gamma$ C, представленный на рис. 2, 2 — монокристалл ZnS с включениями ZnO после старения [5]. Приведены длины волн основных полос в мкм.

группа узких полос поглощения 5.8, 6.5, 6.8, 7.1 мкм (кривая I). Сравнение этих полос по интенсивности для различных конденсатов подтвердило корреляцию с интенсивностью полосы КЛ 730 нм. Так, спектр пропускания с выраженной структурой в области 5–7 мкм (кривая I на рис. 5) соответствует образцу после ГС с более интенсивной полосой КЛ 730 нм. В пропускании исходных (до  $\Gamma$ C) образцов эта группа полос отсутствует или слабо просматривается на уровне фона.

В спектрах пропускания кроме группы узких полос наблюдалась и более длинноволновая широкая полоса поглощения  $\sim 11\,$  мкм. Она совпадает с интенсивной полосой поглощения (LO+TO)-многофононного спектра монокристаллов ZnO [18,19] и аналогична полосе  $10.2\,$  мкм ZnSe, которая наблюдалась на ранней стадии образования фазы оксида [18]. Для сравнения на рис. 5 приведен спектр (кривая 2) монокристалла ZnS: Cu  $(10^{-3}\,\%\,\text{Cu})$  после старения, в котором выделение фазы ZnO (наиболее полное в присутствии меди) подтверждено исследованиями микро-КЛ в растровом электронном микроскопе [5]. В этом спектре широкая полоса  $11\,$  мкм (ZnS) ослаблена, как и в аналогичных случаях для ZnSe [18]. После ГС конденсатов сульфида цинка полоса поглощения  $11\,$  мкм несколько усиливается.

В качестве выводов можно отметить следующее.

Эффекты, наблюдаемые при газостатировании, связаны с ожидаемым при высоком давлении уменьшением объема элементарной ячейки ZnS. Подтверждается роль межузельных атомов цинка как быстро диффундирующих собственных доноров, участвующих в установлении равновесного взаимодействия собственных точечных дефектов. Газостатирование дает очень равномерное легирование с образованием устойчивых центров или твердых растворов в совершенной бездефектной матрице.

Проведенные исследования позволяют подтвердить классификацию кислородных центров. Установлено, что кислородные центры (комплексы), ответственные за SA-(и SAL-) свечение ZnS, имеют акцепторные уровни, которые могут связывать экситон. Этот канал определяет люминесценцию при больших уровнях возбуждения. Уточнены тип свечения и положение акцепторных уровней кислородных центров:  $\sim 0.25$  эВ для SAL-свечения 355-370 нм; 0.61 и 0.54 эВ для 2 компонент 445 и 415 нм SA-свечения.

Подтверждена связь полосы люминесценции 730 нм в чистом по иновалентным примесям ZnS с присутствием фазы ZnO.

## Список литературы

- [1] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, Е.М. Гаврищук. ФТП, **35** (1), 25 (2001).
- [2] Ю.Н. Дмитриев, В.Д. Рыжиков, Л.П. Гальчинецкий. *Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений типа* А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup> (Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1990, № ИМК-90-16).

- [3] Э.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галоидных кристаллов (Рига, Зинатне, 1979).
- [4] Н.К. Морозова, Д.В. Жуков, В.Е. Мащенко, В.В. Блинов. Докл. XXXII Межд. научно-техн. сем. "Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах" (М., МЭИ, 2002) с. 234.
- [5] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства, под ред. М.В. Фока (М., Наука, 1987).
- [6] Е.М. Гаврищук, Э.В. Яшина. Высокочистые вещества, № 5, **36**, (1994).
- [7] К. Руманс. Структурные исследования халькогенидов при высоких давлениях (М., Мир, 1969) с. 207.
- [8] В.М. Лисицын, В.И. Корепанов, В.И. Олешко, В.Ю. Яковлев. Изв. вузов. Физика, № 11, 5 (1996).
- [9] Н.П. Голубева, М.В. Фок. ЖПС, 17 (2), 261 (1972).
- [10] K. Leutwein, A. Rauber, J. Schneider. Sol. St. Commun., 5 (6), 783 (1967).
- [11] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Е.М. Гаврищук, В.М. Лисицын, В.И. Олешко, В.И. Корепанов. Докл. ХХХІІІ Межд. научно-техн. сем. "Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах" (М., МЭИ, 2003) с. 12.
- [12] Nam Sungun, Rhee Jongkwang, O. Byungsung, Ki-Seon Lee. J. Korean Phys., 32 (2), 156 (1998).
- [13] N Lovergine, P. Prete, G. Leo, L. et al. Cryst. Res. Technol., 33 (2), 183 (1998).
- [14]  $\Phi$ изика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$ , под ред. М. Авена, Д.С. Пренера (М., Мир, 1970).
- [15] K. Akimoto, T. Miyajima, Y. Mori. Phys. Rev. B, 39 (5), 3138 (1989).
- [16] А.М. Ахекян, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, Я.К. Скасырский. Кр. сообщ. по физике, № 3, 44 (1988).
- [17] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. Окись цинка (М., Наука, 1984) с. 165.
- [18] Н.К. Морозова, В.Г. Плотниченко, Е.М. Гаврищук, В.В. Блинов. Неорг. матер., **39** (8), 1105 (2003).
- [19] R.J. Collins, D.A. Kleiman. J. Phys. Chem. Sol., 11, 190 (1959).

Редактор Л.В. Шаронова

## Transformation CVD-ZnS by GS of luminescence centers

N.K. Morozova, I.A. Karetnikov, V.G. Plotnichenko, E.M. Gavrishchuk, E.V. Yashina, V.B. Ikonnikov

Moscow Power Engineering Institute (Technical University), 111250 Moscow, Russia

**Abstract** The influence of a high pressure  $\sim 1500\,\mathrm{atm}$  at  $1000^{\circ}\mathrm{C}$  (GS) on the balance of intrinsic point defects in ZnS was investigated. ZnS crystals were grown by CVD technology with an excess of zinc. The cathodoluminescence spectra was examined at  $80-300\,\mathrm{K}$  and excitation level  $10^{22}$  and  $10^{26}\,\mathrm{cm}^{-3}\cdot\mathrm{c}^{-1}$ . Transmission spectra were investigated at  $300\,\mathrm{K}$ .