

Исследование влияния кислорода на спектры катодолюминесценции и ширину запрещенной зоны ZnS_xSe_{1-x}

© Н.К. Морозова[†], И.А. Каретников, Д.А. Мидерос, Е.М. Гаврищук*, В.Б. Иконников*

Московский энергетический институт (Технический университет),
111250 Москва, Россия

* Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук,
603600 Нижний Новгород, Россия

(Получена 3 февраля 2006 г. Принята к печати 17 февраля 2006 г.)

Исследованы спектры катодолюминесценции поликристаллических CVD-конденсатов ZnS_xSe_{1-x} , выращенных с избытком цинка. По положению экситонных полос при 300 К уточнен ход зависимости $E_g(x)$. Подтверждена перестройка спектров при растворении кислорода в решетке под воздействием высоких давлений и температур газостатирования. Выявлена зависимость самоактивированного свечения от состава сульфоселенидов. Для составов, близких к ZnSe, возникает самоактивированная SAL-полоса, а для составов со стороны ZnS наблюдается только коротковолновое смещение SA-полосы, что наиболее типично и для самих соединений. Дано объяснение этим особенностям на основе расчетов равновесия собственных точечных дефектов, влияющих на положение уровня Ферми при отклонении от стехиометрии ZnSe и ZnS. Оценены области спектров, в которых могут наблюдаться полосы кислородсодержащих комплексов SA и SAL в ZnS_xSe_{1-x} , зависящие от x и от концентрации кислорода в узлах решетки. Изучено поведение экситонных полос и возникающего инфракрасного излучения в ионах Cu ($3d^9$) после газостатирования. Показано, что изменение ансамбля собственных точечных дефектов при газостатировании определяется увеличением количества дефектов с меньшим объемом, в частности, для сульфоселенидов — S_{Se} . Интерпретация спектров дается на основе теории непересекающихся зон, инициируемых изоэлектронной примесью.

PACS: 78.60.Hk, 78.66.Hf, 81.05.Dz, 81.40.Tv

1. Введение

Тройные системы твердых растворов на основе ZnS_xSe_{1-x} исследуются в настоящее время в плане их практического применения в ряде устройств оптоэлектроники и наноэлектроники [1–3]. Для этих целей важно знать как зависимость ширины запрещенной зоны ZnS_xSe_{1-x} от состава, так и особенности их зонной структуры. Как показали предшествующие исследования, оптические свойства твердых растворов анионного замещения на основе соединений $A^{II}B^VI$ и ширина их запрещенной зоны могут зависеть не только от отношения S/Se, но и от $Zn/(S,Se) \cdot O$ -стехиометрии в присутствии кислорода [4–8]. Для конденсатов ZnS_xSe_{1-x} , изготовленных в широком диапазоне взаимозависимых составов, мы предполагали получить новые данные о влиянии кислорода на электронную зонную структуру и центры рекомбинации.

2. Методика эксперимента

Образцы для исследования выращены при химическом взаимодействии компонентов системы ZnSe–ZnS в паровой фазе методом CVD [9] с небольшим избытком цинка. Температура роста 700°C обеспечивает формирование модификации сфалерита. Содержание кислорода в CVD-сульфоселенидах контролировалось химическим анализом с использованием газовой хроматографии (ХГХ) [10] и для сравнения также рентгенов-

ским микроанализом. Расчет действительной концентрации составляющих элементов в ZnS_xSe_{1-x} при микроанализе осуществлялся с использованием стандартной программы ZAF-4/FLS. Следует отметить, что предел чувствительности микроанализатора по такому трудно определяемому легкому элементу, как кислород, $\approx 0.5\%$ (порядка $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Для определения ширины запрещенной зоны использовались экситонные спектры катодолюминесценции (КЛ). Съемка осуществлялась на свежих сколах CVD-конденсатов по методике, описанной в [6].

3. Результаты исследований

3.1. Изменение ширины запрещенной зоны с составом ZnS_xSe_{1-x}

Первоначальной нашей задачей было уточнение зависимости края фундаментального поглощения или ширины запрещенной зоны E_g от состава. Для сульфоселенидов цинка экспериментальные данные, характеризующие изменение E_g от x , противоречивы (рис. 1). В настоящее время можно считать установленным, что твердые растворы анионного замещения в системе Zn–Se–S имеют нелинейную зависимость $E_g(x)$, изогнутую в сторону низких энергий для средних составов, в отличие от данных [11], представленных прямой I на рис. 1. Кроме того, если в работах [1,12] спектральное положение края фундаментального поглощения определялось по спектрам диффузионного отражения, возможно, недостаточно точно (кривые 2 и 3 на рис. 1), то в [13] — кривая б на

[†] E-mail: MorozovaNK@mpei.ru

Зависимость ширины запрещенной зоны от состава ZnS_xSe_{1-x}

Зависимости $E_g(x, T)$, эВ	K_{bw}	Значения $E_g(T)$, эВ			Ссылки
		ZnS	ZnSe	T, K	
$E_g(x, T) = 0.53x^2 - 0.45x + 2.828 + T(-3.45x^2 + 3.22x - 3.88) \cdot 10^{-4}$	0.43	3.77 3.68	2.80 2.71	80 300	[3]
$E_g(x) = E_g^{ZnSe} + (E_g^{ZnS} - E_g^{ZnSe} - K_{bw})x + K_{bw}x^2$	0.41	3.82	2.81	80	[13]
$E_g(x) = 0.630x^2 - 0.352x + 2.721$	0.63	3.69 (эксперимент) 3.70 (расчет)	2.69 (эксперимент) 2.72 (расчет)	300	[15]
$E_g(x) = E_g^{ZnSe} + (E_g^{ZnS} - E_g^{ZnSe} - K_{bw})x + K_{bw}x^2$	0.66	3.73	2.71	300	Наши данные

Примечание. K_{bw} — коэффициент прогиба параболической зависимости $E_g(x)$.

рис. 1 — измерения E_g проведены на монокристаллах по экситонным спектрам фотолюминесценции и отражения при 77 или 4.2 К. Состав монокристаллических образцов определялся методом рентгеноспектрального фазового микроанализа (РФА).

В работе [3] дан теоретический расчет изменения ширины запрещенной зоны от состава и от температуры. Зонная структура ZnS_xSe_{1-x} в этой работе рассчитывалась по согласованным с экспериментом данным для исходных компонентов. Изменение состава твердого раствора по сравнению с соединениями ZnS и ZnSe учитывалось введением эффективного потенциала, зави-

сящего от x . В работе [3] получена нелинейная зависимость от состава для прямого электронного перехода, соответствующего E_g . Кривая 4 на рис. 1 демонстрирует эту зависимость при 300 К. Она обнаруживает прогиб вниз и минимум в области составов $x = 0.65$. Правомерность методики расчета и, следовательно, полученных результатов проверена на твердых растворах соединений $A^{III}B^V$, для которых отмечалось хорошее согласие с экспериментом.

В таблице приведены аналитические зависимости $E_g(x)$, полученные ранее, а также в результате анализа наших данных. Для определения ширины запрещенной зоны (E_g , эВ) при изменении температуры (T , К) использованы зависимости:

$$E_g^{ZnSe}(T) = 2.8240 - 8.59 \cdot 10^{-4} \frac{T^2}{T + 405} \quad [16],$$

$$E_g^{ZnS}(T) = 3.8379 - \frac{4.04 \cdot 10^{-4} T^4}{2.82 \cdot 10^6 + T^3} \quad [17].$$

В работе [15] (рис. 1, кривая 7) ширина запрещенной зоны ZnS_xSe_{1-x} определялась по положениям экстремумов спектров отражения, измеренных в диапазоне энергий 2–6 эВ при 300 К, а аналитическая зависимость получена усреднением по методу наименьших квадратов экспериментальных точек, не включающих значения E_g для ZnS и ZnSe.

В рассмотренных работах, выполненных для всего диапазона составов, нет согласия как в точной величине E_g в точках $x = 1$ или $x = 0$ (см. таблицу), так и в энергии связи экситона [13,14,16,18] или коэффициентов прогиба парабол (K_{bw}) зависимостей $E_g(x)$. Разброс экспериментальных точек значителен. Это может быть обусловлено рядом причин.

Например, кислород дает длинноволновый (ДВ) сдвиг края поглощения или экситонных полос в спектре [6]. При этом концентрация кислорода [O] обычно не контролируется. Кроме того, результаты РФА при некоторой неоднородности состава образцов усредняют величину параметра решетки и могут не достаточно точно соответствовать экситонной фотолюминесценции [13], которая дает информацию из сравнительно тонкого

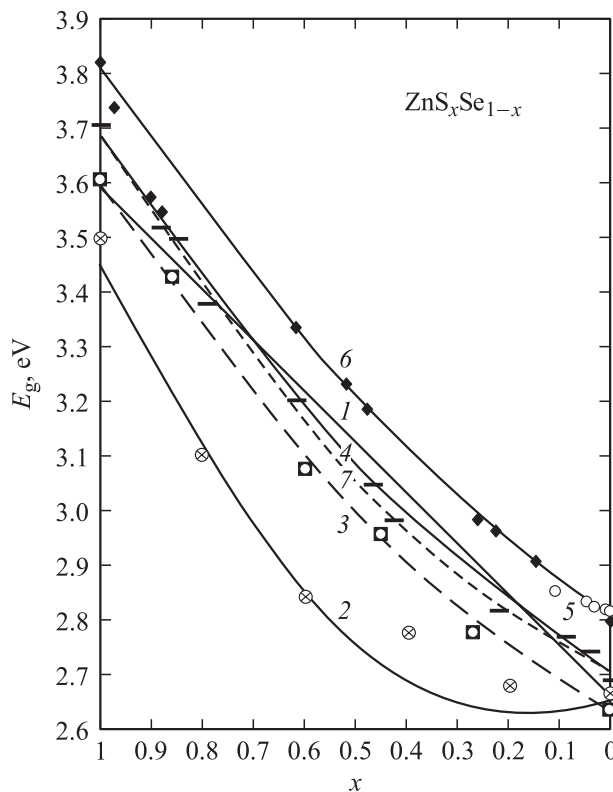


Рис. 1. Зависимости ширины запрещенной зоны ZnS_xSe_{1-x} от состава по данным: 1 — [11], 2 — [12], 3 — [1], 4 — [3], 5 — [14], 6 — [13], 7 — [15] при температуре T , К: 1–4, 7 — 300, 5 — 12, 6 — 80.

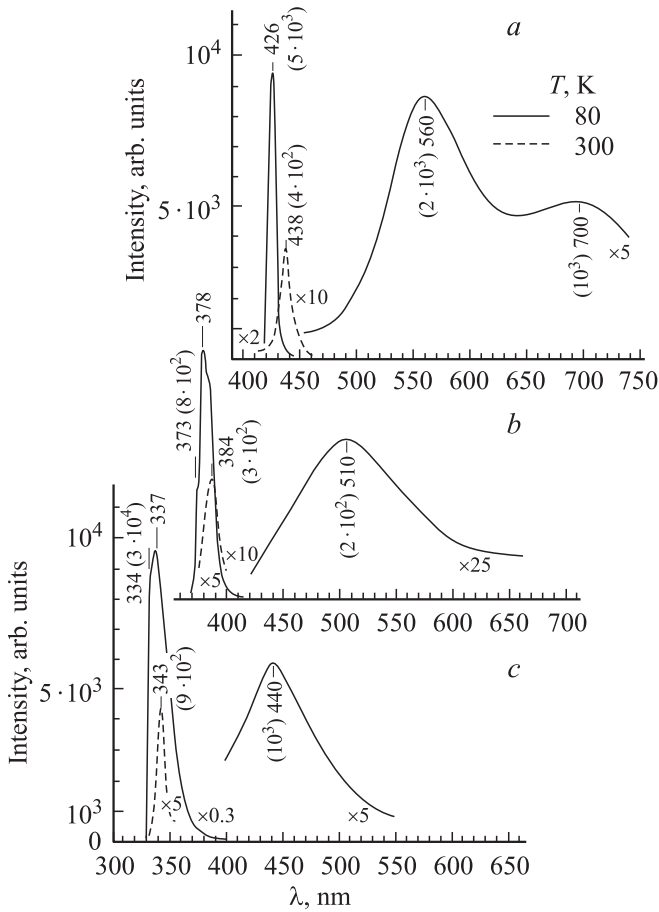


Рис. 2. Типичные спектры катодоллюминесценции для сколов CVD-ZnS_xSe_{1-x} (исходные образцы) при значениях x : *a* — 0.23, *b* — 0.65, *c* — 0.94. На спектрах приведены значения длин волн в нм и интенсивность полос (в скобках). Содержание кислорода [O], 10^{19} см^{-3} : *a* — 1, *b* — 6, *c* — 12.

поверхностного слоя менее 0.5 мкм. При этом в спектрах фотоллюминесценции (ФЛ), измеренных при низких температурах (77 или 4.2 К), зачастую преобладают очень интенсивные полосы связанных экситонов неизвестной природы, что не позволяет определить положение полосы свободного экситона и, следовательно, ширину запрещенной зоны.

Мы попытались учесть некоторые из этих факторов. Ширина запрещенной зоны определялась нами по спектрам КЛ, в которых экситонные полосы усилены, при этом и глубина информационного слоя больше, чем в спектрах ФЛ. Измерение спектров КЛ проводилось на свежих сколах, чтобы уменьшить влияние кислорода, окисляющего поверхность. Для определения ширины запрещенной зоны использовались результаты исследования спектров в области свободного экситона (FE) при 300 К,¹ когда погашены полосы связанных экситонов с малой энергией связи, преобладающие зачастую при низких температурах. Состав x кристаллов ZnS_xSe_{1-x}

¹ Энергия связи свободного экситона в ZnS принята равной $E_{FE} = 40 \text{ мэВ}$, а в ZnSe — $E_{FE} = 20 \text{ мэВ}$ [16,17].

определялся непосредственно после исследования КЛ в той же точке на современном микроанализаторе при энергии пучка более или порядка 20 кэВ, что позволяло ослабить влияние кислорода в поверхностном слое.

На рис. 2 и 3 приведены наши экспериментальные данные для исходных образцов ZnS_xSe_{1-x}. Кривая 1 на рис. 3 усредняет результаты для положения полос свободного экситона при 300 К и соответствует аналитической зависимости $E_g(x)$ для ZnS_xSe_{1-x}, приведенной в нижней строке таблицы. Эта зависимость включает уточненные в предшествующих работах [6,16–19] значения E_g для исходных компонентов ZnS и ZnSe. Ход нашей экспериментальной кривой $E_g(x)$ ближе к теоретической из работы [3] по сравнению с данными [13] и имеет меньший разброс точек. Коэффициент прогиба параболы зависимости $E_g(x)$ составляет $K_{wb} \approx 0.66$. Это, как и эксперимент в целом, приближает наши результаты к данным [15] — кривая 7 на рис. 1. Можно также отметить, что и положения экситонных полос, определенные в других работах, например [14] для диапазона составов $x \lesssim 0.1$ при 10 К, хорошо укладываются при пересчете к 300 К на полученную нами кривую 1, рис. 3.

Спектры КЛ на рис. 2 свидетельствуют о том, что экситонные полосы при 300 К ярко выражены и достаточно узкие (70–80 мэВ), а в ряде случаев даже более узкие, чем при 80 К. Так, на рис. 2 полуширина

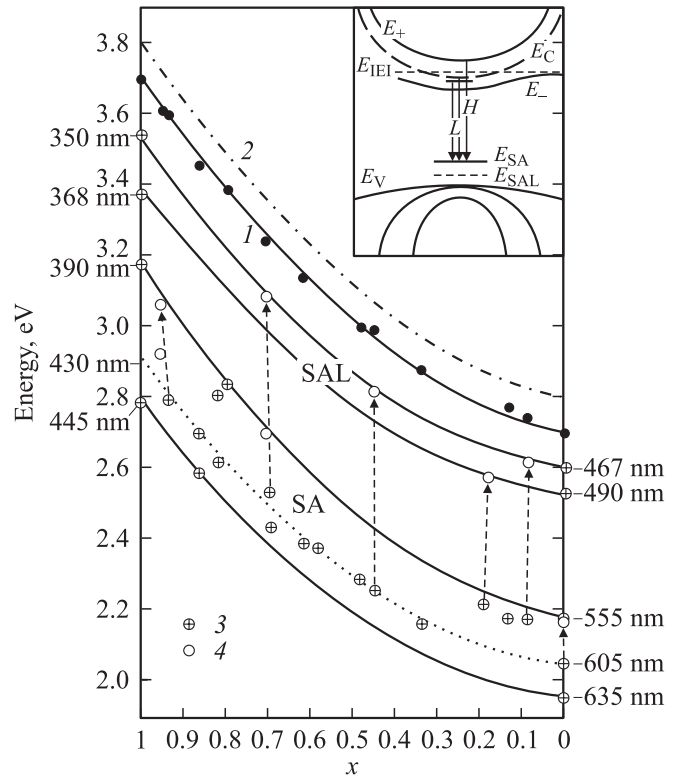


Рис. 3. Спектральное положение полос катодоллюминесценции для сколов CVD-ZnS_xSe_{1-x} в зависимости от состава: 1 — E_{FE} , 300 К; 2 — E_{FE} , 80 К. Точки 3 относятся к исходным образцам, 4 — к образцам, подвергнутым газостатированию. Указаны области SA- и SAL-свечения. На вставке — схема непересекающихся зон [8], инициируемых изоэлектронной примесью (IEI).

полос в спектре s составляет при 80 К ~ 210 мэВ, а при 300 К — 80 мэВ соответственно. Типичная форма экситонной полосы при 80 К видна на спектрах b , c на рис. 2. Полоса FE проявляется в виде перегиба на коротковолновом (KB) спаде суммарной полосы. В связи с этим зависимость спектрального положения этой полосы от состава $E_{FE}(x)$ (рис. 3, кривая 2) нанесена как расчетная при 80 К (см. таблицу). Наибольшее уширение экситонных полос в спектрах КЛ ZnS_xSe_{1-x} наблюдалось в области средних составов у образцов, в которых выявлены также значительные концентрации кислорода [O] (спектр b , рис. 2).

3.2. Формы присутствия кислорода

В целом анализ присутствия кислорода в конденсатах ZnS_xSe_{1-x} показал следующее. Общее его содержание, которое мы знаем по данным ХГХ анализа, обычно составляет $[O] \lesssim 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Согласно [6], при концентрации растворенного кислорода $[O_s] > 10^{19} \text{ см}^{-3}$ может быть уже заметен ДВ сдвиг экситонных полос (порядка 5 мэВ), так как для сфалерита смещение составляет 75 мэВ на 1 мол% примеси. Судить о существовании такого сдвига для наших исходных образцов ZnS_xSe_{1-x} нельзя, так как он меньше, чем ошибка в определении состава и зависимости $E_g(x)$. Однако в работе [20] обнаружено, что в исходных CVD-конденсатах, которые медленно охлаждаются после выращивания, кислород почти полностью выделяется из твердого раствора в микроскопления типа ZnO, и заметных ДВ сдвигов экситонных полос не наблюдается. Как мы отметим далее, иное положение имеет место после газостатирования (ГС) исходных образцов. В процессе ГС, как выяснилось, концентрация [O] остается постоянной, но 50–80% кислорода (в зависимости от состава образца) переходит в растворенное состояние $[O_s]$ и сохраняется при быстром охлаждении. Это следует, в частности, из сравнения данных ХГХ анализа и величин сдвигов экситонных полос для ZnS после ГС образцов [18].

3.3. Самоактивированное свечение в катодолюминесценции ZnS_xSe_{1-x}

Как видно из рис. 2, при 80 К в спектрах исходных конденсатов присутствует самоактивированное свечение. Поскольку сульфоселениды были выращены с избытком Zn, то, согласно [18], наблюдается SA-свечение. По данным [18], в ZnS эта SA-полоса угасает, а коротковолновая — усиливается (переходы L и H на вставке рис. 3) и сдвигается в высокоэнергетическую сторону более чем на 350 мэВ с увеличением концентрации $[O_s]$. Аналогичные данные получены нами для ZnSe: длинноволновая SA-полоса ZnSe смещается в высокоэнергетическую сторону более чем на 200 мэВ (рис. 3).

Объяснение такого изменения спектров согласуется с теорией непересекающихся зон [7,8]. На вставке к

рис. 3 приведена схема непересекающихся зон [8], где E_+ и E_- — две подзоны (отщепленные от зоны проводимости E_C), инициируемые изоэлектронной примесью (ИЭП). Показаны уровни рекомбинации E_{SA} и E_{SAL} , а также уровень изоэлектронной примеси E_{IEI} . Мы полагаем, что переходы из основной зоны проводимости E_C или с донорного уровня, обусловленного дефектами Zn_i , на акцепторный уровень кислородных комплексов E_{SA} определяют длинноволновые полосы SA-дублета (переходы L). Переходам из зоны сильно локализованных кислородных состояний E_+ на тот же уровень рекомбинации E_{SA} соответствует широкая коротковолновая SA-полоса (H -переход). С возрастанием $[O_s]$ (и при уменьшении дефектов Zn_i в кристаллах) эта полоса усиливается, спектрально смещаясь в высокоэнергетическую сторону вследствие увеличения расщепления $E_+ - E_-$ с возрастанием концентрации ИЭП [7].

Для идентификации полос в спектрах ZnS_xSe_{1-x} , которые смещаются спектрально с составом, на рис. 3 выделены по энергии области свечения SA и SAL. Длинноволновые границы областей SA и SAL нанесены, согласно данным [4–6, 19, 21–23], для ZnS и ZnSe, насыщенных кислородом при термообработке в парах Zn. Коротковолновые границы, как мы уже отмечали, могут сдвигаться в зависимости от концентрации ИЭП — в данном случае кислорода, причем растворимость кислорода связана с отклонением от стехиометрии Zn/(S,Se) [23]. На рис. 3 коротковолновая граница нанесена, согласно нашим экспериментальным данным [5, 18, 21, 22], по наиболее коротковолновому положению полос SA и SAL в ZnS и ZnSe (переходы H).

При насыщении кислородом до ~ 1 мол% край поглощения $E_V \rightarrow E_{FE}$ может смещаться для ZnS·Zn(O) до 333 нм или для ZnSe·Zn(O) до 456 нм [6, 19], а при образовании SAL-центров в ZnS:O и ZnSe:O (~ 0.1 мол% $[O_s]$) сдвиг края отмечается до 328 и 446 нм соответственно [21, 16].²

Для исследуемых конденсатов ZnS_xSe_{1-x} KB граница спектра примерно соответствует насыщению кислородом при температуре ГС 1050°C, т.е. близка к пределу растворимости кислорода в сфалерите, поскольку температура фазового перехода сфалерит → вюрцит составляет 1020–1050°C, а исходные образцы выращены с избытком Zn [21].

Энергетический зазор между полосами L и H несколько больше для ZnS, чем для ZnSe, как и предельная растворимость кислорода, поэтому же SA-область в целом шире, а SAL — более узкая (рис. 3). Последнее определяется тем, что SAL-свечение наблюдается только в кристаллах с избытком S или Se, когда при смене ансамбля собственных точечных дефектов в точке стехиометрии растворимость кислорода на 1–2 порядка уменьшается [23]. Поэтому возможное изменение $[O_s]$

² Спектральное положение края с учетом интенсивного поглощения экситонами VE, связанными на акцепторных уровнях E_{SA} и E_{SAL} , более длинноволновое. Оно приходится для ZnS на ~ 340 и ~ 330 нм, а для ZnSe на ~ 469 и ~ 448 нм.

в таких кристаллах количественно также меньше, чем в образцах с избытком Zn, в которых реализуется SA-полоса.

Возвращаясь к спектрам КЛ исследуемых сульфоселенидов, отметим, что для всего диапазона исходных составов ZnS_xSe_{1-x} самоактивированное свечение действительно попадает в область SA. Сдвиг большинства SA-полос исходных образцов в высокоэнергетическую сторону характеризует, по-видимому, переходы $E_C \rightarrow E_{SA}$. Величина сдвига согласуется с глубиной уровня межзельного цинка в ZnS и ZnSe. Кроме того, расчет по методу наименьших квадратов дает типичные положения полос 430 нм (ZnS) и 605 нм (ZnSe), которые наблюдаются в спектрах этих кристаллов после термообработки в парах металлоида [21,16].

3.4. Влияние газостатирования

Для исследования эффектов, связанных с увеличением концентрации растворенного кислорода $[O_s]$, были измерены спектры КЛ (рис. 4) тех же образцов ZnS_xSe_{1-x} после газостатирования (ГС). Оптимальный режим ГС — это высокотемпературная обработка при 1050°C и давлении 1500 атм более 20 ч [25]. Сужение экситонных полос (в 1.5–2 раза при 300 К или 2–3.5 раза при 80 К), а также увеличение интенсивности их на 1 или 2 порядка при 300 и 80 К, соответственно, свидетельствуют об улучшении кристаллической структуры образцов после перекристаллизации в процессе ГС [25].

Общее содержание кислорода $[O]$ в конденсате после ГС не меняется, хотя увеличивается количество его в узлах решетки $[O_s]$. Это, как мы отмечали для ZnS с избытком Zn, приводило к изменению зонной структуры и возникновению H полосы, обусловленной переходами из E_+ на акцепторный уровень SA-центров (рис. 3). Аналогичный эффект мы получили и на селениде цинка, выращенном с избытком Zn. После газостатирования SA-полоса смещалась от 605 до 570 нм. Для сульфоселенидов ZnS_xSe_{1-x} , как оказалось, газостатирование по-разному влияет на изменение спектров КЛ в зависимости от состава x (рис. 4).

Экситонные полосы при малых значениях $x \approx 0.1$ после ГС обнаруживали низкоэнергетический сдвиг порядка 5 мэВ (рис. 4, *a*), который можно объяснить увеличением растворимости кислорода. С возрастанием $x > 0.3$ отмечена тенденция к нарастанию сдвига экситонных полос в противоположную высокоэнергетическую сторону. Уже при $x = 0.45$ он достигает 15 мэВ, так что перекрывает смещение, обязанное уменьшению E_g за счет растворения кислорода O_s . Большое высокоэнергетическое смещение экситонных полос (после ГС) достигает максимальных значений (до 86 мэВ на рис. 4) в области средних составов. Оно, очевидно, связано с вхождением серы в узлы селена S_{Se} и приводит к изменению состава кристаллов ZnS_xSe_{1-x} в сторону избытка серы. Повышенное давление ГС способствует образованию дефектов, которые уменьшают объем, например, S_{Se} , O_{Se} или O_S .

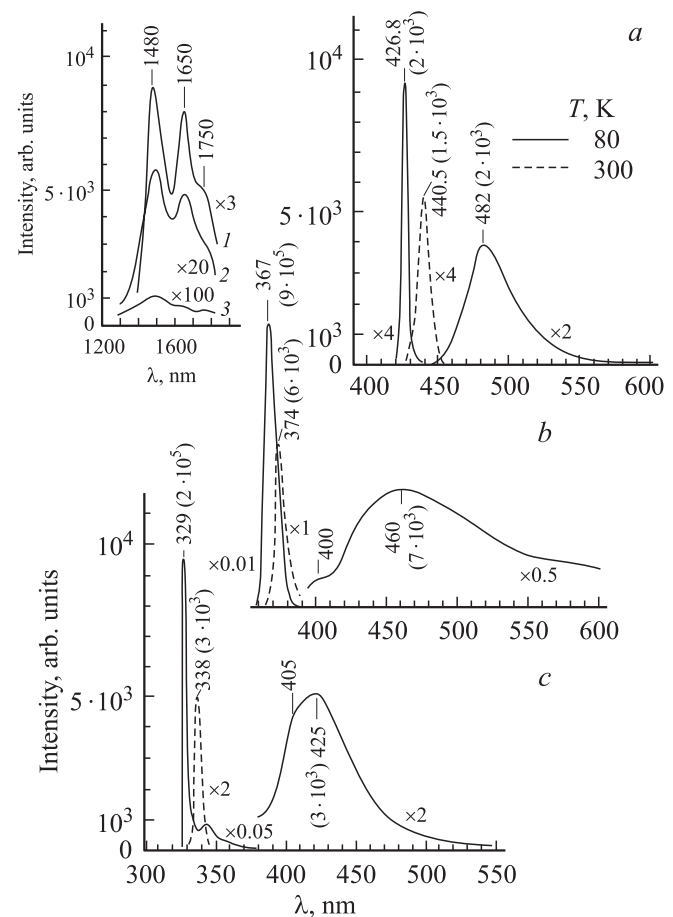


Рис. 4. Спектры катодолуминесценции (*a–c*) для тех же сколов CVD- ZnS_xSe_{1-x} , что и на рис. 2, но после газостатирования. Возникновение полос внутрицентрового излучения Cu ($3d^9$) показано на вставке при значениях x : 1 — 0.96, 2 — 0.94, 3 — 0.75. На спектрах приведены значения длин волн в нм и интенсивность полос (в скобках).

Изменение спектров самоактивированного свечения при принятом режиме ГС для составов, близких к ZnSe и ZnS, различно. В случае составов, близких к ZnSe, ГС приводит к возникновению SAL-свечения, а SA полностью загасает. Эти экспериментальные результаты представлены на рис. 4, *a*. Как показано в работе [4], SAL-свечение связано с менее глубоким акцепторным уровнем E_{SAL} , который образуется в результате перезарядки кислородного комплекса $SA \rightarrow SAL$ при обеднении кристалла цинком и опускании уровня Ферми [4,6,16].

Для составов со стороны ZnS ($x > 0.7$) в спектрах КЛ после газостатирования SAL-свечение не возникает, а остается полоса SA, перестройка которой подобна той, что наблюдается для ZnS [18]. Сравнение рис. 2, *c* и 4, *c* демонстрирует высокоэнергетическое смещение SA-полосы после ГС ($x = 0.94$). KB сдвиг ее (примерно на 100 мэВ) после ГС свидетельствует о появлении переходов $E_+ \rightarrow E_{SA}$. Изменение спектрального положения самоактивированных полос (по данным рис. 2 и 4)

после ГС схематично показано пунктирными стрелками на рис. 3.

Полученные изменения самоактивированного свечения после ГС подтверждаются расчетами равновесия собственных точечных дефектов (СТД) в ZnS и ZnSe [21,22,24,26]. Так, обнаруженный переход от SA-свечения исходных образцов к SAL-свечению после ГС соответствует переходу от кристалла с избытком цинка к стехиометрическому [24]. При этом уровень Ферми опускается от его положения вблизи уровней собственных доноров при избытке межузельного цинка $Zn_i^{(\bullet\bullet)}$ до акцепторных уровней $V_{Zn}^{//(\cdot)}$. В ZnSe, согласно расчетам равновесия СТД, область с избытком цинка более узкая и образцы, выращенные при том же давлении P_{Zn} , имеют меньший избыток цинка $[Zn_i^\bullet]$, чем ZnS [24]. Поэтому для составов, близких к ZnSe, переход через точку стехиометрии осуществляется значительно легче после частичного удаления Zn_i^\bullet при ГС. Образцы со стороны ZnS остаются при этом в пределах той же области твердых растворов с избытком цинка, и сохраняются SA-свечение. При повторном ГС и на них можно было добиться перехода к SAL-свечению.

Отметим, что для кристаллов ZnS_xSe_{1-x} в области составов примерно $0.5 < x < 0.7$ после ГС можно наблюдать изменения, которые типичны и для ZnS, и для ZnSe. Это представлено на рис. 4, *b*, где после ГС присутствуют обе полосы: SA, смещенная в КВ сторону (примерно на 260 мэВ), и слабая SAL. Как мы полагаем, наблюдается наложение спектров разных по составу зерен в поликристаллическом конденсате.

Выводы о влиянии ГС на положение уровня Ферми подтверждаются возникновением триады полос Cu в инфракрасной (ИК) области спектра 1480, 1650, 1750 нм, которые обязаны внутрицентровым переходам в ионе Cu с конфигурацией $3d^9$. Возникновение ИК спектра иона Cu($3d^9$) после ГС согласуется с опусканием уровня Ферми и перезарядкой центра: $Cu(3d^{10}) \rightarrow Cu(3d^9)$ [18]. На вставке к рис. 4 представлены эти ИК спектры, соответствующие образцам ZnS_xSe_{1-x} с x , равным 0.96, 0.94, 0.75. Для составов со стороны селенида цинка ИК полосы иона Cu($3d^9$) после ГС не наблюдаются.

4. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований:

- 1) проверена зависимость ширины запрещенной зоны ZnS_xSe_{1-x} от состава;
- 2) показано, что теория непересекающихся зон позволяет объяснить изменения спектров самоактивированной люминесценции, связанные с отклонением от стехиометрии ZnS_xSe_{1-x} в присутствии кислорода;
- 3) показано, что обнаруженные особенности самоактивированной люминесценции в твердых растворах ZnS_xSe_{1-x} определяются различиями в ансамбле СТД и положении уровня Ферми в запрещенной зоне ZnS и ZnSe;

4) выявлена коротковолновая SA-полоса (переход H) в ZnSe и показано, что спектральный диапазон самоактивированного свечения в системе ZnS–ZnSe шире, чем общепринятый;

Результаты исследований могут быть использованы для полуконтрольного контроля состава аналогичных кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ по содержанию растворенного кислорода и отклонению от стехиометрии.

Список литературы

- [1] S. Armstrong, P.K. Datta, R.W. Miles. *Thin Sol. Films*, **403(404)**, 126 (2002).
- [2] D.S. Patil, C.B. Chaudhari, D.K. Gautam. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **4**, 338 (2002).
- [3] K. Kassali, N. Bouarissa et al. *Mat. Chem. Phys.*, **76**, 255 (2002).
- [4] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, Е.М. Гавришук. *ФТП*, **35** (1), 25 (2001).
- [5] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Е.М. Гавришук и др. *Матер. докл. 34 Межд. научн.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах“* (М., МЭИ, 2005) с. 141.
- [6] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.М. Лисицын и др. *ФТП*, **39** (5), 513 (2005).
- [7] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager et al. *Phys. Rev. Lett.*, **82** (6), 1221 (1999).
- [8] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager et al. *J. Appl. Phys.*, **86** (4), 2349 (1999).
- [9] Е.М. Гавришук, Э.В. Яшина. *Высококачественные вещества*, № 5, 36 (1994).
- [10] В.С. Зимогорский, Н.К. Морозова, Н.А. Яштулов, В.В. Блинов. *Матер. докл. 30 Межд. научн.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах“* (М., МЭИ, 2000) с. 211.
- [11] S. Larach, R.E. Shrader, C.F. Stocker. *Phys. Rev.*, **108** (3), 87 (1957).
- [12] V. Kumar, T.P. Sharma. *Opt. Mater.*, **10**, 253 (1998).
- [13] Л.Д. Суслина, Д.Л. Федоров, С.Г. Конников. *ФТП*, **11** (10), 1934 (1977).
- [14] J.H. Song, E.D. Sim, K.S. Baek, S.K. Chang. *J. Cryst. Growth*, **214/215**, 460 (2000).
- [15] Atsuko Ebina, Etsuya Fukunaga, Tadashi Takahashi. *Phys. Rev. B*, **10** (6), 2495 (1974).
- [16] В.В. Блинов. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 2003).
- [17] Sungun Nam, Jongkwang Rhee, Byungheng O, Ki-Seon Lee. *J. Korean Phys. Soc.*, **32** (2), 156 (1998).
- [18] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.Г. Плотниченко, Е.М. Гавришук, Э.В. Яшина, В.Б. Иконников. *ФТП*, **38** (1), 39 (2004).
- [19] Л.Д. Назарова. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 1995).
- [20] Н.К. Морозова, В.Г. Плотниченко, Е.М. Гавришук, В.В. Блинов. *Неорг. матер.*, **39** (8), 920 (2003).
- [21] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1987).
- [22] Ю.А. Пашенко. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 1986).
- [23] В.С. Зимогорский, А.В. Морозов. *Неорг. матер.*, **29** (7), 1014 (1993).
- [24] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос. *Матер. докл. 36 Межд. научн.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах“* (М., МЭИ, 2006) с. 125.

- [25] Н.К. Морозова, Е.М. Гаврищук, Э.В. Яшина, В.Г. Плотниченко, В.Г. Галстян. Неорг. Матер., **40** (11), 1138 (2004).
- [26] N.K. Morozova, E.M. Gavrishchuk, D.A. Mideros. *Proc. 2nd Int. Congress on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials, High Current Electronics, and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows* (Tomsk, Russia, 2006) p. 713.

Редактор Т.А. Полянская

**A research of the role of oxygen
in the cathodoluminescence
and the ZnS_xSe_{1-x} band gap**

*N.K. Morozova, I.A. Karetnikov, D.A. Mideros,
E.M. Gavrishchuk*, V.B. Ikonnikov**

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

* Institute of High-Purity Substances,
Russian Academy of Sciences,
603600 Nizhni Novgorod, Russia