

УДК 621.315.592

# Влияние кислорода на электронную зонную структуру ZnS

© Н.К. Морозова, И.А. Каретников, К.В. Голуб, Н.Д. Данилевич, В.М. Лисицын\*, В.И. Олешко\*

Московский энергетический институт (Технический университет),  
111250 Москва, Россия\* Томский политехнический университет,  
634034 Томск, Россия

(Получена 13 июля 2004 г. Принята к печати 9 августа 2004 г.)

Впервые приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о значительном уменьшении ширины запрещенной зоны твердых растворов Zn–O–S в соответствии с теорией непересекающихся зон. Показано, что эффект характерен в основном для ZnS с избытком Zn. Концентрация растворенного кислорода  $[O_S]$  приводится по данным прецизионного рентгеноструктурного и химического фазового анализов. Уменьшение ширины запрещенной зоны, определенное по спектрам катодолюминесценции, составляет для сфалерита ZnS (*s*) 75 мэВ, а для вюрцита ZnS (*w*) 90 мэВ на 1 мол% ZnO и практически линейно зависит от концентрации кислорода. Увеличение  $[O_S]$ , кроме усиления и смещения полосы свободных экситонов (*FE*), способствует образованию в ZnS кислородных SA-комплексов, ответственных за свечение в видимой области спектра и полосу связанных на них экситонов  $I_1$ . Энергия связи равна  $\sim 61$  и  $\sim 104$  мэВ соответственно для ZnS (*s*) и ZnS (*w*). Полоса  $I_1$  смещается с  $[O_S]$  аналогично полосе *FE*. Полученные зависимости определяют положение полосы *FE* в бескислородном ZnS и позволяют по величине смещения ее судить о концентрации растворенного кислорода в соединении.

## 1. Введение

Исследование полупроводниковых твердых растворов II–O–VI относится еще к работам Крегера [1]. В настоящее время накоплен большой и достаточно сложный экспериментальный материал по этому вопросу [1–20]. Сравнительно недавние теоретические разработки (см., например, [21]) позволяют дать объяснение большой группе явлений в комплексе процессов, инициируемых кислородом в соединениях II–VI.

Это относится к влиянию кислорода на электронную структуру зон, приводящему, в частности, к значительному уменьшению ширины фундаментальной запрещенной зоны в определенных условиях. Кислород как изоэлектронная примесь (ИЭП) обладает максимальным для элементов подгруппы VIB различием свойств с замещаемым халькогеном. Для таких примесей, вносящих существенные локальные искажения в узлах решетки, модель [21] предполагает сильное взаимодействие локализованных состояний примеси с делокализованными (протяженными) состояниями зоны проводимости. В результате даже сравнительно малые количества ИЭП приводят к расщеплению зоны проводимости на две непересекающиеся подзоны. Одна из них сформирована сильно локализованными состояниями примеси, вторая образована протяженными состояниями зоны проводимости, испытывающими воздействие узкой резонансной зоны ИЭП. С энергетическими минимумами двух подзон зоны проводимости связаны оптические переходы ( $E_-$  и  $E_+$ ) в валентную зону, которая не подвержена влиянию ИЭП. Поскольку сильное воздействие таких примесей на электронные свойства материалов перспективно с точки зрения создания ряда квантовых структур, использующих нелинейные оптические явления при комнатной температуре, исследования приобретают интерес и интенсивно продолжают в последнее десятилетие.

Переходя к рассмотрению подобных явлений в твердых растворах II–O–VI, следует представить их среди других, известных ранее фактов, также связанных с присутствием растворенного в узлах решетки кислорода ( $O_S$ ) [1–20]. Конкретно на примере сульфида цинка отметим следующее.

— Термохимические характеристики (как и особенности получения) твердых растворов II–O–VI, в частности на основе ZnS, обуславливают присутствие в нем растворенного кислорода  $O_S$  на уровне более  $10^{17}$ – $10^{18}$  см<sup>-3</sup> без дополнительного легирования [2,12].

— Концентрация растворенного кислорода  $[O_S]$  в соединениях II–VI в пределах области гомогенности изменяется (примерно на 3 порядка для ZnS): она максимальна при избытке Zn и уменьшается с увеличением содержания серы нелинейно, претерпевая скачок в точке стехиометрии [9,15].

— Явления, связанные с резким уменьшением ширины запрещенной зоны при увеличении концентрации растворенного кислорода, наблюдались только при избытке цинка для  $[O_S] \geq 10^{19}$  см<sup>-3</sup> [2].

— При увеличении  $[O_S]$  обнаружено появление и возрастание концентрации кислородных комплексов (с собственными точечными дефектами), ответственных за так называемое „самоактивированное“ свечение [3,17].

— Предполагаемая перезарядка кислородных комплексов при изменении стехиометрии чистых соединений объясняет смену типа „самоактивированного“ свечения ZnS: от 445–400 нм, SA (I), при избытке Zn к  $\sim 365$  нм, SAL (II), для стехиометрического состава и 505–510 нм, полоса III, при избытке серы [3,17].

— Для исследованных комплексов SA (I) и SAL (II) обнаружены полосы связанных экситонов, спектральное положение которых согласуется с глубиной акцепторных уровней комплексов [4,7,16–19].

— Превалируют различные переходы в зависимости от температуры, интенсивности возбуждения или воздействия давления, хотя вопрос этот изучен недостаточно.

В данной работе мы приводим результаты исследования влияния кислорода в узлах решетки  $O_S$  на оптические свойства сульфида цинка, сопоставляя изменение ширины запрещенной зоны под воздействием кислорода с некоторыми другими явлениями, инициированными также кислородом.

## 2. Методика эксперимента

Исследование влияния легирования кислородом на структуру зон  $ZnS$  проводилось на поликристаллических образцах. Порошки марки „для люминофоров“ подвергались отжигу в ампулах при избытке цинка с закалкой [2]. Исходные препараты содержали сульфат цинка, который, разлагаясь при отжиге, легировал  $ZnS$ . Концентрация растворенного кислорода  $[O_S]$  определялась по данным прецизионного рентгеноструктурного анализа с использованием закона Вегарда [2]. Кроме того, для сравнения концентрация  $[O_S]$  оценивалась по результатам нейтронно-активационного [22], газохроматографического [23] и химического фазового [24] анализов на образцах, обработанных после отжига уксусной кислотой (для удаления оксида). Определены предельная растворимость кислорода в  $ZnS$  при избытке цинка и ее температурная зависимость для сфалерита и вюрцита [2]:

$$[O_S] [\text{см}^{-3}] = 2.5 \cdot 10^{22} \exp \left( -0.329 \frac{10^4}{T [\text{K}]} - 1.744 \right). \quad (1)$$

По данным [24], растворимость кислорода в вюрците может быть несколько выше:

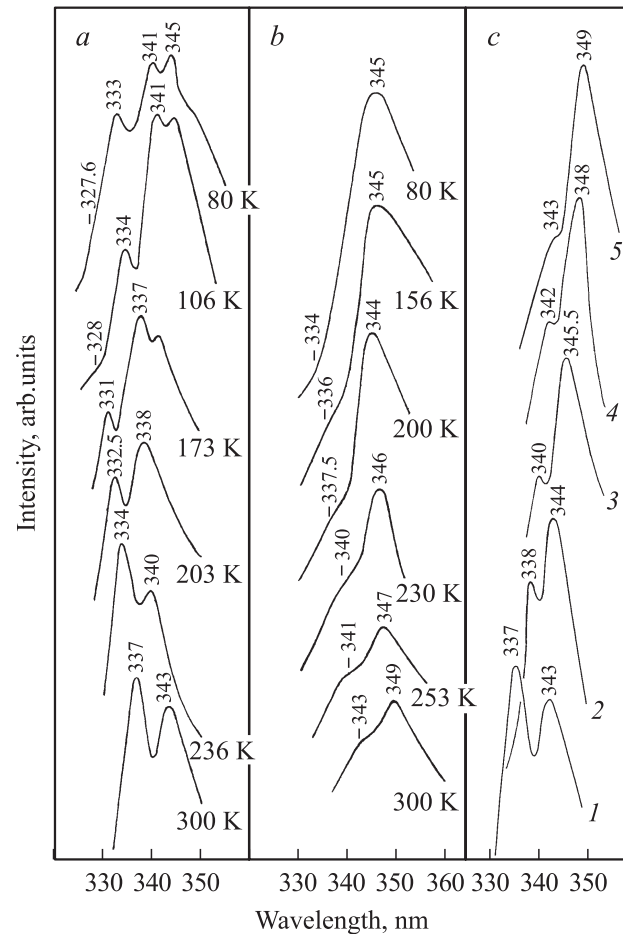
$$[O_S] [\text{см}^{-3}] = 2.5 \cdot 10^{22} \exp \left( -0.307 \frac{10^4}{T [\text{K}]} - 1.686 \right). \quad (2)$$

Использовались также поликристаллические особочистые конденсаты, полученные химическим газофазным осаждением (CVD-конденсаты). В [4,16] обнаружена возможность растворения кислорода в них при газостатировании (ГС) [25]. Обработка под давлением  $\sim 10^3$  атм. при температуре  $\geq 1000^\circ\text{C}$  способствует дополнительному вхождению кислорода в узлы решетки с заполнением вакансий серы и выходом межузельного цинка  $Zn_i$  из объема зерен. Уменьшение количества собственных точечных дефектов приближает состав кристалла к стехиометрическому [4,16,26]. Изменение ширины запрещенной зоны  $ZnS$  регистрируется в основном по экситонным спектрам катодолюминесценции (КЛ), снятым при 77–400 К, интенсивности возбуждения  $10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и глубине проникновения пучка  $\sim (0.5-1) \text{ мкм}$  по методике, разработанной в Московском энергетическом институте [2–4,15–19]. Для уточнения отдельных данных проведены измерения импульсной катодолюминесцен-

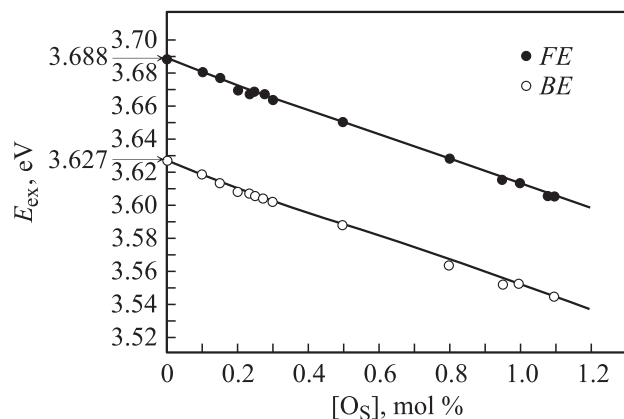
ции (ИКЛ) по методике, разработанной в Томском политехническом университете [27]. Образцы возбуждались электронным пучком в импульсном режиме с максимальной энергией  $\sim 400 \text{ кэВ}$ , длительностью импульса  $\sim 20 \text{ нс}$ , уровне возбуждения  $10^{22} - 10^{26} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Спектры ИКЛ снимались при 25, 77 и 300 К. Глубина проникновения электронного пучка в этом случае больше (250 мкм), т. е. информация собирается из объема зерна.

## 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Эксперимент проводился на образцах сульфида цинка кубической и гексагональной модификаций. Спектры катодолюминесценции подтверждены измерениями отражения и поглощения  $ZnS$ , сильно легированного кислородом [2]. Аналогичные данные в 60-е годы послужили основанием для дискуссии о точной величине ширины



**Рис. 1.** Экситонные спектры КЛ порошков сфалерита  $Zn-O-S$ : температурные зависимости спектров при постоянной концентрации кислорода  $[O_S] = 0.1$  (a), 1.0 мол% (b) и концентрационная зависимость при 300 К (c). c:  $[O_S] = 0.1$  (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.8 (4), 1.0 мол% (5). Указаны точные значения длин волн в нм, соответствующие особенностям в спектрах.



**Рис. 2.** Смещение полос КЛ свободного ( $FE$ ) и связанного ( $BE$ ) экситонов сфалерита в зависимости от концентрации кислорода  $[O_S]$  при температуре 300 К.

запрещенной зоны ZnS.<sup>1</sup> Отсутствие теоретических разработок не позволило в свое время понять результаты.

На рис. 1 приведены спектры катодолуминесценции, соответствующие образцам сфалерита ZnS(*s*). Динамика изменения спектров с температурой показана на рис. 1, *a, b*. Как видно, при низких температурах ( $T = 80$  К) наблюдается наложение краевого свечения на область экситонного спектра. После загасания интенсивного краевого свечения (интенсивность  $I_{EE} \sim 10^5$  отн. ед.) при  $T > 200$  К с повышением температуры до комнатной выделяются две полосы, положение и относительная интенсивность которых зависят от концентрации кислорода  $[O_S]$ . Это видно из рис. 1, *c*, где приведена зависимость интенсивности и спектрального положения этих полос от концентрации кислорода при 300 К. При малой  $[O_S]$  превалирует коротковолновая (КВ) полоса (с полушириной  $\sim 55$  мэВ). Увеличение концентрации кислорода ведет к усилению длинноволновой (ДВ) полосы, полуширина которой (70–80 мэВ) также увеличивается. Интенсивность этих полос при 300 К несколько уменьшается с  $[O_S]$ , от  $10^3$  до  $10^2$  отн. ед. В уширение полос, возможно, определенный вклад вносит дефектность, связанная с избытком цинка в образцах, полученных при давлениях паров цинка в ампулах 2–5 атм. и температурах 800–1000 °С.

На рис. 2 приведены энергии максимумов полос  $E_{ex}$  в зависимости от концентрации кислорода. Диапазон  $[O_S]$  ограничен предельной растворимостью кислорода в сфалерите ZnS(*s*), которая при избытке цинка и температуре фазового перехода  $\sim (1020–1040)^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 1.3$  мол% [2]. Как видно из рис. 2, с увеличением  $[O_S]$  наблюдается практически линейное длинноволновое смещение обеих полос со скоростью 75 мэВ на 1 мол%  $[O_S]$ . При  $[O_S] \rightarrow 0$  КВ полоса смещается в известное для сфалерита положение полосы свободного А-экситона ( $FE$ ) 336.18 нм (3.688 эВ) при 300 К [8],

<sup>1</sup> Энергия связи свободного экситона в ZnS(*s*) и ZnS(*w*), по данным [5,8], равна 40 мэВ.

т. е. КВ полоса соответствует  $FE$ , низкоэнергетическое смещение полосы отражает уменьшение ширины запрещенной зоны ZnS(*s*).

Наряду с длинноволновым сдвигом полосы  $FE$  при увеличении концентрации кислорода  $[O_S] \geq 0.15$  мол% в КЛ усиливается ДВ полоса. Спектральное положение позволяет приписать ее связанному экситону. Для ZnS(*s*) с избытком цинка она отстоит от  $FE$  на  $\sim 61$  мэВ. При  $[O_S] \rightarrow 0$  полоса смещается в положение полосы связанного экситона  $I_1$ , который описан ранее в [4,16] как экситон, связанный на кислородных SA-комплексах, преобладающих в чистом ZnS с избытком цинка.<sup>2</sup> Эта ДВ полоса определяет положение края поглощения в спектрах до 350 нм ( $T = 300$  К) при  $[O_S] = 1.2$  мол%. Следует отметить, что на ее спектральное положение влияет избыток Zn. В видимой области спектра ей сопутствует синяя SA-полоса при  $\sim 445$  нм, которая при низком уровне фотовозбуждения преобладает, а экситонные полосы не регистрируются. Согласно рис. 2 полоса связанного экситона  $I_1$  относится к нижней зоне расщепленной зоны проводимости ZnS [21].

На рис. 3 представлены спектры катодолуминесценции, соответствующие образцам вюрцита ZnS(*w*). Для вюрцита ZnS(*w*) предел растворимости кислорода больше, при избытке цинка и 1200 °С достигает 2 мол% по данным [2] или 2.5 мол% по данным [24]. В качестве примера на рис. 3, *a, b* дана температурная зависимость спектров КЛ при постоянной концентрации кислорода 0.8 и 1.1 мол%. Концентрационная зависимость спектров при 300 К представлена на рис. 3, *c*. При высокой  $[O_S]$  и 80 К полоса  $FE$  не проявляется в КЛ (рис. 3, *a, b*). При увеличении температуры и загасании бесструктурного краевого свечения ( $I_{EE} \sim 10^5–10^4$  отн. ед.) выявляются, как и для сфалерита, две полосы, положение и относительная интенсивность которых связаны с концентрацией кислорода  $[O_S]$ . Интенсивность этих полос при 300 К несколько уменьшается с ростом  $[O_S]$  так же, как и для сфалерита, а при достижении предела растворимости кислорода в ZnS(*w*) даже до  $(1–5) \cdot 10^1$  отн. ед. При  $[O_S] < 0.1$  мол% ДВ полоса ослабляется в большей степени, чем КВ, и не регистрируется (рис. 3, *c*).

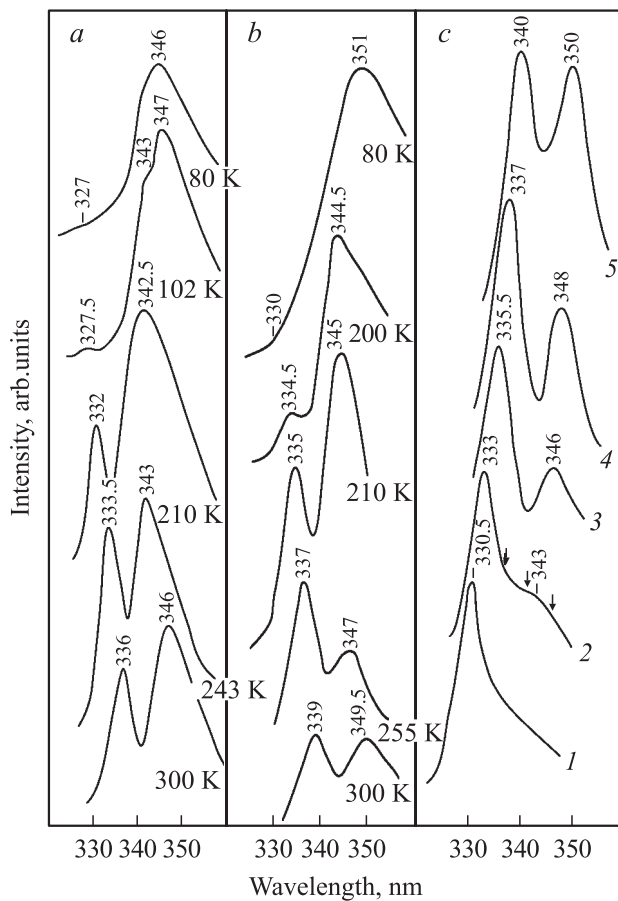
Смещение максимумов полос КЛ вюрцита в зависимости от  $[O_S]$  показано на рис. 4. Характер смещения, как и в случае ZnS(*s*), практически линейный, но со скоростью 90 мэВ на 1 мол%  $[O_S]$ . КВ полоса при  $[O_S] \rightarrow 0$  занимает положение полосы А-экситона вюрцита ZnS(*w*), т. е. 330 нм (3.757 эВ) при 300 К [2,5].

При низком уровне фотовозбуждения в излучении преобладает синее SA-свечение с максимумом при  $\sim 440$  нм [2], а экситонные полосы не регистрируются.

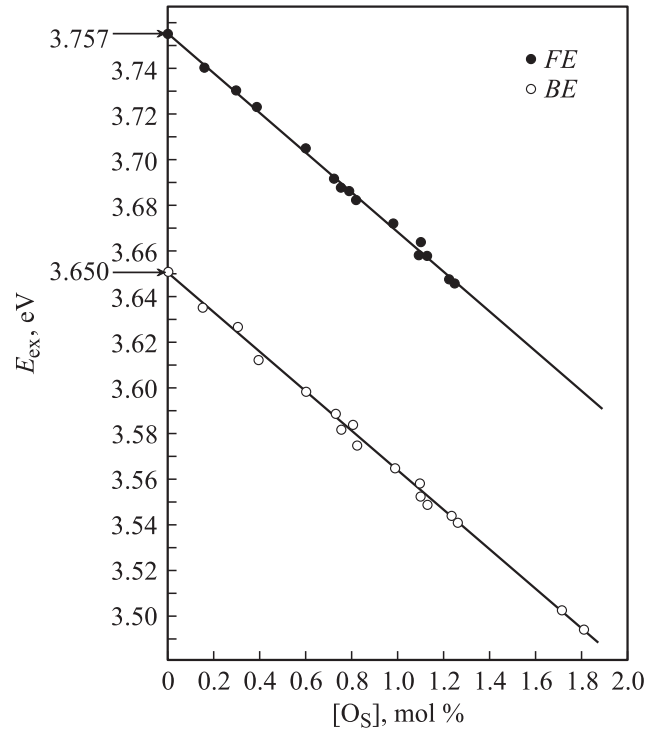
<sup>2</sup> Некоторые авторы [20] предпринимали неудавшиеся попытки обнаружить в образцах ZnS с избытком Zn (и присутствующей в видимой области спектра люминесценции SA-полосой) полосу связанного экситона, подобную полосе  $I_1^d$ , наблюдавшейся для селенида цинка. В [3,4] показано, что этот тип связанного экситона характерен для ZnS стехиометрического состава или с небольшим избытком серы, когда в видимой области его спектра люминесценции присутствует самоактивированная SAL-полоса на длине волны  $\sim 365$  нм.

Принципиально аналогичная сфалериту картина предполагает, что и для вюрцита наблюдаемая ДВ экситонная полоса КЛ соответствует связанным на кислородных SA-комплексах экситонам с энергией связи  $\sim 104$  мэВ. Смещение края поглощения, определяемое по этой полосе, мы наблюдали до 356 нм (300 К) при  $[O_S] \approx 1.8$  мол%.

Рассмотренные существенные длинноволновые сдвиги экситонных спектров получают объяснение на основе теоретических работ, выполненных для соединений III–V, легированных азотом (в частности, [21]). Согласно им, при анионном замещении в твердых растворах примесь, приводящая к значительной дефектности, определяет резкое уменьшение фундаментальной запрещенной зоны. Это связано с опусканием одной из двух непересекающихся подзон, возникающих в результате расщепления зоны проводимости. Переходы ( $E_-$ ) из подзоны, образованной протяженными состояниями зоны проводимости, ответственны за наиболее длинноволновую и интенсив-



**Рис. 3.** Экситонные спектры КЛ порошков вюрцита Zn–O–S: температурные зависимости спектров при постоянной концентрации кислорода  $[O_S] = 0.8$  (a), 1.1 мол% (b) и концентрационная зависимость при 300 К (c). c:  $[O_S] = 0.06$  (1), 0.4 (2), 0.8 (3), 1.0 (4), 1.25 мол% (5); 2 — стрелки указывают возможное положение LO-сателлитов основной полосы КЛ. Указаны точные значения длин волн в нм, соответствующие особенностям в спектрах.

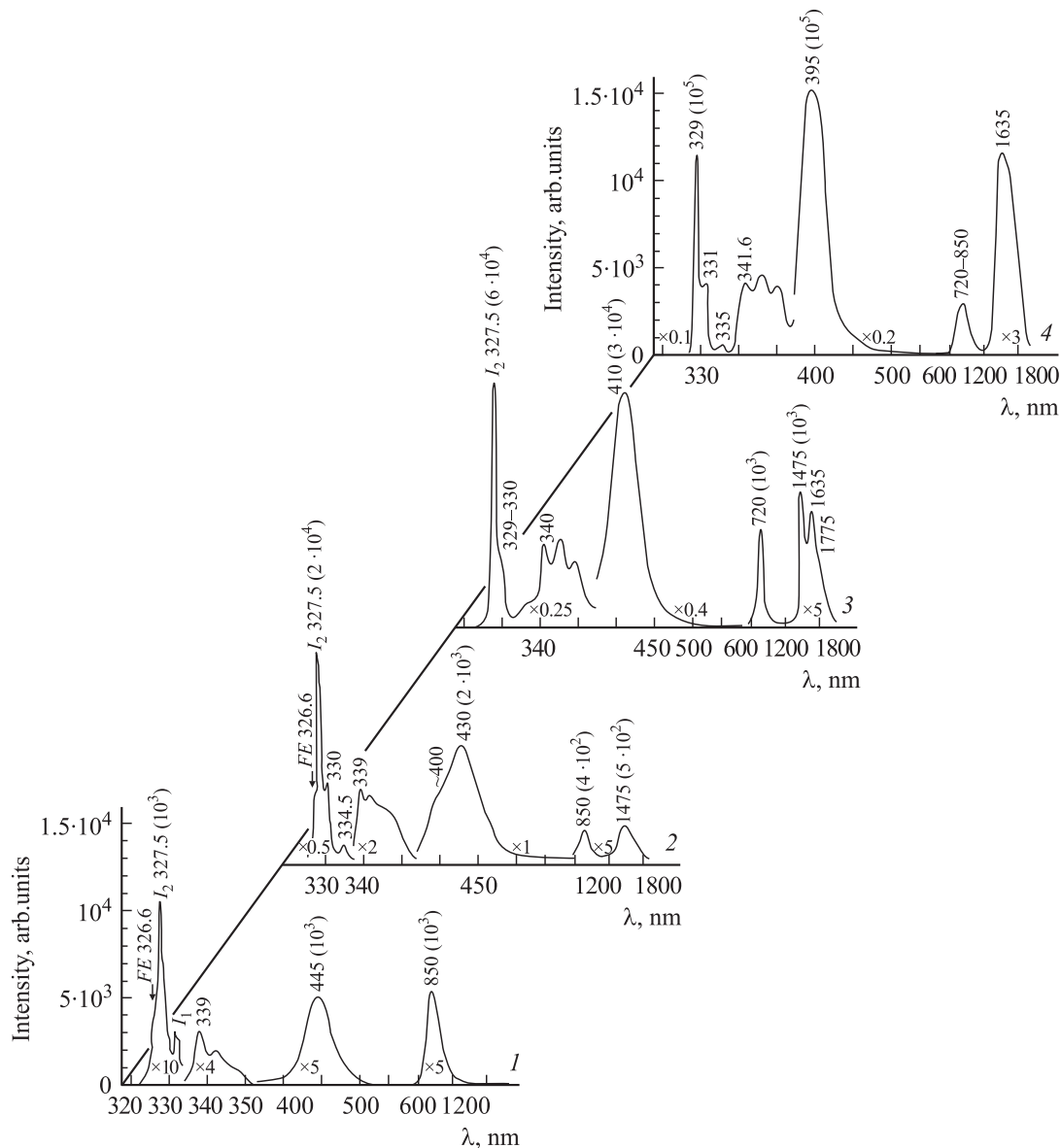


**Рис. 4.** Смещение полос КЛ свободного (FE) и связанного (BE) экситонов вюрцита в зависимости от концентрации кислорода  $[O_S]$  при температуре 300 К.

ную из полос. В спектрах КЛ, исследованных нами, это полоса FE, которая сопровождается полосой связанного экситона  $I_1$ , возникающей на кислородных комплексах (рис. 1–4).

Явления, подобные рассмотренным выше, были обнаружены также при растворении кислорода в CVD-ZnS состава, близкого к стехиометрическому, из которого избыточный Zn выводился в процессе газостатирования [4,16]. В [16] длинноволновое смещение экситонных полос, связанное с уменьшением запрещенной зоны при растворении кислорода, надежно зарегистрировано в КЛ таких образцов при 300 К. Однако при 80 К полоса свободных экситонов маскируется интенсивной полосой  $I_2$  с максимумом при 327.5 нм (рис. 5). Полоса  $I_2$  обусловлена экситонами, связанными на межузельном цинке [4,8]. Спектры КЛ получены при глубине информационного слоя  $\sim 0.3$  мкм и соответствуют приповерхностным слоям зерен, которые, по-видимому, содержат больше Zn, за счет выхода цинка из кристалла в процессе ГС.

С целью подтверждения результатов работы [16] на рис. 6 представлены спектры ИКЛ для тех же сколов при энергии электронного пучка 400 кэВ, когда информация в основном соответствует глубоким частям зерна. Как видно, при той же температуре жидкого азота существенно ослаблена полоса  $I_2$ . Полоса свободных экситонов (FE) ZnS наблюдается, но она смещена в длинноволновую сторону. Спектры подтверждают присутствие нескольких фракций, образовавшихся в процессе пере-



**Рис. 5.** Спектры КЛ при 80 К, интенсивности возбуждения  $10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  образцов CVD-ZnS: 1 — исходный, (2–4) — газостатированные. Газостатирование проведено при 1500 атм. и температурах  $940 \rightarrow 1060^\circ\text{C}$  (2 → 4). 4 — образец выращен при избытке  $\text{H}_2\text{S}$ . Содержание кислорода  $[\text{O}_\text{S}], 10^{18} \text{ см}^{-3}$ : 1 — 6, 2 — 8, 3 — 12, 4 — 45. Указаны точные значения длин волн в нм, соответствующие особенностям в спектрах и (в скобках) относительные интенсивности основных полос.

кристаллизации образца при газостатировании [16]. Для идентификации фракций с разной концентрацией кислорода на рис. 6 введены обозначения  $FE_0$ ,  $FE_1$ ,  $FE_2$  и т. д., где  $FE_0$  — свободные А-экситоны бескислородного ZnS, а индексы 1, 2 и т. д. определяют свободные экситоны твердых растворов различного состава. Фонные  $LO$ -повторения (41–40 мэВ) имеют аналогичные обозначения и подтверждают спектральное положение головных полос. Величины длинноволновых сдвигов для преобладающих фракций составляют  $\sim (20\text{--}30)$  мэВ, что согласуется с данными [16]. Зависимость спектрального положения полосы  $FE$  для сфалерита, приведенная на рис. 2, позволяет определить  $[\text{O}_\text{S}]$  по величине смеще-

ния экситонных полос. Так, для величины смещения  $\sim 30$  мэВ концентрация растворенного кислорода соответствует  $\sim 0.4$  мол% ( $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ), что ниже предела растворимости кислорода в сфалерите при температуре газостатирования, составляющего  $(2\text{--}3) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , но соответствует растворимости при температуре роста CVD-ZnS [16].<sup>3</sup> Следует отметить, что зависимость  $E_{\text{ex}}$

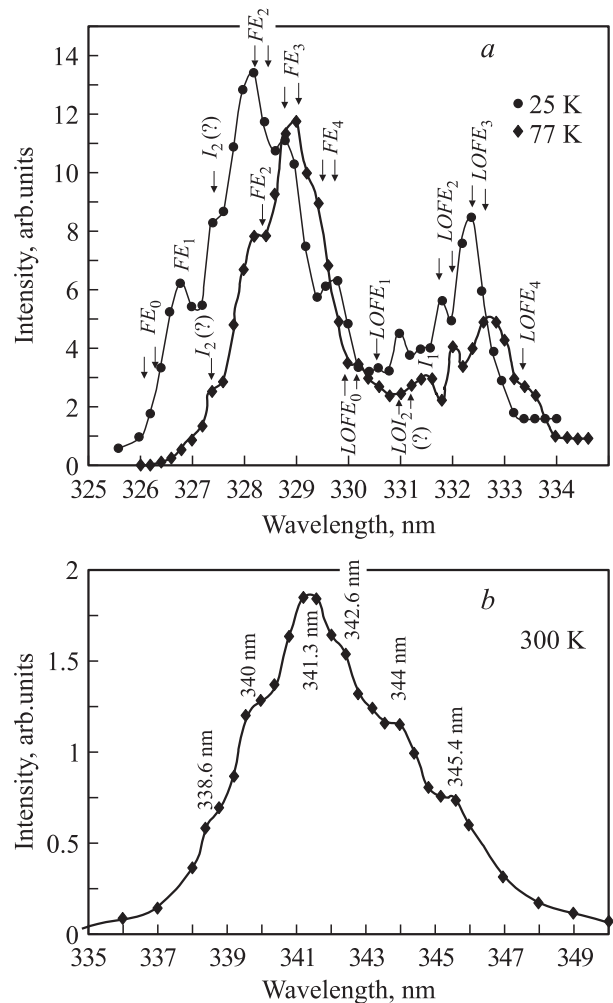
<sup>3</sup> Возможность определения  $[\text{O}_\text{S}]$  по сдвигу экситонных полос весьма привлекательна, поскольку данные рентгеноструктурного анализа, используемые для определения концентрации растворенного кислорода по уменьшению периодов решетки, не всегда правомочны, особенно для ZnS(*s*), склонного к образованию дефектов упаковки и включений политипов, которые наряду с кислородом влияют на величину периодов [2].

от  $[O_S]$  (рис. 2 или 4) определяет и положение самих экситонных полос бескислородного ZnS.

Измерения спектров ИКЛ предполагали также уточнить температурную зависимость полосы связанных экситонов  $I_1$  [3,4]. Детальный анализ показал, что при температуре 25 К (рис. 6, *a*) полоса  $I_1$  экситонов с энергией связи  $\sim 60$  мэВ неразличима на фоне фоновых повторений, в частности  $LOI_2$ . С увеличением температуры измерения до 77 К полоса  $I_1$  усиливается, превалируя над слабой составляющей  $LOI_2$  (рис. 6, *a*). Однако это относится к „бескислородной“ фракции ( $FE_0$ ), которая присутствует, по-видимому, в небольшом количестве, судя по слабой полосе  $LOFE_0$ . Для преобладающих фракций  $FE_2-FE_1$  (при реальной, т.е. экспериментально уточненной, энергии связи 55–56 мэВ) полоса  $I_1$  должна занимать более длинноволновое положение, следуя за измененной запрещенной зоной (рис. 2). Она попадает в область фоновых повторений  $LOFE_3-LOFE_4$ , что дает уширение этих полос по сравнению с другими, например по сравнению с  $LOFE_2$ .

Спектр ИКЛ газостатированного образца, снятый при 300 К, приведен на рис. 6, *b*. Наблюдается единственная полоса в экситонной области спектра. Полоса обнаруживает ряд фоновых повторений как с коротковолновой, так и с длинноволновой стороны от максимума. По величине энергии (14.4 мэВ) фононы близки поперечным акустическим ( $TA$ ) фононам сфалерита [5] и твердых растворов на основе ZnS [28]. Спектральное положение полосы (рис. 6, *b*) соответствует КВ составляющей дублета связанного экситона  $I_1$  [4]. Энергия связи, если сопоставлять положение этой полосы с экситоном  $FE_0$ , составляет  $\sim 55$  мэВ.

В видимой области для этого образца наблюдается КВ составляющая при  $\sim 410$  нм  $SA$ -полосы (рис. 5, кривая 3). Следует отметить, что первоначальное предположение [3,4] о том, что КВ составляющая  $SA$ -полосы соответствует определенной длине волны, должно быть уточнено. Как оказалось, газостатирование дает разное спектральное положение максимума этой полосы в зависимости от  $[O_S]$ , а именно: полоса плавно смещается в коротковолновую сторону при увеличении концентрации растворенного кислорода и в пределах составов, исследуемых нами, достигает положения 395 нм (рис. 5, кривая 4). Если обратиться к работам [13,14], то можно полагать, что с увеличением  $[O_S]$  до предельной величины для ZnS возможно и более высокоэнергетическое положение полосы. Учитывая выводы теории [21], согласно которой с увеличением  $[O_S]$  одна подзона (переходы  $E_-$ ) опускается, а вторая (переходы  $E_+$ ) поднимается относительно валентной зоны, можно предполагать, что КВ составляющая  $SA$ -свечения связана с переходами из второй подзоны, образованной сильно локализованными состояниями примеси, на акцепторный уровень кислородного  $SA$ -комплекса. Это объясняет плавное высокоэнергетическое смещение КВ составляющей  $SA$ -полосы. Локализованные кислородные состояния должны располагаться при этом выше дна зоны проводимости  $E_c$ . Их



**Рис. 6.** Спектры ИКЛ при 25 и 77 К (*a*), 300 К (*b*) и интенсивности возбуждения  $\leq 10^{24}$   $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Парные вертикальные стрелки соответствуют положению полосы при 25 и 77 К.

положение при сравнительно малых  $[O_S]$ , когда начинает проявляться КВ составляющая  $SA$ -люминесценции, составляет по нашим экспериментальным данным  $\lesssim 0.2$  эВ (от  $E_c$  бескислородного ZnS). При сравнительно малой  $[O_S]$  вероятность перехода  $O_S \rightarrow$  акцепторный уровень кислородных комплексов возрастает при выходе из кристалла  $Zn_7^*$ , который входит в состав  $SA$ -центров как донор и определяет ДВ компоненту свечения. Влияние растворенного кислорода на зонные состояния придает и этому типу свечения некоторую специфику [17–19], что отличает его от типичной донорно-акцепторной рекомбинации.

Тот факт, что в спектре кристаллов ZnS:O при 300 К полоса  $I_1$  остается единственной, подтверждает преобладание этих переходов с повышением температуры, как и с увеличением интенсивности возбуждения, что отмечалось в [4,18]. Мы не приводим в данной работе спектры ИКЛ образцов CVD-ZnS при уровне возбуждения  $10^{26}$   $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ , так как значительное увеличение интенсивности возбуждения давало некоторое размы-

тие спектров, по-видимому, вследствие нестабильности пересыщенного твердого раствора ZnS:O. Имеющиеся в литературе данные по люминесценции „чистых“ образцов ZnS, представляющих новые технологии (см., например, [8]), обычно выполнены при высокой интенсивности возбуждения, когда превалируют экситонные полосы, в частности  $I_1$ , но почти отсутствует инициированное тем же кислородом свечение на кислородных комплексах, усиливающееся при низком уровне возбуждения [18].

Наконец, отметим, что рассмотренное выше влияние изоэлектронного акцептора — кислорода на электронную зонную структуру ZnS может быть существенно ослаблено другими примесями — изоэлектронными донорами. Например, для кислорода такой примесью является Te. Действительно, влияние ИЭП (кислорода в ZnS) связано с локальными искажениями в узле решетки благодаря различию в размерах атомов и электроотрицательностях (серы и кислорода). Теллур при введении в ZnS (ZnSe), содержащий кислород, воздействует прямо противоположным образом и, несомненно, образует комплекс с кислородом. Взаимодействие этих примесей снимает основное воздействие на решетку — локальные короткодействующие деформации. Действительно, в работах [7,9] показано, что при совместном введении  $Te_S$  и  $O_S$  не наблюдались эффекты, описанные выше: нет существенных длинноволновых сдвигов экситонных полос и края фундаментального поглощения за счет уменьшения ширины запрещенной зоны, не наблюдается возникновения КВ составляющей SA-свечения и т. д.

#### 4. Заключение

В качестве заключения отметим следующее.

Результаты по изменению спектров экситонной (и самоактивированной) люминесценции, как и ширины запрещенной зоны Zn—O—S, не имевшие ранее объяснения, находятся в согласии с теорией непересекающихся зон, развитой для твердых растворов III—N—V.

Представленные зависимости низкоэнергетического смещения экситонных полос с увеличением  $[O_S]$  могут быть использованы для прямого определения концентрации растворенного кислорода в сфалерите и вюрците.

Подтверждена роль кислорода в создании центров самоактивированного свечения и возникновении полосы связанных на них экситонов  $I_1$  в ZnS с избытком Zn. Показано, что благодаря большой энергии связи (по сравнению с  $kT$ ) полоса связанного экситона  $I_1$  наблюдается при 300 К.

Полученные зависимости  $E_{ex}$  от  $[O_S]$  подтверждают принятое нами спектральное положение полос экситона  $FE$  в бескислородном ZnS, которое и в современных литературных источниках различается.

#### Список литературы

- [1] F.A. Kroeger, J.A.M. Dikhoff. *J. Electrochem. Soc.*, **99** (4), 144 (1952).
- [2] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1987).
- [3] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, Е.М. Гавришук. *ФТП*, **35** (1), 25 (2001).
- [4] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.М. Плотниченко, Э.В. Яшина, Е.М. Гавришук. *ФТП*, **38** (1), 39 (2004).
- [5] *Физика и химия соединений A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>*, под ред. М. Авена и Д.С. Пренера (М., Мир, 1970).
- [6] K. Akimoto, T. Miyajima, Y. Mori. *Phys. Rev. B*, **39** (5), 3138 (1989).
- [7] Н.К. Морозова, Л.Д. Назарова, Н.Д. Данилевич. *ФТП*, **28** (10), 1699 (1994).
- [8] Nam Sungun, Rhee Jongkwang, O. Byungsung, Ki-Seon Lee. *J. Korean Phys. Soc.*, **32** (2), 156 (1998).
- [9] Л.Д. Назарова. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 1995).
- [10] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, В.К. Комарь, В.Г. Галстян, В.С. Зимогорский. *ФТП*, **33** (5), 569 (1999).
- [11] Н.К. Морозова, А.В. Морозов, И.А. Каретников, Л.Д. Назарова, В.Г. Галстян. *Неорг. матер.*, **30** (6), 731 (1994).
- [12] М.В. Фок, Н.П. Голубева. *ЖПС*, **17** (2), 261 (1972).
- [13] Н.К. Морозова, В.Д. Черный, Т.П. Долуханян, Ю.А. Пашенко. *Изв. вузов. Физика*, № 2, 60 (1987).
- [14] Н.К. Морозова, О.И. Королев, М.М. Веселкова, М.М. Малов. *ЖПС*, **23** (1), 81 (1975).
- [15] Н.К. Морозова, В.С. Зимогорский, А.В. Морозов. *Неорг. матер.*, **29** (7), 1014 (1993).
- [16] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, К.В. Голуб, Э.В. Яшина, Е.М. Гавришук, В.Г. Плотниченко, В.Г. Галстян. *Неорг. матер.*, **40** (11), 1138 (2004).
- [17] В.В. Блинов. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 2003).
- [18] Н.К. Морозова, В.В. Блинов, В.М. Лисицын, В.И. Олешко, С.Н. Путинцева. *Матер. докл. Межд. науч.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах“* (М., МЭИ, 2004) с. 223.
- [19] Н.К. Морозова, Д.В. Жуков, В.Е. Машенко. *Матер. докл. XXXII Межд. науч.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах“* (М., МЭИ, 2002) с. 234.
- [20] M. Yoneta, K. Ishino, K. Yoshino. *J. Cryst. Growth*, **237–239**, 1731 (2002).
- [21] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz. *Phys. Rev. Lett.*, **82** (6), 1221 (1999).
- [22] Е.А. Захаров, И.В. Толкачев, Д.Я. Коваленко. *Неорг. матер.*, **14** (8), 1389 (1978).
- [23] Н.А. Яштулов, В.С. Зимогорский. *Матер. докл. XXX Межд. науч.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах“* (М., МЭИ, 2000) с. 211.
- [24] Е.А. Чечеткина, С.С. Галактионов, А.А. Бундель. *Неорг. матер.*, **14** (8), 1393 (1978).
- [25] *HIP — High Isostatic Pressure*. Patent US, № 6083561 (2000).
- [26] К. Руманс. *Структурные исследования халькогенидов при высоком давлении* (М., Мир, 1969).
- [27] В.М. Лисицын, В.И. Корепанов, В.И. Олешко, В.Ю. Яковлев. *Изв. вузов. Физика*, № 11, 5 (1996).

- [28] D. Schmeltzer, R. Baserman, D. Slamovits. Phys. Rev. B, **22** (8), 4038 (1980).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **The action of oxygen on ZnS electronic band structure**

*N.K. Morosova, I.A. Karetnikov, K.V. Golub,  
N.D. Danilevich, V.M. Lisitzyn\*, V.I. Oleshko\**

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

\* Tomsk Polytechnical University,  
634034 Tomsk, Russia