

# Особенности спектров люминесценции кристаллов ZnS(O) и ZnS · Cu(O) с позиций теории непересекающихся зон

© Н.К. Морозова<sup>¶</sup>, Д.А. Мидерос, В.Г. Галстян\*, Е.М. Гавришук<sup>†</sup>

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

\* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
117333 Москва, Россия

<sup>†</sup> Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук,  
603600 Нижний Новгород, Россия

(Получена 11 декабря 2007 г. Принята к печати 17 декабря 2007 г.)

На основе теории непересекающихся зон, определяющей изменение зонной структуры под действием изоэлектронной примеси, сильно искажающей решетку, дана интерпретация природы сложных спектров самоактивированной люминесценции и их особенностей для ZnS(O) и ZnS · Cu(O). В работе рассмотрено свечение с участием центров самоактивированной люминесценции SA и SAL, спектральная зависимость его компонент от концентрации растворенного кислорода, влияние центров на возникновение связанного экситона. Обнаружена связь между отдельными полосами поглощения в ближнем ИК-диапазоне спектра с переходами между подуровнями расщепленной в присутствии кислорода зоны проводимости. Представлена на основе экспериментальных данных отсутствующая в настоящее время зонная модель ZnS(O) и ее изменение в присутствии Cu. Установлено влияние кислородсодержащих скоплений на спектры и высказано предположение о возможной связи с ними зеленого свечения ZnS · Cu. Работа дополняет аналогичные исследования, представленные ранее для ZnSe(O) и ZnSe · Cu(O).

PACS: 71.23.An, 71.55.Gs, 78.66.Hf

## 1. Введение

В работе [1] впервые было показано, что в присутствии изоэлектронной примеси, резко искажающей решетку кристалла с  $sp^3$ -связями, возникают новые локализованные уровни в результате гибридизации между сильно локализованными уровнями примеси и протяженными зонными состояниями. Позднее предложена новая теория „непересекающихся зон“, определяющая изменение зонной структуры под действием изоэлектронной примеси [2–6]. Характеристики изоэлектронной примеси с резким несоответствием свойств: это совокупность достаточной по величине разницы электроотрицательностей и размеров с замещаемыми атомами, деформируемость валентных оболочек. В настоящее время исследования таких систем вызывают большой интерес, что определяет число новых публикаций.

Модель „непересекающихся зон“ проверена на соединениях  $A^{III}B^V$ , в частности III–N–V [2–4]. Распространение теории на группу соединений  $A^{II}B^{VI}$  предполагает влияние изоэлектронной примеси на зонную структуру только при анионном замещении, причем в ряду O–S–Se–Te для всех комбинаций, кроме S–Se.

Теория „непересекающихся зон“ определяет расщепление зоны проводимости под действием изоэлектронной примеси на две подзоны:  $E_-$  (протяженные состояния) и  $E_+$  (локализованные состояния), которые резонансно взаимодействуют друг с другом. Энергетический зазор между подзонами зависит от концентрации примеси, но он существенно меньше, нежели расстояние

до вышележащих зон при  $k = 0$ . Изменение зонной структуры приводит к резкому уменьшению запрещенной зоны и возможности появления новых электронных переходов как в поглощении, так и в излучении.

При изучении оптических свойств соединений  $A^{II}B^{VI}$  (см., например, [7–19]) накоплен богатый экспериментальный материал, который с учетом присутствия фоновой примеси кислорода, инициирующего расщепление зоны проводимости, помогает существенно расширить наши представления о процессах люминесценции „нелегированных“ кристаллов этих соединений и специфике их спектров.

В настоящей работе мы приводим уточненные по сравнению с [18] данные для центров рекомбинации, определяющих самоактивированную люминесценцию ZnS в присутствии кислорода как фоновой примеси, что подтверждается расчетом равновесия собственных точечных дефектов [20]. Полосы самоактивированной люминесценции в кристаллах с избытком цинка, названные нами SA(I), мы связываем с комплексами  $\{Zn_i^\bullet \cdot V_{Zn}^{\parallel}\}^{\perp} O_S^*$ . Самоактивированное свечение кристаллов, близких к стехиометрии или с небольшим избытком селена, названное нами SAL(II), — с комплексами  $\{Zn_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{Zn}^{\parallel}\}^{\times} O_S^*$ . Кислород, обеспечивая объемную компенсацию, стабилизирует центры, поэтому в присутствии и с увеличением концентрации растворенного в серных узлах решетки кислорода — или  $[O_S]$  — интенсивность SA(I)- и SAL(II)-свечения возрастает [18–20].

Спектры рассматриваются нами при конкретных концентрациях растворенного кислорода, поскольку  $[O_S]$  определяет величину расщепления зоны проводимости.

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

Данные анализов активационного, рентгеноструктурного [15] и химического [21] приводятся как общая концентрация кислорода —  $[O]_{\text{sum}}$ .

## 2. Самоактивированное SA(I)-свечение ZnS(O)

Как было показано нами ранее [22,23], резкое изменение самоактивированного SA(I)-свечения ZnS наблюдается при высокотемпературной обработке образцов под давлением — при газостатировании. На рис. 1 представлены спектры катодолуминесценции CVD-ZnS, характеризующие влияние газостатирования на SA(I)-свечение.<sup>1</sup>

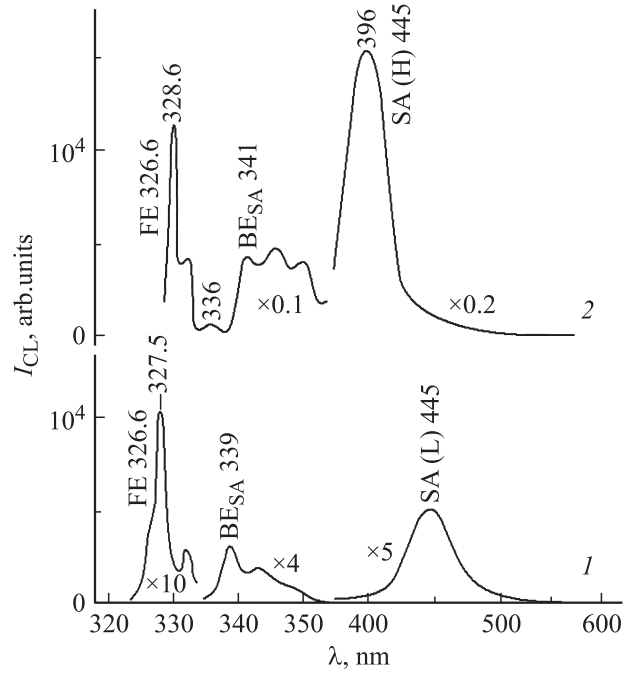
Возникновение коротковолновой (H) компоненты SA(I)-свечения, усиление ее и высокоэнергетическое смещение с увеличением концентрации  $[O_S]$  до 396 нм (SA на рис. 1, кривая 2) связано, как показали дополнительные исследования в растровом электронном микроскопе (РЭМ), с процессом коалесценции при газостатировании, в результате чего с повышенной концентрацией  $[O_S]$  образуются выделения. Основной объем кристалла очищается, при этом длинноволновая (L) компонента 445 нм, присутствовавшая в катодолуминесценции исходных образцов (рис. 1, кривая 1), исчезает.

В спектрах микрокатодолуминесценции гидротермальных сфалеритов, снятых в РЭМ при повышенной плотности возбуждения, наблюдаются обе SA(I)-компоненты одновременно. При этом на гидротермальных сфалеритах с большим количеством растворенного кислорода [15–17] было выявлено существенное спектральное смещение L- и H-компонент SA(I)-свечения. Для примера, на рис. 2 приведен один из таких спектров. Спектр снят в РЭМ при возбуждении  $10^{25} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  электронным зондом  $\sim 1000 \text{ \AA}$  скола „щелочного“ сфалерита с неоднородностями. Информация получена из области неоднородностей с повышенной концентрацией кислорода. Полосы SA(I) из области неоднородностей тонированы. Как видно из рис. 2, расстояние между L- и H-компонентами SA(I)-свечения и спектральное положение их изменяются по сравнению с рис. 1. По экспериментальным данным, на вставке к рис. 2 это изменение с концентрацией  $O_S$  представлено в более широких пределах.

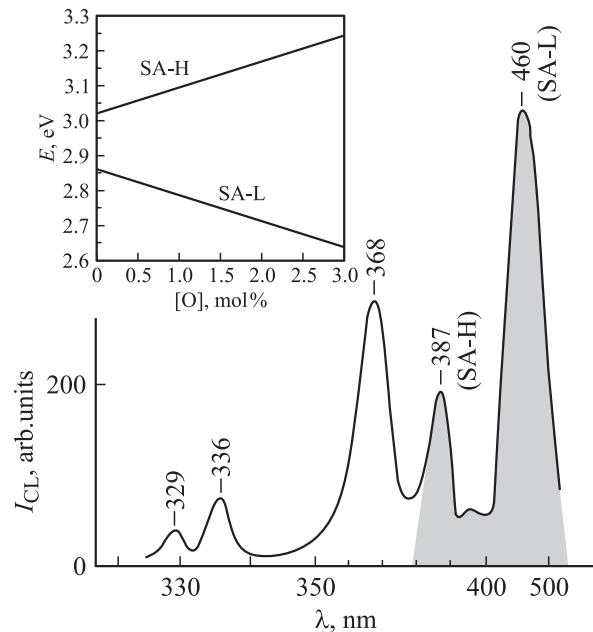
Возникновение L- и H-компонент SA(I)-свечения получило объяснение только с привлечением модели „непересекающихся зон“, определяющей расщепление зоны проводимости на две подзоны под воздействием примеси кислорода [2–6].

На рис. 3 представлена при 80 К модель для конкретных кристаллов ZnS(O) и ZnS·Cu(O) с концентрацией растворенного кислорода: 1 мол% (рис. 3, а), возможной при избытке Zn, когда преобладает SA(I)-свечение, а

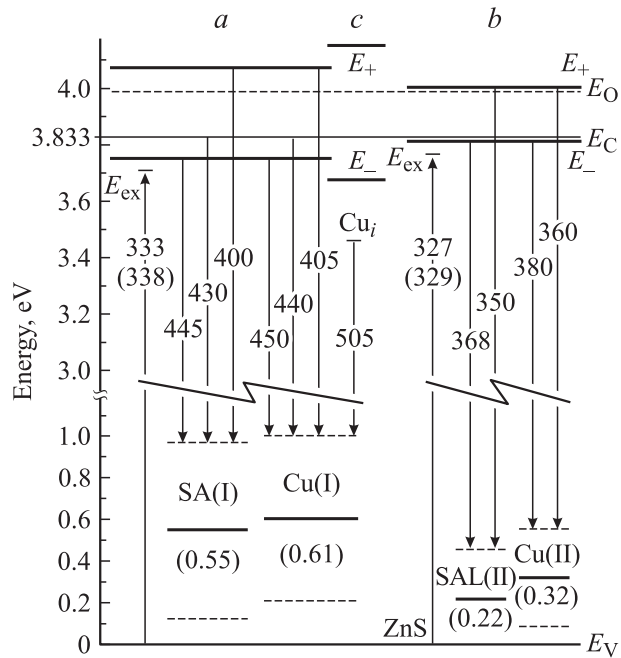
<sup>1</sup> Методика исследования катодолуминесценции приведена в работах [15,19].



**Рис. 1.** Спектры катодолуминесценции образцов CVD-ZnS при 80 К, интенсивности возбуждения  $10^{22} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ : 1 — исходного, 2 — газостатированного при 1500 атм и  $1060^\circ \text{C}$ . По данным анализа,  $[O]_{\text{sum}}$  в CVD-ZnS порядка 0.1–0.2 мол% [21].



**Рис. 2.** Спектр микрокатодолуминесценции „щелочного“ сфалерита при 100 К, полученный при локальной съемке в РЭМ из областей кислородных скоплений с повышенной концентрацией кислорода и интенсивности возбуждения  $10^{25} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ . На вставке дана зависимость положения L- и H-компонент SA(I)-свечения от концентрации растворенного кислорода,  $T = 80 \text{ K}$ .



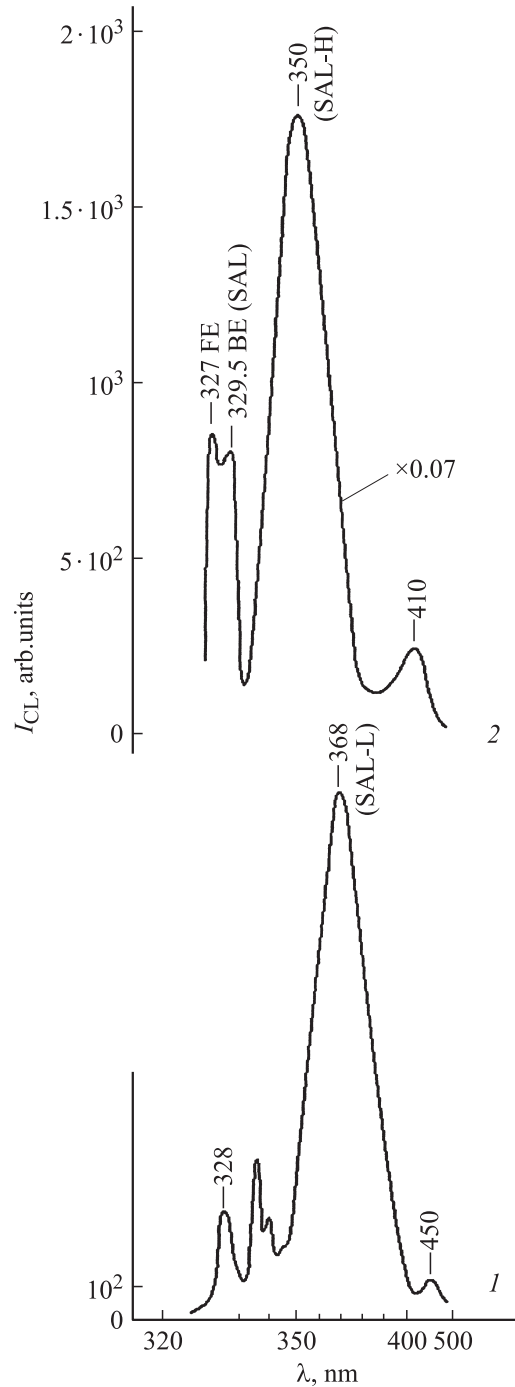
**Рис. 3.** Зонная модель при 80 К для кристаллов ZnS(O) и ZnS·Cu(O). Расчеты приведены для кристаллов, концентрация растворенного кислорода в которых составляет: *a* — 1 мол%, когда преобладает SA(I)-свечение при избытке Zn, и *b* — 0.1 мол%, при которой реализуется SAL(II)-свечение, что отражает зависимость спектров и растворимости кислорода от стехиометрии [19]. Схема *c* обсуждается в тексте.  $E_{ex}$  — полосы свободного экситона, в скобках — связанного на SA(I)- и SAL(II)-центрах.

также 0.1 мол% (рис. 3, *b*), при которой реализуется SAL(II)-свечение [18–19].

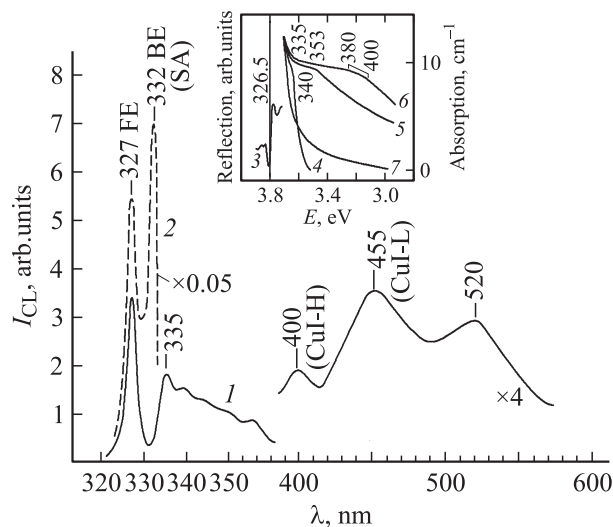
Показано инициированное растворенным кислородом расщепление зоны проводимости на две подзоны:  $E_+$  и  $E_-$  [2–6]. Положение уровня кислорода  $E_O$  по литературным данным [24,25], выше  $E_C$ . Величина  $E_O - E_C = 0.16$  эВ (или примерно  $E_+ - E_-$  при низких концентрациях растворенного кислорода) приведена на схеме по нашим экспериментальным данным. Изменение величины расщепления получено по изменению спектрального положения L- и H-компонент SA(I)-свечения в спектрах гидротермальных сфалеритов при локальной съемке в РЭМ (рис. 2, вставка). Смещение  $E_-$  (от  $E_C$ ) при известной концентрации  $[O_S]$  определено по величине изменения ширины запрещенной зоны сфалерита — 75 мэВ на 1 мол% [26]. На основании исследований самоактивированной и экситонной люминесценции, спектров возбуждения люминесценции, поглощения, пропускания и других данных уточнено положение акцепторных уровней SA(I)- и SAL(II)-центров в запрещенной зоне ZnS (рис. 3). Изучено также изменение глубины этих уровней при введении меди [13,18–19,27]. Анализ спектров люминесценции большого количества кристаллов и люминофоров ZnS·Cu(O) определил положение уровней  $E_{Cu(I)}$  и  $E_{Cu(II)}$ .

### 3. Самоактивированное SAL(II)-свечение ZnS(O)

В области SAL(II)-свечения ZnS для уточнения зонной модели использованы гидротермальные сфалериты, в которых кислород непосредственно после выращивания при повышенных давлениях — растворен [15]. Съемка их микрокатодолюминесценции в РЭМ позво-



**Рис. 4.** Спектры микрокатодолюминесценции сколов гидротермального сфалерита, выращенного по [111]: 1 — в KOH и 2 — в  $H_3PO_4$ .  $T = 100$  К.



**Рис. 5.** Спектры: 1 — катодолуминесценции при 80 К и интенсивности возбуждения  $10^{22} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ , 2 — микрокатодолуминесценции в РЭМ при 100 К и интенсивности возбуждения  $10^{25} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  монокристаллов  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}(\text{O})$ . На вставке — спектры отражения и поглощения  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}(\text{O})$  при 80 К. Концентрация меди  $[\text{Cu}]_{\text{sum}}$  в масс%: 1.0 (кривые 3, 6),  $10^{-1}$  (1–3, 5),  $10^{-3}$  (4, 3) и  $10^{-4}$  (7, 3). Содержание кислорода  $[\text{O}]_{\text{sum}}$ , по данным активационного анализа, в кристаллах порядка  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

ляла выделять однородные блоки и получать достаточно точную информацию благодаря узким полосам (рис. 4). SAL(II)-свечение является типичным для гидротермальных сфалеритов. Спектры микрокатодолуминесценции при 100 К и плотности возбуждения  $\sim 10^{25} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  приведены на рис. 4 для „щелочного“ (1) и „кислого“ (2) гидротермальных сфалеритов. Среднее содержание кислорода  $[\text{O}]_{\text{sum}}$  в них в зависимости от условий роста может быть различным от  $\leq 0.1$  до 0.8 мол% [15]. При минимальном содержании кислорода в щелочных сфалеритах полоса SAL(II) занимает положение 368 нм — (L).

Спектральное положение коротковолновой (H) составляющей SAL(II)-полосы 350 нм выявляется в микрокатодолуминесценции „кислых“ сфалеритов, которые при гидротермальном синтезе растут при повышенном давлении  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\sim 500$  атм) и содержат меньше кислорода, как и цинка (рис. 4, кривая 2).

Однако „кислые“ сфалериты, как и „щелочные“, часто оптически неоднородны по объему [15]. Неоднородности, как правило, связаны со скоплениями кислорода (и Zn), и на них возникает слабое SA(I)-свечение. В спектрах „щелочных“ кристаллов наблюдается полоса 450 нм, в спектрах „кислых“ сфалеритов — полоса 410 нм (рис. 4, кривые 1 и 2). Полосы 450 и 410 нм соответствуют L- и H-компонентам SA(I)-свечения (рис. 2, вставка).

Локальная съемка гидротермальных сфалеритов в РЭМ показала, что SAL(II)-свечение в области 350–368 нм характерно для основного объема матрицы гидротермальных сфалеритов. Что же касается SA(I)-

полос (410, 450 нм на рис. 4), то они соответствуют несовершенствам структуры — областям с повышенной концентрацией  $[\text{O}_\text{S}]$ , о чем свидетельствуют исследования в РЭМ [15–17].

Для достаточно совершенных гидротермальных сфалеритов при высокой плотности возбуждения разрешается экситонный спектр, и наряду со свободным экситоном (FE) выявляется полоса *связанного экситона* на кислородных комплексах. В микрокатодолуминесценции образцов с преобладающим свечением SAL(II)-центров — это полоса  $\text{BE}_{\text{SAL(II)}}$  329.5 нм (рис. 4). На рис. 5 представлена полоса связанного экситона на SA(I)-центрах — 332 нм при 100 К (кривая 2), которая возникает и усиливается с увеличением уровня возбуждения при съемке в РЭМ. Энергии связи связанных экситонов 22 и 55 мэВ согласуются с глубиной акцепторных уровней  $E_{\text{SAL(II)}}$  и  $E_{\text{SA(I)}}$  на рис. 3. Благодаря большой энергии связи связанный экситон  $\text{BE}_{\text{SA(I)}}$  сохраняется до комнатной температуры как преобладающая полоса в катодолуминесценции при уровне возбуждения  $\sim 10^{25} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  [23,26–28].

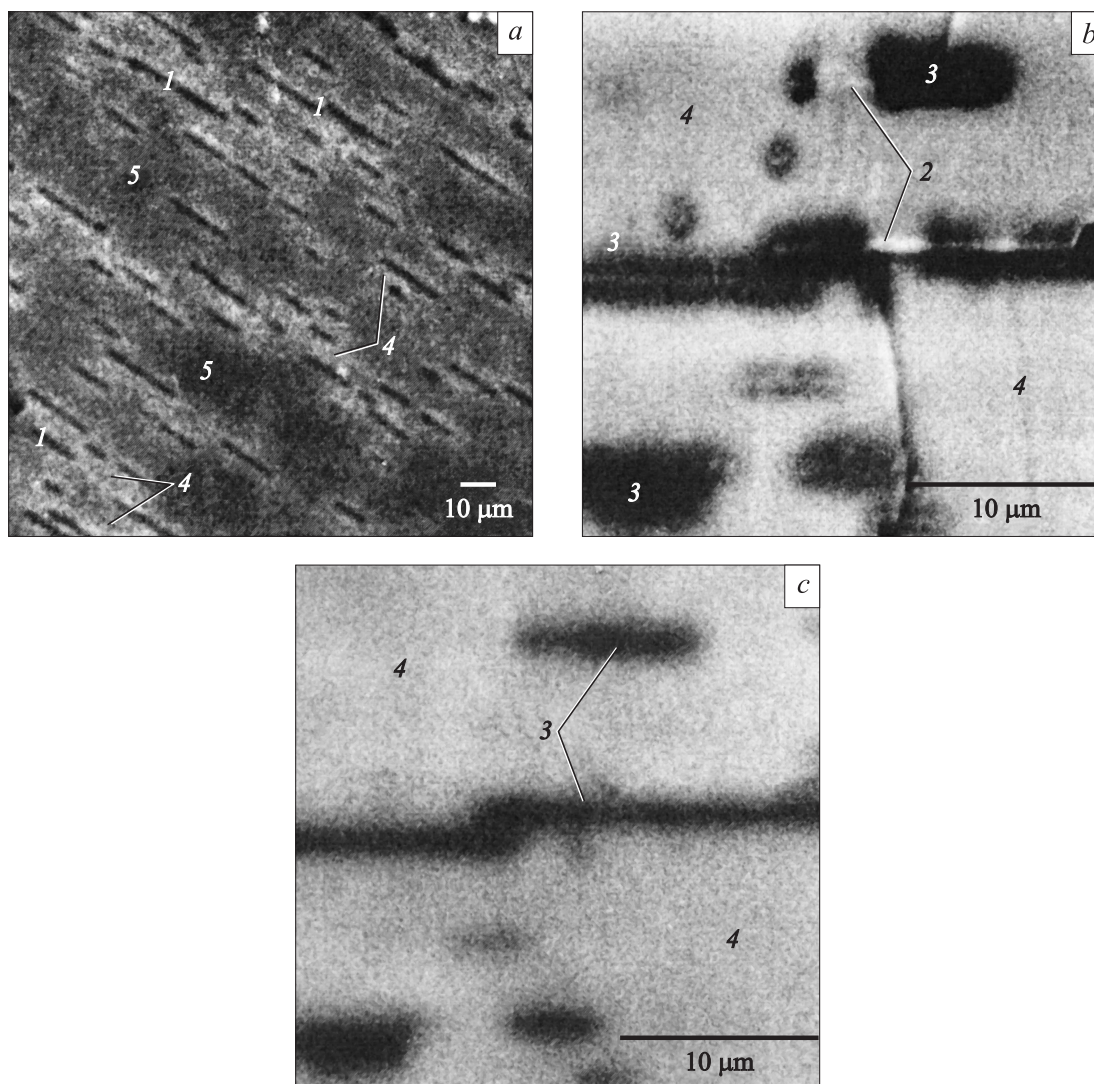
В плане представленной модели получают дополнительную интерпретацию исследованные нами спектры пропускания образцов CVD-ZnS [22,23].<sup>2</sup> Согласно данным [22], например, для конденсата, представленного кривой 1, в пропускании на фоне слабого многофононного спектра ZnO выделяется интенсивная полоса поглощения  $\sim 6$  мкм. Она сопоставима переходам  $E_- \rightarrow E_+$  при величине расщепления  $\sim 207$  мэВ, возможной для концентрации кислорода<sup>3</sup>  $[\text{O}_\text{S}] \sim (5-7) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Теоретически переходы  $E_- \rightarrow E_+$  обоснованы в [5]. Они наблюдались, например, для ZnTe(O) в [29], без идентификации природы полосы поглощения в ИК-области.

#### 4. Особенности спектров люминесценции $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}(\text{O})$

Исследование  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}(\text{O})$  проведено на кристаллах сфалеритов, выращенных из расплава и легированных медью от  $10^{-5}$  до 1.0 масс% при росте [15], а также люминофорах  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ . На рис. 5 (кривая 1) представлен типичный спектр катодолуминесценции при 80 К относительно однородного скола монокристалла  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}(\text{O})$ . Как видно из рис. 5, спектральное положение H и L составляющих свечения Cu(I), аналогичного SA(I), соответствует 400 и 455 нм. Для  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}(\text{O})$  полосы катодолуминесценции, которые определяются переходами на уровень  $E_{\text{Cu(I)}}$ , незначительно сдвинуты в длинноволновую сторону [13] по сравнению с SA(I), так как акцепторные уровни комплексов различаются (рис. 3).

<sup>2</sup> Измерение спектров пропускания проводилось на фурье-спектрометре при 300 К в диапазоне  $700-3000 \text{ см}^{-1}$  [19,22,23]. Толщина образцов 5–50 мм.

<sup>3</sup> Детальный анализ экситонных спектров при 300 К подтверждает такую концентрацию растворенного кислорода в образце, представленном кривой 1 на рис. 1.



**Рис. 6.** Микрофотографии, снятые в РЭМ для ZnS·Cu(O). *a* — общий вид в режиме катодолуминесценции (CL), *b* — фрагмент в режиме СОМРО, *c* — фрагмент в режиме CL. Области: 1 — выделения, 2 — центральная часть выделения, 3 — дислокационная атмосфера, ограничивающая выделение, 4 — участки кристалла, из которых примесь вышла в выделения, 5 — области нераспавшегося твердого раствора. Концентрация меди, %: *a* — 1; *b, c* — 0.1.

Введение меди в концентрации  $> 10^{-3}$  масс%, как правило, дает неоднородности в объеме монокристалла, что выявляет исследование микроструктуры в РЭМ (рис. 6). При этом в спектрах поглощения возникает „край дополнительного поглощения“ (см. вставку к рис. 5), который смещается с увеличением концентрации [Cu] в длинноволновую сторону. При сравнительно постоянной концентрации кислорода  $[O]_{\text{sum}}$  в образцах это свидетельство уменьшения ширины запрещенной зоны, очевидно, связано с образованием обогащенных кислородом выделений в объеме. Съемка в РЭМ сколов показала, что выделения (рис. 6, *a* — области 1) имеют сложный состав. Содержание кислорода в выделениях различно и, видимо, связано с глубиной распада твердого раствора ZnS·Cu(O) при увеличении концентрации [Cu]. Смещение „края дополнительного поглоще-

ния“ до 380–400 нм (рис. 5, кривая 6) определяется уже не ZnS(O), а оксидом, который содержит серу [7]. Уменьшение ширины запрещенной зоны ZnO·S объяснимо с позиций теории непересекающихся зон по аналогии с ZnS·O.

В связи с этим наблюдающаяся для всех образцов полоса свободного экситона чистого ZnS в спектрах КЛ 327 нм или отражения 326.5 нм (рис. 5) не может быть свидетельством отсутствия растворенного кислорода в объеме таких монокристаллов. Однако, как оказалось, FE чистого ZnS присутствует только в спектрах, снятых при малой глубине информационного слоя. При этом полоса FE почти не смещается спектрально для разных кристаллов с изменением концентрации [Cu] как в катодолуминесценции, так и в отражении (рис. 5).

Однако с увеличением глубины информационного слоя до 1–2 мкм в РЭМ наряду с экситонной полосой FE появляется полоса 332 нм — связанного экситона BE на SA(I)-центрах (рис. 5, кривая 2). Эта полоса усиливается с интенсивностью возбуждения. Очевидно, что интенсивная полоса  $BE_{SA(I)}$  неоднородных образцов  $ZnS \cdot Cu(O)$  соответствует светящимся участкам вокруг выделений — более совершенным и чистым после выхода меди и кислорода (рис. 6, участки 4). Это подтверждается спектральным положением BE, которое, согласно [26], соответствует участкам с концентрацией  $[O_S]$  порядка  $(1-5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Съемка спектров импульсной катодолуминесценции при глубине проникновения электронного пучка  $\sim 200$  мкм [30] показала, что полоса  $BE_{SA(I)}$   $ZnS$  наблюдается как единственная [23,26] в экситонной области, т. е. в спектрах, полученных из объема кристалла. В этих спектрах FE отсутствует. Очевидно, что интенсивная полоса связанного на SA-центрах экситона в спектрах из объема кристалла свидетельствует о стабильности в объеме ответственных за самоактивированное свечение кислородсодержащих комплексов, и о нарушении их у поверхности скола.

Полосы связанных на акцепторных SA(I)- или Cu(I)-центрах экситонов из кислородных скоплений, где ширина запрещенной зоны ( $E_- \rightarrow E_V$ ) заметно меньше, могут различным образом накладываться на спектр краевого свечения, что искажает форму спектра, предполагаемую теорией [14]. Это наблюдается на рис. 5, кривая 1. При этом  $BE_{SA(I)}$  может быть принят за „головные“ линии серий краевого свечения, природа многих из которых не идентифицирована [8–15]. Для  $ZnS$  это: 335, 336, 341, 342 нм и т. п.

Аналогичная ситуация просматривается и на рис. 1, кривая 2. Действительно, спектральное положение H компоненты SA(I) — 396 нм определяет  $[O_S]$  в области неоднородностей как  $\sim 1.4$  мол% (см. вставку к рис. 2). Тогда экситонные полосы области скоплений должны соответствовать: свободный экситон  $\sim 336$  нм и связанный  $BE_{SA(I)} \sim 341$  нм — именно эти полосы и наблюдаются в прикраевой области спектра 2 на рис. 1.

Построение модели выявило еще одну невыясненную до настоящего времени особенность — природу зеленого свечения  $ZnS \cdot Cu$ . В случае кристаллов, представленных выше, излучение 455 (400) нм центров Cu(I) всегда сопровождало зеленое свечение  $\sim 520$  нм (рис. 5, кривая 1). Согласно литературным данным [9–12], зеленое свечение  $ZnS \cdot Cu$  наблюдается одновременно с „синим“ Cu(I). Для возникновения его по одним источникам требуется кислород, по другим — медь в двух состояниях:  $Cu_i^\bullet$  и  $Cu_{Zn}^I$ . Последнее связано с самокомпенсацией меди и достигается при активации  $ZnS$  медью в „определенных условиях“ [9,10]. На схеме рис. 3 нанесено положение донорного уровня  $Cu_i^\bullet$  0.22 эВ по данным [10]. В ряде работ высказывалось предположение, что зеленое и синее свечение  $ZnS \cdot Cu$

определяются переходами на один и тот же акцепторный уровень, хотя „зеленые“ и „синие“ центры могут концентрироваться в разных местах кристалла [9–11]. При этом спектральное положение полос непостоянно, в частности для зеленого свечения  $ZnS \cdot Cu(O)$  — это 505–530 нм.

По результатам данной работы, зеленое свечение  $ZnS \cdot Cu$ , содержащего кислород, укладывается в общую модель, при этом спектральное положение зеленой полосы прямо зависит от изменения ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации  $[O_S]$  в области скоплений. На схеме рис. 3 выделена область с, соответствующая повышенной концентрации  $[O_S]$  в скоплениях  $> 3$  мол% — для нее уровень  $E_-$  расположен существенно ниже. Переходы  $E_{Cu_i} \rightarrow E_{Cu(I)}$  соответствуют свечению в зеленой области спектра. Спектральное положение зеленой полосы  $ZnS \cdot Cu$ , как видно из приведенных данных, прямо зависит от изменения ширины запрещенной зоны в области скоплений, что обеспечивается технологией получения „зеленых“ люминофоров  $ZnS \cdot Cu$ . Исследования, проведенные нами на отечественных люминофорах, подтверждают эти выводы, а именно корреляцию спектрального положения зеленой полосы люминофоров  $ZnS \cdot Cu$  и  $[O]_{sum}$  по данным проведенного нами активационного анализа.

Поскольку данная работа дополняет аналогичные исследования, представленные ранее для  $ZnSe(O)$  и  $ZnSe \cdot Cu(O)$  [31], отметим, что для кристаллов  $ZnSe \cdot Cu$  свечение, аналогичное „зеленому“  $ZnS \cdot Cu$ , должно соответствовать спектральному диапазону  $\sim 700-800$  нм.

В качестве заключения можно отметить.

1. Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что многие особенности самоактивированного свечения  $ZnS$ , не имевшие ранее объяснения, получают интерпретацию с привлечением модели непересекающихся зон.

2. Представлена зонная модель в соответствии с теорией непересекающихся зон для кристаллов  $ZnS(O)$ ,  $ZnS \cdot Cu(O)$  на основании имеющихся в литературе и собственных экспериментальных данных. Модель дает ориентацию для понимания свойств подобных соединений  $A^{II}B^{VI}$ .

3. Согласно уточненным расчетам равновесия собственных точечных дефектов подтверждено только два типа комплексов, ответственных за самоактивированное свечение: SA(I) — при избытке цинка и SAL(II) — с увеличением содержания серы. По экспериментальным данным определен диапазон смещения H и L составляющих SA(I)-свечения  $ZnS$  в зависимости от концентрации  $[O_S]$ .

4. Уточнены положения полос связанного экситона на центрах самоактивированного свечения в кристаллах  $ZnS(O)$  и  $ZnS \cdot Cu(O)$ .

5. Получены результаты, характеризующие распределение кислорода в кристаллах, которое в большинстве случаев неоднородное, что существенно усложняет спек-

тры люминесценции и поглощения, особенно в краевой области.

6. Высказано предположение о роли скоплений кислорода в возникновении зеленого свечения ZnS·Cu(O).

## Список литературы

- [1] H.P. Hjalmarson, P. Vogl, D.J. Wolford, J.D. Dow. Phys. Rev. Lett., **44** (12), 810 (1980).
- [2] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson. Phys. Rev. Lett., **82** (6), 1221 (1999).
- [3] K.M. Yu, W. Walukiewicz, W. Shan, J.W. Ager III, J. Wu, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson. Phys. Rev. B, **61** (20), R12-337 (2000).
- [4] A. Patane, J. Endicott, J. Ibanez, P.N. Brunkov, L. Eaves. Phys. Rev. B, **71**, 195307 (2005).
- [5] K.M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, W. Shan, J.W. Beeman, M.A. Scarpulla, O.D. Dubon, P. Becla. Phys. Rev. Lett., **91** (24), 246403 (2003).
- [6] W. Walukiewicz, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, I. Miotkowski, M.J. Seong, H. Alawadhi, A.K. Ramdas. Phys. Rev. Lett., **85** (7), 1552 (2000).
- [7] F.A. Kroger, J.A.M. Dikhoff. J. Electrochem. Soc., **99**, 144 (1952).
- [8] H. Samelson, A. Lempicki. Phys. Rev. B, **125** (3), 901 (1962).
- [9] *Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$* , под ред. М. Авена, Д.С. Пренера (М., Мир, 1970).
- [10] М.А. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (М., Высш. шк., 1971).
- [11] Н.П. Голубева, М.В. Фок. ЖПС, **17** (2), 261 (1972).
- [12] *Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$* , под ред. А.Н. Георгиани (М., Наука, 1986).
- [13] G.V. Stringfellow, R.H. Bube. Phys. Rev., **171** (3), 903 (1968).
- [14] Ю.В. Воронов. Тр. ФИАН СССР, **68**, 3 (1973).
- [15] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства*, под ред. М.В. Фока (М., Наука, 1987).
- [16] Н.К. Морозова, В.Г. Галстян, В.А. Кузнецов, А.А. Штернберг, В.И. Муратова. Кристаллография, **25** (4), 829 (1979).
- [17] Д.В. Костомаров. Автореф. канд. дис. (М., ИКАН, 1987).
- [18] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, Е.М. Гавришук. ФТП, **35** (1), 25 (2001).
- [19] В.В. Блинов. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 2003).
- [20] Д.А. Мидерос, Нгуен Чан Ха, Н.Г. Морозова. *Матер. докл. 36-й Межд. научн.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах“* (М., МЭИ, 2007) с. 103.
- [21] В.С. Зимогорский, Н.А. Яштулов, Н.К. Морозова. *Матер. докл. 30-й Межд. научн.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах“* (М., МЭИ, 2000) с. 211.
- [22] Н.К. Морозова, В.Г. Плотниченко, Е.М. Гавришук, В.Г. Галстян, Э.В. Яшина. Неорг. матер., **40** (11), 1138 (2004).
- [23] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Е.М. Гавришук, В.Г. Плотниченко, Э.В. Яшина, В.Б. Иконников. ФТП, **38** (1), 39 (2004).
- [24] Jingbo Li, Su-Huai Wei. Phys. Rev. B, **73**, 41201 (2006).
- [25] M.J. Seong, H. Alawadhi, I. Miotkowski, A.K. Ramdas, S. Miotkowska. Phys. Rev. B, **60** (24), R16-275 (1999).
- [26] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, К.В. Голуб, Н.Д. Данилевич, В.М. Лисицын, В.И. Олешко. ФТП, **39** (5), 513 (2005).
- [27] N.K. Morozova, I.A. Karetnikov, N.D. Danilevich. *Матер. докл. 2nd Int. Conf. Mater. Sci. and Cond. Mater. Phys.* (Chisinau, Moldova, 2004) p. 105.
- [28] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос. Изв. вузов. Электроника, № 3, 3 (2008).
- [29] А.В. Квит, С.А. Медведев, Ю.В. Клевков, В.В. Зайцев, Е.Е. Онищенко, А.В. Клоков, В.С. Багаев, А.В. Цикунов, А.В. Пересторонин, М.В. Якимов. ФТТ, **40** (6), 1010 (1998).
- [30] В.М. Лисицын, В.И. Корепанов, В.И. Олешко, В.Ю. Яковлев. Изв. вузов. Физика, № 11, 5 (1996).
- [31] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, Е.М. Гавришук, В.Г. Галстян. ФТП, **42** (2), 131 (2008).

Редактор Л.В. Беляков

## Features of the luminescence spectra of ZnS(O) and ZnS·Cu(O) crystals in the context of the band anticrossing theory

N.K. Morozova, D.A. Mideros, V.G. Galstian\*, E.M. Gavrishchuk†

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

\* Institute of Crystallography,  
Russian Academy of Sciences,  
117333 Moscow, Russia

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

**Abstract** The band anticrossing theory which determines a change on the band structure under an action of isoelectronic impurities in highly mismatched alloys, allows explaining the nature of the self-activated luminescence spectra and their features for ZnS(O) and ZnS·Cu(O). In the present work, an interpretation of the self-activated SA(I) and SAL(II) luminescence bands for ZnS, their spectral dependence on dissolved oxygen concentration, the influence on the band edge emission and arising of bound exciton on SA(I) and SAL(II) centers is given.

An assumption of connection for some absorption bands in the near IR-spectrum with transitions between two subbands of the conduction band which is split at the oxygen presence, and also a possible explanation of the green luminescence band nature in ZnS·Cu is stated. On the basis of experimental data a band structure model for ZnS(O) and its change at the Cu presence which is unknown till now, is proposed. This work supplements similar researches submitted earlier for ZnS(O) and ZnSe·Cu(O).