

О. Г. ТРУБАЕВА¹, М. А. ЧАЙКА²

Украина, г. Харьков, ¹Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины;
 Польша, г. Вроцлав, ²Институт низкотемпературных и структурных исследований ПАН
 E-mail: trubaeva.olya@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$

Исследованы смешанные кристаллы $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ разного состава ($x = 0,07 - 0,39$), выращенные методом Бриджмена — Стокбаргера. Прозрачность образцов (толщина 4 мм) составляла 61–67% на длине волны 1100 нм, что указывает на высокое оптическое качество кристаллов. Установлено, что ширина запрещенной зоны исследованных кристаллов плавно зависит от состава. Оптическая ширина запрещенной зоны составляет 2,59–2,78 эВ для прямых переходов и 2,49–2,70 эВ для непрямых.

Ключевые слова: ширина запрещенной зоны, смешанные кристаллы $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, прямой переход, непрямой переход.

В последние годы много внимания было уделено исследованиям рентгеновских и гамма-детекторов на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [1]. Ширина запрещенной зоны в таких полупроводниках является важным параметром, который влияет на энергетическое разрешение, энергию ионизации, темновой ток и другие сцинтилляционные характеристики. Первые рентгеновские и гамма-детекторы на основе ZnSe были разработаны в 1960-х годах, а в настоящее время большая часть детекторов выполняется на основе сцинтилляторов $\text{ZnSe}(\text{Te})$ и $\text{ZnSe}(\text{Al})$ [2].

По сравнению с ZnSe полупроводники $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ имеют более широкую запрещенную зону, что позволяет создавать детекторы на основе $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ с лучшими сцинтилляционными характеристиками. Большое различие атомных номеров Zn и S по сравнению с Zn и Se расширяет спектральный диапазон детекторов на основе $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ в высокоэнергетическую область.

В настоящее время существует несколько публикаций по получению материалов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ [3–8], однако получение крупногабаритных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ с требуемыми свойствами все еще является проблемой.

Изменение содержания серы в смешанных кристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ зависит от условий их выращивания и может привести к появлению различных дефектов или изменению типа химических связей, которые, в свою очередь, влияют на ширину оптической запрещенной зоны [9, 10]. В связи с этим во многих работах сообщается о ширине запрещенной зоны ZnSe в пределах от 2,25 эВ [11] и до 3,23 эВ [12]. При этом требует исследования зависимость оптической ши-

рины запрещенной зоны от содержания серы в объемных кристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, выращенных методом направленной кристаллизации.

В настоящей статье обсуждается возможность изменения оптической ширины запрещенной зоны путем контроля содержания серы в смешанных кристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$.

Экспериментальные образцы и методика проведения исследований

Образцы смешанных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ получали из предварительно спеченной шихты различного состава (от $x = 0,05$ до $x = 0,3$) и отожженной в кварцевом тигле при температуре 1170 К в течение 5 часов в атмосфере водорода для удаления кислородных примесей.

Кристаллы выращивали методом Бриджмена — Стокбаргера в графитовых тиглях диаметром 25 мм в атмосфере Ar ($P_{\text{Ar}} = 2 \cdot 10^6$ Па), скорость кристаллизации составляла 7 мм/ч, температура нагревателя находилась в диапазоне от 1870 до 2000 К в зависимости от состава исходной шихты. Выращенные кристаллы отжигали в парах цинка ($T = 1223$ К, $P_{\text{Zn}} = 5 \cdot 10^7$ Па, $t = 48$ ч), который использовался для окончательного образования люминесцентных центров, а также для подавления безызлучательных каналов релаксации, возбуждаемых носителями заряда. После этого проводилось шлифование и полирование образцов алмазным порошком.

Для определения содержания катионных примесей, а также фактического состава выращенных кристаллов проводили химический анализ. В результате было установлено, что полученные образцы имеют следующий со-

став: $\text{ZnS}_{0,07}\text{Se}_{0,93}$; $\text{ZnS}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$; $\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$; $\text{ZnS}_{0,28}\text{Se}_{0,72}$; $\text{ZnS}_{0,32}\text{Se}_{0,68}$; $\text{ZnS}_{0,39}\text{Se}_{0,61}$.

Спектры пропускания кристаллов были измерены на однолучевом спектрофотометре Shimadzu UVmini-1240. Коэффициент линейных оптических потерь вычислялся в соответствии с законом Ламберта — Бера с учетом отражения Френеля на границе раздела «образец — воздух»:

$$a = \frac{1}{h} \ln \frac{(1-R)^2}{T}, \quad (1)$$

где a — коэффициент поглощения;

h — толщина образца;

R — коэффициент отражения, который зависит от длины волны, $R = [(n_2 - n_1) / (n_2 + n_1)]^2$;

T — коэффициент линейного светопропускания;

n_1, n_2 — показатели преломления входной и выходной среды соответственно [13].

Химический анализ образцов на содержание S и Se проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Для оптических исследований использовали оптический эмиссионный спектрометр CAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). Предел измерения составлял $10^{-1} - 10^{-5}$ мас. %, точность определения — до 0,5% от измеряемой величины.

Полученные результаты и их обсуждение

Значения оптической ширины запрещенной зоны образцов были определены по спектрам оптического пропускания ультрафиолетового, видимого и ближнего инфракрасного излучения, полученным при комнатной температуре (рис. 1). Толщина образцов составляла 4 мм. Было установлено, что при $\lambda = 1100$ нм пропускание образ-

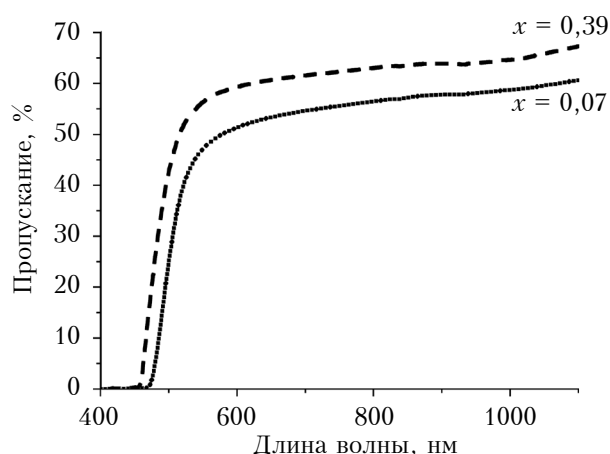


Рис. 1. Спектры оптического пропускания двух исследуемых образцов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ различного состава

цов лежало в диапазоне от 67% (для $x = 0,39$) до 61 % (для $x = 0,07$), что свидетельствует о высоком оптическом качестве кристаллов.

Для оптоэлектронных устройств предпочтительнее использовать полупроводниковые соединения с прямозонной энергетической структурой, спектральный диапазон которых лежит в области фундаментального поглощения. $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ является типичными полупроводником с прямозонной энергетической структурой.

Определение ширины запрещенной зоны из края собственного поглощения света полупроводником и фотопроводимости основано на возбуждении валентного электрона и его переходе в зону проводимости за счет поглощаемой энергии фотона. Для расчета ширины запрещенной зоны коэффициент пропускания был пересчитан в коэффициент оптических потерь в соответствии с уравнением (1) и использовался для расчета прямых и непрямых переходов [16, 17].

Прямые переходы (прямая межзонная рекомбинация) совершаются практически без изменения импульса электрона и могут сопровождаться выделением фотона. Коэффициент поглощения прямого перехода описывается формулой

$$a \approx (E_{pt} - E_g)^{1/2}, \quad (2)$$

где E_g — область между валентной зоной и зоной проводимости;

E_{pt} — энергия фотона [16].

Непрямые переходы в кристаллах происходят с изменением импульса электрона в результате взаимодействия электрона с решеткой. Непрямой переход всегда заканчивается выделением энергии в виде фононов и описывается так:

$$a \approx (E_{pt} - E_g + E_{ph})^2, \quad (3)$$

где E_{ph} — энергия фононов [17].

На рис. 2 приведены графики зависимости квадрата (a^2) и корня квадратного ($a^{1/2}$) коэффициента поглощения от энергии фотона. Если линейную часть этих зависимостей экстраполировать на линию нулевого коэффициента поглощения, то значения энергии, полученные из графиков функции $a^2 = f(E)$, будут соответствовать прямому переходу кристалла [16], а из графиков функции $a^{1/2} = f(E)$ — непрямому.

Проведенный анализ показал, что для кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ при увеличении содержания серы x от 0,07 до 0,39 ширина запрещенной зоны прямых переходов (E_{g1}) возрастает от 2,59 до 2,78 эВ, а непрямых (E_{g2}) — от 2,49 до 2,70 (см. таблицу).

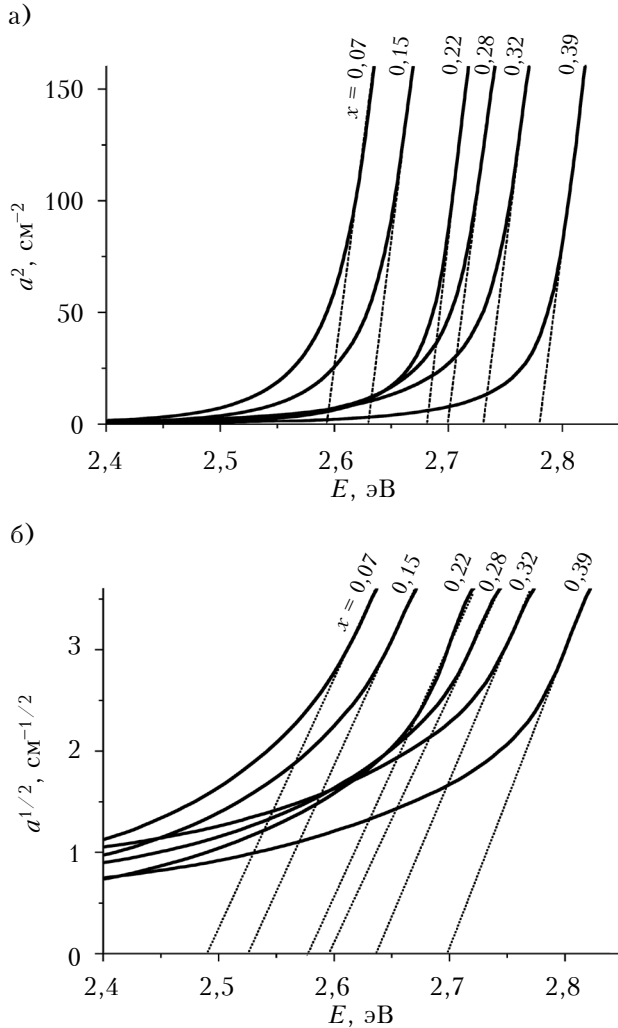


Рис. 2. Зависимость квадрата (а) и корня квадратного (б) коэффициента поглощения от энергии фотонов шести исследуемых образцов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ различного состава

Ширина запрещенной зоны прямых и непрямых переходов смешанных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$

Образец	E_{g1} , эВ	E_{g2} , эВ
$\text{ZnS}_{0,07}\text{Se}_{0,93}$	2,59	2,49
$\text{ZnS}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$	2,63	2,57
$\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$	2,68	2,58
$\text{ZnS}_{0,28}\text{Se}_{0,72}$	2,70	2,60
$\text{ZnS}_{0,32}\text{Se}_{0,68}$	2,73	2,64
$\text{ZnS}_{0,39}\text{Se}_{0,61}$	2,78	2,70

Спектры пропускания измерялись в разных частях каждого кристалла по пять раз, и погрешность результатов измерений прямых и непрямых переходов составила не более 0,01 эВ.

Графики зависимости ширины запрещенной зоны в кристалле $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ в зависимости от со-

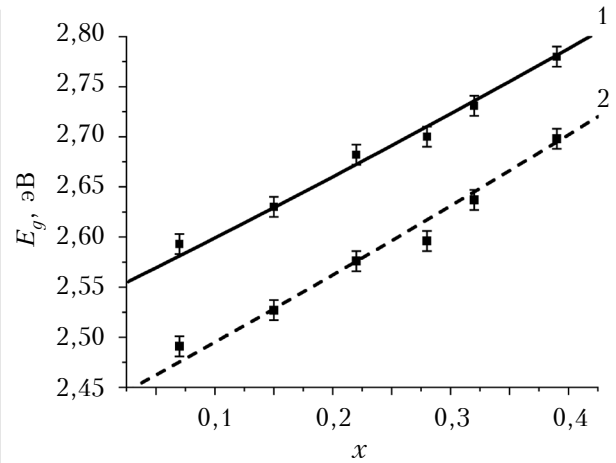


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации серы для прямых (1) и непрямых (2) переходов смешанных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ (точки — экспериментальные результаты, полученные для шести исследуемых образцов; линии — зависимости, рассчитанные по уравнению (4))

держания серы приведены на рис. 3. Эти зависимости могут быть описаны уравнением

$$E_g(x) \approx xE_A + (1-x)E_B - bx(1-x), \quad (4)$$

где b — переменный параметр [18];

E_A , E_B — ширина запрещенной зоны прямых или непрямых переходов ZnS и ZnSe .

Анализ показывает, что значение параметра b в данном случае составляет 0,1, что согласуется с диапазоном значений данного параметра, встречающихся в литературе ($b = 0 - 0,63$) [19, 20–23].

С помощью этого уравнения была рассчитана ширина запрещенной зоны чистых соединений ZnS и ZnSe для прямых и непрямых переходов: $E_{g1}(\text{ZnS}) = 3,22$ эВ; $E_{g1}(\text{ZnSe}) = 2,54$ эВ; $E_{g2}(\text{ZnS}) = 3,17$ эВ; $E_{g2}(\text{ZnSe}) = 2,43$ эВ.

Полученные значения ширины оптической запрещенной зоны (3,22 и 2,54 эВ) близки к величинам, указанным для кристаллов ZnS и ZnSe в литературе (3,54 и 2,58 эВ соответственно) [22, 23]. Заниженная величина ширины запрещенной зоны для чистого ZnS вызвана, вероятно, погрешностью измерения параметра b , связанной с отсутствием экспериментальных данных при большом содержании серы в кристалле.

Заключение

В нормальном изовалентном $\text{AB}_x\text{C}_{1-x}$ кристалле увеличение x приводит к плавному изменению зоны проводимости и валентной зоны, при этом формирования новых (дефектных) уровней в запрещенной зоне не происходит. Высокое оптическое качество исследованных образцов и плавная зависимость их оптической ширины за-

препещенной зоны от состава указывают на возможность выращивания смешанных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ методами направленной кристаллизации для рентгеновских и гамма-детекторов.

Более широкая запрещенная зона и более высокое атомное соотношение полупроводника $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ по сравнению с кристаллами $\text{ZnSe}(\text{Te}, \text{Al})$ расширяют область его применения. Кроме того, может быть предложен совершенно иной тип рентгеновских и гамма-детекторов на основе $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Emam-Ismail M., El-Hagary M., Ramadan E. et al. Influence of g-irradiation on optical parameters of electron beam evaporated $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ nanocrystalline thin films // *Radiation Effects and Defects in Solids*. — 2014. — Vol. 169, iss. 1. — P. 61–72. — <https://doi.org/10.1080/10420150.2013.811505>
2. Shcotanus P., Dorenbos P., Ryzhikov V. Detection of $\text{CdS}(\text{Te})$ and $\text{ZnSe}(\text{Te})$ scintillation light with silicon photodiodes // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. — 1992. — Vol. 39, iss. 4. — P. 546–550. — <https://doi.org/10.1109/23.159663>
3. Hussein R. H., Pages O., Firszt F. et al. Near-forward Raman study of a phonon-polariton reinforcement regime in the $\text{Zn}(\text{Se}, \text{S})$ alloy // *Journal of Applied Physics*. — 2014. — Vol. 116, iss. 8. — P. 083511. — <https://doi.org/10.1063/1.4893322>
4. Hussein R.H., Pages O., Doyen-Schuler S. et al. Percolation-type multi-phonon pattern of $\text{Zn}(\text{Se}, \text{S})$: Backward/forward Raman scattering and ab initio calculations // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Vol. 644. — P. 704–720. — <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.078>
5. Hussein R. H., Pages O., Polian A. et al. Pressure-induced phonon freezing in the ZnSeS II–VI mixed crystal: phonon-polaritons and ab initio calculations // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2016. — Vol. 28, iss. 20. — P. 205401. — <https://stacks.iop.org/0953-8984/28/i=20/a=205401>
6. Song J.H., Sim E.D., Baek K.S. et al. Optical properties of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x < 0.18$) random and ordered alloys grown by metalorganic atomic layer epitaxy // *Journal Crystal Growth*. — 2000. — Vol. 214. — P. 460–464. — [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00130-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00130-5)
7. Prete P., Lovergine N., Petroni S. et al. Functional validation of novel Se and S alkyl precursors for the low temperature pyrolytic MOVPE growth of ZnSe , ZnS and ZnSSe // *Materials Chemistry and Physics*. — 2000. — Vol. 66, iss. 2. — P. 253–258. — [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00317-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00317-5)
8. Lai L.S., Sou I.K., Law C.W. et al. ZnSSe -based ultraviolet photodiodes with extremely high detectivity // *Optical Materials*. — 2003. — Vol. 23, iss. 1. — P. 21–26. — [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00053-3)
9. Venkatachalam S., Mangalaraj D., Narayandass S. et al. The effect of nitrogen ion implantation on the structural, optical and electrical properties of ZnSe thin films // *Semiconductors Science and Technology*. — 2006. — Vol. 21, iss. 12. — P. 1661. — <https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/12/027>
10. Chen Y., Li J., Yang X. et al. Band gap modulation of the IV, III–V, and II–VI semiconductors by controlling the solid size and dimension and the temperature of operation // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2011. — Vol. 115, iss. 47. — P. 23338–23343. — <https://doi.org/10.1021/jp209933v>
11. Alghamdi Y. Composition and band gap controlled AACVD of ZnSe and $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ thin films using novel single source precursors // *Materials Sciences and Applications*. — 2017. — Vol. 8, iss. 10. — P. 726–737. — <https://doi.org/10.4236/msa.2017.810052>
12. Pejova B., Abay B., Bineva L. et al. Temperature dependence of the band-gap energy and sub-band-gap absorption tails in strongly quantized ZnSe nanocrystals deposited as thin films // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — Vol. 114, iss. 36. — P. 15280. — <https://doi.org/10.1021/jp102773z>
13. Judd D.B. Fresnel reflection of diffusely incident light // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. — 1942. — Vol. 29, iss. 5. — P. 329–332.
14. Bube R.H. Photoconductivity of Solids. — Wiley, 1960.
15. Summit R., Marley J.A., Borrelly N.F. et al. The ultraviolet absorption edge of stannic oxide (SnO_2) // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1964. — Vol. 25, iss. 12. — P. 1465–1469. — [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90063-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90063-0)
16. Bernard J.E., Zunger A. Electronic structure of ZnS , ZnSe , ZnTe and their pseudobinary alloys // *Physical Review*. — 1987. — Vol. 36, iss. 6. — P. 3199–3228. — <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.3199>
17. Homman T., Hotje U., Binnewies M. et al. Composition dependent band gap in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ a combined experimental and theoretical study // *Solid State Sciences*. — 2006. — Vol. 8, iss. 1. — P. 44–49. — <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.015>
18. El-Shazly A.A., El-Naby M.M., Kenawy M.A. et al. Optical properties of ternary $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ polycrystalline thin films // *Journal of Applied Physics*. A. — 1985. — Vol. 36, iss. 1. — P. 51–53. — <https://doi.org/10.1007/BF00616461>
19. Larach S., Shrader R.E., Stocker C.F. Anomalous variation of band gap with composition in zinc sulfo- and seleno-tellurides // *Physical Review*. — 1957. — Vol. 108, iss. 3. — P. 587–593. — <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.587>
20. Ebina A., Fukunaga E., Takahashi T. Variation with composition of the E_0 and $E_0 + \Delta_0$ gaps in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ alloys // *Physical Review*. — 1974. — Vol. 10. — P. 2495–2500. — <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.2495>
21. Suslina L.G., Fedorov D.L., Konnikov S.G. et al. Dependence of the forbidden-band width on composition of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ mixed-crystals // *Soviet physics: Semiconductors*. — 1977. — Vol. 11, iss. 10. — P. 1132.
22. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева. — Москва: Наука, 1979.
23. Herve P., Vandamme L.K. General relation between refractive index and energy gap in semiconductors // *Infrared Physics and Technology*. — 1994. — Vol. 35, iss. 4. — P. 609–615. — [https://doi.org/10.1016/1350-4495\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/1350-4495(94)90026-4)

Дата поступления рукописи
в редакцию 12.10 2018 г.

Україна, м. Харків, ¹Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України;
Польща, м. Вроцлав, ²Інститут низьких температур та структурних досліджень ПАН
E-mail: trubaeva.olya@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ В ЗМІШАНИХ КРИСТАЛАХ $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$

Сцинтилятори на основі $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ є перспективними матеріалами для рентгенівських і гамма-детекторів. Для оптоелектронних пристроїв краще використовувати напівпровідникові сполуки з прямозонною енергетичною структурою, спектральний діапазон яких лежить в області фундаментального поглинання. Ширина забороненої зони в таких напівпровідниках є важливим параметром, який впливає на енергетичну роздільну здатність, енергію іонізації, темновий струм і інші сцинтиляційні характеристики.

У даній роботі досліджено вплив вмісту сірки на оптичну ширину забороненої зони в змішаних кристалах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$.

Зразки для досліджень були вирощені методом Бріджмена — Стокбаргера в графітових тиглях діаметром 25 мм в атмосфері аргону ($P_{\text{Ar}} = 2 \cdot 10^6$ Па) за температури від 1870 до 2000 К залежно від складу вихідної шихти. Отримано шість зразків з різним вмістом компонентів, а саме: $\text{ZnS}_{0,07}\text{Se}_{0,93}$; $\text{ZnS}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$; $\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$; $\text{ZnS}_{0,28}\text{Se}_{0,72}$; $\text{ZnS}_{0,32}\text{Se}_{0,68}$; $\text{ZnS}_{0,39}\text{Se}_{0,61}$.

Прозорість зразків становила від 61 до 67% на довжині хвилі 1100 нм (товщина зразків 4 мм), що вказує на високу оптичну якість кристалів.

Встановлено, що для змішаних кристалів $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ зі зростанням вмісту сірки x від 0,07 до 0,39 оптична ширина забороненої зони зростає від 2,59 до 2,78 еВ для прямих переходів і від 2,49 до 2,70 еВ для непрямих. Проведено порівняння між теоретичними і експериментально отриманими значеннями ширини забороненої зони.

Показано, що ширина забороненої зони досліджуваних зразків плавно залежить від складу, при цьому формування нових (дефектних) рівнів в забороненій зоні не відбувається, що вказує на можливість вирощування $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ змішаних кристалів методами спрямованої кристалізації для використання як рентгенівських і гамма-детекторів. Більш широка заборонена зона і більш високе атомне співвідношення напівпровідника $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ в порівнянні з кристалами $\text{ZnSe}(\text{Te}, \text{Al})$ розширюють область його застосування.

Ключові слова: ширина забороненої зони, змішані кристали $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, прямі переходи, непрямі переходи.

DOI: 10.15222/TKEA2018.5-6.44
UDC 535-34; 535-36

O. G. TRUBAIEVA¹, M. A. CHAIKA²

Ukraine, Kharkiv, ¹Institute for Scintillation
Materials of the NAS of Ukraine;
Polska, Wroclaw, ²Institute of Low Temperature
and Structure Research, Polish Academy of Sciences
E-mail: trubaeva.olya@gmail.com

INVESTIGATION OF BAND GAP WIDTH IN MIXED $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ CRYSTALS

Scintillators based on $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ are promising materials for X-ray and γ -ray detection. For optoelectronic devices, it is better to use semiconductor compounds with a direct-zone energy structure with its spectral range lying in the fundamental absorption region. The band gap in such semiconductors is an important parameter that affects the energy resolution, ionization energy, dark current and other scintillation characteristics.

The effect of sulfur content on the optical width of the band gap in mixed crystals $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ is investigated in this paper.

The test samples for this study were grown by Bridgman-Stockbarger in graphite crucibles with the diameter of 25 mm in the Ar atmosphere ($P_{\text{Ar}} = 2 \cdot 10^6$ Pa) at a temperature from 1870 to 2000 K, depending on the composition of the initial raw materials. Six samples with different content of components were obtained: $\text{ZnS}_{0,07}\text{Se}_{0,93}$, $\text{ZnS}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$, $\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$, $\text{ZnS}_{0,28}\text{Se}_{0,72}$, $\text{ZnS}_{0,32}\text{Se}_{0,68}$, $\text{ZnS}_{0,39}\text{Se}_{0,61}$.

The transmittance of the samples in the range from 61 to 67% at 1100 nm (sample thickness 4 mm) indicates a high optical quality of the crystals.

It was established that the optical width of the band gap for mixed crystals $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ increases from 2.59 to 2.78 eV with increasing sulfur content from 0.07 to 0.39 for direct transitions and from 2.49 to 2.70 eV for indirect transitions. A comparison was made between theoretical and experimentally obtained values of the band gap width.

It is shown that no new (defective) levels appear in the band gap. The smooth dependence of the optical band gap on the composition indicate a possibility of growing $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ mixed crystals by directional solidification techniques for X-ray and γ -ray detectors. The wider band gap and higher atomic mass ratio of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ crystals, as compared to $\text{ZnSe}(\text{Te})$ or/and $\text{ZnSe}(\text{Al})$ crystals, extend application areas of such semiconductor material.

Keywords: band gap width, mixed crystals $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, direct transitions, indirect transitions.

REFERENCES

1. Emam-Ismael M., El-Hagary M., Ramadan E. et al. Influence of g-irradiation on optical parameters of electron beam evaporated $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ nanocrystalline thin films. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2014, vol. 169, iss. 1, pp. 61–72, <https://doi.org/10.1080/10420150.2013.811505>
2. Shcotanus P., Dorenbos P., Ryzhikov V. Detection of $\text{CdS}(\text{Te})$ and $\text{ZnSe}(\text{Te})$ scintillation light with silicon photodiodes. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1992, vol. 39, iss. 4, pp. 546–550, <https://doi.org/10.1109/23.159663>
3. Hajj Hussein R., Pagès O., Firszt F. et al. Near-forward Raman study of a phonon-polariton reinforcement regime in the $\text{Zn}(\text{Se}, \text{S})$ alloy. *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 116, iss. 8, pp. 083511, <https://doi.org/10.1063/1.4893322>
4. Hussein, R.H., Pagès O., Doyen-Schuler S. et al. Percolation-type multi-phonon pattern of $\text{Zn}(\text{Se}, \text{S})$: Backward/forward Raman scattering and ab initio calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 644, pp. 704–720, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.078>
5. Hussein R.H., Pagès O., Polian A. et al. Pressure-induced phonon freezing in the ZnSeS II–VI mixed crystal: phonon-polaritons and ab initio calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, vol. 28, iss. 20, pp. 205401, <https://stacks.iop.org/0953-8984/28/i=20/a=205401>
6. Song J.H., Sim E.D., Baek K.S. et al. Optical properties of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x < 0.18$) random and ordered alloys grown by metalorganic atomic layer epitaxy. *Journal Crystal Growth*, 2000, vol. 214, pp. 460–464, [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00130-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00130-5)
7. Prete P., Lovergine N., Petroni S. et al. Functional validation of novel Se and S alkyl precursors for the low temperature pyrolytic MOVPE growth of ZnSe , ZnS and ZnSSe . *Materials Chemistry and Physics*, 2000, vol. 66, iss. 2, pp. 253–258, [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00317-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00317-5)
8. Lai L.S., Sou I.K., Law C.W. et al. ZnSSe -based ultraviolet photodiodes with extremely high detectivity. *Optical Materials*, 2003, vol. 23, iss. 1, pp. 21–26, [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00053-3)
9. Venkatachalam S., Mangalaraj D., Narayandass S. et al. The effect of nitrogen ion implantation on the structural, optical and electrical properties of ZnSe thin films. *Semiconductors Science and Technology*, 2006, vol. 21, iss. 12, pp. 1661, <https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/12/027>
10. Chen Y., Li J., Yang X. et al. Band gap modulation of the IV, III–V, and II–VI semiconductors by controlling the solid size and dimension and the temperature of operation. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, iss. 47, pp. 23338–23343, <https://doi.org/10.1021/jp209933v>
11. Alghamdi Y. Composition and band gap controlled AACVD of ZnSe and $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ thin films using novel single source precursors. *Materials Sciences and Applications*, 2017, vol. 8, iss. 10, pp. 726–737, <https://doi.org/10.4236/msa.2017.810052>
12. Pejova B., Abay B., Bineva L. et al. Temperature dependence of the band-gap energy and sub-band-gap absorption tails in strongly quantized ZnSe nanocrystals deposited as thin films. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, iss. 36, pp. 15280, <https://doi.org/10.1021/jp102773z>
13. Judd D.B. Fresnel reflection of diffusely incident light. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1942, vol. 29, iss. 5, pp. 329–332.
14. Bube R.H. Photoconductivity of Solids, Wiley, 1960.
15. Summit R., Marley J.A., Borrelly N.F. et al. The ultraviolet absorption edge of stannic oxide (SnO_2). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1964, vol. 25, iss. 12, pp. 1465–1469, [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90063-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90063-0)
16. Bernard J.E., Zunger A. Electronic structure of ZnS , ZnSe , ZnTe and their pseudobinary alloys. *Physical Review*, 1987, vol. 36, iss. 6, pp. 3199–3228, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.3199>
17. Homman T., Hotje U., Binnewies M. et al. Composition dependent band gap in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ a combined experimental and theoretical study. *Solid State Sciences*, 2006, vol. 8, iss. 1, pp. 44–49, <https://doi.org/10.1016/j.solidstsciences.2005.08.015>
18. El-Shazly A.A., El-Naby M.M., Kenawy M.A. et al. Optical properties of ternary $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ polycrystalline thin films. *Journal of Applied Physics. A*, 1985, vol. 36, iss. 1, pp. 51–53, <https://doi.org/10.1007/BF00616461>
19. Larach S., Shrader R.E., Stocker C.F. Anomalous variation of band gap with composition in zinc sulfo- and seleno-tellurides. *Physical Review*, 1957, vol. 108, iss. 3, pp. 587–593, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.587>
20. Ebina A., Fukunaga E., Takahashi T. Variation with composition of the E_0 and $E_0 + \Delta_0$ gaps in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ alloys. *Physical Review*, 1974, vol. 10, pp. 2495–2500, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.2495>
21. Suslina L.G., Fedorov D.L., Konnikov S.G. et al. Dependence of the forbidden-band width on composition of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ mixed-crystals. *Soviet physics: Semiconductors*, 1977, vol. 11, iss. 10, pp. 1132.
22. Novoselova A.V., Lazarev V.B. (Eds.). *Physical and Chemical Properties of Semiconductors*. Moscow, Nauka, 1979, 340 p. (Rus)
23. Herve pp., Vandamme L.K. General relation between refractive index and energy gap in semiconductors. *Infrared Physics and Technology*, 1994, vol. 35, iss. 4, pp. 609–615, [https://doi.org/10.1016/1350-4495\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/1350-4495(94)90026-4)

Описание статьи для цитирования:

Трубаева О. Г., Чайка М. А. Исследование ширины запрещенной зоны смешанных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, 2018, № 5-6, с. 44–49. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2018.5-6.44>

Cite the article as:

Trubaeva O. G., Chaika M. A. Investigation of band gap width in mixed $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ crystals. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoy Apparature*, 2018, no. 5-6, pp. 44–49. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2018.5-6.44>