

# Оптическое поглощение поликристаллических слоев сульфида цинка, активированного медью

© В.Т. Аванесян, А.В. Ракина, Н.С. Каблукова

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avanesyan@mail.ru

(Получена 10 октября 2017 г. Принята к печати 18 октября 2017 г.)

Исследованы характеристики оптического поглощения после предварительной термической обработки поликристаллических слоев сульфида цинка, легированного медью. Состав исследуемого соединения контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа. По краю фундаментального поглощения оценены ширина запрещенной зоны  $E_g$  и характеристическая энергия Урбаха. Обсуждается вклад в изменение оптических свойств дефектов структуры и примесного фактора.

DOI: 10.21883/FTP.2018.08.46234.8748

## 1. Введение

Сульфид цинка (ZnS) широко используется в качестве базового материала для создания современных средств отображения информации, в частности полупроводниковых лазеров, электролюминесцентных панелей, а также детекторов для регистрации ионизирующего излучения [1]. Указанный материал является нетоксичным полупроводниковым соединением группы  $A^{II}B^{VI}$ , обладает высокой механической прочностью и химической стойкостью. Благодаря своим физическим свойствам ZnS представляет интерес как индивидуальный полупроводник как и соединение, которое находит широкое применение в качестве одного из компонентов композитных материалов оптоэлектроники.

В высокоомном ZnS дефекты и примеси различного типа приводят к возникновению энергетического спектра со сложным характером распределения энергетических уровней в запрещенной зоне, обуславливающего зарядовое состояние электролюминесцентного источника света [2,3]. Для эффективного преобразования электрической энергии в световую сульфид цинка легируют медью, что обеспечивает излучательную рекомбинацию носителей заряда.

Оптические свойства электролюминофоров ZnS : Cu, в значительной степени определяющие характер энергетических переходов электронов, обуславливающих процессы генерации и рекомбинации носителей заряда, изучены недостаточно детально. Анализ имеющихся данных указывает на актуальность исследования воздействия различных факторов на оптические характеристики цинк-сульфидных электролюминофоров. В настоящей работе представлены результаты изучения влияния предварительной термообработки на спектральные зависимости оптических параметров электролюминесцентных поликристаллических структур на основе ZnS : Cu.

## 2. Эксперимент

Исследуемый образец представлял собой слой, нанесенный на пластину из прозрачного кварцевого стекла

и состоящий из порошкообразного, легированного медью (содержание 0.1–0.3%), сульфида цинка (промышленный электролюминофор переменного тока Э-455) с полимерным связующим — цианэтиловым эфиром поливинилового спирта [4]. Выявление состава сформированной структуры и присутствия в ней примеси (Cu) проводилось методом рентгенофлуоресцентного анализа с применением энергодисперсионного спектрометра БРА-135F (спектр приведен на рис. 1).

Полученные поликристаллические слои имели толщину 80 мкм и площадь 200 мм<sup>2</sup>, средний размер кристаллитов определялся с помощью оптического микроскопа Nikon Eclipse LV150 и составлял 15–25 мкм (рис. 2). С применением однолучевого спектрофотометра СФ-56 были измерены спектры оптического поглощения исследуемых образцов, которые регистрировались в диапазоне 200–1000 нм при комнатной температуре,  $T = 293$  К, с учетом оптического поглощения подложки. Исходные образцы подвергались поэтапной термообработке в течение 30 мин в воздушной атмосфере в интервале температур 293–323 К в муфельной печи

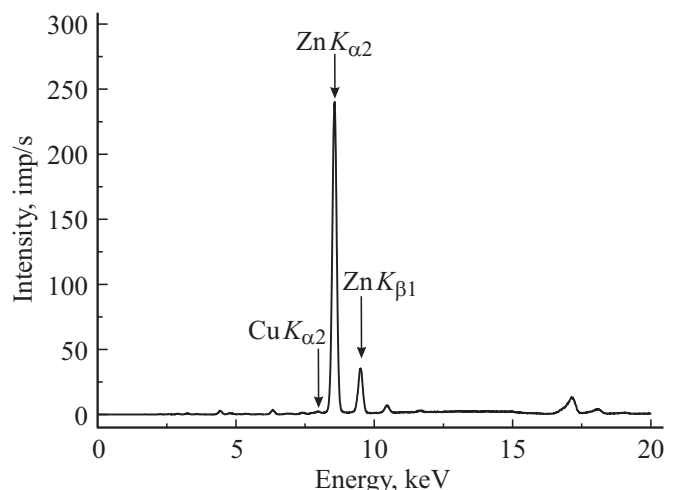
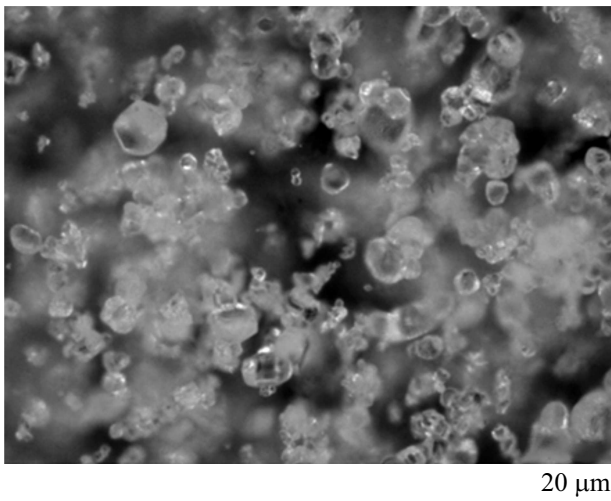


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный спектр слоя ZnS : Cu.



**Рис. 2.** Изображение поверхности слоя ZnS : Cu при сканировании на глубину 1.3 мкм с шагом 0.65 мкм.

Nabertherm B180, снабженной контроллером с программным обеспечением.

### 3. Результаты и обсуждение

Как известно, сульфид цинка относится к прямозонным полупроводникам [5], что позволяет для определения коэффициента поглощения  $\alpha$  и оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  воспользоваться уравнением, полученным в модели Тауца [6],

$$\alpha(\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

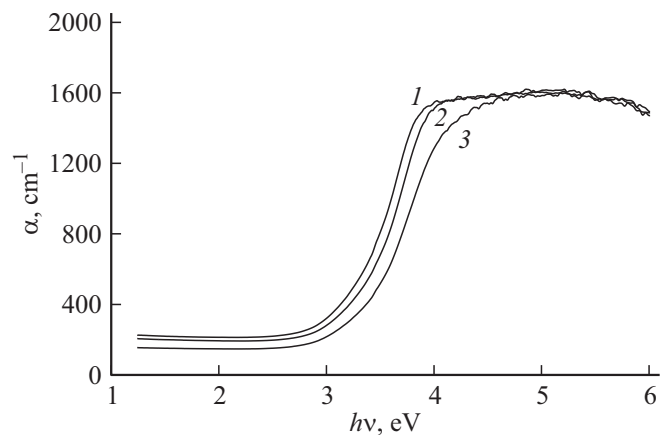
где  $B$  — частотно-независимый коэффициент, пропорциональный плотности состояний на крае оптического поглощения полупроводника,  $\nu$  — частота электромагнитного излучения.

Как следует из анализа полученных данных (рис. 3), оптическое поглощение в исследуемом слое происходит в области длин волн  $\lambda = 200\text{--}320$  нм. Интервал  $\lambda = 320\text{--}450$  нм характеризуется резким спадом спектральных зависимостей, обуславливающим край полосы собственного поглощения. С повышением температуры обработки образцов величина коэффициента поглощения уменьшается и зависимости смещаются в коротковолновую область спектра. На рис. 4 представлены спектральные зависимости функции Тауца  $\alpha^2(h\nu)$  для исследуемых слоев в интервале энергий фотона 2–6 эВ. Экстраполяция линейного участка кривой  $\alpha^2(h\nu)$  к оси энергий позволяет найти значение оптической ширины запрещенной зоны, которая в данном случае определяется отсечкой на оси энергий. Величина  $E_g$  при комнатной температуре составила 3.42 эВ (рис. 4, кривая 1). С повышением температуры предварительной термообработки образцов, как следует из полученных результатов, величина  $E_g$  несколько возросла (рис. 4, кривые 2 и 3).

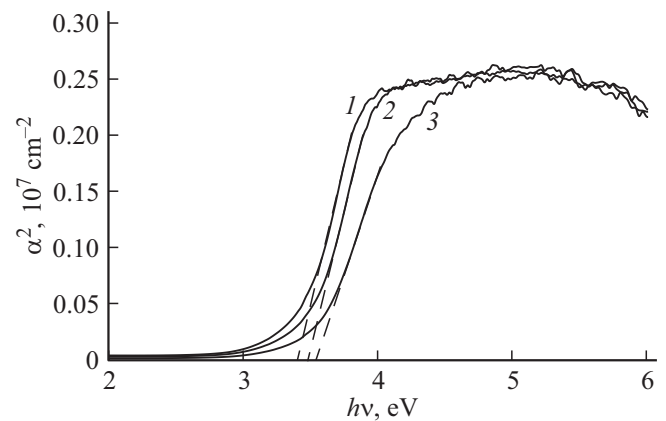
Распределение дискретных уровней по энергии в поликристаллах, определяющее оптические свойства таких объектов, зависит как от размеров кристаллитов, так и от наличия в них структурных дефектов, существование которых может оказывать влияние на процесс оптического поглощения [7]. Как известно, за счет больших концентраций примеси, дефектов или при разупорядочении решетки границы валентной зоны и зоны проводимости размываются в результате появления „хвостов“ локализованных состояний [8] в запрещенной зоне, приводящих к размытию края поглощения. В нашем случае структурный беспорядок усиливается также из-за присутствия границ зерен. Участок сектора, связанный с „хвостом“ локальных состояний (энергия Урбаха), аппроксимируется следующим эмпирическим правилом [9]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u), \quad (2)$$

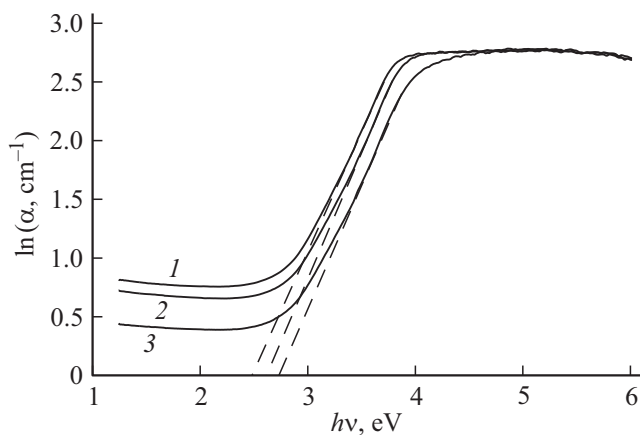
где  $\alpha_0$  — константа,  $E_u$  — энергия Урбаха, т.е. есть константа, отвечающая характеристической энергии, которая определяет крутизну края поглощения и сте-



**Рис. 3.** Спектральная зависимость коэффициента поглощения слоя ZnS : Cu: термическая обработка при  $T = 293$  (1), 313 (2), 323 К (3).



**Рис. 4.** Зависимость  $\alpha^2(h\nu)$  для слоев ZnS : Cu: термическая обработка при  $T = 293$  (1), 313 (2), 323 К (3). Расчетные значения:  $E_g = 3.42, 3.48$  и 3.54 эВ соответственно.



**Рис. 5.** Энергетическая зависимость  $\ln \alpha$  для слоев ZnS : Cu: термическая обработка при  $T = 293$  (1), 313 (2), 323 К (3). Расчетные значения:  $E_u = 2.36, 2.43$  и  $2.55$  эВ соответственно.

пень разупорядочения объекта исследования. С ростом температуры предварительной термической обработки в заданных пределах значения характеристической энергии  $E_u$  увеличивались (рис. 5).

Использование приборов и устройств на основе сульфида цинка осложняется высокой скоростью деградации материала из-за быстрого роста плотности дефектов структуры, которые возникают уже в технологическом процессе формирования легированного поликристаллического слоя. Кроме того, установлено, что в сульфиде цинка, имеющем самое низкое значение энергии дефектной упаковки среди полупроводников  $A^{II}B^{VI}$ , выявлены самая высокая плотность и разнообразие структурных дефектов [10].

Наблюдаемое смещение края поглощения в коротковолновую область в результате термообработки может быть связано с изменением размеров кристаллитов при коалесценции, с квантово-размерными эффектами в малых частицах, а также с изменением плотности локализованных состояний при термоактивации дефектов. Вместе с тем в процессе термообработки слоев ZnS легирующая примесь может вытесняться атомами цинка из узлов в междоузлия, что обуславливает миграцию меди на места нарушений структуры (например, на дислокации или дефекты упаковки) и образование на поверхности кристаллитов преципитатов фазы  $Cu_xS$ ,  $1 \leq x \leq 2$  [11].

#### 4. Заключение

Таким образом, установлено влияние термообработки слоев ZnS : Cu на спектральные зависимости оптических параметров. Изменение значений ширины запрещенной зоны и характеристической энергии Урбаха, определенных по оптическим характеристикам, в значительной степени связано как с наличием поликристаллической системы, так и с трансформированием дефектной струк-

туры, которое обуславливает пространственное и энергетическое распределение энергетических состояний в запрещенной зоне.

Авторы выражают благодарность за предоставленные компоненты для изготовления исследуемых слоев проф. М.М. Сычеву (Санкт-Петербургский государственный технологический институт).

#### Список литературы

- [1] В.Т. Аванесян, Е.П. Баранова, М.В. Попчук, М.М. Сычев. *Матер. Междунар. науч.-техн. конф. „Intermatic-2013“* (М., 2014) с. 154.
- [2] В.Т. Аванесян, А.В. Ракина, М.М. Сычев, Е.С. Васина. *Опт. и спектр.*, **121** (1), 58 (2016) [*Opt. Spectrosc.*, **121** (1), 52 (2016)].
- [3] В.Т. Аванесян, Е.П. Баранова, К.А. Огурцов, М.М. Сычев. *Матер. Междунар. науч.-техн. конф. „Intermatic-2012“*. (М., 2012) с. 96.
- [4] В.Т. Аванесян, А.Л. Заграничек, М.К. Коршунова, Н.М. Михайловская, М.М. Сычев. *Фундаментальные проблемы физики твердого тела: Сборник докл. междунар. науч. конф.* (Минск, 2009) с. 200.
- [5] П.Н. Крылов, Э.А. Романов, И.В. Федотова. *ФТП*, **45** (1), 127 (2011).
- [6] J. Tauc. *The Optical Properties of Solids* (Amsterdam, 1970).
- [7] С.Ю. Саврасов, Е.Г. Максимов. *УФН*, **165** (7), 773 (1995).
- [8] Ю.Ю. Логинов, П.Д. Браун, К. Дьюроуз. *Закономерности образования структурных дефектов в полупроводниках  $A^2B^6$*  (М., Логос, 2003).
- [9] Y. Brada, V.G. Yacobi, A. Peled. *Solid State Commun.*, **17** (2), 193 (1975).
- [10] А.В. Можерин. *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*, **1** (12), 325 (2016).
- [11] А.Н. Георгобини. *Соросовский образовательный журн.*, **6** (3), 105. (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Optical absorption of polycrystalline zinc sulphide layers activated by copper

V.T. Avanesyan, A.V. Rakina, N.S. Kablukova

Herzen State Pedagogical University of Russia,  
191186 St. Petersburg

**Abstract** The characteristics of optical absorption polycrystalline layers of zinc sulphide doped with copper after preliminary heat treatment are studied. The composition of the test compound was monitored by X-ray fluorescence analysis. The width of the band gap  $E_g$  and the Urbach's characteristic energy are estimated at the edge of fundamental absorption. The contribution of structure defects and the impurity factor to the change in the optical properties is discussed.