

# Влияние термоотжига на оптические свойства нанокристаллических пленок сульфида цинка

© П.Н. Крылов<sup>†</sup>, Ф.З. Гильмутдинов\*, Э.А. Романов, И.В. Федотова

Удмуртский государственный университет,  
426034 Ижевск, Россия

\* Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,  
426000 Ижевск, Россия

(Получена 12 апреля 2011 г. Принята к печати 18 апреля 2011 г.)

Исследовано влияние термоотжига на фото- и электролюминесценцию, спектры пропускания и отражения нанокристаллических пленок сульфида цинка. Все образцы характеризуются широкой полосой излучения, интенсивность которой зависит от температуры отжига. Показано, что наибольшей интенсивностью свечения обладают люминофоры, кристаллическая решетка которых имеет нарушения, возникающие при переходе от вюрцита к сфалериту.

## 1. Введение

Высокий энергетический выход люминесценции при различных способах возбуждения и необычное разнообразие свойств люминофоров класса кристаллофосфоров обеспечивает ZnS широкое техническое применение, в частности, в радиолокаторах, осциллографах, электронно-оптических преобразователях, рентгеновских экранах, электролюминесцентных источниках света, электронных микроскопах, дозиметрах, детекторах различных излучений и т. п. [1]. Выяснение природы центров свечения и связи оптических свойств люминофоров со структурой центров, как часть более общей задачи установления связи между свойствами вещества и его атомно-молекулярной структурой, является центральной проблемой люминесценции [1].

Для создания различного типа оптоэлектронных устройств большой интерес представляют тонкие пленки. Эффективность работы излучателей определяется свойствами пленок, зависящими от способа их приготовления [2]. Окончательно не выяснено, как влияет кристаллическая решетка на эффективность фотолюминесценции. В работе [3] большую эффективность пленок ZnS(Mn<sup>2+</sup>), синтезированных из ксантогенатов, по сравнению с пленками, выращенными из дикаокарбаматов, связывают с тем, что первые пленки имеют преимущественно гексагональную структуру. Согласно [4], вюрцитная (гексагональная) фаза зачастую является причиной уменьшения яркости электролюминесценции. Однако в [5] показано, что эффективные электролюминофоры могут быть получены и в том случае, если их кристаллическая структура имеет структуру сфалерита. В работе [6] показано, что во всех случаях интенсивная электролюминесценция связана со смешанной структурой основы. Наибольшей интенсивностью свечения обладают электролюминофоры, кристаллическая решетка которых имеет определенные нарушения, возникающие при переходе от вюрцита к сфалериту [7,8]. Таким

образом, вопросы изучения влияния структуры пленок ZnS на люминесценцию являются весьма актуальными.

В работе [9] исследовано влияние термоотжига на структуру нанокристаллических пленок сульфида цинка. Показано, что структура пленок зависит от типа подложки и механических напряжений, возникающих в системе пленка–подложка. На структуру пленок также влияет отжиг.

Цель данной работы состоит в изучении влияния отжига на некоторые оптические свойства нанокристаллических пленок сульфида цинка и их структуру.

## 2. Методика эксперимента

Пленки сульфида цинка получены методом термического дискретного испарения порошка в сверхвысоковакуумной установке [10]. Режимы нанесения пленок не отличались от режимов приготовления пленок в работе [9]: размолотый в агатовой ступке порошок помещался в вибробункер, затем порошок попадал в нагретый до 1873 К молибденовый тигель, откуда испарялся на подложки. Температура подложек во время напыления составляла 123 К. В качестве подложек использовали кремний КЭФ-4.5 и кварцевое стекло. После прекращения процесса конденсации без разгерметизации вакуумной камеры образцы подвергались нагреву со скоростью 50 К/ч до температур 373, 423 и 473 К, выдерживались в течение часа при данных температурах, затем охлаждались до комнатной температуры. Контрольный образец отжигу не подвергался.

Толщина пленок измерялась методом интерференционной микроскопии (МИИ-4) и составляла  $0.53 \pm 0.03$  мкм.

Элементный состав пленок по глубине определялся методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

Для рентгеноструктурных исследований использовался автоматизированный дифрактометр ДРОН-3 [11].

Исследование электролюминесценции проводилось на обычных структурах МДПДМ (металл–диэлектрик–по-

<sup>†</sup> E-mail: ftt@uni.udm.ru

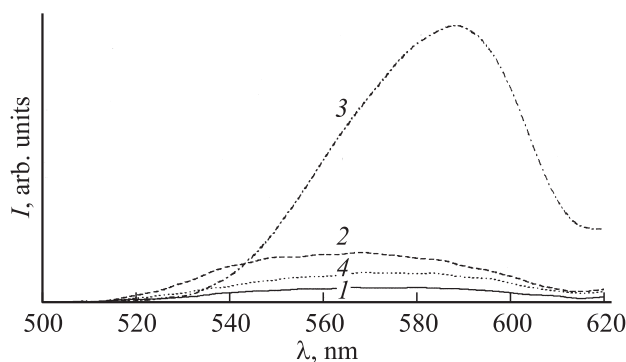
лупроводник—диэлектрик—металл) на кварцевых подложках, когда излучение выводится через подложку, как в работе [2]. Для создания обычной структуры МДПДМ на поверхность кварцевой подложки наносился прозрачный проводящий слой из сплава индия с оловом (содержание олова в сплаве 6%). Использовалось реактивное высокочастотное (ВЧ) магнетронное распыление мишени в аргоново-кислородной среде (10% кислорода, 90% аргона) на модернизированной установке ионного травления УРМ 3.279.079 (мощность разряда 300 Вт, время распыления 120 мин) [12]. Диэлектрические слои формировались методом магнетронного распыления кварцевой мишени в среде аргона (рабочее давление 0.4 Па, мощность ВЧ разряда 200 Вт, время напыления 20 мин). Толщина буферных слоев (пленок  $\text{SiO}_2$ ) составляла 0.2 мкм. В качестве рабочих слоев использовались пленки сульфида цинка, осажденные по методике, описанной выше. Верхним электродом являлся слой алюминия, напыленный термическим способом на установке ВУП-5. Электролюминесценцию возбуждали переменным напряжением прямоугольной формы с амплитудой 50 В и частотой 50 Гц. Излучение регистрировалось сурьмяно-цезиевым фотоэлементом, применяемым для измерений в области спектра от 190 до 700 нм.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) получены на люминесцентном спектрометре LS-55 фирмы Perkin Elmer. Для возбуждения фотолюминесценции использовали излучение с длиной волны  $\lambda = 380$  нм. Измерения проводились при комнатной температуре.

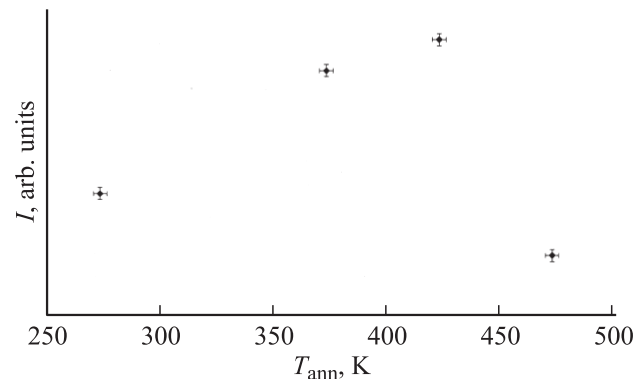
Для получения спектров пропускания и отражения использовался спектрофотометр СФ-26.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры фотолюминесценции исследуемых пленок состоят из одной широкой полосы (рис. 1) в области спектра от 515 до 615 нм и подобны спектрам электролюминесценции пленок  $\text{ZnS}(\text{Mn}^{2+})$  (максимум интен-



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции пленок  $\text{ZnS}$ : 1 — контрольный и при температуре отжига  $T_{\text{ann}}$ , К; 2 — 373, 3 — 423, 4 — 473.



**Рис. 2.** Зависимость амплитуды пика электролюминесценции от температуры отжига  $T_{\text{ann}}$ .

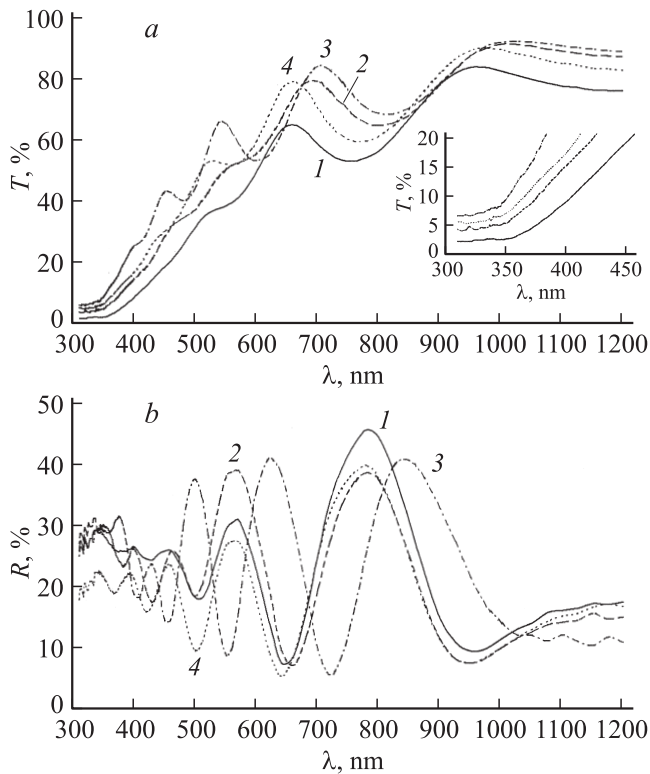
сивности при длине волны 580 нм), полученных в [3]. С увеличением температуры отжига до 423 К интенсивность фотолюминесценции увеличивается, спектральный максимум смещается в длинноволновую область спектра. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению интенсивности фотолюминесценции. Зависимость интенсивности фотолюминесценции от температуры коррелирует с аналогичной зависимостью электролюминесценции (рис. 2): амплитуда интенсивности электролюминесценции увеличивается в 2–2.2 раза при увеличении температуры отжига до 423 К, а при большей температуре отжига уменьшается в 2 раза.

Согласно [8], длины волн максимума спектрального распределения для самоактивированных люминофоров при 300 К соответствуют 460 нм для  $\text{ZnS}$  (кубический) и 450 нм для  $\text{ZnS}$  (гексагональный). Помимо самоактивированной люминесценции у „чистых“ халькогенидов наблюдается так называемое „краевое излучение“ с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны (ультрафиолетовое 380–390 нм). Данное излучение возникает только при низкой температуре (90 К) или при комнатной температуре, но при очень высокой плотности возбуждения.

Для чистого по посторонним примесям  $\text{ZnS}$  наблюдаются 3 группы кислородных полос [13]: I — SA, синее свечение 445 (415) нм; II — SAL, ультрафиолетовое свечение  $\sim 355$ –370 нм; III — зеленое свечение 510–520 нм. Первая из них реализуется, если кислородный центр находится в решетке с избытком цинка, вторая — в кристалле стехиометрического состава, третья — при значительном избытке серы, т.е. избытке металлоида. Также в этой работе подтверждена связь полосы люминесценции 730 нм в чистом по иновалентным примесям  $\text{ZnS}$  в присутствии фазы  $\text{ZnO}$ .

Природу поглощения при  $\sim 472$  нм в работе [14] связывают с образованием донорно-акцепторной пары, в состав которой входит межузельный цинк  $\text{Zn}_i$ ; полосу с 850 нм — с вакансиями серы  $V_s$ .

Можно предположить, что свечение исследуемых образцов включает в себя несколько полос люминесценции, связанных с различными дефектами.



**Рис. 3.** Спектры пропускания (а) и отражения (b) пленок ZnS: 1 — контрольный и при температуре отжига  $T_{\text{ann}}$ , К: 2 — 373, 3 — 423, 4 — 473.

На рис. 3 представлены характерные спектры пропускания и отражения пленок ZnS, осажденных при температуре подложки 123 К, отожженных при разных температурах. Спектры пропускания обладают большой величиной пропускания в видимой области спектра и носят осциллирующий характер, связанный с интерференцией, проявляющейся при толщине пленки, сопоставимой с длиной волны. Максимумы интерференции пленок практически совпадают, что может свидетельствовать о близости толщин исследуемых пленок сульфида цинка. С увеличением температуры отжига до 423 К в спектрах наблюдается сдвиг края собственного поглощения в коротковолновую область спектра, а также уменьшается угол наклона краевого участка кривой пропускания. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 473 К приводит к смещению края собственного поглощения в длинноволновую область спектра и увеличению угла наклона.

Для идеального полупроводника при энергии запрещенной зоны  $E_g$  пропускание и поглощение должны изменяться скачком. Для количественного описания реальных характеристик пленки в области сильного поглощения при  $h\nu < E_g$  используется выражение для коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu) = AE_0^{3/2} \exp(h\nu/E_0)$ , где  $E_0$  — эмпирический параметр, имеющий размерность энергии, описывающий ширину полосы локализованных состояний в энергетической щели и связанный с концен-

трацией включений [15]. Параметр  $E_0$  отражает влияние всевозможных дефектов, приводящих к локальным электрическим полям, которые действуют на границе полосы и определяют ее размытие. С этим и связывают изменение наклона кривых пропускания [15].

В области слабого пропускания (меньше 10%) светового потока через слой вещества коэффициент пропускания выражается формулой

$$T = (1 - R)^2 \exp(-ad),$$

где  $R$  — коэффициент отражения,  $d$  — толщина слоя [16]. Сульфид цинка относится к прямозонным полупроводникам, следовательно, коэффициент поглощения имеет параболическую зависимость от энергии излучения  $h\nu$  и ширины запрещенной зоны  $E_g$ :

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

где  $A^*$  — постоянная, зависящая от показателя преломления материала, эффективной массы электрона. Таким образом, из зависимости  $[\alpha(h\nu)]^2$  от энергии кванта падающего излучения  $h\nu$  экстраполяцией до пересечения линейной кривой с осью энергии определяется значение энергии запрещенной зоны.

Значение энергии запрещенной зоны исследуемых пленок сульфида цинка изменяется от 3 до 3.26 эВ с увеличением температуры отжига до 423 К, а при температуре отжига до 473 К энергия запрещенной зоны уменьшается до 3.07 эВ. Известно, что существуют две кристаллические модификации ZnS: с кубической и гексагональной структурой, а также различные политипные формы материала, являющиеся промежуточными структурными состояниями при фазовом переходе сфалерит-вюрцит [14]. При 300 К гексагональный сульфид цинка имеет ширину запрещенной зоны 3.74 эВ, а кубический — 3.66 эВ [16]. Известно также, что ширина запрещенной зоны зависит от экспериментального метода ее определения,  $\Delta E_{\text{phot}} < E_{\text{th}}$ . В стадии сильного легирования ширина примесной зоны растет настолько, что энергия ионизации донорного уровня ( $E_D$ ) стремится к нулю, уменьшается ширина запрещенной зоны [17]. Изменения ширины запрещенной зоны исследуемых пленок, также как изменения спектра люминесценции, связаны с изменением структуры пленок, с изменением дефектности и т. д.

Результаты химического анализа показали неравномерное распределение элементов по толщине пленок и перераспределение элементов в результате отжига [9]. В контрольных образцах и в образцах, отожженных при 373 К, наблюдается избыток цинка на границе пленка-подложка и на поверхности пленки, а в середине пленки — избыток серы. Отжиг при 373 К приводит к появлению в середине толщины пленок однородного слоя. Отжиг при 423 К увеличивает толщину однородного слоя. Состав приближается к стехиометрическому (избыток цинка составляет не более 1.8 ат%). В результате отжига при 473 К отношение концентрации цинка и серы по толщине становится постоянным.

Концентрация кислорода в приповерхностном слое контрольных образцов достигает 37 ат% и медленно убывает по толщине до 2 ат%. После отжига пленок при 373 К глубина внедрения кислорода и содержания его в приповерхностном слое убывает до 28 ат%. Отжиг при 473 К вызывает дальнейшее уменьшение содержания кислорода. Согласно рентгеноэлектронной спектроскопии, кислород на поверхности и в приповерхностном слое находится в адсорбированном состоянии. Предполагается, что пленки, осажденные при температуре конденсации 123 К, являются рыхлыми, что способствует внедрению в них кислорода.

Результаты химического анализа свидетельствуют в пользу предположения о наличии в спектрах люминесценции ряда полос, связанных с различными дефектами, в том числе связанными с кислородными центрами. Кроме того, с помощью данных результатов можно объяснить изменение ширины запрещенной зоны.

В работе [9] получено, что пленки сульфида цинка, осажденные при аналогичных режимах конденсации на кремниевые и кварцевые подложки, имеют только кубическую модификацию. Пленки, осажденные на подложки NaCl, имеют в кубической матрице гексагональную фазу. Данная фаза на подложке NaCl исчезала при отжиге. Механические напряжения в системе ZnS/NaCl имеют противоположный знак по сравнению с механическими напряжениями в системах ZnS/Si и ZnS/SiO<sub>2</sub>. Однако в данной работе исследовались тонкие пленки (толщина пленок составляла 0.1–0.3 мкм.). Известно, что в кубических кристаллах ZnS наблюдается тенденция к возникновению гексагональной фазы в процессе выращивания при температурах значительно ниже температуры фазового перехода сфалерит–вюрцит в связи с наличием дефектов упаковки, которые приводят к появлению двойников. Данные гексагональные прослойки, возникающие в результате ошибок упаковки, увеличиваются с ростом толщины пленки [18]. Поэтому в более толстых пленках возможно появление гексагональной фазы. Учитывая знаки механических напряжений, можно предположить, что если в системе ZnS/NaCl отжиг приводит к исчезновению гексагональной фазы, то в системах ZnS/Si и ZnS/SiO<sub>2</sub> — к появлению.

На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок ZnS, отожженных при разных температурах. Анализ интенсивностей рентгеновских отражений показал, что пленки сульфида цинка состоят из двух фаз — гексагональной и кубической. Отжиг пленок в вакууме приводит к уширению линии и к уменьшению интенсивности отражения от плоскости (111), в то время как интенсивности линий, относящихся к плоскостям отражения (202) и (113), увеличиваются. Данная закономерность может свидетельствовать о переориентации кристаллов с преимущественной плоскости (111) в плоскости (202) и (113).

На рис. 5 приведены зависимости размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) от температуры отжига гексагональной и кубической фаз пленок сульфида

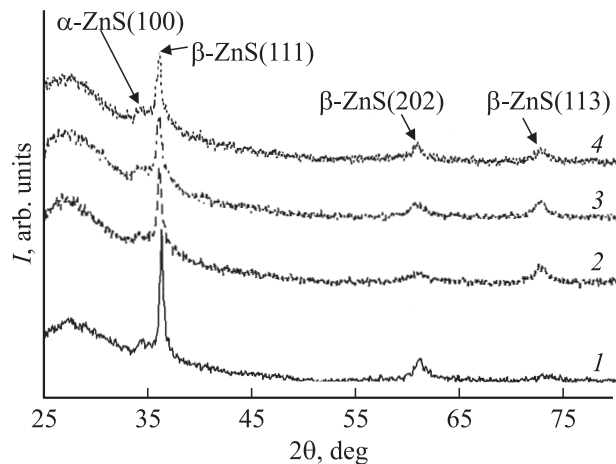


Рис. 4. Дифрактограммы пленок ZnS, осажденных при температуре конденсации 123 К. 1 — контрольный, при температурах отжига  $T_{\text{ann}}$ , К: 2 — 373, 3 — 423, 4 — 473.

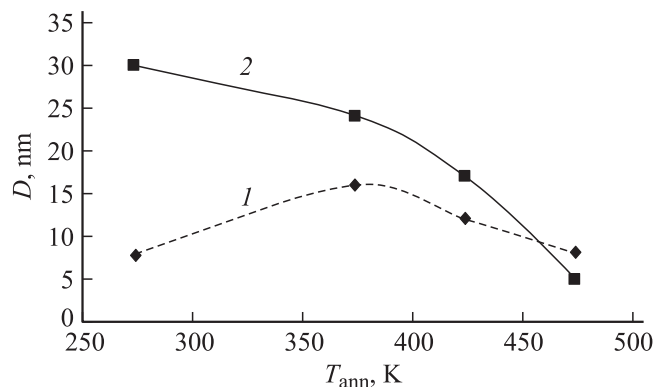


Рис. 5. Зависимость размера областей когерентного рассеивания от температуры отжига различных фаз: 1 — гексагональная, 2 — кубическая.

цинка. С увеличением температуры отжига ОКР кубической фазы уменьшается от 30 до 5 нм, в то время как ОКР гексагональной фазы вначале растет от 8 до 16 нм, а затем вновь уменьшается.

Для оценки изменения отношения концентраций в кубической и гексагональной фазе от температуры отжига проводился качественный фазовый анализ, выбирались самые сильные линии каждой фазы. Отношение максимальной интенсивности гексагональной фазы к кубической фазе увеличивается от 0.07 до 0.21 с повышением температуры отжига, что может свидетельствовать об увеличении гексагональной фазы.

#### 4. Заключение

Исследовано влияние термоотжига на фото- и электролюминесценцию, спектры пропускания и отражения нанокристаллических пленок сульфида цинка.

Показано, что нанокристаллические пленки сульфида обладают широкой полосой излучения, интенсивность которой зависит от температуры отжига.

Результаты анализа спектров пропускания и отражения, химического и рентгенофазового анализов свидетельствуют в пользу предположения о наличии в спектрах люминесценции ряда полос, связанных с различными дефектами, в том числе связанными с кислородными центрами.

Показано, что наибольшей интенсивностью свечения обладают люминофоры, кристаллическая решетка которых имеет нарушения, возникающие при переходе от вюрцита к сфалериту.

## Список литературы

- [1] А.М. Гурвич. Успехи химии. XXXV (8), 1495 (1966).
- [2] С.В. Свечников, Л.В. Завьялова, Н.Н. Рощина, В.Е. Родионов, В.С. Хомченко, Л.И. Бережинский, И.В. Прокопенко, П.М. Литвин, О.С. Литвин, Ю.В. Коломзаров, Ю.А. Цыркунов. ФТП, **34** (10), 1178 (2000).
- [3] А.М. Бадалян, В.И. Белый, Н.В. Гельфонд и др. Журнал структурной химии, **43** (4), 605 (2002).
- [4] О.Н. Казанкин, Ф.М. Пекерман, Л.Н. Петошина. *Сб. статей ГИПХ Химия и технология люминофоров* (Л., 1960) №43, с. 46.
- [5] О.Н. Казанкин. Автореф. канд. дис. (Л., ГИПХ, 1964).
- [6] D.H. Ballentyne. J. Electrochem. Soc., **107**, 807 (1960).
- [7] M.A. Short, E.G. Steward, T.V. Tomlinson. Nature, **177**, 240 (1960).
- [8] О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов и др. *Неорганические люминофоры* (Л., Химия, 1975).
- [9] П.Н. Крылов, Э.А. Романов, И.В. Федотова. ФТП, **45** (1), 127 (2011).
- [10] В.М. Ветошкин, П.Н. Крылов, Э.А. Романов. Вакуумная техника и технология, **18** (2), 75 (2008).
- [11] С.С. Алалыкин, П.Н. Крылов. ПТЭ, № 5, 160 (2009).
- [12] В.М. Ветошкин. Автореф. канд. дис. (Ижевск, УГУ, 2009).
- [13] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.Г. Плотниченко, Е.М. Гаврищук, Э.В. Яшина, В.Г. Иконников. ФТП, **38** (1), 39 (2004).
- [14] Э.В. Караксина. Автореф. докт. дис. (Нижний Новгород, Институт химии высокочистых веществ РАН, 2004).
- [15] О.А. Новодворский, Л.С. Горбатенко, В.Я. Панченко, О.Д. Храмова, Е.А. Черобыло, К. Венцель, Й.В. Барга, В.Т. Бублик, К.Д. Щербачев. ФТП, **43** (4), 439 (2009).
- [16] А.Н. Георгобини. УФН **113** (1), 129 (1974).
- [17] Б.Ф. Ормонд. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*. (М., Высш. шк., 1973).
- [18] В.К. Милославский, Е.Н. Набойкина, В.П. Лебедев, В.И. Храмова. УФЖ, **14** (5), 818 (1969).

Редактор Т.А. Полянская

## Thermal annealing influence on optical properties of nanocrystalline zinc sulfide films

P.N. Krylov, F.Z. Gilmudinov\*, E.A. Romanov, I.V. Fedotova

Udmurt State University,  
426034 Izhevsk, Russia

\* Physicotechnical Institute,  
Ural Branch of Russia Academy of Sciences,  
426000 Izhevsk, Russia

**Abstract** Influence of thermal annealing on a photo- and electroluminescence, transmission and reflection spectra of nanocrystalline zinc sulfide films has been investigated. All samples were characterized by a broad band of radiation, whose intensity depends on the annealing temperature. It was shown that the greatest intensity of luminescence have phosphors, which the crystal lattice has defects arising in going from wurtzite to sphalerit.