

УДК 538.9

ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ СТРУКТУРА ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА ЦИНКА ПО ДАННЫМ EXAFS СПЕКТРОСКОПИИ

© 2008 Р.Г. Валеев^{1,2*}, А.Н. Деев¹, Ф.З. Гильмутдинов¹, С.Г. Быстров¹,
О.И. Пивоварова^{1,2}, Э.А. Романов², В.В. Кривенцов³, М.Р. Шарафутдинов³, А.А. Елисеев⁴

¹Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

²Удмуртский государственный университет, Ижевск

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

⁴Московский государственный университет им. Ломоносова

Статья поступила 20 июня 2007 г.

В работе представлены результаты исследования структурного состояния и локальной атомной структуры пленок селенида цинка, полученных методом термического испарения в сверхвысоком вакууме при температуре конденсации -150 °С, 0 и 150 °С. Применялись такие структурно-чувствительные методы, как рентгеновская дифракция, атомная силовая микроскопия, EXAFS спектроскопия. Для получения параметров локального атомного окружения (межатомные расстояния, координационные числа) атомов цинка и селена использован метод Фурье-преобразования.

Ключевые слова: ZnSe, локальная атомная структура, EXAFS спектроскопия, рентгеновская дифракция, атомная силовая микроскопия, нанокompозит, Фурье-подгонка, полупроводник.

ВВЕДЕНИЕ

Современное материаловедение уделяет значительное внимание исследованию физико-химических, оптических, электронных свойств новых материалов для различных областей технологии. При этом современные тенденции миниатюризации, особенно сильно проявляющиеся в уменьшении размеров элементов электронных микросхем, становятся актуальны и в оптоэлектронике, поскольку все чаще для обмена информацией между отдельными элементами схем применяются оптические волноводы, а следовательно, возникает необходимость в уменьшении размеров как самих волноводов, так и устройств приема-передачи информации [1, 2]. Миниатюрные и сверхминиатюрные (нанометрового и микронного размера) источники когерентного и некогерентного излучения представляют особый интерес для развития ряда актуальных направлений современной электроники, таких как разработка компьютеров нового поколения на оптической элементной базе, создание дисплеев со сверхвысоким разрешением и малым временем отклика, разработка высокоскоростных устройств ультраплотной оптической записи информации и др. [3]. Такое особое внимание уделяется разработке и созданию экономичных источников излучения в УФ и видимой (до ближней ИК) области спектра, что в первую очередь определяется потребностями современной оптоэлектроники и фотоники. Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений является разработка высокоэффективных твердотельных источников белого света с малым потреблением энергии, а также новых эффективных когерентных источников излучения на основе широкозонных соединений $A^{IV}B^{VI}$. В частности, именно с этой группой полупроводников связаны последние достижения в области УФ, голубых и зеленых лазеров, а также светоизлучающих диодов [4–9].

* E-mail: valeev@lasas.fti.udm.ru

Будущее развитие люминесцентных материалов напрямую связано с увеличением их стабильности, упрощением методов синтеза, разработкой новых методов синтеза наноструктур с заданными оптическими свойствами. В то же время возможность контроля функциональных свойств наноматериалов напрямую зависит от следующих основных факторов: размера, структуры, формы и дисперсности наночастиц, количества структурных дефектов и однородности по химическому составу. Например, даже незначительное отклонение размера частиц полупроводников приводит к заметному изменению ширины электронных и дырочных зон и росту общей энергии оптических переходов (синий и красный сдвиги края полосы поглощения) [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ

Пленки селенида цинка, описанные в данной работе, были получены методом испарения порошка материала в вакууме 10^{-5} Па, что позволило обеспечить высокую химическую чистоту образцов. Были получены пленки в широком диапазоне температур конденсации (температур подложек). Для дальнейших структурных исследований были выбраны пленки, полученные при температуре подложки -150 °С, 0 и 150 °С. Выбор обусловлен тем, что, согласно фазовым диаграммам состояний, при температуре -150 °С и ниже пленки должны быть аморфными, при 0 °С состоять из смеси аморфной и кристаллической фаз, а при 150 °С — поликристаллическими. Стехиометрию пленок и содержание примесей (углерода и кислорода, их наличие в приповерхностных слоях не влияет на электрофизические и оптические свойства) контролировали методом электронно-спектроскопического химического анализа (ЭСХА) на рентгеноэлектронном спектрометре ЭС-2401 в ФТИ УрО РАН, г. Ижевск. Морфологию поверхности исследовали методом атомной силовой микроскопии (АСМ) на атомном силовом микроскопе Solver производства NT-MDT также в ФТИ УрО РАН.

Структурное состояние пленок исследовали методом рентгеновской дифракции с временным разрешением на канале 5 ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного излучения (СЦСИ), г. Новосибирск. Спектры протяженных тонких структур рентгеновского поглощения для исследования локальной атомной структуры были получены на станции EXAFS спектроскопии на канале 8 ВЭПП-3 СЦСИ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе химического состава пленок ZnSe для каждого образца получены обзорные спектры и подробно исследованы спектры $C1s$, $O1s$, $Se3d$ и $Zn2p_{3/2}$. Спектры возбуждались MgK_{α} -излучением ($E = 1253,6$ эВ). Для очистки поверхности от адсорбированных загрязнений и удаления измененного по составу поверхностного слоя ~ 10 нм использовали травление ионами Ag^+ с энергией $0,9$ кэВ с плотностью тока $12 \mu A/cm^2$.

Полученные результаты показали, что свободная поверхность содержит углеводородные адсорбированные загрязнения и адсорбированный кислород. В приповерхностных слоях $1-3$ нм концентрация углерода достигает до $20-25$ ат.%, а на глубине далее $8-10$ нм не превышает $3-5$ %. Кислород на этих же глубинах отсутствует.

Соотношение концентраций селена и цинка после удаления сверхтонкого поверхностного

Т а б л и ц а 1
Соотношение концентрации Se:Zn
в пленках на глубине 10 нм
от поверхности

Температура, °С	Концентрация Se	Концентрация Zn
-150	51	49
0	50	50
150	48	52

измененного слоя представлено в табл. 1. Из приведенных данных следует, что концентрация Se и Zn практически соответствует эквиатомному составу ZnSe. Значения энергий связи для линии $Se3d$ соответствуют его соединениям с металлом. Энергия связи линии $Zn2p_{3/2}$ превышает величину, характерную для чистого цинка, а химический сдвиг превышает величину, характерную для стандартного оксида ZnO. Следовательно, полученные значения энергий связи $Zn2p$ и $Se3d$ могут быть отнесены к соединению ZnSe.

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок. Видно, что интенсивность первого пика растет

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пленок ZnSe

с увеличением температуры конденсации, что говорит о росте блоков когерентного рассеяния, а следовательно, размеров зерен, которые составляют пленку. Кроме того, пики достаточно сильно размыты у основания, наблюдается слабоинтенсивное аморфное гало, что говорит о наличии в пленках аморфной фазы. Эти данные подтверждаются и результатами исследований методом атомной силовой микроскопии, представленными на рис. 2, что позволяет нам говорить о аморфно-нанокристаллическом (композиционном) составе пленок [11].

В ходе проведения эксперимента EXAFS были получены спектры рентгеновского поглощения на *K*-краях Zn ($E_K = 9659$ эВ, диапазон сканирования по энергии 12 550—13 500 эВ, шаг $\sim 1,5$ эВ) и Se ($E_K = 12 658$ эВ, диапазон сканирования по энергии 9550—10 450 эВ, шаг $\sim 1,5$ эВ). Нормированные осциллирующие части спектров после стандартной предобработки, а также их Фурье-образы представлены на рис. 3 в сравнении с модельными, рассчитанными с помощью пакета программ FEFF-7 [12]. В табл. 2 представлены параметры локального окружения вокруг атомов Zn и Se, рассчитанные методом Фурье-подгонки программой Viper [13, 14].

По виду Фурье-образов нормированных осциллирующих частей спектров поглощения на краю Se можно сказать, что в данном случае вторая и третья координационные сферы практически сливаются независимо от температуры конденсации при получении пленок. Также вид-

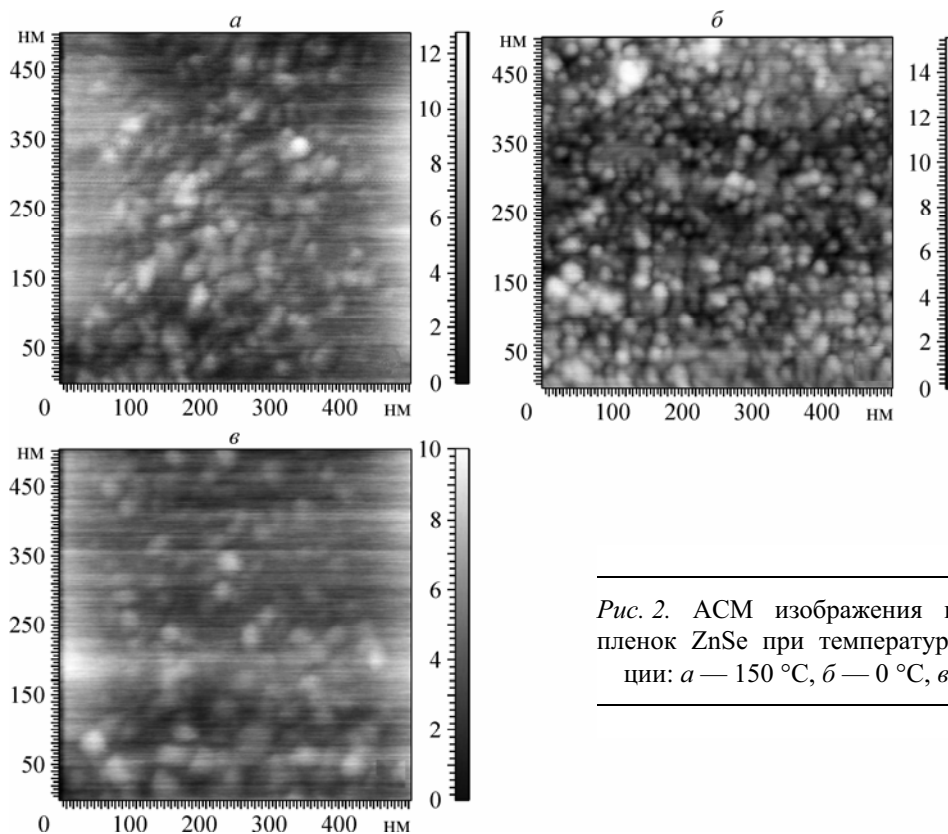
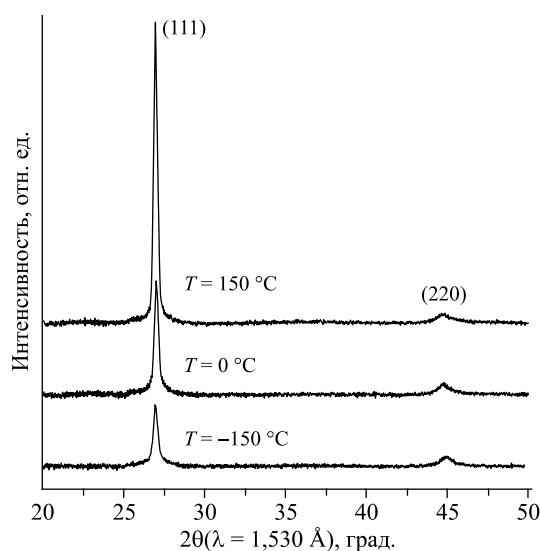


Рис. 2. АСМ изображения поверхности пленок ZnSe при температуре конденсации: *a* — 150 °С, *б* — 0 °С, *в* — 150 °С

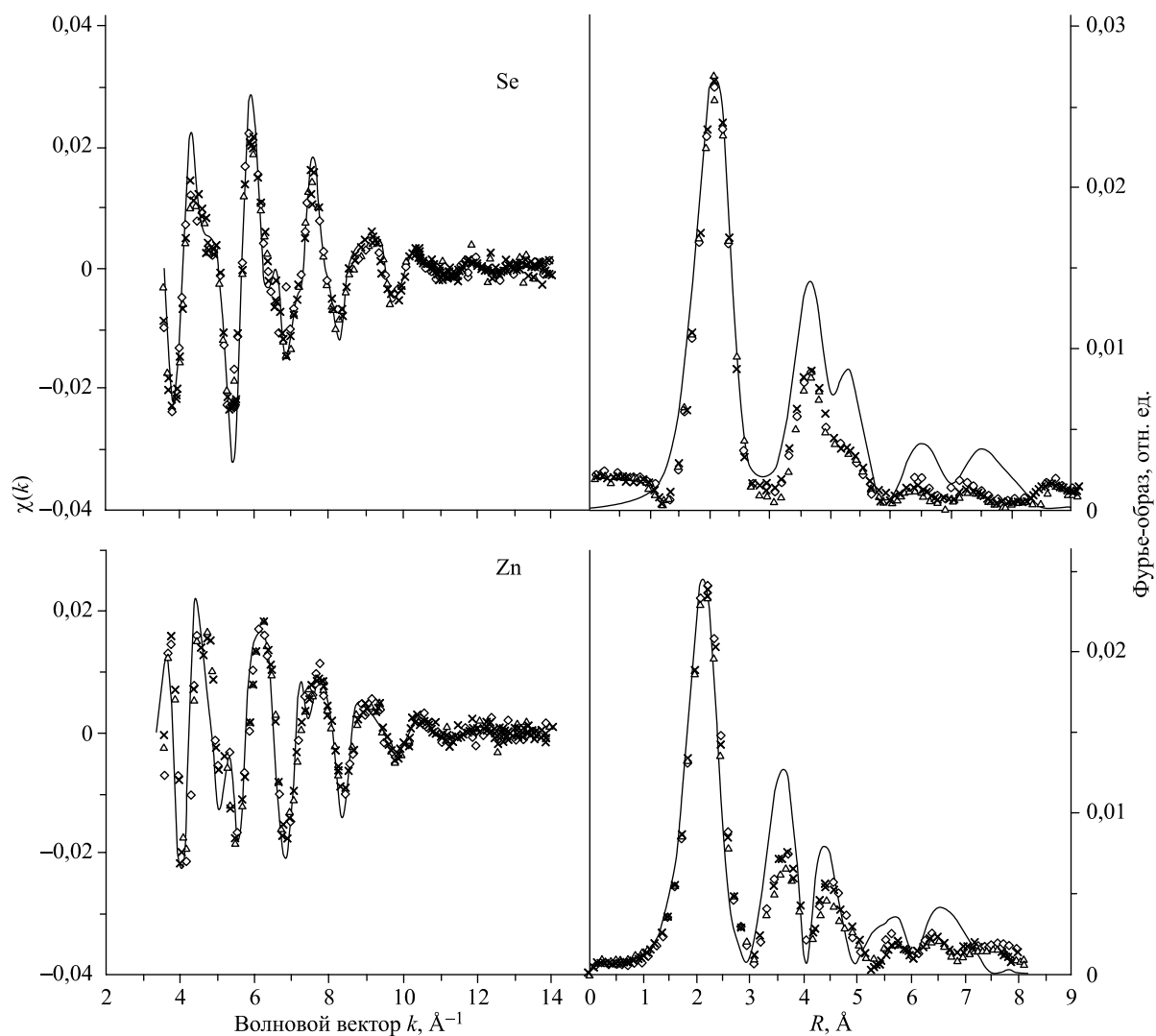


Рис. 3. Нормированные осциллирующие части EXAFS спектров поглощения пленок и их Фурье-образы. Сплошная линия — модель, Δ — температура конденсации $150\text{ }^\circ\text{C}$, \times — температура конденсации $0\text{ }^\circ\text{C}$, \diamond — температура конденсации $150\text{ }^\circ\text{C}$

но, что пик, соответствующий третьей координационной сфере на Фурье-образе модельной осциллирующей части, выражен слабее по сравнению с пиком для Zn. Это, возможно, связано с различием параметров рассеяния фотоэлектрона на атомах Se и Zn.

В то же время, как видно из таблицы, координационные числа для первой парциальной координационной сферы атомов цинка больше, чем для окружения селена. Это превышение ко-

Т а б л и ц а 2

Параметры локального атомного окружения атомов Zn и Se

Температура конденсации, $^\circ\text{C}$	$R_1, \text{Å}$		N_1		R_2	
	Zn	Se	Zn	Se	Zn	Se
Модель	2,450	2,450	4,0	4,0	4,002	4,002
-150	2,44(1)	2,45(1)	4,2(2)	3,3(2)	4,10(1)	4,03(1)
0	2,44(1)	2,45(1)	4,3(2)	3,4(2)	4,05(1)	4,03(1)
150	2,45(1)	2,45(1)	4,4(2)	3,3(2)	3,99(1)	4,03(1)

ординационного числа в первой координационной сфере цинка и уменьшение вокруг атома селена может свидетельствовать о том, что на уровне ближнего порядка имеются заметные отклонения от структуры идеального монокристалла ZnSe.

Работа выполнена в рамках контракта № 02.513.11.3217 с Федеральным агентством по науке и иннова-

циям ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Babucke H., Thiele P., Prasse T. et al. // *Semicond. Sci. Technol.* – 1998. – **13**. – P. 200.
2. Straszburg M., Krestnikov I.L., Alferov Z.I. et al. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* – 1998. – **2**. – P. 542.
3. Itoh S., Nakano K., Ishibashi A. // *J. Crystal Growth.* – 2000. – **214-215**. – P. 1029.
4. Jeong M.-Ch., Oh B.-Y., Ham M.-H. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – **88**. – P. 202105.
5. Bao J., Zimmler M.A., Capasso F. et al. // *Nano Lett.* – 2006. – **6**. – P. 1719.
6. Hwang D.-K., Kang S.-H., Lim J.-H. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – **86**. – P. 222101.
7. Ryu Y.R., Lee T.S., Lubguban J.A. et al. // *Ibid.* – **87**. – P. 153504.
8. White H., Ryu Y. // *Compound Semiconductor.* – 2006. – **12**. – P. 16.
9. Yuen C., Yu S.F., Lau S.P. et al. // *J. Crystal Growth.* – 2006. – **287**. – P. 204.
10. Efros A.L., Rosen M. // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 2000. – **30**. – P. 475 – 521.
11. Валеев П.Г., Крылов П.Н., Романов Э.А. // *Поверхность.* – 2007. – № 1. – С. 41.
12. Zabinsky S.L., Rehr J.J., Ankudinov A. et al. // *Phys. Rev. B.* – 1995. – **52**. – P. 2995.
13. Klementiev K.V. <http://www.desy.de/~klmn/viper.html>.
14. Klementev K.V. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2001. – **34**. – P. 209.