

УДК 538.9

ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ZnS МЕТОДОМ EXAFS СПЕКТРОСКОПИИ

© 2011 Р.Г. Валеев^{1,2*}, А.Н. Бельтюков^{1,2}, Ф.З. Гильмутдинов¹, Э.А. Романов², А.Н. Деев¹, В.В. Кривенцов³, Н.А. Мезенцев⁴, А.И. Чукавин^{1,2}

¹Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

²Удмуртский государственный университет, Ижевск

³Учреждение Российской академии наук Институт катализа СО РАН, Новосибирск

⁴Учреждение Российской академии наук Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 15 октября 2010 г.

С доработки — 11 апреля 2011 г.

В работе представлены результаты исследования атомной структуры пленок сульфида цинка, полученных методом термического испарения в сверхвысоком вакууме при температурах конденсации -100 , -50 и 0 °С. Для аттестации структурного состояния применялись такие методы, как рентгеновская дифракция, атомная силовая микроскопия. Для исследования локального атомного окружения и извлечения структурной информации (межатомные расстояния, координационные числа) методом EXAFS спектроскопии на K -крае цинка использован метод Фурье-преобразования.

Ключевые слова: ZnS, локальная атомная структура, EXAFS спектроскопия, рентгеновская дифракция, атомная силовая микроскопия, Фурье-преобразование, полупроводники, наноматериалы.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к структуре и свойствам наноматериалов, имеющих широкое применение в оптических приложениях, связан, прежде всего, с проявлением размерных эффектов в физико-химических, оптических, электронных свойствах. Это позволило не только расширить спектр применения базовых материалов полупроводниковой электроники, но и существенно уменьшить размеры отдельных элементов, что соответствует современной тенденции миниатюризации. Это становится актуальным 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].

Сульфид цинка — традиционный материал, давно используемый для производства различных оптических приборов и устройств, в том числе систем формирования изображения (медицинская диагностика, неразрушающий контроль деталей и т.д.), систем обнаружения и радиометрии, лазеров с излучением в ИК диапазоне [3, 4]. Благодаря высоким механическим характеристикам, высокой химической стойкости и термостабильности он интересен как индивидуальный материал, так и в составе композитов [5, 6].

Для получения пленок сульфида цинка традиционно применяется газофазное осаждение и молекулярно-лучевая эпитаксия [7—9]. Эти методы имеют как преимущества (высокое совершенство структуры выращенных пленок, возможность непосредственного контроля структуры и свойств во время осаждения), так и недостатки (дороговизна, длительность процесса

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

роста пленок). При этом возможности применения недорогого и эффективного метода термического испарения порошка материала (метод вспышки), характеризуемого высокой скоростью осаждения, в настоящее время изучены недостаточно. Особый интерес вызывает получение пленок при низких температурах конденсации. В то же время при получении пленок отводится большая роль возможности контроля функциональных свойств, которые напрямую зависят от следующих основных факторов: размер, структура, форма и дисперсность наночастиц, количество структурных дефектов и однородность по химическому составу. Например, даже незначительное отклонение длины межатомных связей полупроводников приводит к заметному изменению ширины электронных и дырочных зон и росту общей энергии оптических переходов (синий и красный сдвиги края полосы поглощения) [10].

В связи с этим исследования локальной атомной структуры, параметры которой (длина химической связи, координационное число, среднеквадратичные отклонения атомов) могут существенно зависеть от условий получения пленок, должны приблизить исследователей к объяснению формирования функциональных свойств сульфида цинка и позволят расширить фундаментальные знания об их природе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ

Пленки ZnS, исследуемые в данной работе, были получены методом испарения порошка материала в сверхвысоком (10^{-7} Па) вакууме, что позволило обеспечить высокую химическую чистоту образцов. Были получены пленки толщиной ~ 150 нм в широком диапазоне температур конденсации (температур подложек). Для дальнейших структурных исследований были выбраны пленки, полученные при температурах подложек -150 , -50 и 0 °С. Данный выбор обусловлен тем, что ранее синтез пленок методом термического испарения при низких температурах конденсации не проводился, их структура и функциональные свойства не исследовались. В качестве подложки был выбран кварц, поскольку он рентгеноаморфен и не дает, в отличие от кристаллического кремния, применяемого нами ранее в качестве подложек, дополнительных рефлексов на дифрактограммах. Стехиометрия пленок и содержание примесей (углерода и кислорода, их наличие в несвязанном состоянии в приповерхностных слоях не влияет на электрофизические и оптические свойства) контролировались 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 в Удмуртском государственном университете (УдГУ), г. Ижевск. Рентгено-дифракционные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-6 (УдГУ).

Спектры EXAFS (ZnK-край) для всех образцов снимались по выходу флуоресценции на EXAFS-спектрометре Сибирского центра синхротронного излучения (8 канал, СЦСИ, Новосибирск, Россия). В качестве источника рентгеновского излучения использовалось ускорительное кольцо ВЭПП-3 с энергией электронного пучка 2 ГэВ при среднем токе 80 мА. Для монохроматизации излучения использовался моноблочный прорезной кристалл-монохроматор Si(111). EXAFS-спектры были получены на K-крае Zn ($E_K = 9659$ эВ, диапазон сканирования по энергии 9550—10450 эВ, шаг — 1,5 эВ).

Для регистрации рентгеновского излучения использовали ионизационные камеры и детектор (ФЭУ + люминофор). Выделение осциллирующей части $\chi(k)$ производили по стандартной методике [11]. Для получения функции радиального распределения атомов (РРА) использовали модуль Фурье-преобразования $k^3\chi(k)$ в интервале волновых чисел $3,0$ — $13,0$ Å⁻¹. Извлечение структурной информации, т.е. определение расстояний, координационных чисел и факторов Дебая, проводили путем моделирования спектров (процедура подгонки) с помощью программы *Viper* [12, 13] после Фурье-фильтрации с привлечением литературных рентгеноструктурных данных для реперных соединений.

Т а б л и ц а 1

Концентрации элементов
в пленках ZnS, ат. %

Температура образца, °С	Травление, мин	C	O	S	Zn
0	0	47,8	21,9	22,6	7,8
	10	0	2,8	56,2	40,1
-50	0	53,3	21,0	17,6	8,1
	10	0	4,3	54,9	40,9
-150	0	72,8	22,9	0,0	4,4
	10	0	6,9	48,3	44,9

Т а б л и ц а 2

Параметры локального атомного окружения
атомов цинка

Температура конденсации, °С	$R_1, \text{Å}$	N_1	$R_2, \text{Å}$
Модель	2,338	4,0	3,818
-150	2,33(2)	3,3(4)	3,93(5)
-50	2,33(2)	3,9(4)	3,93(5)
0	2,34(2)	3,8(4)	3,90(5)

Примечание. R_1 и R_2 — межатомные расстояния до первой и второй координационных сфер; N_1 — координационное число в первой координационной сфере.

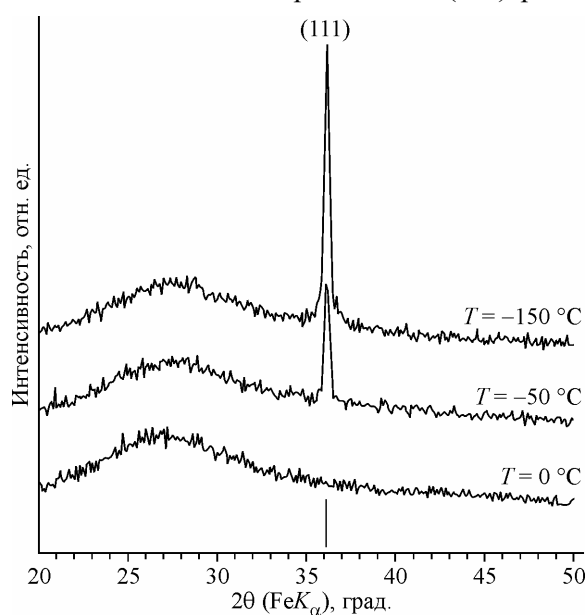
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе химического состава пленок ZnS для каждого образца получены обзорные спектры и подробно исследованы спектры $C1s$, $O1s$, $S2p$ 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 использовано травление ионами Ag^+ с энергией 0,9 кэВ с плотностью тока 12 мкА/см².

Полученные результаты показали, что свободная поверхность содержит углеводородные адсорбированные загрязнения и адсорбированный кислород. После травления в течение 10 мин загрязнения отсутствуют полностью. Кислород присутствует в небольших количествах, но, поскольку он не связан химическими связями с цинком с образованием ZnO, он не влияет на электрофизические характеристики пленок.

Соотношение концентраций серы и цинка до и после ионного травления представлено в табл. 1. Значения энергий связи для линии $S2p$ соответствуют его соединениям с металлом. $E_{св}$ линии $Zn2p_{3/2}$ находится в пределах, характерных для соединений Zn—S. Однако следует отметить, что соотношение концентраций Zn и S несколько отличается от такового характерного для стехиометрического соединения ZnS.

По результатам рентгенодифракционных исследований, представленных на рис. 1, видно, что интенсивность первого пика (111) растет с уменьшением температуры конденсации, что



указывает на рост блоков когерентного рассеяния рентгеновского излучения, а следовательно, размеров составляющих пленку зерен. В области углов 27° наблюдается аморфное гало, появление которого связано с вкладом в дифрактограмму аморфной фазы материала. Положение рефлекса соответствует структуре кубического массивного CdS.

На рис. 2 представлены АСМ-изображения поверхности пленок, полученных на кремниевых подложках. Видно, что на поверхности пленок происходит ориентированный рост конических островков нанометровой высоты (так называемых "нанообразований"). Нанообразова-

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пленок селенида цинка

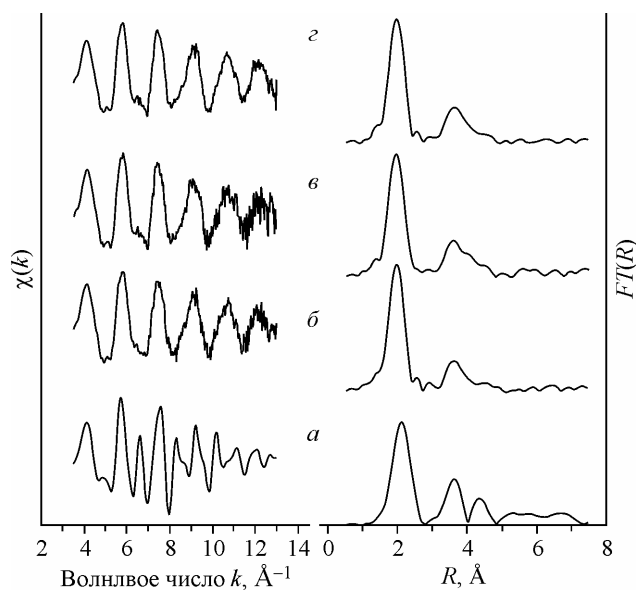
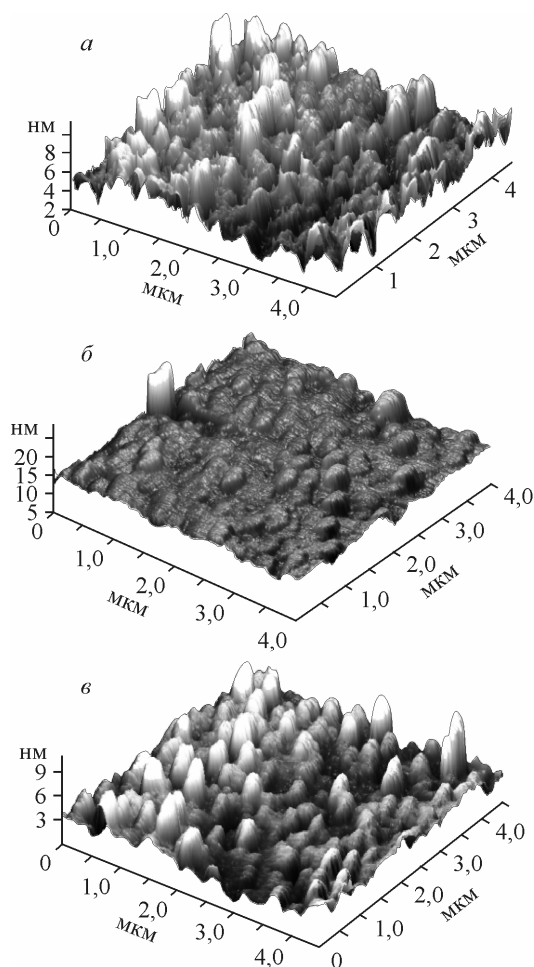


Рис. 2 (слева). АСМ изображения поверхности пленок ZnS.

Температура конденсации, °С: –150 (а), –50 (б), 0 (в)

Рис. 3 (справа). Нормированные осциллирующие части EXAFS спектров поглощения пленок и их Фурье-образы.

а — модель; температура конденсации, °С: –150 (б), –50 (в), 0 (з)

ния ориентированы в одном направлении независимо от типа подложек и температуры конденсации.

В ходе проведения EXAFS-эксперимента были получены спектры рентгеновского поглощения на K -крае Zn ($E_K = 9659$ эВ, диапазон сканирования по энергии 12550—13500 эВ, шаг — 1,5 эВ). Спектры для K -края серы не были получены в связи с ограничениями по энергиям, которые имеются на ВЭПП-3 (K -край серы находится в области "мягкого" рентгеновского излучения и не может быть зарегистрирован). 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-8 [14]. В табл. 2 представлены параметры локального окружения вокруг атомов цинка, рассчитанные методом Фурье-преобразования с подгонкой программой Viper [12, 13].

Исходя из детального анализа особенностей и формы Фурье-образов и структурных данных, приведенных в табл. 2, можно заключить, что радиусы первых координационных сфер (пары Zn—S) в пределах погрешностей обработки не зависят от температуры конденсации при напылении и совпадают с данными, полученными для кристаллического ZnS. Данный факт обусловлен, скорее всего, большой степенью ионности химических связей между атомами серы и цинка в исследуемых системах.

Координационные числа в первой координационной сфере для образцов, напыленных при температурах подложек 0 и –50 °С, близки к кристаллографическому значению. Можно заметить, что отношение концентраций S:Zn растет с увеличением температуры конденсации (см. табл. 1). С этим связано уменьшение соответствующего координационного числа для образца, напыленного при температуре подложки –150 °С.

Среднее положение атомов во второй координационной сфере (Zn—Zn) сдвинуто в сторону увеличения на $0,1 \text{ \AA}$ (до $3,93 \text{ \AA}$ по сравнению с $3,82 \text{ \AA}$ в массивном сульфиде). Поскольку данные дифракции показывают наличие массивного ZnS, в котором расстояние Zn—Zn равно $3,82 \text{ \AA}$, отличие данных РФА и EXAFS свидетельствует о том, что при наличии крупных частиц большая часть цинка находится в малых частицах, не наблюдаемых методом РФА, и такие частицы имеют искаженную, возможно аморфную, структуру. Искажения структуры приводят к разупорядочению межатомных расстояний Zn—Zn. Изменения расстояний Zn—S не происходит, поскольку их длина обусловлена, в первую очередь, длиной химической связи, а не морфологией сульфида. Следующее расстояние Zn—S (третья координационная сфера) не наблюдается, по-видимому, из-за большого разброса расстояний в искаженной структуре. Структурное состояние, в котором находятся исследуемые пленки, можно рассматривать как композит, представляющий собой нанокристаллиты в аморфной матрице материала.

Работа выполнена в рамках проектов Программы Президиума РАН по направлениям № 20 (09-П-2-1026), 21 и 27, инновационного проекта молодых ученых УрО РАН, гранта Президента РФ (Договор № 02.120.11.369-МК), Контракта с Роснаукой № 02.740.11.0543, гранта Российского фонда фундаментальных исследований 11-03-01264.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Babucke H., Thiele P., Prasse T. et al. // *Semiconductor Science and Technology*. – 1998. – **13**. – P. 200.
2. Straszburg M., Krestnikov I.L., Alferov Z.I. et al. // *Physica E*. – 1998. – **2**. – P. 542.
3. Itoh S., Nakano K., Ishibashi A. // *J. Crystal Growth*. – 2000. – **214-215**. – P. 1029.
4. Jeong M.-C., Oh B.-Y., Ham M.-H. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – **88**. – P. 202105.
5. Wang Y., Liu Z., Han B. et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – **381**. – P. 271.
6. Yankuan L., Guangcheng X., Shaofeng C. et al. // *Nanotechnology*. – 2007. – **18**. – P. 285605.
7. Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений A^2B^6 . – Л.: ЛГУ им. Жданова, 1978.
8. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // *УФН*. – 1998. – **168**. – № 10. – С. 1083.
9. Беляев А.П., Рубец В.П., Калинин И.П. // *ФТТ*. – 1997. – **39**. – № 2. – С. 382.
10. Jiming Bao, Mariano A. Zimmler, Federico Capasso et al. // *Nano Lett.* – 2006. – **6**. – P. 1719.
11. Валеев Р.Г., Сурнин Д.В., Бельтюков А.Н. и др. // *Журн. структур. химии*. – 2010. – **51**. – С. 135.
12. Klementiev K.V. <http://www.desy.de/~klmn/viper.html>.
13. Klementiev K.V. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2001. – **34**. – P. 209.
14. Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A. et al. // *Phys. Rev. B*. – 1995. – **52**. – P. 2995.