

УДК 549.31, 539.23, 539.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА МЕТОДОМ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2013 г. А. Н. Бельтюков^{1,2}, Р. Г. Валеев^{1,2}, Э. А. Романов², В. В. Кривенцов³

E-mail: fcsverema@mail.ru

Методом термического распыления смеси порошков сульфида и селенида цинка в сверхвысоком вакууме получены пленки $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ различного состава ($x = 0.36, 0.68, 0.73$). Показано, что полученные пленки близки по химическому составу к исходным материалам. Методом рентгеновской дифракции исследована кристаллическая структура пленок. Методом EXAFS-спектроскопии исследовано локальное атомное окружение атомов селена и цинка.

DOI: 10.7868/S0367676513090056

ВВЕДЕНИЕ

Достижения в области полупроводников второй половины 1970-х годов привели к реальному развитию такого направления, как “band gap engineering”, т.е. формирование полупроводников с заданной шириной запрещенной зоны. Это связано с тем, что с ней напрямую связана рабочая длина волны оптоэлектронных устройств [1]. Так, в [2] проведены исследования влияния молярного отношения концентраций S/Se на длины волн возбуждения и эмиссии. Было показано, что при увеличении молярного отношения концентраций S/Se от 0 до 100% значение длины волны возбуждения уменьшается с 465 до 340 нм, а значение длины волны эмиссии также уменьшается с 644 до 505 нм. При этом меняется цвет свечения: от красного до зеленого.

Области практического применения соединений $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ включают в себя их использование в качестве источников излучения и в фотовольтаических устройствах, например в солнечных элементах. В частности, корпорацией 3М предложено их использование в лазерных диодах [3]. Данное устройство работает при комнатной температуре, и при токе смещения 2.5 мА эффективность лазера достигает 25%.

Тройные соединения $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ получают различными методами: такими как молекулярно-лучевая эпитаксия, лазерная абляция, газозольное осаждение [4–6]. Для осаждения методом лазерной абляции порошки ZnSe и ZnS предварительно

но тщательно перемешивают в требуемых пропорциях [7]. При разработке методики формирования пленок $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ контролируемого состава было высказано предположение, что подход напыления смеси порошков ZnSe и ZnS может быть применен и для метода термического напыления, поэтому данная работа является методической и посвящена исследованиям структуры и свойств тройных соединений $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ различного состава, полученных методом термического испарения смеси порошков ZnSe и ZnS в условиях сверхвысокого вакуума.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки тройных соединений $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ различного состава были получены методом термического напыления в сверхвысоковакуумной установке, подробно описанной в [8]. Напыление проводилось на подложки из кремния (Si), кварца (SiO_2), прозрачно-проводящего слоя (ITO) на кварце и на поваренную соль (NaCl). Температура подложки при напылении составляла 150°C, а рабочий вакуум в камере — не хуже 10^{-6} Па.

В качестве исходного материала для напыления использованы смеси порошков сульфида и селенида цинка, полученных измельчением монокристаллов в агатовой ступке. Атомные концентрации исходных порошков из расчета по массовым долям, а также перечень, маркировка и результаты исследований химического состава полученных образцов методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) представлены в табл. 1, из которой видно, что стехиометрия пленок близка к стехиометрии исходных порошков и не зависит от типа подложки. Это говорит о возможности применения предлагаемой методики для синтеза пленок соединений $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ с контролируемым параметром x .

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск.

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Удмуртский государственный университет”, Ижевск.

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск.

Таблица 1. Химический состав исходных порошков и синтезированных пленок $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$

Образец	Тип подложки	Атомные концентрации исходных порошков (расчет по массовым долям)			Атомные концентрации пленок (по данным ВИМС)		
		Zn	S	Se	Zn	S	Se
ZnSe_075S_025_Si	Si	1	0.34	0.66	1	0.36	0.64
ZnSe_05Se05_Si	Si	1	0.6	0.4	1	0.68	0.32
ZnSe_025S_075_Si	Si	1	0.82	0.18	1	0.73	0.27
ZnSe_075S_025_SiO ₂	SiO ₂	1	0.34	0.66	1	0.36	0.64
ZnSe_05Se05_SiO ₂	SiO ₂	1	0.6	0.4	1	0.68	0.32
ZnSe_025S_075_SiO ₂	SiO ₂	1	0.82	0.18	1	0.73	0.27
ZnSe_075S_025_ITO	ITO (на SiO ₂)	1	0.34	0.66	1	0.36	0.64
ZnSe_05Se05_ITO	ITO (на SiO ₂)	1	0.6	0.4	1	0.68	0.32
ZnSe_025S_075_ITO	ITO (на SiO ₂)	1	0.82	0.18	1	0.73	0.27
ZnSe_075S_025_NaCl	NaCl	1	0.34	0.66	1	0.36	0.64
ZnSe_05Se05_NaCl	NaCl	1	0.6	0.4	1	0.68	0.32
ZnSe_025S_075_NaCl	NaCl	1	0.82	0.18	1	0.73	0.27

2. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ

Рентгенодифракционные исследования проводились на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в CuK_α -излучении на образцах, полученных напылением на кварцевую подложку, поскольку она является рентгеноаморфной и при толщинах пленки около 120 нм не оказывает влияния на их структурное состояние.

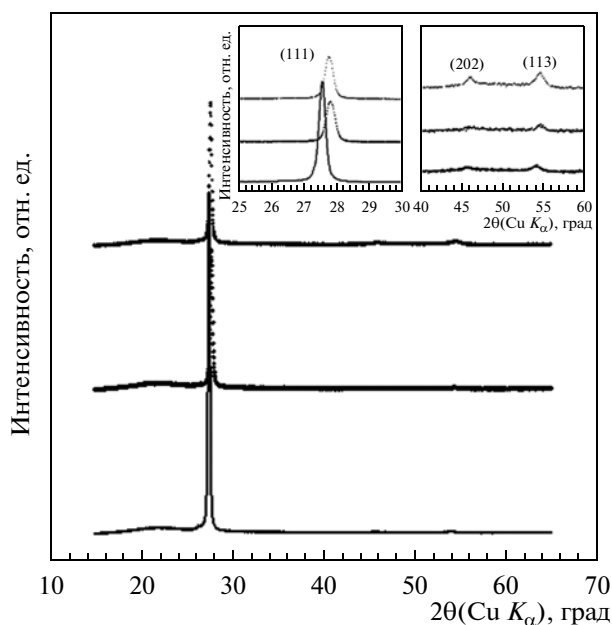


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пленок, полученных на кварцевой подложке. $\text{ZnS}_{0.36}\text{Se}_{0.64}$ (сплошная линия), $\text{ZnS}_{0.68}\text{Se}_{0.32}$ (ромбы) и $\text{ZnS}_{0.73}\text{Se}_{0.27}$ (кружки).

Пленки кристаллизуются в кубической структуре типа сфалерит. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы всего диапазона сканирования, а также области пиков, соответствующих отражению от кристаллографических плоскостей (111), (202) и (113) (левая и правая вкладки соответственно).

Как видно из рисунка, наблюдаются существенные сдвиги пика (111) для пленок разного состава. С ростом процентного содержания Se в пленках параметр решетки увеличивается. Так, для $\text{ZnS}_{0.73}\text{Se}_{0.27}$ параметр решетки – $a = 5.569 \text{ \AA}$, для $\text{ZnS}_{0.68}\text{Se}_{0.32}$ – $a = 5.572 \text{ \AA}$, для $\text{ZnS}_{0.36}\text{Se}_{0.64}$ – $a = 5.612 \text{ \AA}$.

3. EXAFS-СПЕКТРОСКОПИЯ

Спектры EXAFS были получены в режиме выхода флуоресценции в Сибирском центре синхротронного излучения, Новосибирск. В качестве источника рентгеновского излучения использовалось ускорительное кольцо ВЭПП-3 с энергией электронного пучка 2 ГэВ при среднем токе 80 мА. Монохроматизация рентгеновского излучения проводилась с помощью кристалла Si (111). EXAFS-спектры были получены на *K*-краях поглощения Zn ($E_K = 9659 \text{ эВ}$) и Se ($E_K = 12658 \text{ эВ}$), диапазоны сканирования по энергии 9550–10450 и 12550–13500 эВ соответственно. Шаг сканирования – 1.5 эВ. Время сканирования в точке – 10 секунд. Спектры поглощения на *K*-крае S ($E_K = 2472 \text{ эВ}$) не были получены, поскольку его энергия находится в области “мягкого” рентгеновского излучения и не входит в диапазон энергий, которые можно получить на ВЭПП-3.

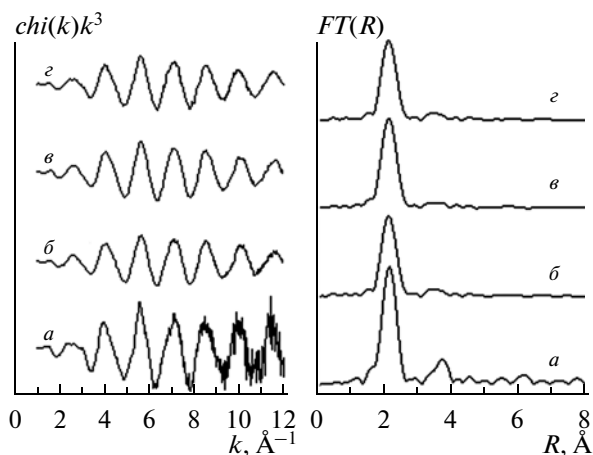


Рис. 2. Нормированные осциллирующие части и фурье-образы EXAFS-спектров на K -крае Se для пленок ZnSe (а) и $\text{ZnS}_{0.73}\text{Se}_{0.27}$ (б), $\text{ZnS}_{0.68}\text{Se}_{0.32}$ (в), $\text{ZnS}_{0.36}\text{Se}_{0.64}$ (г).

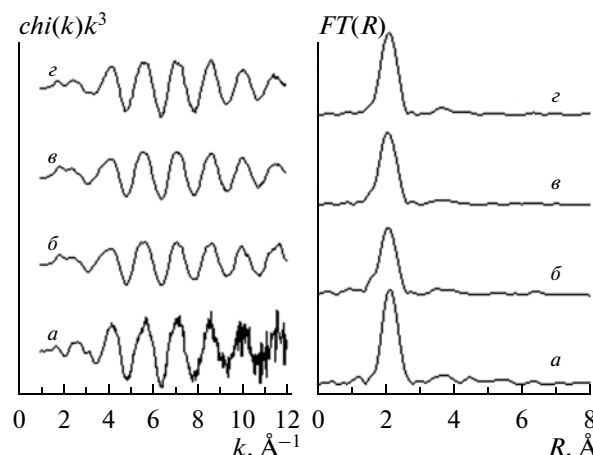


Рис. 3. Нормированные осциллирующие части и фурье-образы EXAFS-спектров на K -крае Zn для пленок ZnSe (а) и $\text{ZnS}_{0.73}\text{Se}_{0.27}$ (б), $\text{ZnS}_{0.68}\text{Se}_{0.32}$ (в), $\text{ZnS}_{0.36}\text{Se}_{0.64}$ (г).

На рис. 2 и 3 представлены нормированные осциллирующие части и их фурье-образы, полученные из EXAFS-спектров поглощения на K -краях Se (рис. 2) и Zn (рис. 3) для пленок ZnSe и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ составов $\text{ZnS}_{0.36}\text{Se}_{0.64}$, $\text{ZnS}_{0.68}\text{Se}_{0.32}$, $\text{ZnS}_{0.73}\text{Se}_{0.27}$. При увеличении концентрации селена возрастает амплитуда огибающих нормированных осциллирующих частей. На фурье-образов наблюдаются хорошо выраженные пики первой координационной сферы и сильно размытые пики второй.

Параметры локального окружения, рассчитанные методом обратного фурье-преобразования, представлены в табл. 2. Межатомные расстояния первой координационной сферы при изменении состава пленок тройных соединений в пределах ошибок равны и близки к кристаллографическим значениям чистого ZnSe . Координационные числа, совпадая в пределах ошибки, оказываются значительно заниженными. Ощутимое влияние состава сказывается на второй коор-

динационной сфере. С возрастанием количества селена межатомные расстояния увеличиваются, приближаясь к кристаллографическим значениям. При этом в окружении Se количество атомов, в целом оставаясь значительно ниже координационного числа для чистого селенида цинка, увеличивается, а в окружении Zn — уменьшается.

Следует отметить, что по данным краев поглощения только Zn и Se невозможно определить, сколько атомов серы находится в ближайшем окружении цинка и селена, поэтому для координационных сфер атомов, в локальном окружении которых может быть сера, представлены средние значения межатомных расстояний и координационных чисел без разделения вкладов атомов серы и селена. В связи с этим в дальнейшем планируется проведение работ по моделированию структуры исследуемых тройных соединений, а также получение данных на K -краю серы в условиях “мягкого” рентгеновского излучения.

Таблица 2. Межатомные расстояния и координационные числа, рассчитанные методом обратного фурье-преобразования для пар атомов Zn—Zn, Zn—Se(S), Se—Zn и Se—Se(S). R_i — межатомные расстояния, N_i — координационные числа

	Se—Zn		Se—Se		Zn—Se		Zn—Zn	
	$R_1, \text{Å}$	N_1	$R_2, \text{Å}$	N_2	$R_1, \text{Å}$	N_1	$R_2, \text{Å}$	N_2
Кристалло-графические значения ZnSe	2.450	4	4.00	12	2.450	4	4.00	12
Пленка ZnSe	2.45 ± 0.01	3.9 ± 0.5	3.99 ± 0.02	7.5 ± 1.5	2.44 ± 0.01	4.0 ± 0.5	3.99 ± 0.02	4.4 ± 1.5
$\text{ZnS}_{0.36}\text{Se}_{0.64}$	2.44 ± 0.01	2.9 ± 0.5	3.98 ± 0.02	4.2 ± 1.5	2.42 ± 0.01	3.0 ± 0.5	3.98 ± 0.02	3.3 ± 1.5
$\text{ZnS}_{0.68}\text{Se}_{0.32}$	2.43 ± 0.01	3.4 ± 0.5	3.89 ± 0.02	1.3 ± 1.5	2.41 ± 0.01	2.7 ± 0.5	3.97 ± 0.02	6.3 ± 1.5
$\text{ZnS}_{0.73}\text{Se}_{0.27}$	2.43 ± 0.01	2.7 ± 0.5	3.71 ± 0.02	1.1 ± 1.5	2.42 ± 0.01	2.5 ± 0.5	3.89 ± 0.02	6.8 ± 1.5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлено, что метод термического распыления в сверхвысоком вакууме смеси порошков ZnS и ZnSe позволяет получать пленки тройных соединений $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$, химический состав которых хорошо согласуется с составом исходных материалов. Рентгенодифракционные исследования показали, что структура синтезируемых пленок — кубическая, типа сфалерит. Атомы селена, обладая большим ковалентным радиусом, при замещении серы в узлах кристаллической решетки приводят к увеличению периода решетки. При этом с увеличением содержания селена увеличивается и период решетки, приближаясь к кристаллографическим значениям чистого ZnSe. Это подтверждается расчетами EXAFS-спектров. Радиус первой координационной сферы не зависит от химического состава и близок к кристаллографическому значению для селенида цинка, а координационные числа возрастают с увеличением количества Se. Во второй координационной сфере значительно сказывается влияние химического состава как на межатомные расстояния, так и на координационные числа. Параметры локального атомного окружения, связанные с атомами серы, на данном этапе невозможно получить вследствие неполноты экспериментальных данных.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и финансовой поддержке Минобрнауки РФ. Исследования проводились в рамках госконтрактов с министерством образования и науки РФ № 16.513.11.3043, 16.518.11.7019, 02.740.11.0543, проектов программы Президиума РАН и УрО РАН № 12-С-2-1024, 12-П-2-1038, проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН № 11-2-НП-411.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ben Fredj A., Debbichi M. // Microelectronics J. 2007. V. 38. P. 860.
2. Abdi-Ben Nasrallah S., Sfina N., Said M. // Physica E. 2009. V. 41. P. 564.
3. Prior K. // III—Vs Review. 1993. V. 6. P. 42.
4. Lee M.-K., Shih T.-H., Tsay B.-T. // Semicond. Sci. Technol. 2003. V. 18. P. 1030.
5. Kumar V., Sharma T.P. // Opt. Mater. 1998. V. 10. P. 253.
6. Ambrico M., Smaldone D., Spezzacatena C. et al. // Semicond. Sci. Technol. 1998. V. 13. P. 1446.
7. Venkata Subbaiah Y.P., Prathap P., Reddy K.T.R. et al. // J. Phys. D. 2007. V. 40. P. 3683.
8. Валеев Р.Г., Крылов П.Н., Романов Э.А. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед. 2007. № 1. С. 41.