

УДК 539.234:548.74

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В ПЛЕНКАХ СУЛЬФИДА ЦИНКА МЕТОДОМ РЕЗЕРФОРДОВСКОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ

© 2010 г. А. Б. Крамченков¹, Д. И. Курбатов², М. И. Захарец¹, А. С. Опанасюк²

¹ Институт прикладной физики НАН Украины, Сумы, Украина

² Сумский государственный университет, Сумы, Украина

Поступила в редакцию 10.08.2009 г.

Методом резерфордовского обратного рассеяния ионов определено содержание кислорода в пленках ZnS, полученных сублимацией в замкнутом объеме при разных температурах конденсации. Измерения проводились как на исходных образцах, так и после их отжига на воздухе. Для получения спектров рассеяния частиц был использован пучок протонов с начальной энергией 1 МэВ и углом рассеяния $\theta = 135^\circ$.

ВВЕДЕНИЕ

Пленки сульфида цинка нашли широкое применение в качестве окон солнечных элементов [1], электролюминесцентных диодов [2], диэлектрических фильтров и других устройств и приборов. Для получения приборов с воспроизводимыми свойствами, стабильными при эксплуатации, важно понимание механизмов взаимодействия сульфида цинка с атмосферным кислородом. Данная примесь, являясь изовалентной, даже при малых концентрациях существенно изменяет зонную структуру соединения и, соответственно, оказывает значительное влияние на оптические и электрофизические свойства ZnS [3]. Кроме того, при окислении возможно образование как оксидной фазы ZnO, так и твердых растворов $ZnS_{1-x}O_x$. В связи с этим определение изменения концентрации кислорода в процессе отжига ZnS на воздухе является актуальной задачей.

В работах [4–7] содержание кислорода в кристаллах ZnS определялось с использованием рентгеноструктурного анализа, химического анализа в сочетании с газовой хроматографией, рентгеноспектрального микроанализа, а также нейтронно-активационным методом. Было показано, что концентрация кислорода в моно- и поликристаллах сульфида цинка может достигать 10^{19} – 10^{20} см⁻³, при этом она максимальна при избытке металла и уменьшается с увеличением содержания серы нелинейно, претерпевая скачок в области стехиометрии [8]. Однако процессы внедрения кислорода в пленки сульфида цинка при их нанесении в вакууме и в процессе последующей их эксплуатации на воздухе практически не изучены. Это и обусловило основную цель работы – прямые исследования содержания кислорода в пленках ZnS до и после отжига на воздухе.

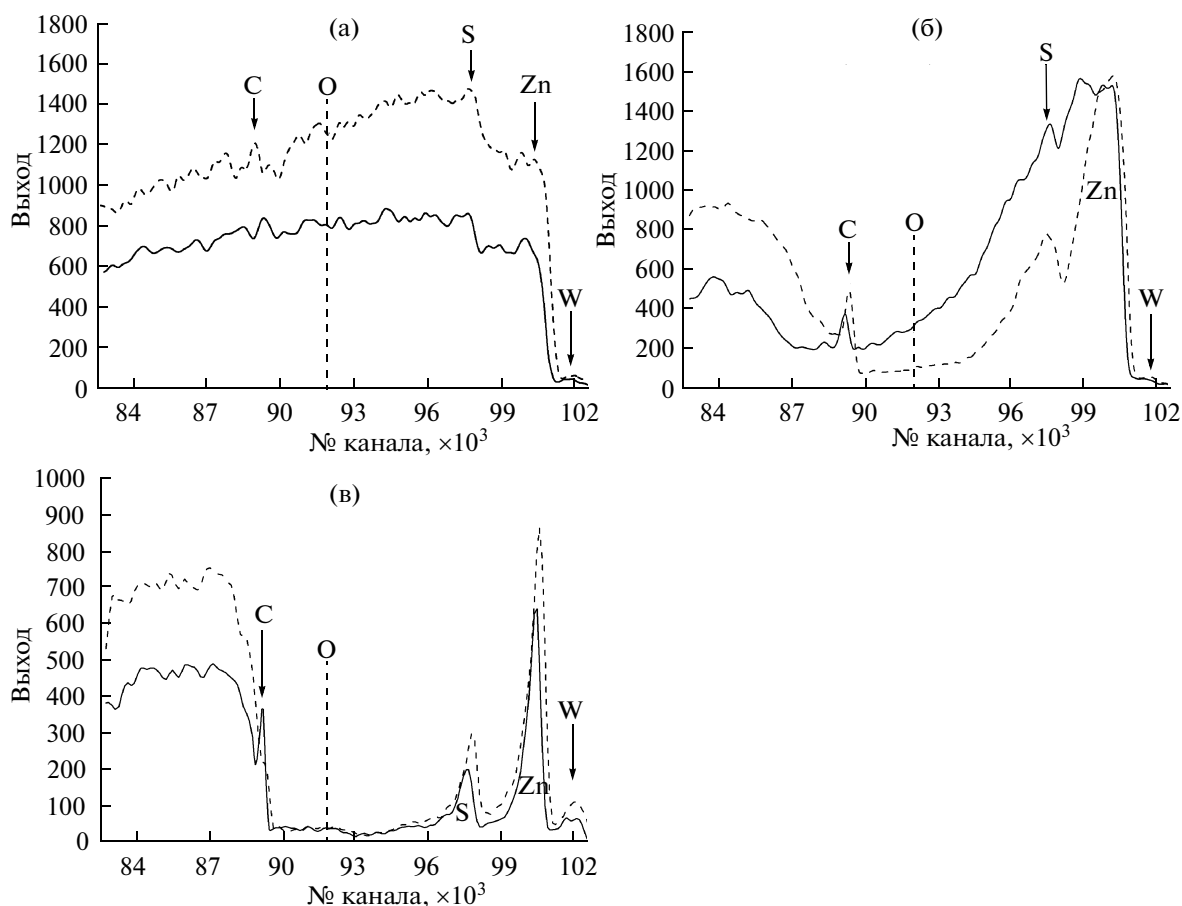
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования были поликристаллические пленки сульфида цинка, полученные методом конденсации в замкнутом объеме (CSVS) [9]. В качестве исходного материала использовался химически чистый порошок ZnS. Температура испарителя составляла $T_e = 1000$ К, температура подложки изменялась в диапазоне $T_s = 490$ – 800 К. В качестве “бескислородных” подложек использовались очищенные углеродные пластины. Время осаждения было постоянным и составляло 5 мин. Отжиг пленок проводился на воздухе при нормальном давлении ($P = 10^5$ Па) и влажности 25%. Температура отжига составляла 475 К, стабильность температуры в процессе отжига (10 мин) поддерживалась при помощи ПИД-регулятора ОБЕН ТРМ-10.

Эксперименты по резерфордовскому обратному рассеянию ионов (РОР) проводились на аналитическом ускорительном комплексе (АУК) Института прикладной физики НАН Украины [10], оснащенном магнитным спектрометром, что позволяет получать спектры обратного рассеяния с высоким энергетическим разрешением [11]. Использовался пучок протонов с начальной энергией 1 МэВ. Спектры РОР измерялись в вакуумной камере, угол рассеяния пучка $\theta = 135^\circ$. Обработка спектров проводилась с использованием программы SIMNRA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования показали, что пленки сульфида цинка, полученные методом CSVS, являются поликристаллическими, однородными по площади и имеют хорошую адгезию к подложке [9]. В области температур $T_s < 573$ К конденсаты являются однофазными с кубической структурой типа сфарелита. При повышении температуры осаждения в слоях ZnS появляются следы гексагональной фазы (вюрцит), количество которой увеличива-



Спектры РОР исходных и отожженных пленок сульфида цинка. Температура конденсации слоев $T_s = 490$ К (а); 610 К (б); 800 К (в). Сплошная линия – ZnS/углерод до отжига, пунктир – после отжига.

ется при росте T_s [12]. Состав пленок смещен от стехиометрии в сторону серы. Он определяется температурой конденсации T_s и слабо изменяется по толщине слоя [13, 14].

Спектры резерфордовского обратного рассеяния пленок структуры ZnS/углерод до и после отжига на воздухе представлены на рис. 1. Вертикальной штриховой линией обозначено предполагаемое положение пика кислорода. Высокий уровень шума сигнала, по-видимому, обусловлен выраженной шероховатостью углеродных подложек и, соответственно, пленок ZnS. Как показано в [14], шероховатость слоев сульфида цинка, осажденных на стекло, может достигать величины $R_a = 0.147$ мкм при $L \sim 3$ мкм. Углеродные подложки изначально обладают большей шероховатостью, чем стеклянные, поэтому можно предположить, что и рельеф полученных на них конденсатов будет более развитым.

Анализ спектров показывает, что при повышении температуры подложки происходит некоторое увеличение интенсивности сигнала. Рассчитанная из спектров толщина пленок уменьшается с ростом температуры конденсации. Это связано с усилением процессов десорбции атомов с подложки при по-

вышении температуры осаждения соединения. В незначительном количестве на поверхности пленок найден вольфрам ($\sim 1\%$), что связано с использованием при нанесении ZnS испарителя из этого материала. Также в слоях присутствуют следы углерода ($<1\%$). Как показали дополнительные исследования, этот материал попадает на поверхность образцов из остаточной атмосферы ионоводорода.

Анализ спектров свидетельствует о практически полном отсутствии кислорода в пленках ZnS как до, так и после отжига на воздухе при температуре 475 К (с точностью, определяемой пределом чувствительности метода). Малое содержание кислорода в пленках, полученных методом сублимации в замкнутом объеме, очевидно обусловлено конструктивными особенностями испарителя. Как известно [15], в процессе испарения материала происходит “запирание” конденсационного объема, и газы остаточной атмосферы в пленку не попадают.

Существенная разница высот парциальных пиков Zn и S до и после отжига для образца, полученного при температуре 610 К (рис. 1в), указывает на явное изменение стехиометрии соединения ZnS в сторону уменьшения концентрации серы.

Малое содержание кислорода в отожженных пленках является несколько неожиданным. Так, в работе [16] показано, что пленки ZnS, полученные методом CBD (Chemical Bath Deposition), после отжига при температурах 720–770 К в течение 60 мин были полностью окислены и превращены в ZnO. Это, по-видимому, обусловлено тем, что CBD-пленки ZnS преимущественно являются твердыми растворами ZnS_xO_{1-x} или смесями ZnS, $Zn(OH)_2$ и ZnO [17], поэтому захват ими кислорода из атмосферы при отжиге более вероятен. Кроме этого, в работе [16] отжиг проводился при более высоких температурах и в течение более длительного времени, чем в данном исследовании. В других работах [18, 19], где пленки были получены методами электронно-лучевого испарения и химического пиролиза соответственно, приводятся данные по превращению поверхностного слоя пленки сульфида цинка в ZnO.

Ранее нами было показано [13, 14], что конденсаты ZnS, осажденные в замкнутом объеме, имеют отклонение состава от стехиометрии в сторону серы, в этом случае растворимость кислорода в материале линейно уменьшается. Это может частично объяснить обнаруженную низкую концентрацию изовалентной примеси в пленках. Кроме этого, высокая однородность исходных пленок и отсутствие оксидных фаз [12] обуславливает их высокую стабильность при отжиге.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пленках ZnS, полученных методом сублимации в замкнутом объеме при разных температурах конденсации, концентрация кислорода не превышала 0.5%. Изменение содержания кислорода после отжига на воздухе при температуре 475 К с точностью, определяемой пределом чувствительности метода, не обнаружено. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования данного метода для конденсации бескислородных пленок ZnS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hariskos D., Spiering S., Powalla M.* // Thin Solid Films. 2005. V. 480–481. P. 99.
2. *Yoshimasa A. Ono* // Electroluminescent Displays. New York: World Scientific, 1995. P. 170.
3. *Морозова Н.К., Мидерос Д.А., Данилевич Н.Д.* // ФТП. 2009. Т. 43. № 2. С. 174.
4. *Морозова Н.К., Кузнецов В.А.* Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1987. 200 с.
5. *Мидерос Д.А.* Оптические свойства соединений A^2B^6 с изоэлектронной примесью кислорода с позиций теории непересекающихся зон (на примере системы ZnS–ZnSe): Автореферат дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. М.: МЭИ (ТУ), 2008. 152 с.
6. *Морозова Н.К., Мидерос Д.А., Галстян В.Г. и др.* // ФТП. 2008. Т. 42. № 9. С. 1039.
7. *Морозова Н.К., Каретников И.А., Плотниченко В.Г. и др.* // ФТП. 2004. Т. 38. № 1. С. 39.
8. *Морозова Н.К., Каретников И.А., Голуб К.В. и др.* // ФТП. 2005. Т. 39. № 5. С. 513.
9. *Kurbatov D., Kosyak V., Opanasyuk A. et al.* // Integr. Ferroelectrics. 2008. V. 103. P. 32.
10. *Сторижко В.Е., Дрозденко А.А., Мирошниченко В.И. и др.* // Тр. XVI Межд. конф. по электростатическим ускорителям и пучковым технологиям, Обнинск: ГНЦ РФ ФЭИ, 2007. С. 88.
11. *Дрозденко А.А., Крамченков А.Б., Сторижко В.Е. и др.* // Вестн. СумГУ. 2008. Т. 2. С. 60.
12. *Kurbatov D., Opanasyuk A., Khlyap H.* // Phys. Status Solidi. A. 2009. 206 (7). P. 1549.
13. *Kurbatov D., Opanasyuk A., Kramchenkov A. et al.* // Semicond. Phys. Quantum Electronics and Optoelectronics. 2008. V. 11. № 4. P. 252.
14. *Balogh A.G., Duvanov S.M., Kurbatov D.I. et al.* // Photoelectronics. 2008. V. 17. P. 134.
15. *Калинкин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В.* Эпитаксиальные пленки соединений A^2B^6 . Л.: Изд-во ЛГУ, 1978. 310 с.
16. *Arenas Olga, Nair M.T., Nair P.K.* // Semicond. Sci. Technol. 1997. V. 12. P. 1323.
17. *Pudov A.O., Sites J.R., Nakada T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41. № 2. P. 672.
18. *Xiaochun Wu, Fachun Lai, Yongzhong Lin et al.* // Proc. SPIE. 2007. V. 6722. P. 67222L.
19. *Afifi H.H., Mahmoud S.A., Ashour A.* // Thin Solid Films. 1995. V. 263. № 2. P. 248.

Investigation of Oxygen Content in Zinc Sulfide Thin Films Using RBS

A. B. Kramchenkov, D. I. Kurbatov, M. I. Zaharets, and A. S. Opanasyuk

Oxygen content in ZnS films produced by CSVS at different condensation temperatures was investigated using high-resolution RBS. Measurements were carried out before and after annealing ZnS films in air. For RBS the 1 MeV proton beam was used. Scattering angle θ was equal to 135 degrees.

Исследование содержания кислорода в пленках сульфида цинка методом резерфордовского обратного рассеяния [Текст] / А. Б. Крамченков, Д. И. Курбатов, М. И. Захарец, А. С. Опанасюк // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2010. - №3 С. 45-47.