

# Влияние термоотжига на структуру нанокристаллических пленок сульфида цинка

© П.Н. Крылов<sup>¶</sup>, Э.А. Романов, И.В. Федотова

Удмуртский государственный университет,  
426036 Ижевск, Россия

(Получена 13 апреля 2010 г. Принята к печати 22 апреля 2010 г.)

Исследовано влияние термоотжига на структуру нанокристаллических пленок ZnS, полученных при отрицательных температурах конденсации на подложках NaCl, Si и SiO<sub>2</sub>. Показано, что структура пленок сульфида цинка на подложках Si и SiO<sub>2</sub> отличается от структуры пленок на подложках NaCl. В пленках на NaCl появляется гексагональная фаза, которая исчезает при отжиге. Появление и исчезновение фазы объясняется влиянием механических напряжений в системе пленка–подложка.

## 1. Введение

Нанокристаллические пленки ZnS используются при изготовлении акустоэлектрических приборов (усилителей и детекторов ультразвука, тензодатчиков), светодиодов, адресных коммутаторов в оптических запоминающих устройствах, электролюминесцентных экранов, электрооптических элементов и т.д. [1]. Свойства нанокристаллических пленок формируются в результате взаимодействия с остаточной атмосферой или продуктами реакции при их изготовлении и эксплуатации, а также возникающими в них дефектами. Исследование возможностей управления структурой, размером зерна, концентрацией дефектов при низкотемпературной конденсации тонких пленок вызывает научный и прикладной интерес. Согласно литературным данным, при низких температурах конденсации можно получать пленки с аморфной и нанокристаллической структурой [2]. Важно исследовать также деградацию пленок при температурных воздействиях.

## 2. Методика эксперимента

Пленки сульфида цинка получены методом термического дискретного испарения порошка в сверхвысоковакуумной установке [3]. Режимы нанесения пленок не отличались от режимов приготовления нанокристаллических пленок ZnS для исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в работе [4]: размолотый в агатовой ступке порошок помещался в вибробункер, затем порошок попадал в нагретый до 1600°C молибденовый тигель, откуда испарялся на подложки. Температура подложек во время напыления составляла –150, –100, –50, 0°C. В качестве подложек использовали свежие сколы монокристалла поваренной соли, кремний КЭФ-4.5 и кварцевое стекло.

После прекращения процесса конденсации пленки естественным путем нагревались до комнатной температуры в вакууме. Затем они без разгерметизации вакуумной камеры нагревались со скоростью 50°C/ч до

температуры отжига, выдерживались при этой температуре в течение 1ч, после чего охлаждались в вакууме до комнатной температуры. Температура отжига составляла 100, 150 и 200°C. Контрольный образец не подвергался отжигу.

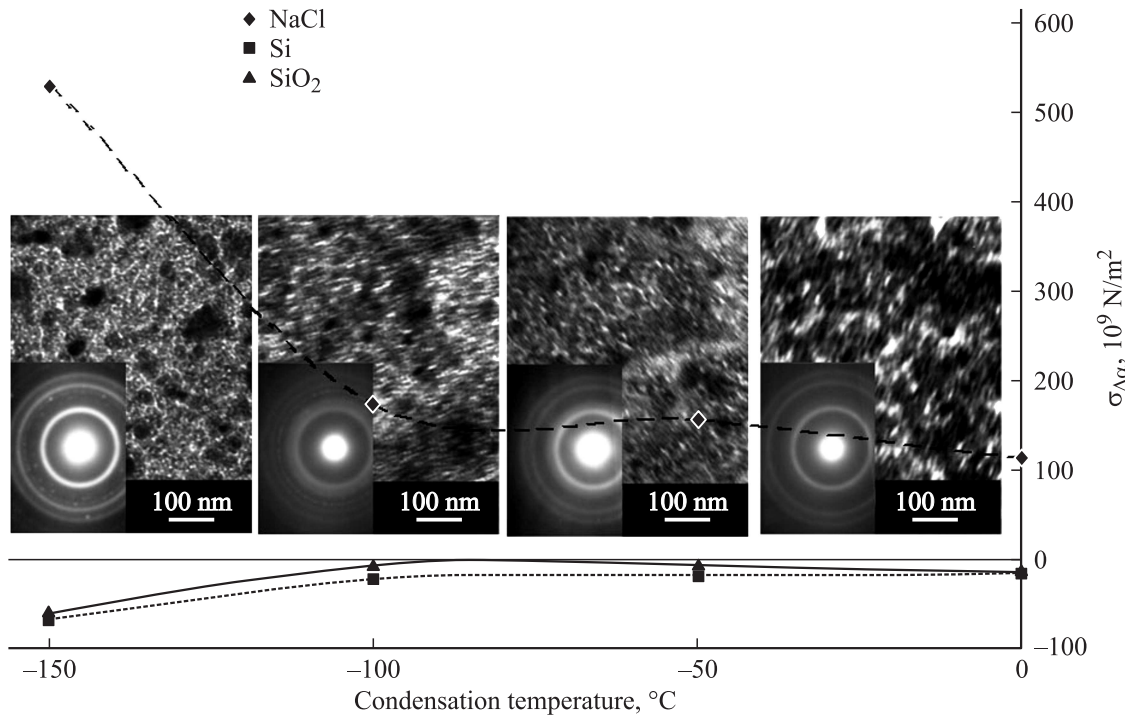
Толщину осажденных пленок определяли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, по ней рассчитывали скорость осаждения пленок сульфида цинка. Элементный состав пленок определяли при помощи вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Для структурных исследований использовали автоматизированный дифрактометр ДРОН-3 [5] и просвечивающий электронный микроскоп ЭМ-125. Исследования топографии поверхности проводились на сканирующем атомно-силовом микроскопе SOLFER P47-PRO в контактном режиме.

## 3. Влияние условий осаждения на микроструктуру

Согласно проведенным ранее исследованиям [4], пленки ZnS являются свободными от чужеродных примесей, на поверхности находятся адсорбированные углерод и кислород. Направление роста пленок на кремниевой подложке не соответствует кристаллографической ориентации подложки. Пленки на кремниевых и кварцевых подложках имеют только кубическую модификацию. АСМ-исследования показали наличие направленного роста пиков на кварцевой подложке при температуре конденсации –100 и –150°C [4].

Более интересна микроструктура пленок сульфида цинка на подложках NaCl (рис. 1). Основной фон имеет зернистую структуру. Зерна подобны многогранникам. На этом фоне присутствуют более крупные включения. Условные диаметры зерен, определенные по методике [6], с ростом температуры конденсации меняются в пределах от 3.7 до 7.2 нм. На микродифракционных картинах всех образцов присутствуют кольца с набором усредненных межплоскостных расстояний 3.165, 1.923 и 1.627 Å. Межплоскостные расстояния соответствуют плоскостям отражения (111), (220), (311). Пленки, осажденные при 0°C, содержат сплошное узкое кольцо

<sup>¶</sup> E-mail: ftt@uni.udm.ru



**Рис. 1.** Микроструктура пленок и механические напряжения в пленках сульфида цинка, осажденных при отрицательных температурах на скол кристалла NaCl.

малой интенсивности с межплоскостным расстоянием  $2.19 \text{ \AA}$ , соответствующим плоскости (102) гексагональной фазы. При понижении температуры конденсации появляются точечные рефлексы, свидетельствующие о направленном росте и укрупнении кристаллитов, имеющих гексагональную фазу (рис. 1). Таким образом, пленки на сколах кристаллов NaCl имеют матрицу из зерен с кубической структурой. В матрице имеются включения гексагональной фазы.

Любая пленка, выращенная на инородной подложке методом вакуумного термического испарения многокомпонентных соединений, особенно разлагающихся при испарении, находится в деформированном состоянии под действием внутренних механических напряжений [7]. Внутренние механические напряжения оказывают значительное влияние на поверхностное натяжение, кристаллическое качество и однородность распределения электрофизических характеристик пленок по пластине [8]. Основными причинами возникновения внутренних напряжений являются различие температурных коэффициентов линейного расширения сопрягающихся материалов и периодов решетки материалов, наличие градиентов состава по толщине слоя пленки.

Появление гексагональной фазы и укрупнение кристаллитов данной фазы с понижением температуры конденсации в пленках сульфида цинка на сколах поваренной соли можно объяснить влиянием механических напряжений в системе пленка–подложка. Механические напряжения вызываются разностью коэффициентов термического расширения и рассогласованием параметров решетки различных материалов. Для выявления влияния

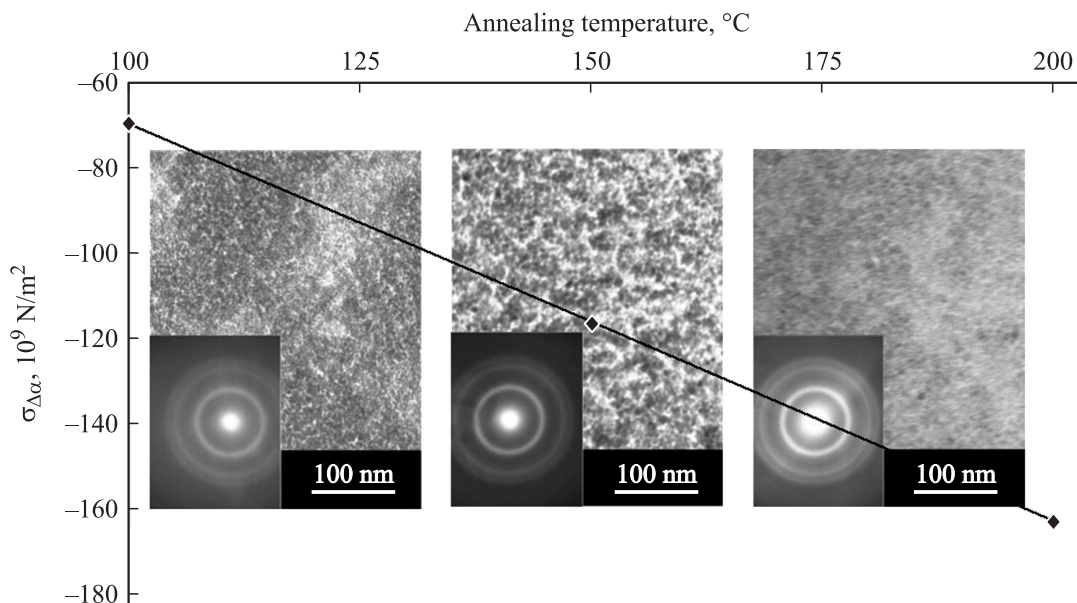
механических напряжений проведен их расчет в приближении двухслойной структуры по формуле, предложенной в работе [9]:

$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{6E_2(\alpha_1 - \alpha_2)h_2\Delta T}{(1 - \nu_2)(3h_1 - 4h_2)},$$

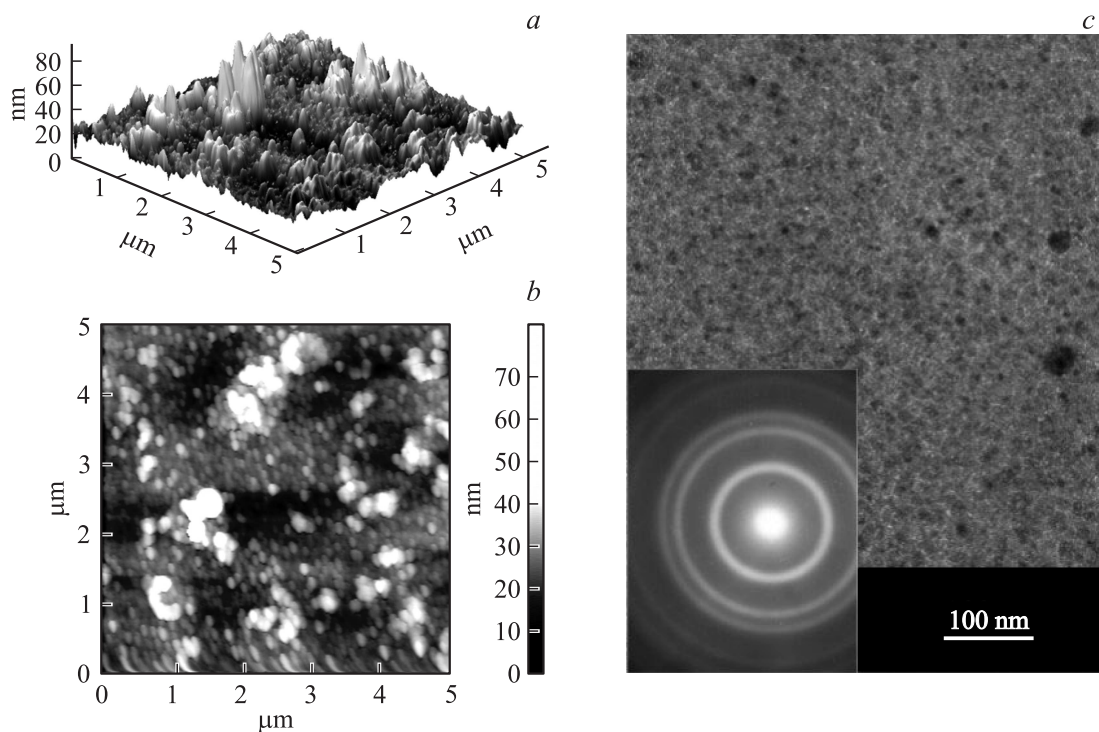
где  $E_2$  — модуль Юнга для пленки,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — коэффициенты термического расширения подложки и пленки,  $\Delta T$  — разность температур,  $\nu_2$  — коэффициент Пуассона пленки,  $h_1$  и  $h_2$  — толщины подложки и пленки при условии  $h_1 \gg h_2$ .

В исследованиях при напылении менялась только температура конденсации. Скорость напыления зависит от температуры конденсации, имеет минимум в диапазоне температур от  $T = -50$  до  $-100^\circ\text{C}$  [4]. При расчете механических напряжений использовались реальные значения толщин пленок, чем и объясняется нелинейная зависимость  $\sigma_{\Delta\alpha}(T)$  (рис. 1).

Согласно проведенным расчетам, механические напряжения в пленках на кремнии и кварце значительно меньше механических напряжений в пленках на сколах NaCl. Кроме того, механические напряжения в пленках на сколах NaCl отличаются и по знаку от механических напряжений в пленках на кварце и кремнии (рис. 1). Вероятно, этим можно объяснить отсутствие высокотемпературной фазы вюрцита в матрице сфалерита пленок ZnS на кремниевых подложках, исследованных в [4], и наличие данной фазы в пленках ZnS на подложках NaCl.



**Рис. 2.** Микроструктура пленок и механические напряжения в пленках сульфида цинка, осажденных на скол NaCl и подвергнутых отжигу в течение 1 ч при различных температурах.



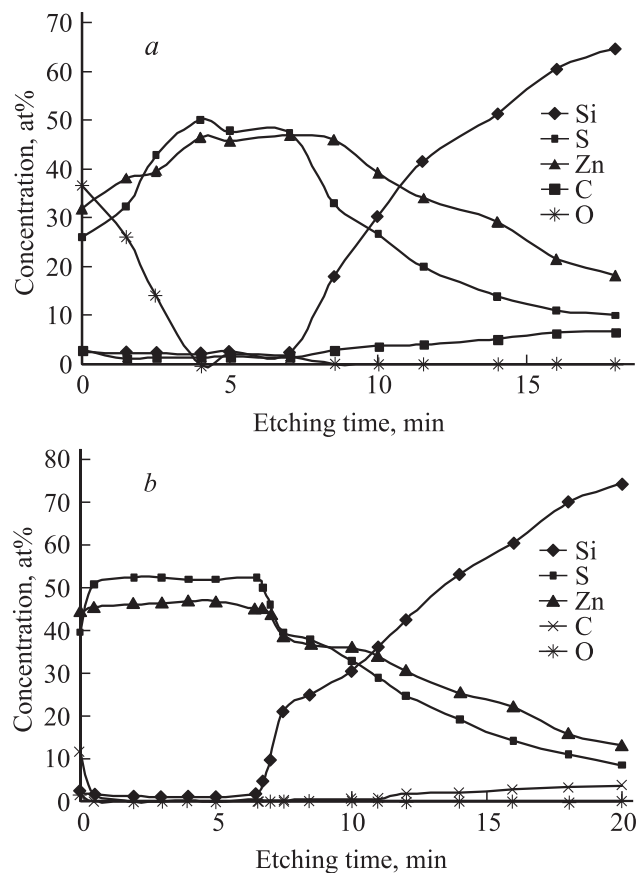
**Рис. 3.** Трехмерное (a), двумерное (b) АСМ-изображения поверхности и микроструктура (c) пленок ZnS, осажденных на кварцевую подложку при  $-150^{\circ}\text{C}$  (без отжига).

#### 4. Влияние отжига на структуру пленок

Обычно пленки, осажденные на подложки, подвергаются отжигу в вакууме для снятия полей упругих напряжений. Отжиг может приводить к увеличению размеров кристаллитов и к упорядочению структуры. Например, в [10] исследована динамика кристаллиза-

ции в поликристаллических пленках системы твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_2-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , отожженных при температуре  $200-230^{\circ}\text{C}$ . Показано, что в зависимости от времени и температуры отжига наблюдается образование упорядоченных блоков размером  $70-150\text{ nm}$ .

Отжиг пленок в вакууме частично снимает поля упругих напряжений в системе пленка-подложка. Охлажде-



**Рис. 4.** Распределение компонент по толщине пленок ZnS: *a* — контрольный образец, *b* — образец после отжига при 200°C.

ние приводит к появлению механических напряжений с противоположным знаком по сравнению с механическими напряжениями, появляющимися при нагреве. Так, величина и знак механических напряжений в пленках ZnS на подложках NaCl после отжига при температуре 100°C ( $-70 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup>) совпадают с величиной (в пределах погрешности) и знаком механических напряжений в пленках ZnS, конденсированных при  $-150^\circ\text{C}$  на подложках SiO<sub>2</sub> и Si ( $-58 \cdot 10^9$  и  $-66 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup> соответственно). На рис. 2 представлены микроструктура пленок и механические напряжения в пленках сульфида цинка, осажденных на скол поваренной соли при  $-150^\circ\text{C}$  и подвергнутых отжигу в течение 1 ч при температурах 100, 150 и 200°C. Отжиг при 100°C пленок на подложках поваренной соли приводит к исчезновению гексагональной фазы. На рис. 3 показана микроструктура пленок сульфида цинка, осажденных на кварцевую подложку при  $-150^\circ\text{C}$ . Гексагональной фазы не наблюдается.

Рентгеноструктурный анализ пленок сульфида цинка показывает увеличение интенсивности пика при угле  $2\theta = 36.2^\circ$ , соответствующего плоскости отражения (111) для кубической фазы, после отжига при 100°C. Данное увеличение может быть связано с увеличением количества зерен, ориентированных в плоскости отраже-

ния рентгеновского излучения. При дальнейшем увеличении температуры отжига происходит размытие пика и уменьшение его интенсивности. Это свидетельствует об уменьшении текстуры пленок и размеров зерен.

Изображения поверхности пленок, полученные методом АСМ, показывают наличие крупных образований из сросшихся мелких нанообъектов. Отжиг при 100°C приводит к росту в высоту мелких нанообразований и уменьшению числа крупных образований. После отжига при 150°C структур из сросшихся нанообъектов не наблюдается, структура поверхности становится более однородной по высоте, происходит увеличение диаметра нанообъектов. Отжиг при 200°C сопровождается уменьшением диаметра и средних высот нанообразований. Средняя арифметическая шероховатость уменьшается от 5.73 до 4.44 нм.

В результате отжига, кроме изменения микроструктуры пленок, происходит изменение распределения элементов по толщине пленок (рис. 4).

В контрольных образцах и в образцах, нагретых до 100°C, наблюдается избыток цинка на границе пленка–подложка и на поверхности пленки, а в середине пленки — избыток серы. Отжиг при 100°C приводит к появлению в середине толщи пленок однородного слоя. Отжиг при 150°C увеличивает толщину однородного слоя. Увеличение температуры отжига до 200°C приводит к постоянному отношению концентрации цинка и серы по толщине.

Концентрация кислорода в приповерхностном слое контрольных пленок достигает 37 ат% и медленно убывает по толщине пленки до 2 ат%. При отжиге пленки при 100°C глубина внедрения кислорода и содержание его в приповерхностном слое убывает (до 28 ат%). Отжиг при 200°C приводит к дальнейшему уменьшению содержания кислорода. Можно предположить, что пленки, осажденные при температуре конденсации  $-150^\circ\text{C}$ , являются рыхлыми, что способствует внедрению в них кислорода.

Отжиг приводит к уплотнению пленки за счет уменьшения концентрации дефектов и, следовательно, к уменьшению содержания кислорода.

## 5. Заключение

Исследована структура пленок ZnS, осажденных при отрицательных температурах конденсации на подложки из плавленого кварца, кремния и поваренной соли. Пленки на подложках из NaCl содержат включения высокотемпературной фазы вюрцита в матрице сфалерита. Отжиг приводит к исчезновению данной фазы, совершенствованию структуры и гомогенизации состава.

## Список литературы

- [1] Y.A. Ono. *Electroluminescent Displays* (London, World Scientific Publ. Co, 1995) p. 170.
- [2] А.П. Беляев, В.П. Рубец, И.П. Калинин. ЖТФ, **71** (4), 133 (2001).

- [3] В.М. Ветошкин, П.Н. Крылов, Э.А. Романов. Вакуумная техника и технология, **18** (2), 75 (2008).
- [4] П.Н. Крылов, Э.А. Романов. Химическая физика и мезоскопия, **11** (2), 235 (2009).
- [5] С.С. Алалыкин, П.Н. Крылов. ПТЭ, № 5, 160 (2009).
- [6] Н.А. Богомолова. *Практическая металлография* (М., Высш. шк., 1982) с. 272.
- [7] Ш.Д. Султонов, Н.Х. Юлдашев. ФИП. [PSE], **7** (1–2), 123 (2009). <http://www.pse.scpt.org.ua>
- [8] Г.В. Беренштейн, А.М. Дьяченко. ФТП, **21** (1), 164 (1987).
- [9] Ф.Д. Касимов, А.Э. Лютфалибекова. ТКЭА, № 2, 13 (2002).
- [10] Н.М. Абдуллаев, С.И. Мехтиева, Н.Р. Меммедов, М.А. Рамазанов, А.М. Керимова. ФТП, **44** (6), 853 (2010).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **Thermal annealing influence on the zinc sulfide nanocrystalline films structure**

*P.N. Krylov, E.A. Romanov, I.V. Fedotova*

Udmurt State University,  
426036 Izhevsk, Russia

**Abstract** The thermal annealing influence on the zinc sulfide nanocrystalline films structure is studied. The films were obtained at negative condensation temperatures on NaCl, Si and SiO<sub>2</sub> substrates. It is shown that the zinc sulfide films structure on Si and SiO<sub>2</sub> substrates differs from the structure of the films on NaCl substrates. In the films on NaCl substrates the hexagonal phase appears, which disappears after annealing. The phase appearance and disappearance are caused by the mechanical stresses influence in the film–substrate system.