

# Структура и оптические спектры пропускания напыленных при низких температурах нанокompозитных пленок ZnS—SiO<sub>2</sub>

© П.Н. Крылов<sup>¶</sup>, Р.М. Закирова, И.А. Князев, Н.В. Костенков, Э.А. Романов, И.В. Федотова

Удмуртский государственный университет,  
426034 Ижевск, Россия

(Получена 26 февраля 2015 г. Принята к печати 11 марта 2015 г.)

Представлены исследования процессов формирования нанокompозитных пленок ZnS—SiO<sub>2</sub> методом термического дискретного испарения при пониженных температурах конденсации на сверхвысоковакуумной установке. Показано, что нанокompозитные пленки ZnS—SiO<sub>2</sub> содержат аморфную матрицу SiO<sub>2</sub> и нанокристаллы сульфида цинка ZnS. Форма и размеры нанокристаллитов зависят от температуры конденсации.

## 1. Введение

В последнее десятилетие интенсивно исследуются полупроводниковые наночастицы благодаря их уникальным свойствам и потенциальным возможностям применения в таких областях как фотокатализ, солнечные элементы, плоские дисплеи и в новых приборах, например в одноэлектронных транзисторах [1].

Упорядоченные массивы наноструктур с характерным размером порядка длины волны де-Бройля в объемном полупроводнике, получившие название квантовых проволок и квантовых точек, формируют элементную базу для нового поколения микро- и оптоэлектронных приборов [2]. Использование явления квантового ограничения носителей заряда в полупроводниковых нанокристаллах открывает перспективы создания оптимально подобранных абсорбционных и люминесцентных материалов для решения прикладных задач широкого диапазона: от оптоэлектронных устройств отображения и передачи данных до биологических флуоресцентных меток [3,4]. В квантовых точках возникает размерное квантование электронных и дырочных состояний, приводящее к тому, что оптические линии смещаются в зависимости от радиуса нанокристалла. Это явление наблюдалось в экспериментах [5–7] при исследовании спектров поглощения микрокристаллов полупроводников группы A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, диспергированных в прозрачной диэлектрической матрице. Значительное число работ было проведено для кристаллов CdS, CdSe [8–12], CuCl, CuBr [13,14], GaAs [15], InP [16], CdTe [17,18], Si [19–21], ZnS:Mn [22–24].

Сульфид цинка с добавками активаторов, таких как Al, Cl и V, имеет коммерчески желаемые яркостные и цветовые характеристики. Этот класс электролюминофоров может создавать синее, зеленое или желто-оранжевое свечение. Однако материалы этого класса нестабильны при использовании приборов во влажных или других неблагоприятных средах. Имеются попытки улучшения стабильности фосфоров ZnS:Cu, Cl за счет улучшения кристалличности и увеличения размеров частиц фосфоров с использованием различных потоков и разных

концентраций активаторов и со-активаторов. Однако многие работы до сих пор в разработке и требуют лучших результатов.

Для улучшения химической стабильности частиц сульфидов их поверхность покрывают тонким слоем оксидов различных металлов, таких как Si, Al, Ti, Zn и др. Покрытие должно быть прозрачным, твердым и иметь высокое сопротивление к влажности и химическому изнашиванию, а фотолюминесценция (PL) должна уменьшаться настолько мало, насколько возможно [25].

В [19,20] показано, что свойства нанокластеров Si определяются размерами и формой кластеров и практически не зависят от способа их получения; спектральные характеристики определяются размерами кристаллического ядра, оксидная оболочка не влияет на фотолюминесценцию.

Согласно [26], полупроводниковые наночастицы, заключенные в прозрачную диэлектрическую матрицу, могут обладать более высокими люминесцентными свойствами. Повышение яркости свечения фотолюминофоров с частицами нанометровых размеров возможно в результате образования поверхностных центров свечения, количество которых существенно превышает содержание объемных центров. Наибольшая эффективность излучения достигается для нанолуминофоров типа ядро/оболочка с образованием квантовой ямы на границе раздела узкозонного и широкозонного полупроводников, например, для системы Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S/ZnS.

Цель данной работы — получение нанокompозитных пленок ZnS—SiO<sub>2</sub> методом термического дискретного испарения смеси сульфида цинка и кварца при пониженных температурах конденсации и исследование структуры и оптических спектров пропускания.

## 2. Получение и методы исследования

Нанокompозитные пленки ZnS—SiO<sub>2</sub> получены на сверхвысоковакуумной установке [27] методом термического дискретного испарения смеси сульфида цинка и кварца (метод вспышки). Соотношение сульфида цинка и кварца составляло 50:50 по массе. Напыление проводили на стеклянные подложки и сколы монокристаллов

<sup>¶</sup> E-mail: ftt@udsu.ru

соли. Стекланные подложки очищали в концентрированном растворе NaOH с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой. Чистоту подложек оценивали по смачиваемости поверхности водой.

Процесс формирования нанокompозитных пленок включал в себя чередующиеся процессы напыления и стабилизации. Температура подложек при напылении поддерживалась 123, 173, 223, 273 и 323 К, рабочий вакуум в камере составлял  $\sim 10^{-5}$  Па. Исходный порошок помещался в вибробункер (в процессе напыления порошок из вибробункера попадал в нагретый до 1600°C молибденовый тигель, откуда испарялся на подложки). Подача порошка контролировалась генератором импульсов, обеспечивающим время импульса 50 мс, время паузы 250 мс. Напыление пленок проводилось в течение 1.5 мин. Затем подложки выдерживались при постоянной температуре в вакууме в течение 30 мин, вновь проводилось напыление в течение 1.5 мин, далее снова стабилизация 30 мин и т.д. Напыление образцов осуществляли в 4 цикла по 1.5 мин с интервалом 30 мин между циклами. После напыления образцы достигали комнатной температуры без разгерметизации вакуумной системы.

Исследовали свеженанпыленные и отожженные образцы. Отжиг производили в вакууме при остаточном давлении  $5 \cdot 10^{-2}$  Па при температуре 573 К в течение двух часов. Образцы охлаждали до комнатной температуры без разгерметизации вакуумной системы.

Структуру нанокompозитных пленок ZnS–SiO<sub>2</sub> исследовали методами рентгенодифракционного анализа на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматическом излучении Fe-K<sub>α</sub>, просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе ЭМ-125. Топографию поверхности исследовали на атомно-силовом микроскопе Solver Pro 47. Спектры оптического пропускания (диапазон 300–1100 нм) регистрировали на спектрофотометре СФ-56.

### 3. Результаты и обсуждение

Согласно анализу дифрактограмм, смесь исходного порошка состоит из аморфного кварца (аморфное гало) и ZnS кубической структуры сфалерита (F-43 m).

Рентгенофазовый анализ нанокompозитных пленок ZnS–SiO<sub>2</sub>, осажденных при температуре конденсации 123 К (до и после отжига), показал, что пленки являются рентгеноаморфными. Повышение температуры конденсации (173–323 К) приводит к появлению дифракционного отражения с межплоскостным расстоянием 3.09 Å, которое можно приписать сульфиду цинка. Начиная с температуры конденсации 223 К появляется слабое дифракционное отражение с межплоскостным расстоянием 2.09 Å, соответствующее металлическому Zn (JCPDS № 4-831). Дифракционных отражений, принадлежащих SiO<sub>2</sub>, не обнаружено, из чего можно предположить, что он находится в аморфном состоянии.

Отжиг при 573 К сохраняет структуру сульфида цинка, но приводит к исчезновению дифракционного отражения 2.09 Å, что свидетельствует об отсутствии металлического Zn в нанокompозитных пленках.

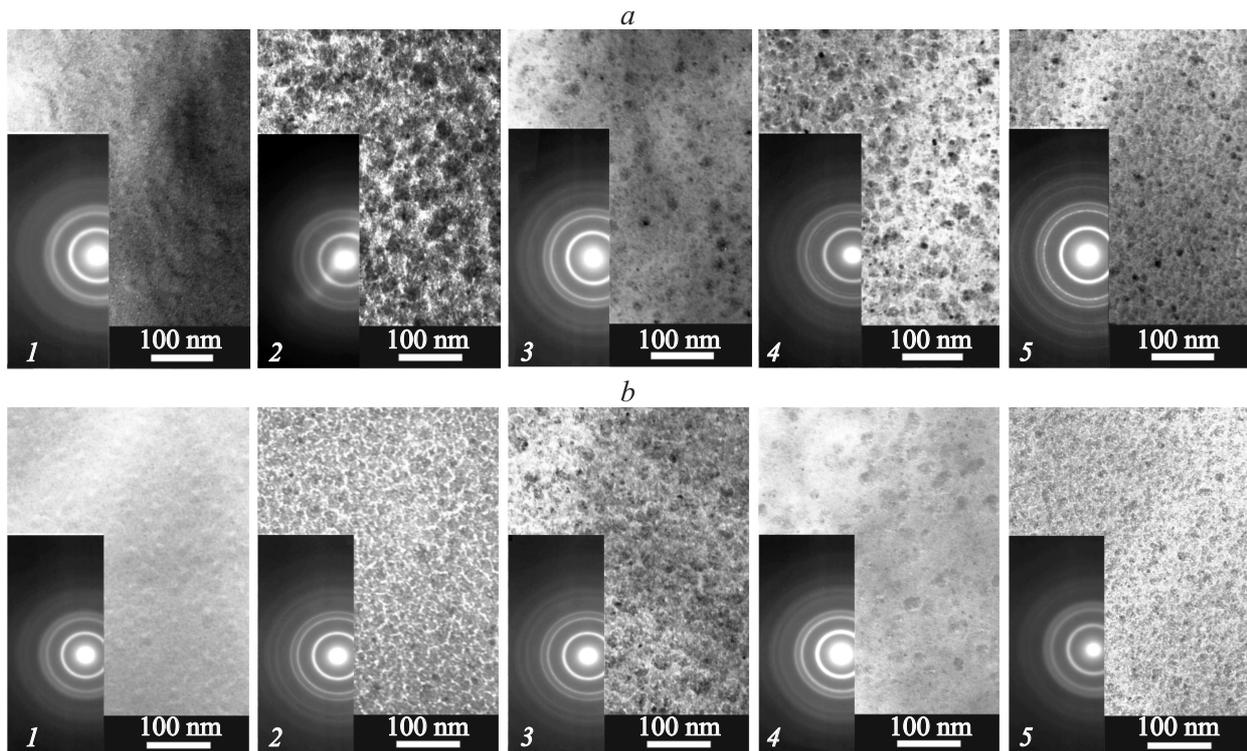
Аналогичные результаты показывает просвечивающая электронная микроскопия (рис. 1). На электронограммах всех образцов присутствуют концентрические кольца с межплоскостными расстояниями 2.85, 1.93 и 1.61 Å, которые относятся к кубическому сульфиду цинка (структура сфалерита). На дифракционных кольцах, соответствующих ZnS, нанокompозитных пленок, полученных при 323 К, появляются рефлекссы, что может свидетельствовать об улучшении структурного совершенства отдельных зерен. Кроме того, при температурах конденсации 223 и 273 К появляется слабое дифракционное кольцо с межплоскостным расстоянием 2.10 Å, состоящее из отдельных мелких рефлекссов. Электронограммы отожженных образцов показывают сохранение структуры сульфида цинка, причем у образца, полученного при 323 К, исчезают рефлекссы, дифракционные кольца становятся сплошными. Также на всех электронограммах исчезает дифракционное отражение 2.10 Å, т.е. исчезает металлический Zn.

Сопоставляя результаты рентгенофазового анализа и электронной микроскопии, можно предположить, что нанокompозитные пленки ZnS–SiO<sub>2</sub> содержат аморфную фазу SiO<sub>2</sub> и нанокристаллиты сульфида цинка кубической структуры сфалерита. Согласно [28], в пленках ZnS, полученных при температурах 123–323 К и отожженных до 100°C, наблюдается избыток цинка на границе пленка-подложка и на поверхности пленки, а в середине пленки — избыток серы. Вероятно, отжиг при 573 К приводит к гомогенизации пленок ZnS.

Полученные результаты коррелируют с результатами работ [1,29–32]. В них показано, что в нанокompозитных образцах наночастицы сульфида цинка имеют кубическую структуру сфалерита, кварц находится в аморфном состоянии. Согласно [31], отжиг пленок ZnS и ZnS:Cu не ведет к фазовому переходу и изменению преимущественной ориентации кристаллитов.

Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), выполненная по формуле Селякова–Шеррера [33], выявила уменьшение размеров ОКР сульфида цинка в результате отжига. Самые крупные ОКР ( $\sim 27$  и 15 нм до и после отжига соответственно) получены в нанокompозитных пленках ZnS/SiO<sub>2</sub> при температуре конденсации 173 К, далее с ростом температуры конденсации размеры ОКР уменьшаются до  $\sim 9$  и 8 нм (при 323 К до и после отжига соответственно).

Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что формы и размеры кристаллитов зависят от температуры конденсации и отжига. Пленки, осажденные при температуре конденсации 123 К, являются однородными и содержат округлые образования (зерна). Средний размер зерен (размеры оценивали по методу секущих) составляет около  $5 \pm 0.5$  нм. Отжиг приводит к увеличению размеров зерен приблизительно до 7 нм.



**Рис. 1.** Изображения нанокompозитных пленок ZnS–SiO<sub>2</sub>, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии: *a* — без отжига, *b* — после отжига при 573 К (температура конденсации, К: 1 — 123, 2 — 173, 3 — 223, 4 — 273, 5 — 323).

Пленки, полученные при более высоких температурах конденсации, являются зернистыми, округлые образования в них имеют сложный характер и нечеткие границы, размеры образований зависят от температуры конденсации. При температуре конденсации 173 К образования имеют размеры около 20–50 нм. При более высокой температуре конденсации (223 и 273 К) размеры образований немного уменьшаются. При температуре конденсации 323 К пленки становятся более плотными, состоящими из отдельных зерен размером около 8 нм.

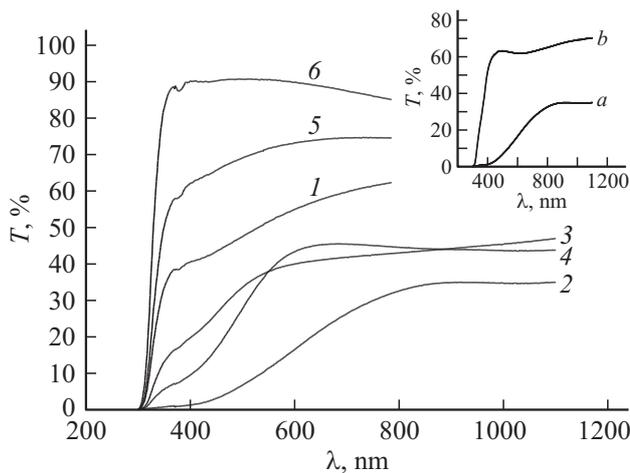
Отжиг делает округлые образования более четкими, приводит к незначительному увеличению размеров отдельных зерен.

АСМ исследования достаточно хорошо коррелируют с результатами просвечивающей электронной микроскопии. Нанокompозитные пленки, полученные при температурах конденсации 123 К, достаточно гладкие, со средним размером шероховатости 2.0 нм. Рост температуры конденсации приводит к росту размера зерен и увеличению среднеарифметической шероховатости до 12.5–14.5 нм. При 323 К среднеарифметическая шероховатость уменьшается до 3.5 нм.

В результате отжига происходит общее увеличение размера зерен, но уменьшение значения среднеарифметической шероховатости (7.5 нм для 173, 223, 273 К, 2.0 нм для 123 и 323 К). Вероятно, рост зерен в результате отжига происходит в плоскости поверхности пленок.

Аналогичные изменения размера зерен в зависимости от температуры получены в работах [31–35]. В работе [31] свежесажженные пленки ZnS имели наименьшие размеры зерен около 80 нм. После отжига при 600 °С размер зерен пленок ZnS слегка увеличивался, но сами зерна сохраняли субзернистую структуру. В [34] обнаружили увеличение диаметра наностержней ZnS, полученных ВЧ магнетронным распылением, с ростом температуры подложки. Незначительное изменение размера кристаллитов при длительном отжиге в пленках ZnS–SiO<sub>2</sub> наблюдали в работе [32]. В данной работе также показано, что отжиг при 300 °С чистых пленок ZnS приводит к небольшому увеличению размера зерен независимо от толщины пленок. Добавление SiO<sub>2</sub> к ZnS очень эффективно уменьшает степень кристалличности и размеры зерен сульфида цинка.

Спектры оптического пропускания (рис. 2) нанокompозитных пленок ZnS–SiO<sub>2</sub>, полученных при температурах осаждения 123 и 323 К без отжига, обладают резким краем собственного поглощения и максимальным коэффициентом пропускания (70 и 60% соответственно). Отжиг существенного изменения спектров пропускания данных образцов не вызвал. При других температурах конденсации (173, 223, 273 К) край собственного поглощения имеет плавный характер, и пропускание составляет около 30–40%. Отжиг этих нанокompозитных пленок приводит к существенному изменению вида спектра пропускания: пропускание увеличивается до 60–70%, край



**Рис. 2.** Спектры оптического пропускания нанокomпозитных пленок ZnS–SiO<sub>2</sub>, температура конденсации, К: 1 — 123, 2 — 173, 3 — 223, 4 — 273, 5 — 323, 6 — подложка. На вставке — оптическое пропускание пленок, полученных при 173 К без отжига (а), после отжига (б).

собственного поглощения становится резким. Более резкий край поглощения в пленках ZnS–SiO<sub>2</sub> (молярная часть ZnS 58%) после отжига при 200°C на воздухе наблюдали в работе [35]. Полученные результаты коррелируют с работами [36–40].

Поглощение объемного кристалла ZnSe имеет небольшую ступеньку около края поглощения и затем плавное, непрерывное увеличение поглощения при большей энергии. Кристаллиты ZnSe диаметром 100 Å (10 нм) и больше показывают спектры, похожие на объемные спектры. Кристаллиты средних размеров (40–50 Å) дают спектры, видимый край поглощения которых имеет синий сдвиг даже при низком разрешении спектра. Для маленьких кристаллитов, обычно диаметром 20–30 Å, синий сдвиг является большим, чем 1 эВ [36]. Большое размытие края поглощения имеет место при увеличении неупорядоченности [37]. Отжиг легированных Mn и нелегированных пленок сульфида цинка делает край поглощения более резким [38]. В [39] из приведенных спектров пропускания конденсатов ZnSe видно, что образцы с избытком Zn имеют более пологий край поглощения. Кроме того, присутствие кислорода уменьшает пропускание в полосе прозрачности. Спектральные зависимости коэффициента пропускания являются чувствительным индикатором пленок селенида цинка [40].

В исследуемых нанокomпозитных пленках ZnS–SiO<sub>2</sub>, полученных при 223 и 273 К, наблюдается избыток цинка, который исчезает в результате отжига. Это может быть одной из причин того, что спектры пропускания этих образцов имеют пологий край поглощения, который становится резким после отжига. Кроме того, на характер спектров пропускания в области края поглощения могут оказывать влияние размеры кристаллитов (ОКР), степень неупорядоченности и т. д.

## 4. Заключение

На сверхвысоковакуумной установке методом термического дискретного испарения (метод вспышки) при температурах конденсации 123, 173, 223, 273 и 323 К получены нанокomпозитные пленки ZnS–SiO<sub>2</sub>. Из результатов рентгенофазового анализа и электронной микроскопии следует, что нанокomпозитные пленки ZnS–SiO<sub>2</sub> содержат аморфную матрицу SiO<sub>2</sub> и нанокристаллы сульфида цинка ZnS. Форма и размеры нанокристаллитов зависят от температуры конденсации. Отжиг при 573 К не вызывает изменения кристаллической структуры сульфида цинка, приводит к гомогенизации пленок ZnS, а также к незначительному увеличению размеров зерен, уменьшению шероховатости поверхности пленок и улучшению оптического пропускания.

Работа поддержана грантом Минобрнауки № RFMEFI57414X0038 в рамках реализации ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы“.

## Список литературы

- [1] J. Mu, D. Gu, Z. Xu. *Appl. Phys. A*, **80**, 1425 (2005).
- [2] В.Г. Дубровский. *Теоретические основы полупроводниковой нанотехнологии* (СПб., 2006).
- [3] S.V. Gaponenko. *Optical properties of semiconductor nanocrystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [4] S. Nizamoglu, T. Qzel, E. Sari, H.V. Demir. *Nanotechnology*, **18**, 709 (2007).
- [5] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, А.Г. Плюхин, Ал.Л. Эфрос. *ЖЭТФ*, **88**, 490 (1985).
- [6] A.I. Ekimov, Al.L. Efros, A.A. Onushchenco. *Sol. St. Commun.*, **56** (11), 921 (1985).
- [7] A.I. Ekimov, Al.L. Efros, M.G. Ivanov, A.A. Onushchenco, S.K. Shumilov. *Sol. St. Commun.*, **69**, 565 (1989).
- [8] J. Alle'gre, G. Arnaud, H. Mathieu, P. Lefebvre, W. Granier, L. Boudes. *J. Cryst. Growth*, **138**, 998 (1994).
- [9] H. Mathieu, T. Richard, J. Alle'gre, P. Lefebvre, G. Arnaud. *J. Appl. Phys.*, **77**, 287 (1995).
- [10] M.C. Klein, F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis. *Phys. Rev. B*, **42** (11), 123 (1990).
- [11] T. Tokizaki, H. Akiyama, M. Takaya, A. Nakamura. *J. Cryst. Growth*, **117**, 603 (1992).
- [12] M.G. Bawendi, W.L. Wilson, L. Rothberg, P.J. Carroll, T.M. Jedju, M.L. Steigerwald, L.E. Brus. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1623 (1990).
- [13] V. Esch, K. Kang, B. Fluegel, Y.Z. Hu, G. Khitrova, H.M. Gibbs, S.W. Koch, N. Peygambarian, L.C. Liu, S.H. Risbud. *Int. J. Non. Opt. Phys.*, **1**, 25 (1992).
- [14] T. Rajh, O.I. Mifcife, A.J. Nozik. *J. Phys. Chem.*, **97** (11), 999 (1993).
- [15] O.V. Salata, P.J. Dobson, P.J. Hull, J.L. Hutchison. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 189 (1994).
- [16] O.I. Mircirc, C.J. Curtis, K.M. Jones, J.R. Sprague, A.J. Nozik. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4966 (1994).

- [17] В.А. Гайсин, С.В. Карпов, С.В. Микушев. Вестн. СПбГУ. Сер. 4., Физика, химия, **2**, 119 (2005).
- [18] P. Lefebvre, T. Richard, J. Alle'gre, H. Mathieu, A. Pradel, J.L. Marc, L. Boudes, W. Granier, M. Ribes. Superlatt. Microstruct., **15**, 447 (1994).
- [19] S. Schuppler, S.L. Friedman, M.A. Marcus, D.L. Adler, Y.-H. Xie, F.M. Ross, T.D. Harris, W.L. Brown, Y.J. Chabal, L.E. Brus, P.H. Citrin. Phys. Rev. Lett., **72** (16), 2648 (1994).
- [20] S. Schuppler, S.L. Friedman, M.A. Marcus, D.L. Adler, Y.-H. Xie, F.M. Ross, Y.J. Chabal, T.D. Harris, L.E. Brus, W.L. Brown, E.E. Chaban, P.F. Szajowski, S.B. Christman, P.H. Citrin. Phys. Rev. B, **25** (7), 4910 (1995).
- [21] S.H. Tolbert, A.B. Herhold, L.E. Brus, A.P. Alivisatos. Phys. Rev. Lett., **76** (23), 4384 (1996).
- [22] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko. Phys. Rev. Lett., **72** (3), 416 (1994).
- [23] Y.L. Soo, Z.H. Ming, S.W. Huang, Y.H. Kao, R.N. Bhargava, D. Gallagher. Phys. Rev. B, **50** (11), 7602 (1994).
- [24] T.A. Kennedy, E.R. Glaser, P.B. Klein. Phys. Rev. B, **52** (20), 356 (1995).
- [25] S.-D. Han, J.-D. Kim, K.-S. Myung, Y.-H. Lee, H. Yang, K.C. Singh. Mater. Chem. and Phys., **103**, 89 (2007).
- [26] В.Г. Корсаков, М.М. Сычев, В.В. Бахметьев. Конденсированные среды и межфазные границы, **14** (1), 41 (2012).
- [27] П.Н. Крылов, Э.А. Романов, В.М. Ветошкин. Вакуумная техника и технология, **18** (2), 75 (2008).
- [28] П.Н. Крылов, Э.А. Романов, И.В. Федотова. ФТП, **45** (1), 127 (2011).
- [29] Y. Su, L. Li, X. Liang, Q. Zhou, M. Gao, Y. Chen, Y. Feng. Mater. Lett., **62**, 3310 (2008).
- [30] Y.-T. Nien, K.-H. Hwang, I.-G. Chen, K. Yu. J. Alloys Comp., **455**, 519 (2008).
- [31] T. Kryshchab, V.S. Khomchenko, J.A. Andraca-Adame, L.V. Zavyalova, N.N. Roshchina, V.E. Rodionov, V.B. Khachatryan. Thin Sol. Films, **515**, 513 (2006).
- [32] R. Thielsch, T. Böhme, H. Böttcher. Phys. Status Solidi A, **155** (1), 157 (1996).
- [33] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* (М., Металлургия, 1982) с. 632.
- [34] P.K. Ghosh, U.N. Maiti, S. Jana, K.K. Chattopadhyay. Appl. Surf. Sci., **253**, 1544 (2006).
- [35] N. Taghavinia, H.Y. Lee, H. Makino, T. Yao. Nanotechnology, **16**, 944 (2005).
- [36] L. Brus. J. Phys. Chem., **90**, 2555 (1986).
- [37] И.М. Лившиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур. *Введение в теорию неупорядоченных систем* (М., Наука, 1982) с. 360.
- [38] Я.В. Кононец, Л.И. Велигура, О.А. Остроухова. ФТП, **32** (5), 549 (1998).
- [39] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, Н.Д. Данилевич. ФТП, **43** (2), 174 (2009).
- [40] Х.А. Тошходжаев, С.Н. Каримов, М. Умаров. Докл. АН Республики Таджикистан, **51** (1), 34 (2008).

Редактор Т.А. Полянская

## Structure and optical transmission spectra of nanocomposite ZnS–SiO<sub>2</sub> films deposited at low temperatures

P.N. Krylov, R.M. Zakirova, I.A. Knyazev,  
N.V. Kostenkov, E.A. Romanovs, I.V. Fedotova

Udmur State University,  
426034 Izhevsk, Russia

**Abstract** In work are presented a researches of processes of formation nanocomposite films of ZnS–SiO<sub>2</sub> deposited by method of thermal discrete evaporation at low temperatures condensation on ultrahigh-vacuum installation. It is shown that nanocomposite films of ZnS–SiO<sub>2</sub> contain an amorphous matrix of SiO<sub>2</sub> and nanocrystals of sulfide zinc. The form and the sizes of nanocrystals depend on condensation temperature.