

Влияние термоотжига на структуру нанокompозитных пленок ZnSe/Al₂O₃

© А.А. Дедюхин, П.Н. Крылов, Н.В. Костенков, Р.М. Закирова, И.В. Федотова

Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия
e-mail: ftt@udsu.ru

(Поступило в Редакцию 13 июля 2015 г.)

Исследованы нанокompозитные пленки ZnSe/Al₂O₃, синтезированные методом лазерного напыления с последующей термической обработкой. Рентгенодифракционные и электронномикроскопические исследования свеженанпыленных пленок показали наличие кристаллитов ZnSe в аморфной матрице Al₂O₃. Отжиг приводит к изменению структуры ZnSe и Al₂O₃, увеличению размеров кристаллитов ZnSe и появлению фазы ZnSeO₄. Наличие слоев оксида алюминия способствует понижению температуры фазового перехода селенида цинка.

Введение

Нанокompозитные структуры, содержащие нанокристаллы (НК) кремния, германия, арсенида галлия, сульфидов и селенидов кадмия и цинка в оксидных матрицах (Al₂O₃, SiO_x, GeO_x), благодаря квантоворазмерным эффектам обладают новыми оптическими, люминесцентными, фотоэлектрическими, каталитическими и другими свойствами [1–10], в том числе высокой селективностью и чувствительностью к различным газам [11]. Использование нанокompозитных структур с их фото-, газо- и термочувствительностью открывает новые возможности для разработки комбинированных чувствительных элементов в качестве датчиков пожарной сигнализации для сверхраннего обнаружения очагов возгорания, для экологического мониторинга атмосферы вблизи вредных производств и промышленных центров, в оживленных местах на улицах.

Уникальные свойства материалов и структур пониженной размерности требуют разработок новых методов их создания [12].

Метод импульсного лазерного напыления с использованием различных лазеров для абляции мишеней появился в конце семидесятых годов [13–16] и стал широко используемым методом гибко перестраиваемых исследовательских технологий [12]. Данный метод является универсальным по отношению к напыляемому материалу. Он позволяет практически исключить наличие посторонних примесей и дает возможность контроля в процессе роста пленочных структур, что особенно важно при разработке структур нового типа, для которых еще не существует штатных технологий [17,18].

При рассмотрении свойств нанокристаллических материалов всегда имеют в виду их метастабильность, которая является следствием высокой энергозагруженности таких материалов, при этом особенность нанокристаллического состояния по сравнению с другими известными неравновесными метастабильными состояниями заключается в отсутствии соответствующего ему по структуре и развитости границ равновесного состояния [19]. При термическом воздействии в силовых полях

при облучении во время длительной эксплуатации даже при обычных температурах в наноматериалах имеют место рекристаллизационные процессы: фазовые переходы, явления распада и образования фаз, аморфизации, спекания и заплывания нанопор (нанокапилляров) [20]. В [21] наблюдали улучшение сенсорных свойств композитных пленок после отжига. Температурные воздействия на пленки, полученные в сильно неравновесных условиях, приводят к модификации свойств пленок [22]. Для стабилизации свойств наноматериалов часто полезна их дополнительная термическая обработка [20].

Целью настоящей работы является исследование особенностей структуры и фазовых превращений в нанокompозитных пленках ZnSe/Al₂O₃, сформированных методом лазерного напыления с последующей термической обработкой при различных температурах.

Экспериментальная часть

Синтез нанокompозитных пленок ZnSe/Al₂O₃ производился путем формирования многослойных систем ZnSe/Al₂O₃, которые затем подвергались термической обработке.

В качестве подложек были использованы пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-4.5 (100), пластины плавленого кварца марки КУ-1 и сколы монокристаллов NaCl. Подложки кремния и кварца очищали в концентрированном щелочном растворе NaOH, промывали дистиллированной водой. Чистоту подложки оценивали по смачиваемости поверхности водой.

Создание пленочных систем проводилось методом импульсного лазерного напыления на сверхвысоковакуумной установке [23]. Вакуумная камера откачивалась до $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ Па, прогревалась внешним нагревателем при температуре 150°C в течение 4 ч. Для распыления мишеней ZnSe и Al₂O₃ использовался эксимерный лазер CL-7100 (длина волны излучения $\lambda = 248$ nm, частота импульсов — 15 Hz, длительность импульса 20 ns). Температура подложек при напылении поддерживалась 20°C. Первым слоем напыляли Al₂O₃

толщиной 50 nm. Далее чередовали ZnSe (10 слоев) и Al_2O_3 (9 слоев). Толщина слоев ZnSe составляла 4 nm и 2 nm, толщина слоев Al_2O_3 — 2 nm, толщина последнего верхнего слоя Al_2O_3 — 5 nm. Суммарная толщина многослойных систем составила 113 и 93 nm соответственно.

Дополнительно при таких же технологических режимах были получены пленки ZnSe толщиной 170 nm и пленки Al_2O_3 толщиной 100 nm.

Полученные многослойные системы $\text{ZnSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ подвергались отжигу в вакууме ($P \sim 2 \cdot 10^{-2}$ Pa) при температурах 600, 700, 800, 900 и 1000°C в течение 60 min.

Рентгенодифракционные исследования проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3.0 [24] в $\text{Fe-K}\alpha$ -излучении в диапазоне брэгговских углов от 30 до 80° с шагом 0.1°, временем съемки в точке 40 s.

Электронномикроскопические исследования наноконструктивных пленок $\text{ZnSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ проводились на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125.

Результаты и их обсуждение

По результатам рентгенофазового анализа свежесоздаваемых многослойных систем $\text{ZnSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с толщиной слоев ZnSe 4 и 2 nm можно предположить, что селенид цинка присутствует в кубической модификации (два широких дифракционных отражения с межплоскостными расстояниями 2.80 и 2.00 Å, JCPDS № 37-1463), оксид алюминия является рентгеноаморфным. Электронная микроскопия подтверждает результаты рентгенофазового анализа. Полученные пленки являются сплошными. Электронограмма соответствует селениду цинка со структурой сфалерита, рефлексы, принадлежащие оксиду алюминия, отсутствуют. Следовательно, полученная система состоит из кристаллитов селенида цинка и аморфного оксида алюминия.

Отжиг в вакууме пленок $\text{ZnSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с толщиной слоев ZnSe 4 и 2 nm при температурах 600, 700, 800, 900 и 1000°C приводит к образованию кристаллов селенида цинка гексагональной модификации (межплоскостные расстояния 3.41, 2.41, 1.70, 1.53 Å, JCPDS № 15-105). С ростом температуры отжига дифракционные линии, принадлежащие гексагональному селениду цинка, становятся более узкими, что свидетельствует об укрупнении кристаллитов. Кубическая фаза ZnSe после отжига не наблюдается (рис. 1). Происходит рост зерен (размеры оценивали по методу секущих) от 10 nm (600°C) до 100–200 nm (900 и 1000°C). На микроизображениях, полученных при увеличении $\times 100\,000$, для образцов с температурой отжига 600–800°C наблюдаются образования, имеющие оболочку толщиной около 2–3 nm (рис. 2). Данные образования имеют или округлую (средний диаметр 10–20 nm) или вытянутую (прямоугольную) форму (размерами около 10 \times 20 nm). Для наноконструктивных пленок $\text{ZnSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, отожженных при 900 и 1000°C, образований, заключенных в оболочку, не наблюдается. На поверхности зерен пленок, отожженных при 900°C,

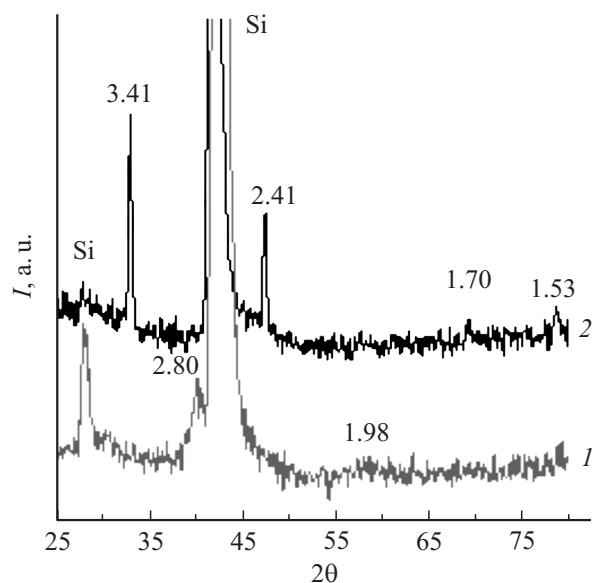


Рис. 1. Дифрактограммы систем $\text{ZnSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (толщина ZnSe 2 nm): 1 — без отжига, 2 — отжиг при 800°C.

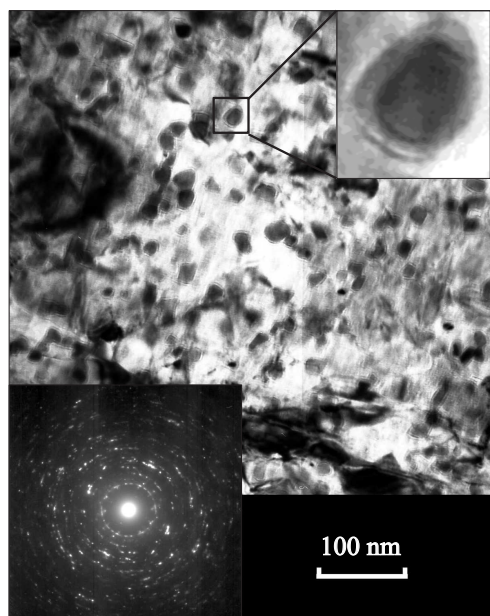


Рис. 2. Микроизображение и электронограмма отожженной системы $\text{ZnSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после отжига при 800°C, увеличение $\times 100\,000$.

различимы круглые „зернышки“ диаметром около 5 nm. На поверхности зерен пленок, отожженных при 1000°C, таких зернышек нет.

Анализ электронограмм отожженных наноконструктивных систем показал, что селенид цинка имеет гексагональную структуру вюрцита. Кроме того, в результате отжига появляется селенат цинка ZnSeO_4 . Отжиг при 800°C приводит к появлению кубической модификации Al_2O_3 (JCPDS № 2-1421), а при 900°C оксид алюминия

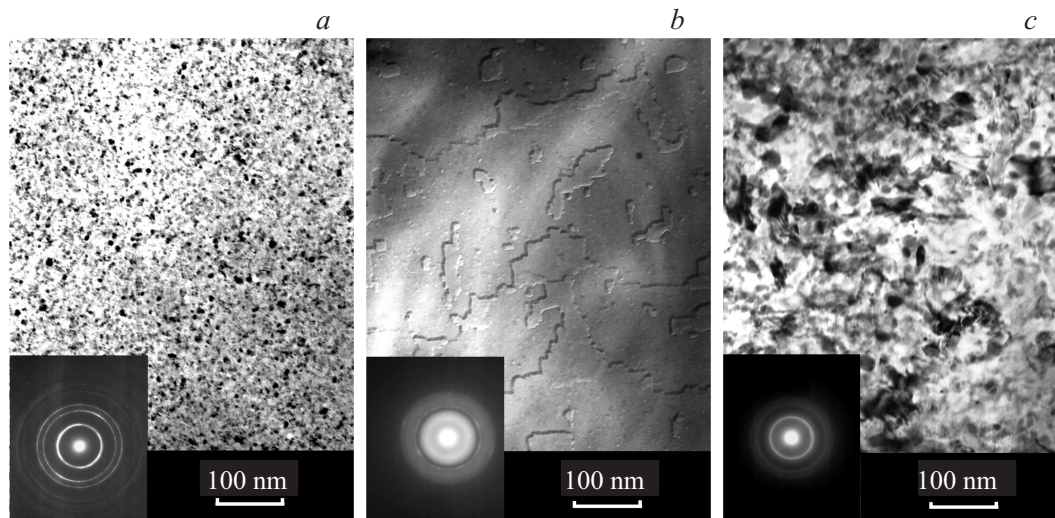


Рис. 3. Микроизображения и электронограммы пленок: *a* — ZnSe, *b* — Al₂O₃, *c* — свеженанесенная система ZnSe/Al₂O₃ (толщина слоев ZnSe — 4 nm).

имеет структуру корунда (α -Al₂O₃, JCPDS № 42-1468). Характер электронограмм также свидетельствует о росте размеров зерен с ростом температуры отжига.

Свеженанесенные пленки ZnSe являются поликристаллическими, селенид цинка имеет кубическую модификацию сфалерита (JCPDS № 37-1463). Средний размер зерен (размеры оценивали по методу секущих) составляет около 8.6 ± 0.6 nm (рис. 3).

Пленка Al₂O₃ однородная (рис. 3). Электронограмма содержит два размытых гало с точечными рефлексами. Следует отметить, что толщина данной пленки значительно превышает толщину прослоек в исследуемых системах ZnSe/Al₂O₃. Согласно [25], размеры кристаллов в пленках, полученных при одинаковых режимах, зависят от толщины этих пленок.

Фазовый переход селенида цинка из структуры сфалерита в структуру вюрцита происходит при 1698 K (1425°C) [26]. В результате отжига исследуемых пленок ZnSe/Al₂O₃ в вакууме такой переход произошел при более низких температурах. Результаты работы коррелируют с результатами работ [25,26]. Согласно [27], в композитных тонких пленках ZnSe/SiO₂, полученных золь-гель методом при температуре 500°C, ZnSe имеет структуру сфалерита (кубического ZnS). Нанопроволоки селенида цинка, термически осажденного, и покрытые ВЧ распыленным SiO₂, а также нанопроволоки ZnSe, покрытые SiO₂, после отжига при 600°C в атмосфере O₂ и N₂ + H₂ имели гексагональную структуру [28].

Изменения структуры слоев Al₂O₃ после отжига нанокomпозитных пленок ZnSe/Al₂O₃ согласуются с литературными данными по изменениям структуры пленок Al₂O₃.

Наиболее распространенными и стабильными фазами Al₂O₃ являются корунд α -Al₂O₃ и шпинель дефектного типа γ -Al₂O₃ [29–31]. Эти фазы могут трансформироваться друг в друга, подобная трансформация зависит

от метода синтеза образца, наличия чужеродных ионов (примесей) в решетке и/или наличия химических катализаторов и внешнего воздействия [29,30]. Результаты исследования структуры пленок Al₂O₃, полученных различными методами в вакууме, представлены, например, в работах [32–43]. Сведения о фазовых превращениях γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ не совпадают [34–36].

В [36,37,39–42] наблюдали образование аморфного оксида алюминия в температурном интервале $T_s \sim 150$ – 350 °C для разных методов осаждения. В [33] исследовали ультратонкие пленки оксида алюминия в аморфном состоянии с зарождающимися в них кристаллами α -Al₂O₃.

В [33,38] показано, что в окрестности температуры осаждения $T_s \sim 350$ – 400 °C происходит переход к мелкостволчатой (волоконистой) структуре, которая сохраняется до температур $T_s \sim 800$ °C. С ростом температуры T_s на фоне рентгеноаморфной составляющей появляются четкие интерференционные максимумы, принадлежащие фазе, имеющей кубическую гранцентрированную структуру шпинельного типа с параметром решетки, близким по величине решетки γ -Al₂O₃. Отмечено, что даже при $T_s = 800$ °C на рентгенограммах наблюдается диффузное гало в области малых углов ($2\theta = 5$ – 30 °), что свидетельствует о присутствии аморфной составляющей структуры. При этой же температуре на рентгенограммах, снятых с образцов толщиной более 20 μ m, наблюдали рефлексы следов α -Al₂O₃. При $T_s \sim 940$ °C электронографическим исследованием было установлено образование многофазных конденсатов, состоящих из смеси γ - и α -фаз с различным содержанием α -фазы. Более детальное исследование показало, что первые признаки изменения фазового состава (появление на электронограммах четких рефлексов термодинамически стабильной α -модификации Al₂O₃) происходят при $T_s \sim 825$ °C.

Отжиг в вакууме при температуре 900°С в течение 1 h конденсатов Al₂O₃, полученных в низкотемпературной области, приводит к рекристаллизации аморфной матрицы и появлению поликристаллической γ -фазы Al₂O₃ [33]. Выдвинуто предположение, что для образования α -фазы либо температура отжига недостаточно высокая, либо недостаточно время выдержки для фазового перехода γ -Al₂O₃ \rightarrow α -Al₂O₃.

Температурный интервал фазового перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ для разных методов получения и толщин конденсатов оксида алюминия соответствует 700–1000°С [33,40,43–45]. Аморфные слои Al₂O₃ нанокompозитных пленок ZnSe/Al₂O₃ в результате отжига претерпевают подобные фазовые переходы.

Появление фазы ZnSeO₄ связано, вероятно, с тем, что, как показано в [33], оксид алюминия, осажденный на подогретую до 350–400°С подложку, имеет губчатую поверхность с хорошо развитой сеткой каналов и пор. Пленки имеют дефекты. Следует отметить широкое применение низкотемпературных модификаций оксида алюминия, в частности, γ -Al₂O₃ в технологии катализаторов [45]. Можно также предположить частичное восстановление при отжиге алюминия цинком из-за большей окислительной активности последнего.

Заключение

В настоящей работе исследован процесс формирования нанокompозитных пленок ZnSe/Al₂O₃ методом лазерного напыления с последующей термической обработкой при температурах 600, 700, 800, 900 и 1000°С в течение 60 min. Пленки состояли из подслоя Al₂O₃ толщиной 50 nm, чередующихся слоев ZnSe (10 слоев) толщиной 4 и 2 nm, Al₂O₃ (9 слоев) толщиной 2 nm и верхнего слоя Al₂O₃ — 5 nm. Суммарная толщина многослойных систем составила 113 nm и 93 nm соответственно.

Микроизображения свеженанпыленных систем ZnSe/Al₂O₃ показали их сплошность. Установлено, что отжиг приводит к изменению структуры ZnSe и увеличению размеров кристаллитов, к изменению структуры Al₂O₃ и появлению фазы ZnSeO₄. Наличие слоев оксида алюминия способствует понижению температуры фазового перехода селенида цинка.

Изменения структуры слоев Al₂O₃ и ZnSe после отжига нанокompозитных пленок ZnSe/Al₂O₃ коррелируют с литературными данными по изменениям структур пленок Al₂O₃, полученных различными методами в вакууме, и фазовым превращениям селенида цинка. Публикаций с обсуждением появления фазы ZnSeO₄ в системе ZnSe/Al₂O₃ не найдено.

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] Покутний С.И. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 6. С. 780–793.
- [2] Kanemitsu Y. // Phys. Rep. 1995. Vol. 263. P. 1–92.
- [3] Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. N 3. P. 909–965.
- [4] Kovalev D., Heckler H., Polisski G., Koch F. // Phys. Stat. Sol. B. 1999. Vol. 215. N 2. P. 871–932.
- [5] Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. // Surf. Sci. Rep. 2000. Vol. 38. P. 1–136.
- [6] Kryuchenko Yu.V., Sachenko A.V. // Phys. E. 2002. Vol. 14. N 1. P. 299–312.
- [7] Kouklin N., Menon L., Wong A.Z., Thompson D.W., Woollam J.A., Williams P.F., Bandyopadhyay S. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. N 26. P. 4423–4425.
- [8] Лисовский И.П., Злобин С.А., Каганович Э.Б., Манойлов Э.Г., Бегун Е.В. // ФТП. 2008. Т. 42. Вып. 5. С. 560–566.
- [9] Дедюхин А.А., Закирова Р.М., Костенков Н.В., Крылов П.Н., Федотова И.В. // Вакуумная техника и технология. 2009. Т. 19. Вып. 1. С. 33–36.
- [10] Ветошкин В.М., Дедюхин А.А., Крылов П.Н., Федотова И.В. // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11. Вып. 2. С. 223–228.
- [11] Рокко М.К., Уильямса Р.С., Аливисатоса П. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. М.: Мир, 2002. 292 с. [Пер. с англ.: М.К. Roco, R.S. Williams, P. Alivisatos (Eds). Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report: Vision for Nanotechnology in the Next Decade (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2000)].
- [12] Новодворский О.А. Импульсное лазерное напыление тонких пленок и наноразмерных структур для активных сред лазеров. Автореф. канд. дис. // Шатура. 2012.
- [13] Бекетова З.П., Гапонов С.В., Каверин Б.С., Нестеров Б.А., Салащенко Н.Н. // Изв. вузов. Радиофизика. 1975. Т. 18. Вып. 6. С. 908–909.
- [14] Гапонов С.В., Лускин Б.М., Нестеров Б.А., Салащенко Н.Н. // Письма в ЖТФ. 1977. Т. 3. Вып. 12. С. 573–576.
- [15] Гапонов С.В., Лускин Б.М., Салащенко Н.Н. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. Вып. 9. С. 516–521.
- [16] Lubben D., Barnett S.A., Suzuki K., Gorbatkin S., Greene J.E. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1985. Vol. 3. N. 4. P. 968–974.
- [17] Соболев Э.Н., Свиридов А.П., Баграташвили В.Н., Буримов В.Н., Окороков В.Н. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992. Т. 5. Вып. 1. С. 128–132.
- [18] Бояркин О.В., Буримое В.Н., Голубев В.С., Жерихин А.Н., Попков В.Л. // Изв. АН. Сер. Физика. 1993. Т. 52. Вып. 12. С. 90–98.
- [19] Жигалов В.С. Особенности структуры, фазовых состояний и магнитных свойств нанокompозиционных пленок 3d-металлов, полученных сверхбыстрой конденсацией. Автореф. канд. дис. // Красноярск. 2003.
- [20] Андриевский Р.А. // Успехи химии. 2002. Т. 71. Вып. 10. С. 967–810.
- [21] Стукалов О.М., Мисевич А.В., Почтенный А.Е., Галлямов М.О., Яминский И.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2000. Вып. 11. С. 94–96.
- [22] Бажен А.И., Покинтелица А.Е., Щеглова Н.С., Ступак В.А., Троцан А.Н. // Актуальні проблеми фізикохімічного матеріалознавства. 2013. Вып. 4 (102). С. 109–116.

- [23] Дедюхин А.А., Крылов П.Н., Федотова И.В. // ВТТ. 2010. Т. 20. Вып. 1. С. 9–12.
- [24] Алалыкин С.С., Крылов П.Н. // ПТЭ. 2005. Вып. 2. С. 149–150.
- [25] Хасс Г., Тун Р.Э. Физика тонких пленок. / Пер. с англ. М.: Мир, 1968. Т. 3. 331 с.
- [26] Кулаков М.П., Кулаковский В.Д., Савченко И.Б., Фадеев А.В. // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 3. С. 909–911.
- [27] Jiang H.-Q., Yao X., Che J., Wan X., Wang M.-Q. // J. Electroceram. 2008. N 21. P. 733–736.
- [28] Kim H., Jin C., An S., Lee C. // Bull. Korean Chem. Soc. 2012 Vol. 33. N 2. P. 398–402.
- [29] Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П. Диаграммы состояния силикатных систем. Л.: Наука, 1970. 372 с.
- [30] Batra I.P. // J. Phys. C. 1982. Vol. 15. P. 5399–5410.
- [31] Zaitsepin D.A., Galakhov V.R., Gizhevskii V.A., Kurmaev E.Z., Fedorenko V.V., Samokhvalov A.A., Naumov S.V. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 211–214.
- [32] Зацепин Д.А., Черкашенко В.М., Курмаев Э.З., Шамин С.Н., Федоренко В.В., Скориков Н.А., Пластинин С.В., Гаврилов Н.В., Медведев А.И., Чолах С.О. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 11. С. 2064–2069.
- [33] Середин П.В., Голощапов Д.Л., Лукин А.Н., Леньшин А.С., Бондарев А.Д., Арсентьев И.Н., Вавилова Л.С., Тарасов И.С. // ФТП. 2014. Т. 48. Вып. 11. С. 1564–1569.
- [34] Lin H.C., Ye P.D., Wilk G.D. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. P. 182904.
- [35] Xuan Y., Wu Y.Q., Lin H.C., Shen T., Peide D.Ye. // IEEE Electron. Dev. Lett. 2007. Vol. 28. N 11. P. 935–938.
- [36] Chou T.C., Nieh T.G., McAdams S.D., Pharr G.M. // Scripta Met. 1991. Vol. 25. P. 2203–2208.
- [37] Борисова А.Л., Адеева Д.И., Сладкова В.Н. // Автомат. Сварка. 1997. № 9 (534). С. 26–32.
- [38] Крушинская Л.А., Стельмах Я.А. // ВАНТ. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2011. Т. 19. № 6. С. 92–98.
- [39] Hoetzsch G., Zywitzki O., Sahm H. 40th Annual Tech. Conf. of the Society of Vacuum Coaters. April 12–17. USA. NeW Orleans. 1997. P. 77.
- [40] Лунев И.В., Падалка В.Г. // Металлофизика и новейшие технологии. 2000. Т. 22. Вып. 2. С. 36–41.
- [41] Осипов К.А., Борович Т.Л., Орлов И.И. // Неорганич. материалы. 1971. Т. VII. Вып. 11. 1970–1974.
- [42] Энциклопедия неорганических материалов. Киев: Укр. Сов. энциклопедия. 1977. Т. 2. 840 с.
- [43] Мовчан Б.А., Молодкина Т.А. // ФиХОМ. 1978. Вып. 3. С. 107–110.
- [44] Стручева Н.Е., Картавых В.Д., Новоженев В.А. // Известия АлтГУ. 2010. № 3–2. 177–181.
- [45] Бахтадзе В.Ш., Мосидзе В.П., Картвелишвили Д.Г., Джанджгава Р.В., Харабдзе Н.Д. // Катализ в промышленности. 2012. Вып. 2. С. 56–63.