

Б. М. Аюпов, Е. Н. Иванова, Ю. А. Ковалевская

*(Новосибирск)***ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ZnS И ZnS : Eu,  
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Методами одноволновой нулевой эллипсометрии и спектрофотометрии в видимой области спектра изучены нелегированные и легированные европием пленки сульфида цинка, полученные из летучих комплексных соединений цинка и европия термическим осаждением из газовой фазы. Решение обратной задачи в эллипсометрии по модели трехслойной пленки в случае нелегированных пленок дает постоянство значения показателя преломления по толщине пленки, при легировании европием это постоянство нарушается. Показано, что нелегированные пленки ZnS анизотропны и средняя величина рассеивающих центров в них увеличивается с ростом толщины пленки.

Пленки сульфида цинка уже давно используются для изготовления интерференционных покрытий, интерес к ним в последнее время также определяется их оптическими свойствами. Легированные различными элементами (Mn, P3Э), они используются в качестве фото-, катодо- и электролюминофоров [1]. Для исследования этих пленок применяются различные методы, в том числе и оптические, среди которых, наряду с люминесценцией, широко используются эллипсометрия и спектрофотометрия. Этими методами определяются толщина пленок, показатели преломления и поглощения, оценивается плотность пленок.

Исследование структуры пленок сульфида цинка, полученных различными методами [2, 3], показало, что чаще всего они являются поликристаллическими и состоят из кристаллитов в форме колонн или призм, которые образуют более или менее плотно упакованную структуру. Это означает, что пленки состоят из относительно хорошо сформированных кристаллических агрегатов, между которыми есть границы зерен и пустоты. Поэтому они могут быть анизотропными и рассеивать свет на границах между колоннами и на шероховатостях границы пленка — среда, если колонны имеют неодинаковую высоту. Эти эффекты могут изучаться методами эллипсометрии и спектрофотометрии, однако в работах по получению и изучению сульфида цинка им не уделяется достаточного внимания, возможно, ввиду отсутствия примеров приложения уже имеющихся методик к исследованию вышеупомянутых эффектов.

В данной работе методами одноволновой нулевой эллипсометрии и спектрофотометрии в видимой области спектра исследовались получаемые из газовой фазы нелегированные и легированные европием пленки сульфида цинка с целью определения их неоднородности по толщине, наличия анизотропии, сплошности пленок и шероховатости поверхности.

Пленки ZnS и ZnS : Eu на подложках из монокристаллического кремния, кварцевого и боросиликатного стекла осаждали в вакуумной установке типа УВН путем термолитиза летучих комплексных соединений светом галогенных ламп. Рабочую камеру откачивали при помощи паромасляного диффузионного насоса с охлаждаемой жидким азотом ловушкой, что позволяло получать предельный вакуум  $6 \cdot 10^{-7}$  Торр. Был использован испаритель с открытой поверхностью, испарение веществ проходило в режиме молекулярного истечения пара. Температуру испарителя могли поддерживать постоянной в интервале  $80 \div 400$  °С, а подложек — в интервале  $200 \div 600$  °С при помощи терморегуляторов РИФ с хромель-алюмелевыми термопарами. В качестве предшественников для получения пленок сульфида цинка были использованы пиридин диизопропилксантогенат цинка и 1,10-фенантролин диэтилдитиокарбамат цинка. Для легирования европием применялось несколько соединений европия из класса дитиокарбаматов. Выбор этих летучих комплексных соединений определялся тем, что они сублимируют в вакууме и образуют сульфиды цинка или европия при пиролизе в инертной атмосфере, а также тем, что они достаточно стабильны при хранении и малотоксичны. Температурные режимы для испарителя/подложек в процессе осаждения пленок составляли:  $160 \div 300$  °С/ $400 \div 600$  °С в случае дитиокарбаматных производных и  $70 \div 130$  °С/ $220 \div 350$  °С для диизопропилксантогената цинка. Легирование пленок сульфида цинка европием проводили в процессе осаждения пленок путем совместного испарения соединений цинка и европия класса дитиокарбаматов из одного испарителя по методике, аналогичной описанной в [4] для ZnS : Mn. В исследованных пленках ZnS : Eu концентрация европия была порядка 1 %.

Рентгенофазный анализ показал, что пленки ZnS, синтезируемые из диизопропилксантогената цинка, являются поликристаллическими гексагональной модификации. Пленки ZnS, полученные из диэтилдитиокарбамата, кристаллизуются в кубической модификации. При легировании европием происходит разупорядочение структуры пленок, на дифрактограммах проявляются рефлексы как кубической, так и гексагональной фазы ZnS.

Спектры отражения и пропускания в диапазоне длин волн  $400 \div 750$  нм получали с помощью спектрофотометра СФ-18, снабженного фотометрическим шаром, который позволяет разделить общее отражение от образца на зеркальную и диффузную компоненты. Эллипсометрические измерения на длине волны 632 нм проводили на ЛЭФ-3М с конфигурацией поляризующих элементов по ходу луча света поляризатор — компенсатор — образец — анализатор (PCSA).

Определение *изменения показателя преломления* по толщине пленки проводилось путем решения обратной задачи [5]. Предварительно общая толщина пленки оценивалась по местоположению экстремумов в спектрах отражения образцов, для расчетов использовалась формула двухлучевой интерференции [6]. Параметры поляризации (углы  $\Psi$  и  $\Delta$ ) отраженных от образцов лучей измерялись по двухзонной методике при изменении угла падения света на образец в диапазоне  $50 \div 80$  ° с шагом 5°. Первоначально обратная задача решалась для модели однослойной пленки, полученные данные использовались при решении задачи по модели двухслойной пленки и т. д. Результаты решения приведены в таблице, где представлены условия синтеза пленок и полученные толщины, показатели преломления и поглощения для разных моделей. Образцы 1—4 были синтезированы из диизопропилксантогената цинка, а образцы 5—9 — из дитиокарбаматов цинка и европия. Из таблицы видно, что нелегированные пленки имеют незначительные показатели поглощения и их показатели преломления близки к значению для кристаллов  $n = 2,35$ . Часто оказывалось, что при решении задачи по трехслойной модели показатели преломления во всех трех слоях оказывались одинаковыми, т. е. такие образцы могут быть описаны моделью однослойной пленки, при этом их толщина варьировалась от 50 до 3500 нм. Такое постоянство параметров пленок в большом диапазоне толщин свидетельствует о неизменном составе кристаллитов, получающихся в процессе роста пленок. Этот результат под-

Результаты решения обратной задачи по разным моделям

Номер образца	$T_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{подл}}, ^\circ\text{C}$ , и тип подложки	Однослойная модель			Двухслойная модель			Трехслойная модель		
			$n$	$k$	$d$ , нм	$n$	$k$	$d$ , нм	$n$	$k$	$d$ , нм
1 ZnS	130	250 Стекло	2,28	0,005	469	2,29	0,005	216	2,35	0,005	248
						2,17	0,006	256	2,35	0,004	178
									2,32	0,005	174
2 ZnS	130	250 Стекло	2,59	0,006	371	2,38	0,006	200	2,35	0,005	111
						2,50	0,003	109	2,34	0,007	145
									2,33	0,003	159
3 ZnS	120	250 Стекло	2,56	0,005	3819	2,50	0,004	2100	2,39	0,005	440
						2,50	0,004	2100	2,41	0,004	1799
									2,34	0,003	1793
4 ZnS	120	250 Кремний	2,50	0,006	232	2,50	0,004	111	2,20	0,005	67
						2,02	0,002	111	2,34	0,003	68
									2,20	0,004	81
5 ZnS : Eu	290	510 Кремний	2,16	0,003	699	1,99	0,007	427,1	2,06	0,0002	240
						2,86	0,014	224,8	2,99	0,006	247
									2,86	0,0013	207
6 ZnS : Eu	280	500 Кремний	2,30	0,005	1372	2,99	0,01	750	2,27	0,003	510
						2,52	0,01	651	3,05	0,007	459
									2,95	0,001	502
7 ZnS : Eu	260	490 Кремний	2,56	0,04	693	2,31	0,01	342	2,53	0,01	196
						2,53	0,009	350	2,99	0,01	258
									2,75	0,01	258
8 ZnS : Eu	280	490 Кремний	2,40	0,01	700	2,56	0,01	347	2,49	0,01	233
						2,72	0,01	358	3,06	0,01	260
									3,02	0,01	260
9 ZnS : Eu	270	510 Кремний	2,70	0,01	441	2,58	0,009	220	2,16	0,01	227
						2,86	0,01	210	2,70	0,01	273
									3,29	0,01	229

Обозначения:  $n$  — показатель преломления;  $k$  — коэффициент поглощения;  $d$  — толщина пленки. Для каждого образца значения  $n$ ,  $k$  и  $d$  изменяются сверху вниз от поверхности пленка — среда к подложке.

тверждает однородность пленок по толщине и показывает пример использования сложной модели для выбора более простой.

Из таблицы также видно, что при легировании пленок сульфида цинка европием, даже при малых его концентрациях (1%), показатели преломления слоев, находящихся ближе к подложке, были больше, чем таковые для массивных ZnS и EuS. Это довольно необычный эффект; в литературе встречается мало работ, когда показатели преломления для видимой области спектра или действительные части диэлектрической проницаемости пленок, измеренные на частоте 1 кГц, больше, чем у массивных тел [7, 8]. В данных работах объяснение основывается на влиянии механических напряжений в системе пленка — подложка на показатели преломления [7] и действительную часть диэлектрической проницаемости [8]. В нашем случае объяснить изменение показателей преломления влиянием механических напряжений не представляется возможным, поскольку эти показатели больше, чем у массивных ZnS и EuS независимо от материала подложки — кремния или кварцевого стекла, линейные коэффициенты термического расширения которых отличаются на

порядок. Обычно для пленок, получаемых из газовой фазы, их неоднородность по толщине может быть обусловлена образованием переходных слоев между пленкой и подложкой, изменением микроплотности, нестабильностью технологических параметров процесса нанесения [9]. Кроме того, в случае сложного химического состава пленок их неоднородность может появиться вследствие образования соединений или твердых растворов переменного состава, перехода из одной модификации какого-то соединения в другую при охлаждении образца. Для пленок ZnS:Eu неоднородность обусловлена, скорее всего, образованием сложных продуктов в системе Zn—Eu—S, поскольку в них, согласно результатам химического анализа, содержание примесных компонент (углерода и других металлов) было малым.

Для определения наличия анизотропии эллипсометрическим методом один из поляризующих элементов фиксируется, а с помощью двух других добиваются минимума интенсивности света на приемнике при вращении образца вокруг его нормали [10, 11]. Для определения наличия анизотропии пленок сначала исследовались подложки. Оказалось, что некоторые образцы кремния дают (в случае использованной нами схемы эллипсометра и фиксированного анализатора) большие ( $\sim 10^\circ$ ) отклонения поляризатора и компенсатора, которые не зависят от угла вращения. Очевидно, что в этом случае подложки являются анизотропными и оптическая ось перпендикулярна поверхности образца. Для нанесения пленок выбирались изотропные образцы кремния, у которых отклонение поляризатора и компенсатора при анализаторе, установленном перпендикулярно плоскости падения, не превышало  $0,1^\circ$  для определенного угла падения света на образец, например  $65^\circ$ . В дальнейшем представлены результаты исследования при этом угле падения.

На рис. 1 представлены кривые, получаемые при исследовании нелегированных пленок ZnS, нанесенных на выбранные изотропные подложки. В этом случае углы отклонения поляризатора и компенсатора могут быть как больше, так и меньше «нулевых» положений данных элементов, при этом абсолютная величина отклонений от «нулевого» положения получается одинаковой. Такие зависимости типичны для анизотропных пленок с осью, не перпендикулярной поверхности образца [12]. Мерой анизотропии образца может служить величина расстояния между экстремумами. Экспериментально определено, что разница между экстремальными положениями поляризатора и компенсатора становится максимальной при тех углах падения света на образец, когда угол  $\Delta$  образца приближается к  $90$  или  $270^\circ$ . Отсюда следует, что для качественного определения анизотропии наибольшей чувствительностью будут обладать эксперименты, когда анализатор установлен перпендикулярно плоскости падения, а угол падения выбирается такой, чтобы угол  $\Delta$  для образца приближался к  $90$  или  $270^\circ$ . Поскольку пленки ZnS, полученные из диизопропилксантогената цинка, имеют гексагональную структуру с осью тексту-

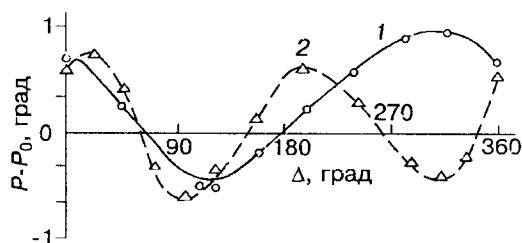


Рис. 1. Отклонение поляризатора от нулевого положения для нелегированных пленок сульфида цинка в зависимости от угла вращения образца:

кривая 1 — пленка ZnS на кремнии толщиной 500 нм, угол падения света на образец  $\varphi = 65^\circ$ ,  $\Delta = 165^\circ 17'$ ; кривая 2 — пленка ZnS на боросиликатном стекле толщиной 500 нм,  $\varphi = 65^\circ$ ,  $\Delta = 268^\circ 30'$

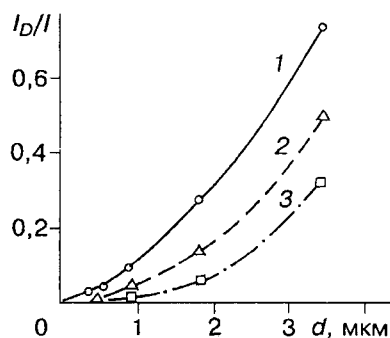


Рис. 2. Изменение отношения диффузной компоненты к общей интенсивности света, отраженного от пленок сульфида цинка на кремнии, в зависимости от их толщины:

кривые 1—3 даны для длин волн 500, 600 и 700 нм соответственно

ры, что было показано в [4], анизотропия может быть обусловлена текстурированностью пленок.

Сплошность пленок исследовалась путем анализа диффузной компоненты отраженного света; такая методика широко

используется для определения шероховатости поверхности [13]. При подобном же исследовании пленок на спектрах отражения видны интерференционные полосы, и в этом случае можно прибегнуть к использованию огибающих по максимумам и минимумам интерференционной картины, как это практикуется при исследовании пленок спектрофотометрическим методом [14]. В нашем случае, когда показатель преломления кремния больше, чем для пленок сульфида цинка, огибающие проводились по максимумам спектра отражения. На рис. 2 представлено отношение диффузной компоненты к общему отражению для нелегированных пленок ZnS разных толщин при трех длинах волн. Из рисунка видно, что диффузная компонента довольно резко растет с толщиной пленки. Диффузная компонента отраженного света обусловлена как наличием границ раздела внутри пленки, т. е. нарушением ее сплошности, так и шероховатостью поверхности раздела пленка — среда. Результаты исследования методом электронной микроскопии пленок ZnS, синтезированных из диизопропилксантогената цинка [4], показали, что в исследуемых пленках размер зерен увеличивается от 50 до 300 нм с ростом толщины пленки. Однако в процессе рассеяния света могут участвовать более крупные образования (конгломераты, призмы, колонны), составленные из этих зерен. С ростом толщины пленки данные образования также увеличиваются в размерах, при этом поверхность пленки становится более шероховатой и увеличиваются размеры рассеивающих центров внутри пленки. Это должно приводить к росту диффузной компоненты отраженного света, о чем и свидетельствуют данные на рис. 2.

Таким образом, методом эллисометрии показано, что нелегированные пленки ZnS, полученные разложением пиридин диизопропилксантогената цинка, являются оптически однородными по толщине и анизотропными. При совместном разложении дитиокарбаматов цинка и европия получают пленки ZnS : Eu, для которых показатель преломления изменяется по их толщине. Анализ диффузной компоненты отраженного света показывает, что величина рассеивающих центров в нелегированных пленках ZnS увеличивается при росте толщины пленок от 50 до 3500 нм.

Выражаем благодарность С. А. Громилову за проведение рентгенофазового анализа образцов и В. Г. Бессергеву за обсуждение результатов и внимание к работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tuenge R. T. Thin film electroluminescent phosphor for patterned full-color displays // Electroluminescence. Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 1989. Vol. 38.
2. Pulker H. K., Jung E. Correlation between film structure and sorption behaviour of vapour deposited ZnS, cryolite and MgF<sub>2</sub> films // Thin Solid Films. 1971. 9, N 1. P. 57.
3. Theis D., Oppolzer H., Ebbinghaus G., Schild S. Cross-sectional transmission electron microscopy of electroluminescent thin films fabricated by various deposition methods // J. Crystal Growth. 1983. 63. P. 47.

4. Bessergenev V. G., Ivanova E. N., Kovalevskaya Yu. A. et al. Optical and structural properties of ZnS and ZnS : Mn films prepared by CVD method // Mater. Res. Bull. 1995. 30, N 11. P. 1393.
5. Аюпов Б. М., Титова Е. Ф., Сысоева Н. П. Программное обеспечение эллипсометрических измерений в системе пленка — подложка // Электрон. техника. Сер. Микроэлектроника. 1985. Вып. 3(115). С. 126.
6. Шелпакова И. Р., Юделевич И. Г., Аюпов Б. М. Послойный анализ материалов электронной техники. Новосибирск: Наука, 1984.
7. Hacskaylo M., Feldman C. Dielectric anomaly in ZnS films // J. Appl. Phys. 1962. 33, N 10. P. 3042.
8. Вовси А. И., Круглов В. Н., Страхов Л. П. О влиянии механических напряжений на показатель преломления тонких пленок  $As_2Se_3$  // Вестник ЛГУ. Физика и химия. 1970. Вып. 2, № 10. С. 126.
9. Введенский В. Д., Коновалова О. П., Шаганов И. И. Оптическая неоднородность тонких диэлектрических слоев, получаемых методом вакуумного термического испарения // ОМП. 1985. № 2. С. 55.
10. Тронин А. Ю. Эллипсометрическая методика измерения матрицы отражения слабоанизотропной среды // ПТЭ. 1989. № 6. С. 123.
11. De Smet D. J. Ellipsometry of a biaxial surface // JOSA. 1975. 65, N 5. P. 542.
12. Филиппов В. В., Тронин А. Ю., Константинова А. Ф. Эллипсометрия анизотропных сред // Кристаллография. 1994. 39, № 2. С. 360.
13. Топорец А. С. Оптика шероховатой поверхности. Л.: Машиностроение, 1988.
14. Minkov D. A. Errors made in the computation of the optical constants of a thin dielectric layer from the envelopes of the reflection spectrum at inclined incidence of the light // Optik. 1991. 87, N 4. P. 137.

*Поступила в редакцию 10 ноября 1996 г.*