

В.А. Одарич

Еліпсометричні дослідження окислення природного сколу селеніду цинку

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, проспект Глушкова 6,
м. Київ, 03127, Україна, e-mail: wladodarych@narod.ru*

Проведено тривалі (до одного року) вимірювання еліпсометричних параметрів світла, відбитого від поверхні свіжовиготовлених сколів селеніду цинку, в атмосферних умовах. Виявлено, що процес взаємодії поверхні сколів із повітрям складається з двох етапів. На першому етапі тривалістю до трьох тижнів формується шар із оптичними сталими, що дещо менші за оптичні сталі селеніду цинку, із товщиною до 7 нм. На другому етапі від одного місяця до року проявляється зовнішній прозорий шар із показником заломлення приблизно 1,4 і товщиною до 2,5 нм. Згодом, зовнішній шар містить суміш нестійких оксидів і повітря.

Ключові слова: еліпсометрія, окислення поверхні, селенід цинку.

Стаття поступила до редакції 14.11.2014; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Оптичні елементи як правило працюють у контакті із повітряним середовищем, так чи інакше взаємодіючи з ним. Тому актуальними є дослідження деградації властивостей таких елементів, особливо у приповерхневій області. Дослідження процесу окислення мають не тільки науковий інтерес, як недостатньо вивчене явище, але й як спосіб отримання оксидних плівок. До останнього часу окислення ZnSe вивчено недостатньо. В [1, 2] встановлено, що під час окислення порошкоподібного селеніду цинку за високих температур 600 – 700 К утворюються сполуки SeO₂, ZnSeO₃ і ZnO. В [3] досліджено окислення при нагріванні на повітрі механічно полірованих зразків селеніду цинку. Виявлено, що основним продуктом окислення є ZnSeO₃, а за підвищених температур більше 600К починає переважати ZnO. В [4] виявлено вплив ультрафіолетового випромінення на процеси високотемпературного окислення сполук A₂B₆ і зокрема ZnSe. Головним чином досліджувались кінетика і хімія процесів окислення даних сполук, без визначення оптичних параметрів окисних шарів. В [5] нами досліджено окислення грані росту монокристалів ZnSe, а в [6] об'єктом дослідження були сколи монокристалічних зразків цієї сполуки. Спостережено відмінності у деталях процесу взаємодії з повітрям. Однак, тривалість витримування на повітрі була обмеженою, що дозволило дослідити лише початковий етап

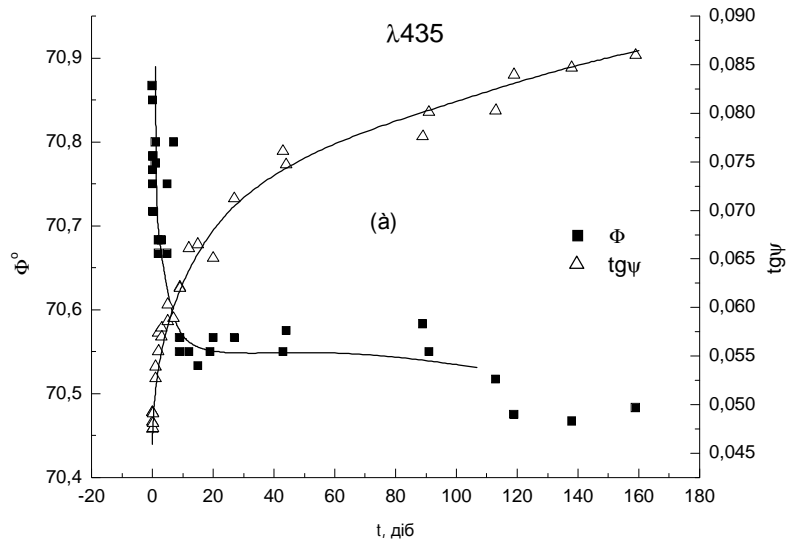
окислення поверхні.

Метою даної роботи було дослідження особливостей формування та визначення оптичних параметрів плівки на поверхні сколів селеніду цинку в процесі його взаємодії із повітрям за кімнатних атмосферних умов протягом тривалого часу до одного року.

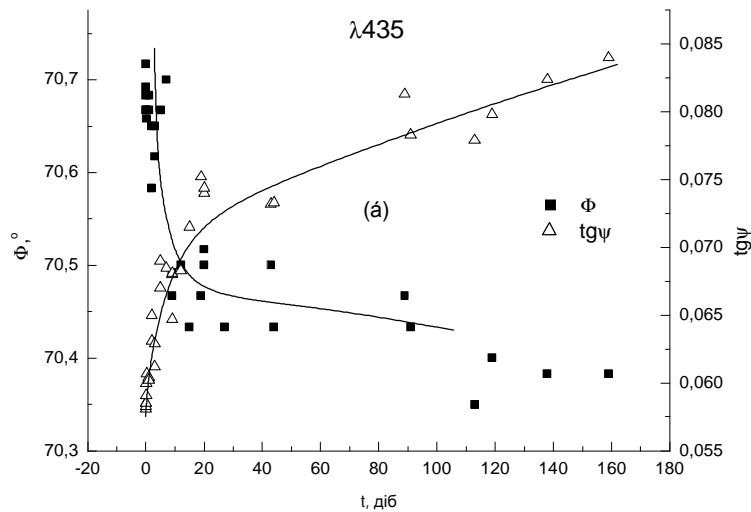
I. Виготовлення зразків та деталі експерименту

Монокристалічний селенід цинку одержали газопаровим методом. Зразки готували у вигляді пластин розміром 5×5 мм² і товщиною 2 – 3 мм, вирізаних із монокристалічного блоку паралельно площині (110). Протилежні поверхні пластин шліфували грубим абразивом (для усунення вторинних відбивань), а потім пластину розколювали на дві, прикладаючи сколююче зусилля паралельно шліфованим поверхням. Таким чином, з кожної пластини одержували пару сколів, відбиваючі поверхні яких були доповняльними одна до одної, а задні поверхні були матовими. Всього виготовлено та досліджено п'ять пар сколів.

Вимірювання починали через 5 - 10 хвилин після виготовлення сколів. Процедура дозволяла виконувати виміри для обох сколів даної пари за ідентичних умов із інтервалом приблизно 10 хвилин. Тривалість спостереження за процесом взаємодії сколів із повітрям змінювалась від 50 (сколи 9-10) до



а



б

Рис.1. Залежність головного кута Φ та еліптичності $\text{tg}\psi$ від часу t для сколів 15(а) та 16(б) на довжині світлової хвилі λ

410 дб (сколи 17-18).

Вимірювання еліпсометричних параметрів відбитого світла, головного кута Φ (кут падіння, при якому різниця фаз між р- та s- компонентами електричного вектора світлової хвилі дорівнює 90°) та еліптичності $\text{tg}\psi$ (відношення коефіцієнтів відбиття цих компонент в р- та s- площинах) проведено на довжинах хвиль 405, 435 і 579 нм фотоелектричним спектроеліпсометром. Відтворюваність головного кута була не гірша 1 кутової хвилини, еліптичності – не гірше 0,001. Спектроеліпсометр калібровано за допомогою пластини монокристалічного Si. При цьому одержано параметри Si і оксиду кремнію близькі до значень $n_1 = 1,459$, $d_1 = 3,9$ нм, $n_3 = 3,976$, $\kappa_3 = 0,031$ [7].

Товщину d_1 та показник заломлення n_1 окисного

шару визначали з допомогою автоматизованої програми [8] із залученням оптичних сталих n_3 та κ_3 селеніду цинку [9-11].

II. Одержані результати

На рис. 1, як приклад, наведено результати вимірювання еліпсометричних параметрів протягом часу окислення на одній із довжин хвиль для однієї з пар сколів. Видно, що процес взаємодії поверхні сколів селеніду цинку має два етапи. Перший триває перші 15 - 20 дб перебування у контакті із атмосферою і характеризується швидким зменшенням головного кута і швидким збільшенням еліптичності. На другому етапі швидкість зміни

еліпсометричних параметрів значно зменшується. Для інших сколів одержано схожі результати. Тривалість першого етапу лежить у межах 20 - 30 діб для різних сколів.

На рис. 2 подано положення експериментальних точок на діаграмі вимірюваних величин. Тут точками А позначено еліпсометричні параметри відбитого світла у початковий момент окислення, коли на поверхні ще не встигла утворитися суцільна плівка окису. Еліпсометричні параметри, які відповідають точкам 0, обчислено на основі відомих у літературі значень оптичних сталей монокристалічного селеніду цинку [9 - 11]. Точки В стосуються приблизно закінченню першого етапу окислення і початку заключного етапу. Точка D – це точка закінчення спостереження за процесом окислення.

Звертаємо увагу на наступні виявлені особливості процесу взаємодії поверхні сколів із атмосферним повітрям.

Початкова точка А кривої окислення не збігається із точкою 0, що відповідає оптичним сталем підкладки. Більш того, на довжині хвилі 579 нм, де кристал прозорий, еліптичність повинна дорівнювати нулеві, однак виміряне значення еліптичності на цій довжині хвилі $\text{tg}\psi = 0,015$, що набагато більше за похибку експерименту. Положення точок А початку окислення для поверхонь однієї пари сколів суттєво відрізняються одне від одного (рис. 2). Наприклад, на довжині хвилі 579 нм для сколу 16 (хрестики) еліптичність в точці А $\text{tg}\psi \approx 0,027$, в той час як для сколу 15 (квадратики) маємо $\text{tg}\psi \approx 0,015$.

Точка В різна для різних пар сколів, але важко стверджувати, що ці точки різні для різних сколів даної пари. Через велику дисперсію точок інтерполяційні криві на рис. 1 і рис. 2 описують всю сукупність експериментальних точок сколів даної пари. Відмічені особливості кривої окислення спостерігаються для всіх досліджених сколів.

III. Обговорення результатів

Відхилення початкових точок окислення (А) від тих, що характеризують монокристалічний селенід цинку (точки 0), не можна пояснити похибкою

літературних значень оптичних сталей, застосованих для обчислення точок 0. Дійсно, на $\lambda = 579$ нм показник заломлення виміряно в [10] методом призми, вільним від впливу стану поверхні, з похибкою $\pm 0,005$. Оскільки селенід цинку на цій довжині хвилі прозорий, то показник поглинання і відповідно еліптичність дорівнюють нулеві. Також у нас не має підстав сумніватися в значеннях оптичних сталей [9, 11], застосованих для обчислень точок 0 на інших довжинах хвиль. Хоча похибка тут дещо вище (до 0,02 по показнику заломлення), але вона зміщує головний кут не більше ніж на $0,1^\circ$ і не приводить до значної зміни еліптичності.

Іншою причиною аномального розташування початкової точки окислення є існування інородного шару на поверхні сколу. Однак, за той час, що потрібен для установки сколу після його виготовлення на столик еліпсометра (10 - 15 хвилин), на поверхні може утворитися лише плівка адсорбованих газів товщиною кілька моноатомних шарів. Еліпсометрично шар такої малої товщини в даних умовах проявляється важко. Ми вважаємо, що відхилення точки А від точки 0 обумовлено утворенням інородного шару в момент виготовлення сколу. Формально за положенням точок А завжди можна обчислити параметри такого шару, назовемо його первісним. Знайдені параметри первісного шару – оптичні сталі n_0 , k_0 та максимальна товщина d_0 , що відповідає початку окислення (точці А) – наведено у табл. 1.

Із даних табл. 1 видно, що оптичні сталі первісного шару досліджених сколів менші за оптичні сталі монокристалічного селеніду цинку. Ця обставина наводить на думку, що первісним шаром є рельєфний шар, утворений сколюванням. Якщо висота рельєфу набагато менша за довжину хвилі зондуємого світла, такий шар в еліпсометричних вимірах можна представити [12] однорідним еквівалентним шаром, заповненим ефективним середовищем, що являє собою суміш порожнин між окремими виступами (чи заглибинами) рельєфу і основного матеріалу (ZnSe). В даному разі відразу після виготовлення сколу окисний шар не встигає утворитися і порожнини заповнені повітрям.

Таблиця 1

Оптичні сталі n_3 , k_3 монокристалічного ZnSe [9-11], первісного поверхневого шару n_0 , k_0 , його максимальна товщина d_0 та об'ємна доля α повітря в шарі, обчислені на довжинах хвиль λ

λ , нм	n_3	k_3	n_0	k_0	d_0 , нм	α
579	2,63	0	2,324	0	7,5	0,15
435	2,857	0,186	2,65	0,175	6,5	0,1
405	2,91	0,222	2,72	0,22	7	0,1 - 0,15

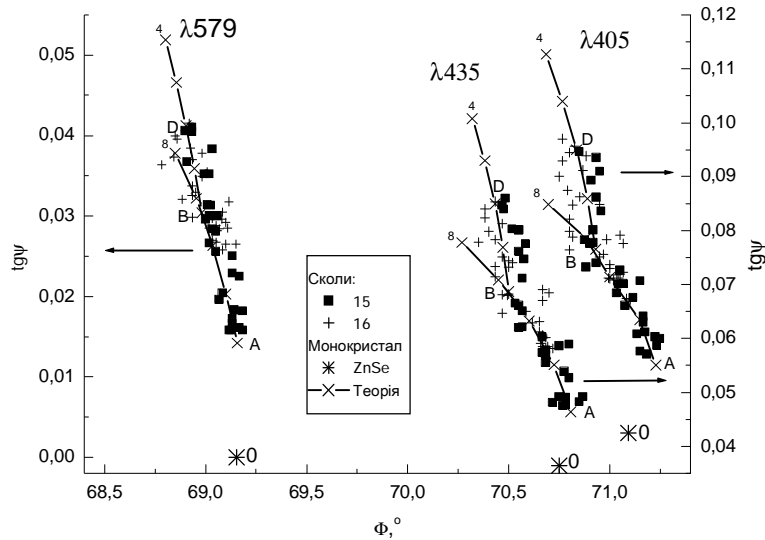


Рис. 2. Зміна еліпсометричних параметрів Φ і $tg\psi$ в залежності від товщини (в нм) окисного шару (засічки біля реперів) для трьох довжин хвиль λ . Символами подано експериментальні результати, суцільні криві обчислено за параметрами, представленими в табл. 1

Таблиця 2

Оптичні сталі сталі n , κ та товщини d шарів на поверхні сколів 15-16 на різних довжинах хвиль λ

λ , нм	ЗОВНІШНІЙ ШАР		ВНУТРІШНІЙ ШАР		
	n_1	d_1 , нм	n_2	κ_2	d_2 , нм
579	$1,4 \pm 0,15$	$2,2 \pm 0,2$	$2,33 \pm 0,02$	0	$8 \pm 1,5$
435	$1,3 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,5$	$2,53 \pm 0,05$	$0,13 \pm 0,01$	$7 \pm 0,5$
405	$1,4 \pm 0,15$	$2 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,05$	$0,2 \pm 0,05$	7 ± 1

В останньому стовпчику табл. 1 представлено об'ємні доли повітря в первісному шарі, обчислені в моделі Бругемана [13] ефективного середовища. Одержані значення α , що лежать у межах 0,1 - 0,15, виглядають достатньо реалістично, характеризуючи поверхню, яка має невеликі заглибини між окремими плоскими ділянками значно більшої довжини. При розподілі статистично рівновіддалених один від одного піків об'ємна доля порожнин була б відчутно більшою, близькою до 0,5.

В рамках даного припущення різницю в положенні точок А початку окислення можна пояснити різним значенням характеристик рельєфу на двох половинках одного сколу.

В процесі взаємодії поверхні сколу із атмосферним повітрям еліпсометричні параметри починають змінюватися від точки А в напрямку до точки В, зазнаючи певного розкиду відносно середньої лінії. Назвемо поверхневий шар, що формується при цьому на першому етапі, внутрішнім. На довжині світлової хвилі 579 нм, де досліджуваний матеріал прозорий, визначуваними параметрами шару були показник заломлення та товщина шару, на інших довжинах хвиль, які потрапляють в область власного поглинання, обчислення проводили як в моделі прозорого, так і в моделі поглинаючого шару. Зокрема визначали оптичні сталі – показники заломлення n_2 і показники поглинання κ_2 та товщину d_2 шару.

Параметри шару, одержані в моделі прозорості

системи, не викликають довіри, оскільки як показник заломлення, так і товщина шару систематично зменшуються із зменшенням довжини світлової хвилі. Навпаки, параметри шару в моделі поглинаючої системи, знайдені із вимірів на різних довжинах хвиль, загалом узгоджуються одне з одним. Тому ми вважаємо, що початковий (внутрішній) шар, що утворюється протягом перших двох десятків днів, є поглинаючим. Результати обрахунків наведено у табл. 2. Середні квадратичні похибки розраховано за розкидом експериментальних точок відносно кривої та розкидом положення початкової точки окислення А. Товщини початкового шару, знайдені із вимірів на трьох довжинах хвиль, співпадають одна з одною у межах похибки їх визначення.

На заключному етапі окислення починаючи від точки В формується шар, властивості якого відрізняються від властивостей початкового (внутрішнього) шару. Це проявляється в тому, що зміна еліпсометричних параметрів з часом відбувається вздовж кривої ВD, яка має різко відмінний нахил від кривої АВ (рис. 2). Для визначення параметрів заключного шару обирали точку перетину кривої заключного шару і кривої початкового шару так, щоб розкид точок на заключному етапі окислення відносно середньої лінії, що інтерполює цей розкид, був статистичним. При обчисленнях скористалися даними про параметри підлеглого початкового шару, знайденими на

попередньому етапі обчислень. Знаходження параметрів виконували як в моделі прозорого, так і в моделі поглинаючого шару.

У моделі поглинаючого шару одержали надто великі значення як показника заломлення, так і показника поглинання, які важко пояснити на основі уявлень про процес взаємодії поверхні із повітрям. Отже, зміну еліпсометричних параметрів на заключному етапі окислення можна описати в моделі прозорого шару для всіх трьох довжин хвиль даного дослідження. Одержані значення параметрів наведено у табл. 2. Зокрема видно, що показник заломлення заключного шару для всіх трьох довжин хвиль близький до 1,4, дисперсія практично не проявляється, оскільки похибка визначення показника заломлення при великому нахилі кривої окислення велика, і відповідно значення показника заломлення близькі до 1.

Для всіх досліджених сколів обробку експериментальних даних виконано аналогічно. Із розгляду результатів можна зробити висновок, що кореляція параметрів окисних шарів з часом витримування на повітрі відсутня. Зокрема, значення показника заломлення внутрішнього шару змінюється від сколу до сколу незалежно від часу перебування на повітрі в межах від 2,1 до 2,33 на довжині хвилі 579 нм, від 2,35 до 2,54 ($\lambda = 435$ нм) і від 2,45 до 2,6 на довжині хвилі 405 нм. Товщина внутрішнього шару лежить у межах 5–8 нм, незалежно від тривалості окислення. Навпаки, товщина зовнішнього шару із збільшенням тривалості перебування на повітрі зростає від 2,8 (сколи 9-10, 50 діб) до 5 нм (сколи 17-18, 410 діб).

Тобто, оптичні сталі внутрішнього окисного шару на поверхнях сколів певної пари залежать від їх характеристик, які в умовах даного дослідження визначаються неконтрольованими факторами, що діють при виготовленні сколів.

Найголовнішими особливостями окислення, які слід відмітити, є: 1) оптичні сталі внутрішнього шару відчутно більші за оптичні сталі зовнішнього шару; 2) оптичні сталі (головним чином показник заломлення) окисних шарів менші за оптичні сталі окислюваного матеріалу n_3 і k_3 (табл. 1).

Можна висловити певні міркування, які пояснюють ці особливості.

Первісний шар – це рельєфний шар, що виникає відразу після одержання сколу [14] і має оптичні сталі, що визначаються сумішшю основного матеріалу та повітря. Оскільки поверхні мають доповняльний рельєф, то об'ємні долі складників такої суміші, а значить і її оптичні сталі, будуть різними у поверхневому шарі різних сколів. Звідси випливає, що виміряні параметри поверхневого шару на двох доповняльних сколах будуть різними.

Форма рельєфу та його характеристики визначаються неконтрольованими факторами, вони очевидно є різними від сколу до сколу. Тому параметри окисного шару для різних пар сколів звичайно повинні відрізнятися, як це і спостерігається в даному дослідженні.

В процесі витримування на повітрі рельєф і

прилегли до нього шари основного матеріалу заростають оксидом і товщина цього шару збільшується з часом. Його ми назвали початковим або внутрішнім шаром. Значення оптичних сталей, зокрема показника заломлення початкового шару, відчутно менші за оптичні сталі основного матеріалу (табл. 1 і табл. 2). При цьому початковий шар на довжинах хвиль 435 та 405 нм має показник поглинання, відмінний від нуля. Все це свідчить, що до складу внутрішнього шару входить дво- або трикомпонентна суміш повітря, матеріалу і його оксиду.

Серед можливих оксидів основного матеріалу найімовірнішим є оксид цинку, який прозорий на всіх довжинах хвиль діапазону даного дослідження (ширина забороненої зони становить 3,3 еВ) і має показник заломлення близький до 2,2 [15].

Зовнішній шар можна описати лише в моделі прозорого шару на всіх довжинах хвиль і його показник заломлення значно менший за показник заломлення внутрішнього шару. Це означає, що до складу зовнішнього шару не входить основний матеріал, і він може містити суміш оксиду і повітря. Очищення поверхні на цьому етапі водою або етанолом приводить до того, що еліпсометричні параметри опускаються вниз вздовж кривої окислення зовнішнього шару (від точки D до точки B). Аналогічне очищення поверхні від зовнішнього шару спостережено нами в [5]. Це означає, що до складу зовнішнього шару входять нестабільні оксиди, наприклад, селену типу SeO_2 , Se_2O_5 і т.д. [3], які розчиняються у воді і легко розпадаються. Можливими домішками також можуть бути атмосферні забруднення.

Висновки

Значення еліпсометричних параметрів, виміряні відразу після виготовлення сколу, не співпадають із тими параметрами, що належать чистій поверхні монокристалічного ZnSe, що може свідчити про утворення приповерхневого шару під час сколювання (можливо, рельєфу). Залежність еліпсометричних параметрів від часу взаємодії поверхні із повітрям має двоетапний характер. На основі значень оптичних сталей, обчислених із експериментальних даних, можна припустити, що на першому етапі, який триває до трьох перших тижнів, формується внутрішній шар, який є сумішшю основного матеріалу та його оксиду (можливо, ZnO). Зовнішній шар, що проявляється в еліпсометричних вимірах після одного місяця до одного року витримування на повітрі, є нестійким до води та етанолу і згодом складається із суміші нестійких оксидів (селену ?) і повітря.

Автор висловлює вдячність З.З. Янчуку за виготовлення монокристалів ZnSe.

Одарич В.А. - кандидат фізико-математичних наук, доцент, старший науковий співробітник.

- [1] I. V. Korneeva, A. V. Novoselova, Zh. neorg. himii 5(11), 2265 (1960).
- [2] N.D. Stepanova, I.P. Kalinkin, V.A. Sokolov, Izv. AN SSSR. Neorganicheski materialy 11(6), 1030 (1975).
- [3] M.P. Kulakov, A.V. Fadeev, Neorg. materialy 19(3), 347 (1983).
- [4] Ju.A. Zagorujko, Modifikacijafizichnihvlastivostejshirokozonnihnapivprovidnikov A2V6 dlja otrimannjatermostabil'nihelementiv ta geterostruktur dlja optoelektroniki. Avtoreferatdissertaciïdokt. fiz.-matnauk, Harkiv 2003.
- [5] V.A. Odarich, O.Ja. Koflik, Z.Z. Janchuk, Ukr. fiz. zh. 42(1), 88 (1997).
- [6] O.V. Vakulenko, V.A. Odarich, T.A. Pogrebnyak, Ukr. fiz. zhurnal 39(9/10), 998 (1994).
- [7] D.E. Aspnes, A.A. Studna, Phys. Rev. B, 27(2), 985 (1983).
- [8] V.A. Makara, V.A. Odarich, T.Ju. Kepich, T.D. Preobrazhenskaja, O.V. Rudenko, Tehnologija i konstruivovanie v jelektronnoj apparature 3(81), 40 (2009).
- [9] M. Aven, D.T.F. Marple, B. Segall, J. Appl. Phys. Suppl. 32(10), 2261 (1961).
- [10] D.T.F. Marple, J. Appl. Phys. Suppl 35(3), 539 (1964).
- [11] S. Adashi, T. Tagushi, Phys. Rev. B, 43(12), 9569 (1991).
- [12] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, F. Hottler, Phys. Rev. B., 20(8), 3292 (1979).
- [13] L.A. Golovan', V.Ju. Timoshenko, P.K. Kashkarov UFN, 177(6), 619 (2007).
- [14] D. Vudlaf, T. Delchar, Sovremenyje metody issledovaniya poverhnosti (Mir, Moskva, 1989).
- [15] X. W. Sum, H. S. Kwok, J. Appl. Phys. 86(1), 408 (1999).

V.A. Odarych

Ellipsometric Study of the Zinc Selenide Natural Cleaves Oxidation

*Faculty of Physics of Taras Shevchenko National University of Kyiv, Academician Glushkov Avenue 4,
Kyiv 03127, Ukraine, e-mail: wladodarych@narod.ru*

Measuring of ellipsometric parameters of the light reflected from the fresh cleaves surface of zinc selenide are conducted under atmospheric conditions during one year. It has been found that the process of cleaves surface interaction with air consists of two stages. A layer with thickness to 7 nm is formed on the first stage within to 3 weeks. This layer optical constants are a little less than zinc selenide optical constants. An external transparent layer with the index of refraction approximately 1,4 and thickness to 2,5 nm show itself on the second stage from one month of to year. Supposed, this external layer contains the mixture of an unstable oxides and air.