

## Исследование свойств наноструктур ZnSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом высокочастотного магнетронного напыления

© М.М. Иванов, Р.М. Закирова, В.Ф. Кобзиев, П.Н. Крылов, И.В. Федотова

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

(Поступило в Редакцию 2 октября 2017 г.)

Представлены результаты исследования процесса синтеза наноструктур ZnSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по технологии, широко применяемой в производстве интегральных схем. Показано увеличение показателя преломления, размеров областей когерентного рассеяния и уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом толщины слоев ZnSe. Для образцов с толщиной прослойки ZnSe 9 Å сделано предположение о наличии соединения ZnSeO<sub>3</sub> и/или комплексного соединения ZnSe · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Мультислойные наноструктуры с толщиной прослойки селенида цинка больше 9 Å содержат нанокристаллиты ZnSe кубической сингонии.

DOI: 10.21883/JTF.2018.10.46500.2504

### Введение

Исследования управляемых процессов роста наночастиц полупроводниковых материалов представляют большой интерес в связи с возможностью их применения в инжиниринге волновых функций материалов [1]. Согласно [2], анализ тенденций развития перспективных материалов и технологий показывает, что в настоящее время основные усилия исследователей сосредоточены на создании объектов с размерами, сравнимыми с длиной пробега электрона — наноструктур. В нанометровом масштабе возникают качественно новые эффекты, свойства и процессы, определяемые квантовой механикой, размерным квантованием в малых структурах и другими явлениями и факторами [3,4]. Нанотехнология открывает новые перспективы перед электроникой, оптикой, химической промышленностью, энергетикой, медициной, биотехнологией и многими другими областями [2]. Повышенный интерес к полупроводниковым наноматериалам связан с перспективностью их применения при создании высокоскоростных вычислительных систем, в медицине, оптоэлектронике, катализе и фотоэлектрохимии [5,6].

Уменьшение размеров функциональных устройств современной электроники привело к ряду проблем, которые связаны не только с технологическими ограничениями, но и с тем, что при этом „включаются“ новые физические явления, характерные для наномира. При работе электронных приборов малых размеров определяющими становятся квантовые размерные эффекты. Это дает и свои преимущества — открываются огромные возможности при разработке сверхминиатюрных транзисторов, ячеек памяти, датчиков магнитных и электрических полей [7]. Использование нанокристаллов CdS, CdSe, ZnS, PbS, Se для создания стабильных гетерогенных наноструктурированных двухкомпонентных высококонцентрированных композитов, одновременно являющихся оптическими средами и полупроводниками, представлено в работе [8].

Чаще всего исследуются наноструктурированные композиты на основе полупроводниковых материалов в объеме полимерной матрицы и пористых систем. Получение полупроводниковых частиц в полимерной матрице с помощью послойной хемосорбции ионов представлено в работах [1,9].

Исследование процессов создания нанокompозитов по тонкопленочной технологии, широко применяемой в производстве интегральных схем, является актуальным направлением в материаловедении. В настоящей работе исследуется процесс синтеза нанокompозитных пленок на основе частиц ZnSe и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> посредством ВЧ магнетронного напыления.

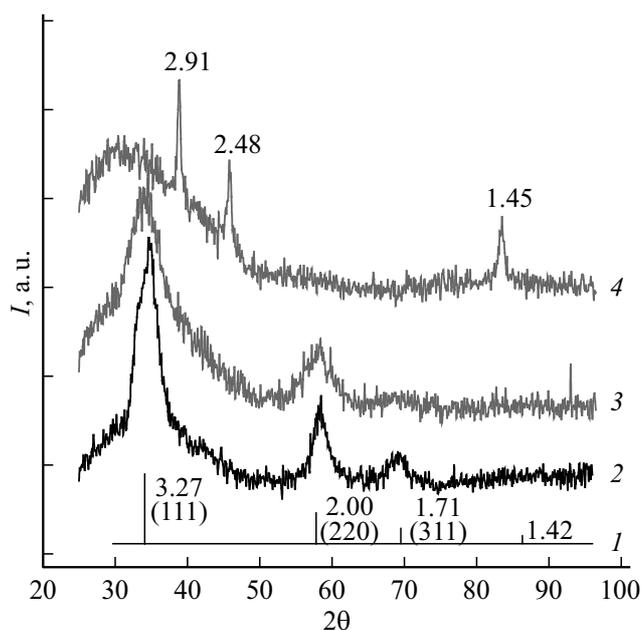
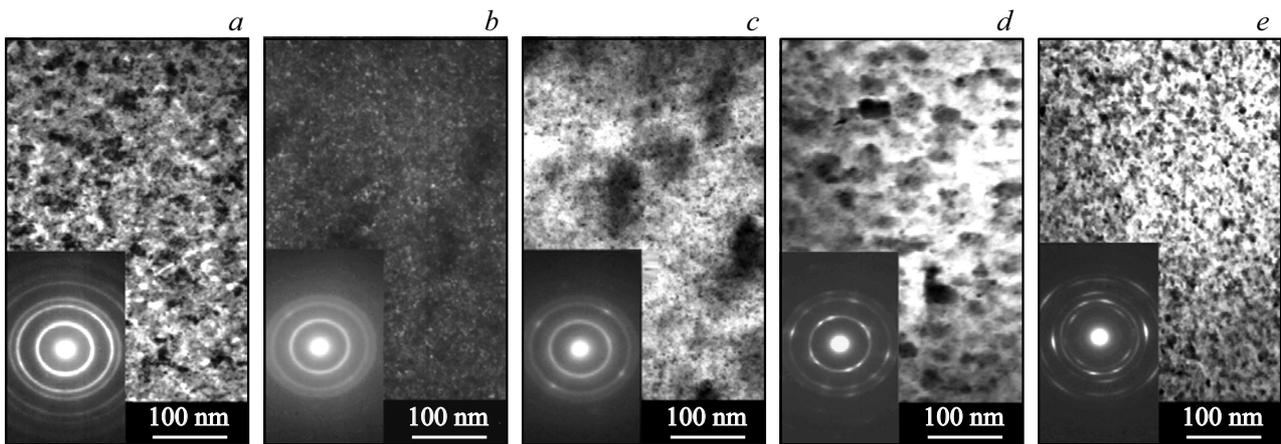


Рис. 1. Штрих-диаграмма ZnSe card № 37-1463 (1) и дифрактограммы мультислойных структур ZnSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с толщиной прослойки селенида цинка: 45 (2), 27 (3), 9 Å (4).



**Рис. 2.** Изображения просвечивающей электронной микроскопии мультислойных структур  $\text{ZnSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с разной толщиной прослойки  $\text{ZnSe}$ : 9 (a), 18 (b), 27 (c), 36 (d), 45 Å (e).

## Экспериментальная часть

Синтез нанокompозитных пленок на основе частиц  $\text{ZnSe}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  производили путем формирования мультислойных наноструктур  $\text{ZnSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  на модернизированной установке Катод-1М [10]. Процесс нанесения заключался в поочередном сканировании подложек над соответствующими мишенями  $\text{ZnSe}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для позиционирования подложек относительно магнетронов и их сканирования по заданной программе применяли программно-аппаратный комплекс, использующий микросистему управления оборудованием [11]. Осаждение пленок проводили в среде аргона при давлении  $2 \cdot 10^{-1}$  Па. Падающая мощность магнетрона при нанесении слоев  $\text{ZnSe}$  составила 200 W (отраженная — 14 W), при получении слоев  $\text{Al}_2\text{O}_3$  падающая мощность соответствовала 300 W (отраженная — 40 W). Температуру подложек поддерживали 200°C.

Предварительно было проведено измерение скоростей роста (толщины пленок за скан) пленок  $\text{ZnSe}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Скорость роста  $\text{ZnSe}$  составила 9 Å/scan, скорость роста  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 1.5 Å/scan.

Толщина слоев  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в мультислойных наноструктурах  $\text{ZnSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  была постоянной (7.5 Å), т.е. для формирования одного слоя оксида алюминия во всех циклах проводили по 5 сканов над мишенью  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Толщина слоев  $\text{ZnSe}$  была различной и составила 9, 18, 27, 36, 45 Å соответственно менялось и число сканов над данной мишенью. Количество пар слоев подбирали таким образом, чтобы обеспечить приблизительно одинаковую суммарную толщину (0.4 μm).

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

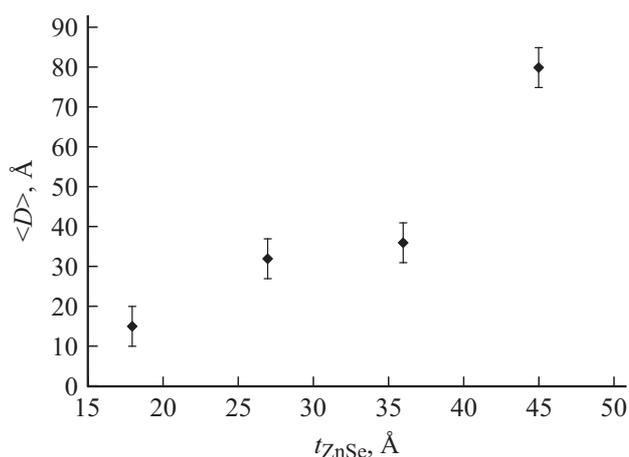
Рентгенодифракционные исследования проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3.0 [12] в  $\text{Fe-K}_\alpha$ -излучении в диапазоне брэгговских углов от 25 до 100° с шагом 0.1°, временем съемки в точке 40 s. Для электронно-микроскопических исследований использовали просвечивающий электронный микроскоп ЭМ-125К. Исследования комбинационного рассеяния осуществляли на измерительном комплексе Centaur U HR с помощью полупроводникового лазера с длиной волны 473 nm, время набора импульсов 300 s.

Толщину структур измеряли с помощью МИИ-4 и по спектрам пропускания с помощью методики, описанной в работах [13,14]. Данную методику использовали также для определения показателей преломления пленок и ширины запрещенной зоны. Спектры пропускания снимали на спектрофотометре СФ-56.

## Результаты и их обсуждение

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1) и электронной микроскопии (рис. 2), для мультислойных наноструктур оксид алюминия является рентгеноаморфным, селенид цинка — поликристаллическим.

Для образцов с толщиной прослойки  $\text{ZnSe}$  9 Å наблюдаются дифракционные отражения 2.91, 2.48, 1.45 Å. Фазовый анализ не позволил однозначно определить их принадлежность к какой-нибудь фазе. Сопоставляя рентгенофазовый анализ с электронограммами, можно предположить наличие соединений  $\text{ZnSeO}_3$  (№ 31-1473) и/или комплексное соединение  $\text{ZnSe} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Для мультислойных наноструктур  $\text{ZnSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с толщиной прослойки селенида цинка больше 9 Å имеются дифракционные отражения, принадлежащие  $\text{ZnSe}$  кубической сингонии. Размеры областей когерентного рассеяния, оцененные по формуле Селякова–Шеррера по дифракционной линии селенида цинка (220), с ростом толщины слоев  $\text{ZnSe}$  увеличиваются (рис. 3). Это коррелирует с



**Рис. 3.** Зависимость размера ОКР селенида цинка в мультислойных наноструктурах  $ZnSe/Al_2O_3$  от толщины слоев ZnSe.

результатами работы [15], в которой исследовали структуру и оптические свойства слоистых наноконкомпозитов  $ZnSe/SiO_2$ .

На электроннограммах структур (рис. 2) с толщинами прослойки ZnSe 9 и 18 Å наблюдаются концентрические кольца, которые свидетельствуют о наличии кристаллитов. С увеличением толщины прослойки ZnSe на кольцах наблюдаются утолщения, что связано с наличием текстуры [16].

На спектрах КРС мультислойных наноструктур  $ZnSe/Al_2O_3$  с толщинами прослойки селенида цинка 18–45 Å наблюдаются полосы, характерные для селенида цинка [17]. Имеются 1LO-, 2LO-моды фононных колебаний ZnSe. С увеличением толщины прослойки ZnSe происходит увеличение интенсивности пиков.

Изменение показателя преломления мультислойных наноструктур  $ZnSe/Al_2O_3$  аналогично изменению показателя преломления наноструктур  $ZnSe/SiO_2$  [15]: увеличивается с ростом толщины слоев ZnSe. Ширина запрещенной зоны уменьшается с ростом толщины слоев ZnSe, что также свидетельствует об изменении размеров кристаллитов. С уменьшением размера зерна увеличивается ширина запрещенной зоны [18].

## Заключение

В настоящей работе исследован процесс синтеза наноконкомпозитных пленок на основе частиц ZnSe и  $Al_2O_3$  по тонкопленочной технологии, широко применяемой в производстве интегральных схем. Синтез наноконкомпозитных пленок производился путем формирования мультислойных наноструктур  $ZnSe/Al_2O_3$  методом ВЧ магнетронного напыления.

Для образцов с толщиной прослойки ZnSe 9 Å, согласно данным рентгенофазового анализа и электроннограммам, сделано предположение о наличии соединения  $ZnSeO_3$  (№ 31-1473) и/или комплексного соединения  $ZnSe \cdot Al_2O_3$ . Для мультислойных наноструктур

$ZnSe/Al_2O_3$  с толщиной прослойки селенида цинка больше 9 Å показано наличие нанокристаллитов ZnSe кубической сингонии. Размеры областей когерентного рассеяния с ростом толщины слоев ZnSe увеличиваются. Показатель преломления мультислойных наноструктур  $ZnSe/Al_2O_3$  увеличивается с ростом толщины слоев ZnSe, ширина запрещенной зоны уменьшается.

## Список литературы

- [1] Мурадов М.Б., Эйвазова Г.М., Елчиев Я.М. // Прикладная физика. 2010. № 5. С. 94–97.
- [2] Серова В.Н. // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 9. С. 221–227.
- [3] Пул Ч. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. 336 с.
- [4] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
- [5] Burda C., El-Sayed M.A. // Pure Appl. Chem. 2000. Vol. 72. N 1–2. P. 165–177.
- [6] Beard M.C., Turner G.M., Schmiltgen C.A. // Nanoletters. 2002. Vol. 2. N 9. P. 983–987.
- [7] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. // Природа. 2006. № 1. С. 11–19.
- [8] Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков И.А. // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. № 4. С. 1026–1032.
- [9] Муратов М.Б., Агасиев А.А. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 13. С. 54–57.
- [10] Алялькин С.С., Закирова Р.М., Кобзиев В.Ф., Крылов П.Н., Федотова И.В. // Химическая физика и мезоскопия. 2015. Т. 17. № 3. С. 360–363.
- [11] Алялькин С.С., Крылов П.Н. // ПТЭ. 2009. № 5. С. 160–161.
- [12] Алялькин С.С., Крылов П.Н. // ПТЭ. 2005. № 2. С. 149–150.
- [13] Брус В.В., Солован М.Н., Майстрок Э.В., Козьярский И.П., Марьянчук П.Д., Ульяницкий К.С., Rappich J. // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 10. С. 1896–1890.
- [14] Брус В.В., Ковалюк З.Д., Марьянчук П.Д. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 110–113.
- [15] Крылов П.Н., Закирова Р.М., Кобзиев В.Ф., Костенков Н.В., Федотова И.В., Хамидуллин Р.Р., Дедюхин А.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 7. С. 69–73.
- [16] Кудрявцева Р.В., Павлов Д.А., Шильев П.А. Геометрическая теория рассеяния ускоренных электронов на кристаллах. Описание к лабораторному практикуму по курсу „Методы исследования структуры твердых тел“ Н. Новгород, 2003.
- [17] Автореф. канд. дис. Пляшечник О.С. Комбинационное рассеяние света и „горячая“ люминесценция в наноструктурах на основе полупроводников  $A_2V_6$  и алмазоподобных структурах. М. 2013. 112 с.
- [18] Автореф. канд. дис. Романов Э.А. Нанокристаллические пленки сульфида и селенида цинка для тонкопленочных электролюминесцентных источников: Ижевск. 2011. 151 с.