

06

Структура и оптические свойства слоистых нанокompозитов ZnSe/SiO₂

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

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

(Поступило в Редакцию 21 июля 2015 г.)

Исследованы структура и оптические свойства слоистых нанокompозитов ZnSe/SiO₂, полученных ВЧ-магнетронным напылением. При малой толщине слоев селенида цинка нанокompозиты являются рентгеноаморфными. При толщине слоев селенида цинка больше 20 Å полученные пленки ZnSe/SiO₂ содержат аморфную фазу SiO₂ и нанокристаллиты селенида цинка кубической сингонии. Показано влияние толщины слоев селенида цинка на макронапряжения, показатель преломления и ширину запрещенной зоны.

Введение

Упорядоченные монослойные ансамбли наночастиц металлов, полупроводников и других соединений, сформированные на подложках различной природы, обладают уникальными оптическими, каталитическими, магнитными, электронными и другими свойствами, которые зависят от состава, размера и формы частиц, а также расстояния между ними. Такие наноструктурированные системы в последние годы все чаще используют в качестве рабочих элементов при создании твердотельных химических и биологических сенсоров, каталитических систем, оптических и других устройств [1–4]. Периодические ансамбли наноструктур могут выступать в роли фотонных кристаллов (ФК), способных управлять потоками электромагнитного излучения с длинами волн, соизмеримыми с периодом структуры. В последние годы объектами изучения стали многослойные ФК с различными периодами решетки, так называемые фотонно-кристаллические гетероструктуры, позволяющие усилить анизотропию оптических свойств системы, что открывает новые возможности управления потоками электромагнитного излучения [5]. Активно ведутся разработки по использованию наноструктурированных систем в химических и биохимических сенсорах [6], светоизлучающих диодах, дисплеях [7,8], лазерах [9–12], солнечных батареях [13–15]. Полупроводниковые тонкопленочные структуры являются одним из наиболее перспективных базовых элементов для газовых сенсоров и датчиков, в том числе ориентированных на работу в осложненных условиях высоких температур и агрессивных сред, содержащих экологически вредные и взрывоопасные газы [16]. Гетероструктуры на основе A^{III}-нитридов и A^{II}B^{VI}-оксидов потенциально способны излучать свет в широчайшей спектральной области от инфракрасного излучения до глубокого ультрафиолета. Характерной

особенностью этих соединений является их высокая химическая, тепловая и радиационная устойчивость, что существенно расширяет области их потенциального применения [17].

Большое число работ посвящается исследованию микрокристаллов полупроводников группы A^{II}B^{VI}, диспергированных в прозрачной диэлектрической матрице [18–26].

Определяющей особенностью наноразмерных систем является квантование энергии электронов, когда по крайней мере один из размеров системы становится сравним с длиной волны электрона в данном материале, благодаря чему физические свойства структур значительно изменяются по сравнению со свойствами объемных материалов [27]. Проблема получения наноструктур с заданными характеристиками и создания функциональных наноматериалов на их основе является одним из важнейших направлений химического дизайна современных материалов [28]. К настоящему времени большинство исследованных наноструктур синтезируют различными методами напыления. Эти методы позволяют получать структуры практически любого состава. Среди этих методов следует выделить метод магнетронного напыления.

Целью настоящей работы является получение ВЧ-магнетронным напылением и исследование структуры и оптических свойств слоистых нанокompозитов ZnSe/SiO₂.

Получение и методы исследования

Для получения слоистых нанокompозитов ZnS/SiO₂ в качестве подложек использовались 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.

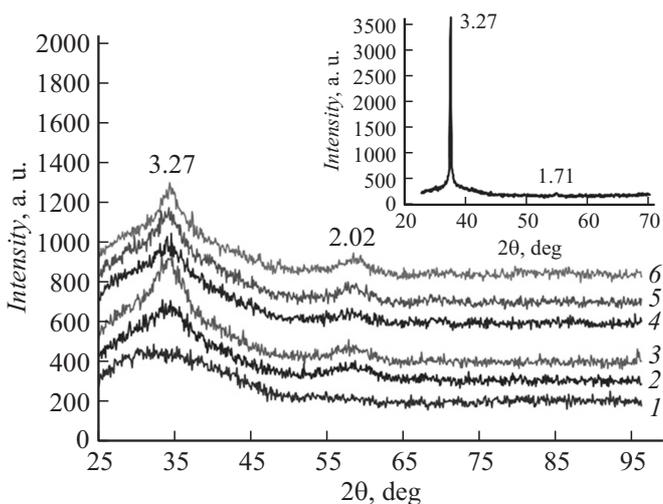


Рис. 1. Дифрактограммы слоистых нанокomпозитных пленок ZnSe/SiO₂ при разной толщине слоев ZnSe, d_{ZnSe} , Å: 1 — 12, 2 — 20, 3 — 28, 4 — 36, 5 — 44, 6 — 52. На вставке — дифрактограмма ZnSe.

Синтезировали слоистые нанокomпозиты ZnSe/SiO₂ методом ВЧ-магнетронного напыления на установке Катод 1М. Предельное давление в камере составляло $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Напыление проводилось в среде аргона при рабочем давлении $2 \cdot 10^{-1}$ Па. Температура подложек при напылении поддерживалась 300°C. Распыление мишени ZnSe производилось при ВЧ-мощности разряда 100 W, а распыление мишени SiO₂ при мощности 300 W. После напыления образцы достигали комнатной температуры без разгерметизации вакуумной системы.

Процесс формирования слоистых нанокomпозитных пленок включал в себя чередующие процессы напыления слоев селенида цинка и оксида кремния. Толщина слоев SiO₂ (d_{SiO_2}) не менялась и составляла 9 Å. Менялись общее число пар ZnSe/SiO₂ и толщина слоев ZnSe (d_{ZnSe}). Число пар слоев выбиралось таким образом, чтобы обеспечить суммарную толщину пленок порядка 0.42 μm при $d_{\text{ZnSe}} = 12, 20, 28, 36, 44$ и 52 Å и соответственно при числе пар слоев 200, 150, 114, 94, 80 и 69.

Толщину слоистых нанокomпозитных пленок и скорость роста отдельных слоев определяли с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4. Структуру нанокomпозитных пленок ZnSe/SiO₂ исследовали методами рентгенодифракционного анализа на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматическом излучении Fe-K_α, просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе ЭМ-125. Для спектроскопии комбинационного рассеяния использовали исследовательский комплекс Centaur UHR. Спектры оптического пропускания и отражения (диапазон 300–1100 nm) регистрировали на спектрофотометре СФ-56.

Результаты и обсуждение

Результаты измерения толщины пленок на МИИ-4 показали, что полученные образцы имеют заданную толщину (0.42 ± 0.03) μm.

Рентгенофазовый анализ показал, что при толщине слоев селенида цинка $d_{\text{ZnSe}} = 12$ Å пленки являются рентгеноаморфными (рис. 1). С увеличением толщины слоев селенида цинка появляются дифракционные отражения с межплоскостными расстояниями 3.27 и 2.02 Å, которые можно приписать селениду цинка кубической сингонии. Дифракционных отражений, принадлежащих SiO₂, не обнаружено.

Аналогичные результаты показывает электронная микроскопия (рис. 2). На электронограммах всех образцов присутствуют концентрические кольца с межплоскостными расстояниями 3.27, 2.02 и 1.74 Å, которые относятся к кубическому селениду цинка. На дифракционных кольцах, соответствующих ZnSe нанокomпозитных пленок, видны рефлексы, что может свидетельствовать о наличии в слоях крупных кристаллов селенида цинка. Можно предположить, что пленка оксида кремния не сплошная, там, где селенид цинка остался не покрытым, вероятен рост крупных зерен.

По результатам рентгенофазового анализа и электронной микроскопии можно предположить, что полученные пленки ZnSe/SiO₂ содержат аморфную фазу SiO₂ и нанокристаллиты селенида цинка кубической сингонии.

По полученным дифракционным картинам стандартными методиками [29] были определены параметр решетки селенида цинка и макронапряжения ($\sigma_1 + \sigma_2$).

Параметр решетки селенида цинка сначала увеличивается с ростом толщины слоев селенида цинка, затем уменьшается. Значение параметра решетки отличается от табличного значения 5.661 Å, что свидетельствует о наличии макронапряжений в исследуемых структурах. Зависимость макронапряжений нанокomпозитных пленок ZnSe/SiO₂ от толщины слоев d_{ZnSe} представлена на рис. 3.

При толщине слоя ZnSe 20 и 28 Å макронапряжения положительные, т.е. являются растягивающими. С ростом толщины слоев уровень растягивающих напряжений уменьшается. При толщине слоев $d_{\text{ZnSe}} = 36$ и 44 Å макронапряжения становятся сжимающими. А при толщине слоев $d_{\text{ZnSe}} = 52$ Å макронапряжения снова становятся растягивающими. Величина макронапряжений минимальна для нанокomпозитных пленок с толщиной $d_{\text{ZnSe}} = 44$ Å, т.е. для этих пленок минимально число дефектов.

Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), выполненная по линии (111) по формуле Селякова–Шеррера [30], выявила увеличение размеров ОКР (рис. 4) селенида цинка с увеличением толщины слоев ZnSe. Самые маленькие размеры ОКР (~ 2 nm) получены в нанокomпозитных пленках ZnSe/SiO₂ при толщине слоя селенида цинка $d_{\text{ZnSe}} = 20$ Å, далее с

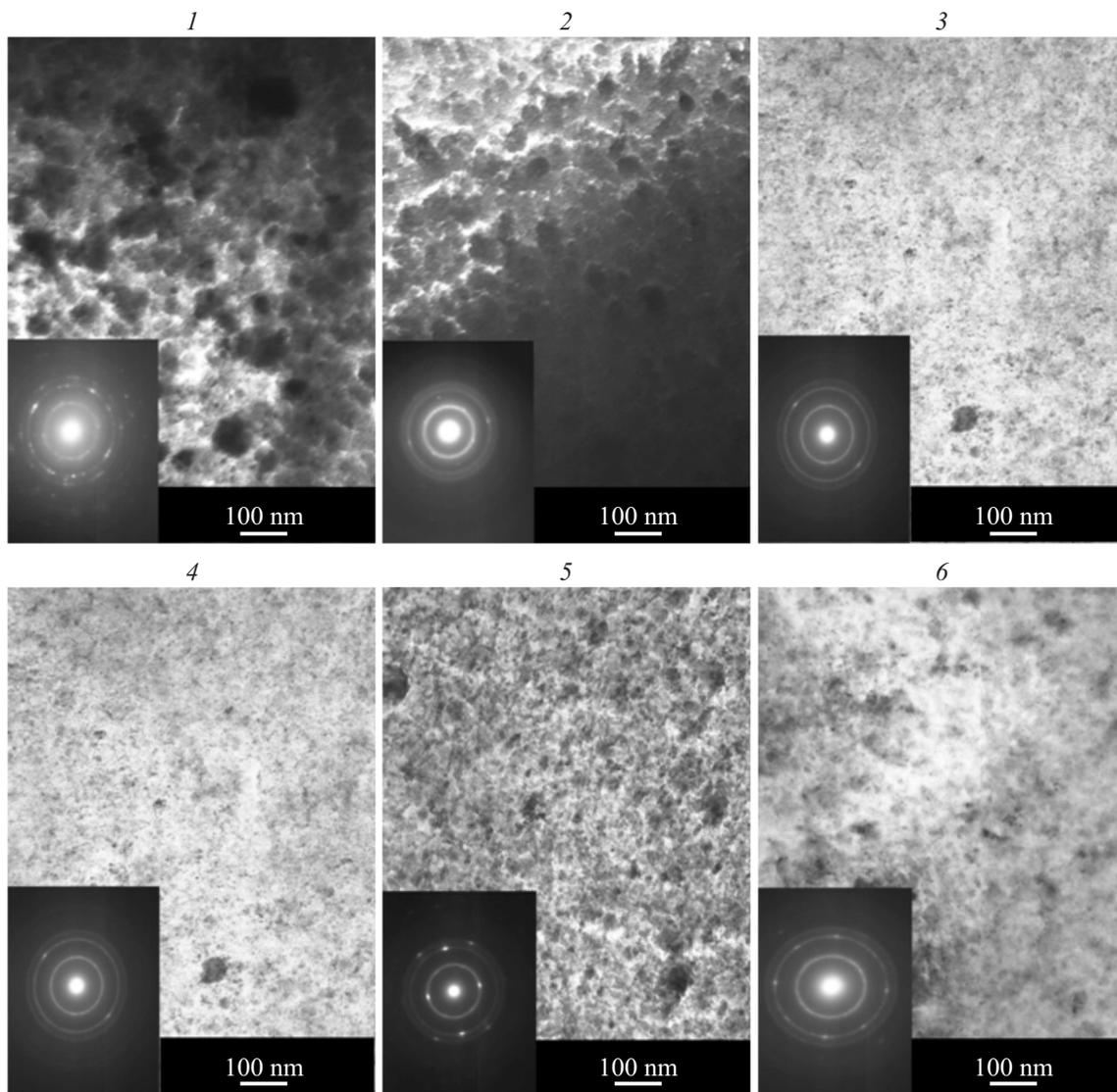


Рис. 2. Изображение просвечивающей электронной микроскопии слоистых наноконпозитных пленок ZnSe/SiO₂ при разной толщине слоев ZnSe, d_{ZnSe} , Å: 1 — 12, 2 — 20, 3 — 28, 4 — 36, 5 — 44, 6 — 52.

ростом толщины слоев селенида цинка размеры ОКР увеличиваются до ~ 5 nm.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) подтвердили данные рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. На спектрах КРС наноконпозитных пленок ZnSe/SiO₂ наблюдаются пики — 210, 250, 400, 490 cm^{-1} . Что, согласно работам [31,32], соответствует 1TO-, 1LO-, 2TO-, 2LO-модам фоновых колебаний ZnSe кубической сингонии. Согласно [32], наблюдаемые рамановские особенности были обусловлены многократным рассеянием света оптического фонона (1LO до 4LO) и связаны со случайным ориентированием кристаллитов ZnSe в однослойных ZnSe и мультислоях ZnSe. Интенсивность всех пиков возрастает с увеличением количества ZnSe в образцах.

В видимой области спектра пропускание наноконпозитных пленок ZnSe/SiO₂ с увеличением толщины

слоев ZnSe сначала уменьшается, а при толщине слоя $d_{\text{ZnSe}} = 36$ Å пропускание начинает возрастать, на спектрах появляются слабые осцилляции (рис. 5). Осцилляции на спектрах пропускания (отражения) вызываются интерференцией волны в пленке исследуемого материала [33]. Интерференционные эффекты свидетельствуют о структурном совершенстве пленок [34]. Можно предположить, что с ростом толщины слоев селенида цинка структура пленок становится более совершенной.

По спектрам отражения произведена оценка значений показателя преломления наноконпозитных пленок ZnSe/SiO₂ (рис. 6). Полученные значения показателя преломления близки к значениям работы [35].

Спектры поглощения определяли по методике [36]. Методом наименьших квадратов аппроксимировали прямые участки зависимостей, по пересечению прямой с осью абсцисс определили оптическую ширину запрещен-

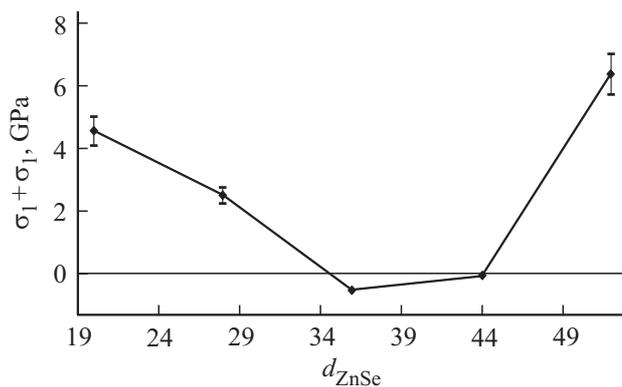


Рис. 3. Зависимость макронапряжений нанокompозитных пленок ZnSe/SiO₂ от толщины слоев ZnSe.

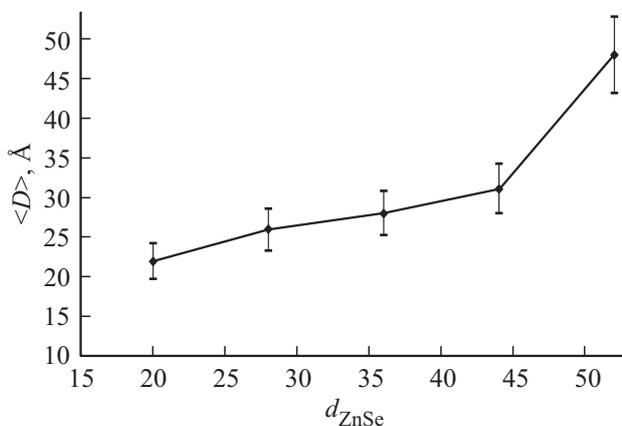


Рис. 4. Зависимость размера ОКР нанокompозитных пленок ZnSe/SiO₂ от толщины слоев ZnSe.

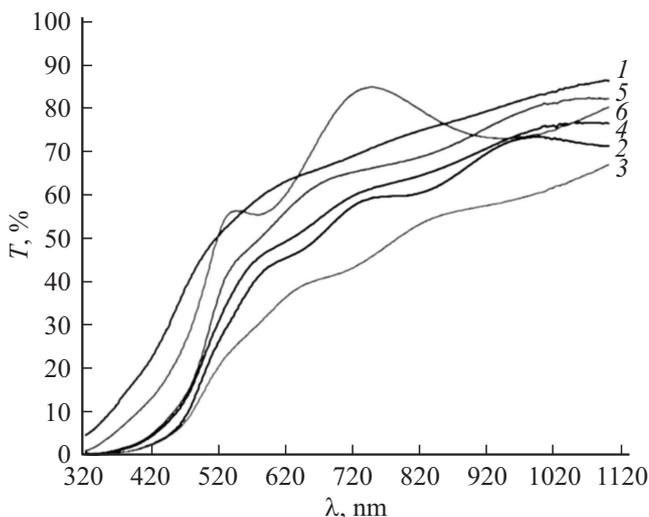


Рис. 5. Спектры пропускания нанокompозитных пленок ZnSe/SiO₂, d_{ZnSe} , Å: 1 — 12, 2 — 20, 3 — 28, 4 — 36, 5 — 44, 6 — 52.

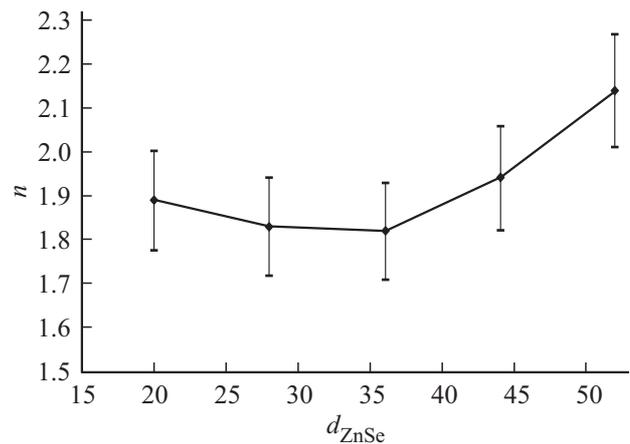


Рис. 6. Зависимость показателя преломления структуры ZnSe-SiO₂ от толщины слоев ZnSe.

ной зоны. Получено, что минимальное значение ширины запрещенной зоны 2.57 eV наблюдается при толщине слоев селенида цинка $d_{\text{ZnSe}} = 28$ Å. При больших и меньших значениях толщин слоев селенида цинка ширина запрещенной зоны увеличивается до 3.12 eV.

Согласно [37], ширина запрещенной зоны объемного ZnSe составляет 2.58 eV, а гель-стекло ZnSe/SiO₂ — 2.98 eV. В [32] говорится, что запрещенная зона для слоев ZnSe с толщиной слоев меньше 7 nm больше или равна 2.8 eV.

Заключение

Методом ВЧ-магнетронного напыления получены слоистые нанокompозиты ZnSe/SiO₂ с суммарной толщиной 0.42 μm и различным количеством пар слоев селенида цинка и оксида кремния. Толщина слоев SiO₂ (d_{SiO_2}) была постоянной и составляла 9 Å. Толщина слоев селенида цинка изменялась от 12 до 52 Å, число пар слоев уменьшалось при этом от 200 до 69.

Рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния показали, что нанокompозитные пленки ZnSe/SiO₂ содержат аморфную матрицу SiO₂ и ZnSe кубической фазы.

Размеры ОКР нанокompозитные пленки ZnSe/SiO₂ увеличиваются с ростом толщины слоя ZnSe в нанокompозитах. Макронапряжения в зависимости от толщины слоя селенида цинка могут быть растягивающими и сжимающими. Минимальное значение макронапряжений по величине получено для нанокompозитных пленок ZnSe/SiO₂ с толщиной слоев ZnSe 44 Å.

Показатель преломления нанокompозитных пленок ZnSe/SiO₂ с толщиной слоев ZnSe увеличивается. Минимальное значение ширины запрещенной зоны 2.57 eV наблюдается при толщине слоев селенида цинка 28 Å. При больших и меньших значениях толщин слоев селенида цинка ширина запрещенной зоны увеличивается до 3.12 eV.

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

Список литературы

- [1] Терехин В.В., Дементьева О.В., Рудой В.М. // Успехи химии. 2011. Т. 89. Вып. 5. С. 477–494.
- [2] Климов В.В. // УФН. 2008. Т. 178. С. 875–880.
- [3] Stewart M.E., Anderton C.R., Thompson L.B., Matia J., Gray S.K., Rogers J.F., Nuzzo R.G. // Chem. Rev. 2008. Vol. 108. P. 494–521.
- [4] Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 123–156.
- [5] Соловьев В.Г. Экспериментальное исследование физических свойств регулярных матричных композитов и слоистых систем с наноструктурированными неорганическими и органическими веществами. Автореф. докт. физ.-мат. наук. СПб., 2015.
- [6] Штыков С.Н., Русинова Т.Ю. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 2. С. 92–100.
- [7] <http://optics.org/news/3/6/9>
- [8] <http://www.techweekeurope.co.uk/workspace/quantum-dots-pave-way-for-flexible-displays-49352>
- [9] Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., Xu S., Malko A., Hollingsworth J.A., Leatherdale C.A., Eisler H.-J., Bawendi M.G. // Science. 2000. Vol. 290. P. 31411317.
- [10] Dang C., Lee J., Breen C., Steckel J.S., Coe-Sullivan S., Nurmikko A. // Nature Nanotechnology. 2012. Vol. 7. P. 335–339.
- [11] Zhang M., Banerjee A., Lee C.-S., Hinckley J.M., Bhattacharya P. // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98. P. 221104-3.
- [12] Quantum Dots: research, technology and applications / Ed. by R.W. Knoss. NY: Nova Science Publishers. Inc., 2008. 691 p.
- [13] Zhao N., Osedach T.P., Chang L.-Y., Geyer S.M., Wanger D., Binda M.T., Arango A.C., Bawendi M.G., Bulovic V. // ACS Nano. 2010. Vol. 4. P. 3743–3752.
- [14] Chen J., Song J.L., Sun X.W., Deng W.Q., Jiang C.Y., Lei W., Huang J.H., Liu R.S. // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 94. P. 153115-3.
- [15] Tessler N., Medvedev V., Kazes M., Kan S., Banin U. // Science. 2002. Vol. 295. P. 1506–1513.
- [16] Романов Р.И., Зуев В.В., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Альмов М.И. // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 7–8. С. 22–28. WWW.NANORFRU.
- [17] Шубина Т.В. Экситонные и плазмонные эффекты в неидеальных вюрцитных полупроводниковых кристаллах и наноструктурах. Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук. СПб., 2008.
- [18] Allegre J., Arnaud G., Mathieu H., Lefebvre P., Granier W., Boudes L. // J. Cryst. Growth. 1994. Vol. 138. N 1–4. P. 998–1003.
- [19] Kurian P.A., Vijayan C., Sathiyamoorthy K., Suchand Sandeep C.S., Reji Philip // Nanoscale Res Lett. 2007. Vol. 2. P. 561–568. DOI 10.1007/s11671-007-9099-8.
- [20] Tokizaki T., Akiyama H., Takaya M., Nakamura A. // J. Cryst. Growth. 1992. Vol. 117. N 1–4. P. 603–607.
- [21] Bawendi M.G., Wilson W.L., Rothberg L., Carroll P.J., Jedju T.M., Steigerwald M.L., Brus L.E. // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 65. P. 1623–1626.
- [22] Микушев С.В. Трансформация электронных и колебательных состояний нанокристаллов в зонные состояния объемных полупроводниковых материалов группы II–VI. Автореф. канд. физ.-мат. наук. СПб., 2010.
- [23] Schuppler S., Friedman S.L., Marcus M.A., Adler D.L., Xie Y.-H., Ross F.M., Harris T.D., Brown W.L., Chabal Y.J., Brus L.E., Citrin P.H. // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 72. N 16. P. 2648–2651.
- [24] Tolbert S.H., Herhold A.B., Brus L.E., Alivisatos A.P. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. N 23. P. 4384–4387.
- [25] Bhargava R.N., Gallagher D., Hong X., Nurmikko A. // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 72. N 3. P. 416–419.
- [26] Крылов П.Н., Закирова Р.М., Князев И.А., Костенков Н.В., Романов Э.А., Федотова И.В. // ФТП. 2015. Т. 49. Вып. 10. С. 1371–1375.
- [27] Пудонин Ф.А. Размерные эффекты и магнитные свойства аморфных наноструктур на основе полупроводников и металлов. Автореф. докт. физ.-мат. наук. М., 2011.
- [28] Лукашин А.В. Создание функциональных нанокomпозитов на основе оксидных матриц с упорядоченной пористой структурой. Автореф. докт. хим. наук. М., 2009.
- [29] Горелик С.С., Скаков Ю.А., Рассторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-графический анализ. М.: МИСИС, 2002. С. 328.
- [30] Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Рассторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с. k
- [31] Yang Jiang, Xiang-Min Meng, Wing-Ching Yiu, Ji Liu, Jun-Xian Ding, Chun-Sing Lee, Shuit-Tong Lee // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 2784–2787.
- [32] Nesheva D., Šćepanović M.J., Aškrabić S., Levi Z., Bineva I., Popović Z.V. // Acta Phys. Polon. A. 2008. Vol. 116. N 1. P. 75–77.
- [33] Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. // УФН. 2007. Т. 177. Вып. 6. С. 619–638.
- [34] Брус В.В., Солован М.Н., Майструк Э.В., Козарский И.П., Марьянчук П.Д., Ульяницкий К.С., Rappich J. // ФТТ. 2014, Т. 56. Вып. 10. С. 1886–1890.
- [35] Jiang H., Yao X., Che J., Wan X., Wang M. // J. Electroceram. 2008. Vol. 21. P. 733–736.
- [36] Софронов Д.С., Софронова Е.М., Костенюкова Е.И., Стариков В.В., Лебединский А.М., Матейченко П.В., Опанасюк А.С. // Журн. нано-электронной физики. 2014. Т. 6. № 1. С. 01016 (4cc).
- [37] Wang M., Wang Y., Yao X., Kong F., Zhang L. // Chinese Science Bulletin. 2004. Vol. 49. N 7. P. 747–750.