

УДК 538.911

## НЕЙТРОННЫЕ РЕФЛЕКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК ZnO

© 2018 г. В. Д. Жакетов<sup>1</sup>, Е. Читану<sup>2</sup>, Ю. В. Никитенко<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Московская область, Россия

<sup>2</sup>National Institute for Electrical Engineering ICPE-CA, Bucharest, Romania

\*E-mail: nikiten@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 25.12.2017 г.

Методом нейтронной рефлектометрии исследованы текстурированные и допированные алюминием пленки ZnO. Пленки представляют собой квазипериодические структуры с периодом несколько нанометров. Пленки неоднородны в поверхностном слое толщиной 10–20 нм.

**Ключевые слова:** нейтронная рефлектометрия, квазипериодические структуры.

**DOI:** 10.7868/S0207352818070041

### ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка (ZnO) – полупроводник с широкой запрещенной зоной. Контролируемое изменение зонной структуры (зонная инженерия) ZnO представляется важным для развития спинтроники [1, 2]. Внедрение дефектов заданных типов в кристаллическую структуру наноразмерных полупроводниковых материалов позволяет создавать новые материалы для детектирования, транспортировки, хранения спин-поляризованных токов и зарядов. Допирование ZnO элементами III группы, таких как индий, бор, галлий и алюминий, увеличивает электрическую проводимость [3–5], что детально исследовано различными авторами [6]. На сегодняшний день развито много экспериментальных методов для приготовления тонких пленок ZnO [7] и для анализа их свойств. В настоящей работе были проведены нейтронные рефлектометрические исследования [8] с целью определения пространственного профиля пленок по глубине, а также их неоднородной структуры в плоскости.

### ОБРАЗЦЫ И ИХ АТТЕСТАЦИЯ

Допированные алюминием пленки ZnO были приготовлены магнетронным распылением материалов из мишеней на подложки из стекла. Стекланные подложки были очищены ультразвуком в три этапа: с ацетоном, с метанолом и с деионизированной водой. Затем подложки были высушены в процессе обдувания азотом.

Магнетронная распылительная установка включала систему турбомолекулярной откачки, камеру осаждения и три мишени для их одновременного распыления. Мишени представляли собой двухдюймовый диск ZnO, допированный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2%). Расстояние от мишени до подложки составляло 15 см. Держатель подложки непрерывно охлаждали проточной водой, чтобы исключить ее разогрев. Во время осаждения пленки давление поддерживали на уровне 0.3 Па. Энергодисперсионный анализ дал следующий состав пленки, обозначаемой как Al<sub>0.02</sub>–ZnO: Zn – 66.04%, O – 23%, Al – 1.04%, Si – 7.30%, Ca – 2.03%.

Поверхностное текстурирование пленок достигали травлением образцов в водном 5%-растворе уксусной кислоты (CH<sub>3</sub>COOH). Затем образцы промывали водой и высушивали азотом аналогично высушиванию подложки. Толщина одного образца (№ 1) была равна 275 нм, двух других (№ 2 и № 3) – 175 нм, а среднеквадратичное отклонение амплитуды шероховатостей поверхности пленок составляло ~11 нм.

На рис. 1 представлены изображения, которые были получены в растровом электронном микроскопе FE-SEM Carl Zeiss Aurigac (ФРГ) с применением кольцевого детектора вторичных электронов.

Кристаллическая структура ZnO была определена методом рентгеновской дифракции. В таблице приведены межплоскостные расстояния  $d$  и соответствующие им кристаллографические плоскости ( $hkl$ ).

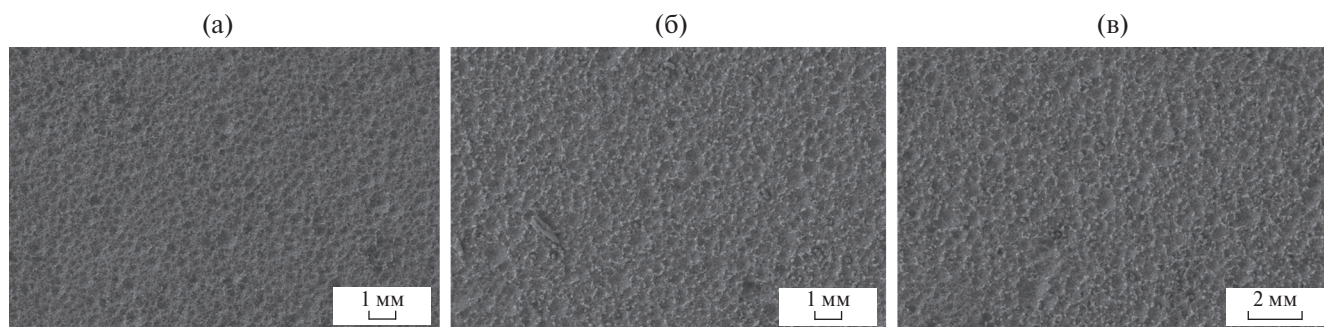


Рис. 1. Изображения поверхности образцов № 1 (а), № 2 (б) и № 3 (в), полученные в растровом электронном микроскопе.

Межплоскостное расстояние  $d$  и соответствующая ему плоскость ( $hkl$ )

$(hkl)$	$d, \text{Å}$
(100)	2.8135
(002)	2.6027
(101)	2.4751
(102)	1.9106
(110)	1.6244
(103)	1.4769

## НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нейтронные исследования были проведены методом рефлектометрии [8], позволяющим определять пространственный профиль плотности нейтронно-ядерной амплитуды рассеяния. Для оценки корреляционной длины неоднородностей по глубине в приповерхностном слое толщиной порядка 10–20 нм анализировали также ослабление пучка нейтронов при их полном отражении, вызванное рассеянием на неоднородностях вещества.

**Рефлектометрия и рассеяние нейтронов.** Стандартный метод рефлектометрии нейтронов (рис. 2) предполагает, что существует когерентный процесс их распространения, описываемый реальной частью потенциала взаимодействия  $V(z)$  нейтронов со средой, и существует рассеяние и поглощение нейтронов, описываемые мнимым потенциалом взаимодействия  $W(z)$  [9]. Потенциалы взаимодействия нейтронов с веществом определяются соотношениями:

$$V(z) = \alpha N b_R \quad \text{и} \quad W = \alpha N b_I, \quad (1)$$

где  $\alpha = 2\pi\hbar^2/m$ ,  $N$  – плотность ядер,  $b_R$  и  $b_I$  – реальная и мнимая длины рассеяния нейтронов,  $m$  – масса нейтрона,  $\hbar$  – постоянная Планка. В случае многокомпозиционной пленки, которая состоит из нескольких элементов, потенциал пленки равен

сумме потенциалов составляющих ее элементов ( $V = \sum V_i$  и  $W = \sum W_i$ ). Далее будем оперировать пропорциональными потенциалами реальной  $\sum N b_R$  и мнимой  $\sum N b_I$  плотностями длины рассеяния нейтронов. Если они известны, то можно рассчитать описывающие когерентный процесс коэффициенты отражения  $R$  и пропускания  $T$  нейтронов, а также определить долю нейтронов, утекающих из когерентного потока. За последнее ответственны коэффициент поглощения  $M$  и коэффициент рассеяния  $S$  нейтронов:

$$M + S = 1 - R - T. \quad (2)$$

При достаточно большом рассеянии ( $S > M \approx 10^{-4} - 10^{-3}$ ) из (2) следует, что коэффициент рассеяния  $S \approx 1 - R - T$ .

На рис. 3 приведены зависимости  $R(4\pi/Q_z)$  для образцов № 1–3, где  $Q_z$  – переданный волновой вектор нейтрона вдоль оси  $Z$  (рис. 2),  $4\pi/Q_z = \lambda/\theta$ ,  $\lambda$  – длина волны нейтронов,  $\theta$  – угол скольжения. Минимальное значение  $\chi = \lambda/\theta$  и максимальное значение  $Q_z$ , при которых  $R = 1$ , являются

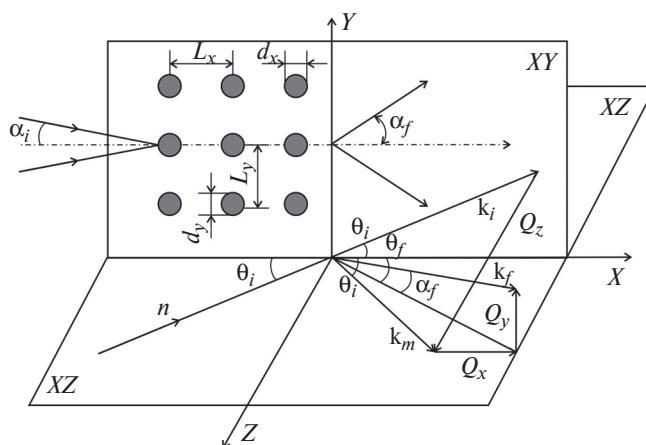


Рис. 2. Скользящая геометрия отражения и рассеяния нейтронов.

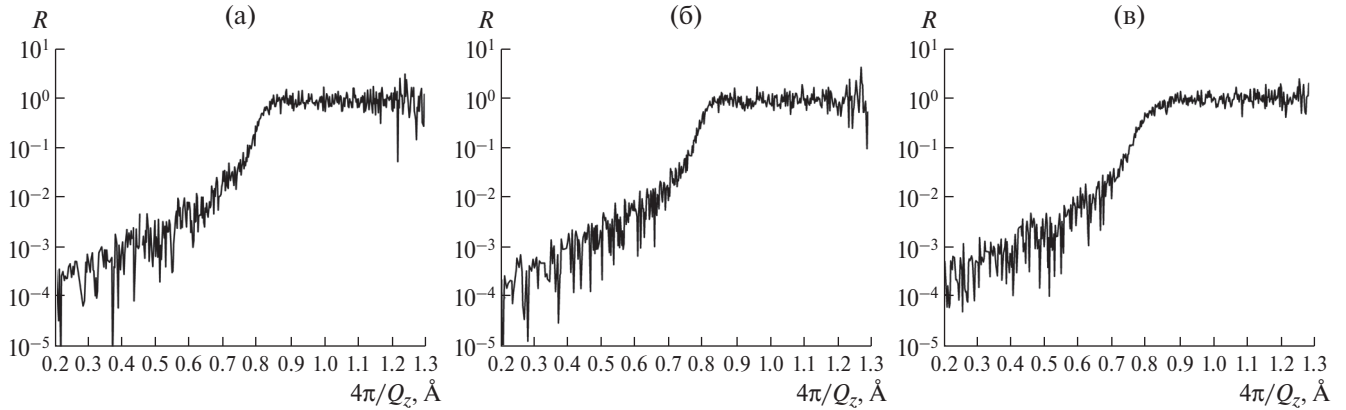


Рис. 3. Зависимость  $R(4\pi/Q_z)$  для образцов № 1 (а), № 2 (б) и № 3 (в).

критическими и определяются как  $\chi_C^2 = (4\pi/Q_C)^2 = \pi/(\Sigma N b_R)$ . Для образцов № 1, № 2 и № 3 получаем, что  $Q_C^2$  относятся как 1 : 1.14 : 1.14 соответственно. В результате, если считать, что для всех пленок процентное соотношение составляющих ее элементов одинаковое, тогда надо допустить, что пленка № 1 имеет воздушные поры.

Для коэффициентов рассеяния  $S$  и поглощения  $M$  кроме соотношения (2) выполняется соотношение [10]:

$$S + M = \int n(k_z, z) k_f^2(z) dz / (k_{0z} n_0), \quad (3)$$

где  $n(k_z, z)$  – плотность нейтронов в пленке,  $k_f^2 = k_S^2 + k_M^2$ ,  $k_{S,M}^2 = 2mW_{S,M}/\hbar^2$ ,  $W_{S,M} = v\hbar N_{S,M}\sigma_{S,M}/2$  [9],  $n_0$  – плотность нейтронов на входе в пленку,  $N_{S,M}$  – плотность рассеивающих (поглощающих) кластеров (ядер),  $v$  – скорость нейтронов,  $\sigma_{S,M}$  – сечение рассеяния (поглощения) нейтронов,  $k_z$  –  $z$ -компонента волнового вектора нейтрона.

Для плотности нейтронов в пленке, представляемой полубесконечной средой, при  $k_{0z} > k_R$ ,  $(k_{0z}^2 - k_R^2) \gg k_f^2$  имеет место соотношение:

$$n \approx n_0 \exp[-k_f^2 z / (k_{0z}^2 - k_R^2)^{1/2}], \quad (4)$$

где  $k_R^2$  – реальная часть квадрата критического волнового вектора  $k_C^2 = k_R^2 - ik_f^2$ ,  $z$  – координата в глубине пленки, отсчитываемая от поверхности. Здесь плотность нейтронов определяется мнимой частью потенциала взаимодействия. Для глубины проникновения нейтрона в пленку имеем:  $L = (k_z^2 - k_R^2)^{1/2} / k_f^2 > (k_z^2 - k_R^2)^{-1/2}$ . Оценим  $L$  для  $k_z/k_R = 1.125$  (рис. 4а) и  $k_z/k_R = 1.045$  (рис. 4б). Полагая для определенности  $k_f^2 \approx 10^{-3} k_C^2$ , получим  $L = 8.6$  мкм ( $k_z/k_R = 1.125$ ) и  $L = 5$  мкм ( $k_z/k_R = 1.045$ ) соответственно.

Для плотности нейтронов в пленке при  $k_z < k_R$  имеет место соотношение:

$$n = n_0 \exp[-2(k_R^2 - k_{0z}^2)^{1/2} z]. \quad (5)$$

Здесь плотность нейтронов определяется режимом полного отражения нейтронов, при котором нейтронная волна вытесняется потенциалом взаимодействия из среды. Для глубины проникновения нейтронов получаем выражение:  $L = 1/(2(k_R^2 - k_z^2)^{1/2})$ . Для  $k_z/k_R = 0.85$  (рис. 4в) и  $k_z/k_R = 0.73$  (рис. 4г) имеем, соответственно,  $L = 13.7$  и  $10.6$  нм. Таким образом, по изменению интенсивности полного отражения нейтронов можно судить о вызывающих их рассеяние неоднородностях нанометрового масштаба. Получим в случае  $k_z < k_R$  и  $(k_R^2 - k_{0z}^2) \gg k_f^2$  связь между интенсивностью рассеяния  $I_S$  и потенциалами взаимодействия  $V$  и  $W$ . Используя (3), в случае постоянной  $k_f^2$  имеем:

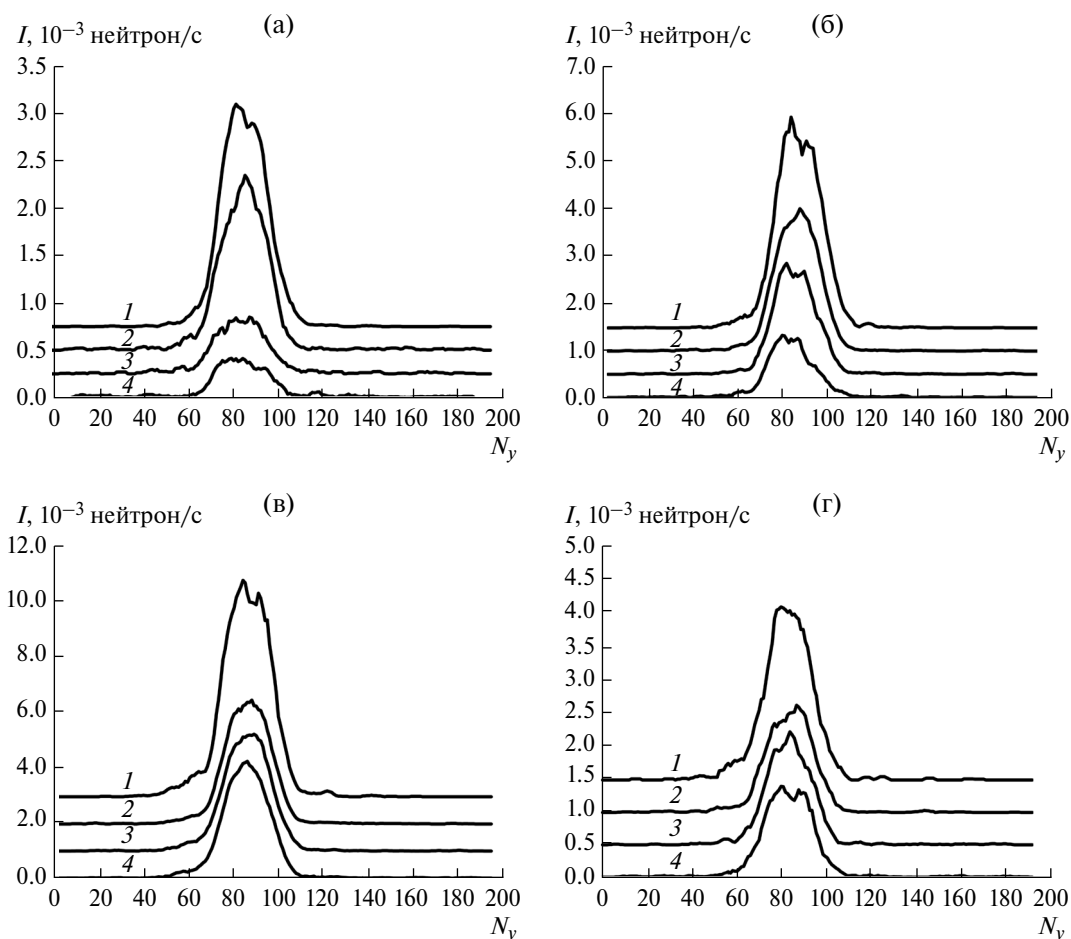
$$\begin{aligned} I_S &= v_{0z} k_f^2 / (2(k_R^2 - k_{0z}^2)^{1/2}) = \\ &= v_{0z} \eta k_R^2 / (2(k_R^2 - k_{0z}^2)^{1/2}), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $v_{0z}$  –  $z$ -компонента скорости нейтрона при входе в пленку,  $\eta = W/V$ . Из (6) следует, что в случае однородной плотности рассеивающих объектов (рассеивателей нейтронов) поток растет при  $k_{0z} \rightarrow k_R$ , поскольку растет интегральная плотность нейтронов. В другом крайнем случае, когда плотность рассеивателей описывается дельта-функцией  $k_f^2(z) = k_{f0}^2 \delta(z - z_0)$ , имеем:

$$I_S = v_{0z} k_{f0}^2 \exp[-2(k_R^2 - k_{0z}^2)^{1/2} z_0] / 2(k_R^2 - k_{0z}^2)^{1/2}. \quad (7)$$

Из (5) и (7) следует, что меньшим значениям  $z_0$  соответствует большее значение плотности нейтронов и большая интенсивность их рассеяния. Таким образом, изменению положения рассеивателя  $\Delta z_0 < 0$  ( $> 0$ ) соответствует изменение интенсивности рассеяния нейтронов  $\Delta I_S > 0$  ( $< 0$ ).

На рис. 4 представлены профили отражения нейтронов вдоль оси  $Y$  (рис. 2) при  $k_{0z}/k_R > 1$  (рис. 4а, б) и  $k_{0z}/k_R < 1$  (рис. 4в, г). Как следует из вышеприведенного анализа, рис. 4а, б дает информацию о пленке и подложке для глубины несколько микрон, а рис. 4в, г – для глубины 10–20 нм.



**Рис. 4.** Профиль вдоль оси  $Y$  падающего пучка нейтронов ( $I$ ) и профиль пучка отраженных нейтронов для образцов № 1 (2), № 2 (3) и № 3 (4) при длине волны  $\lambda = 5.2$  (а),  $5.6$  (б),  $6.9$  (в) и  $8.0$  Å (г) (критические значения  $\lambda_c = 5.95$ ,  $5.77$  и  $5.85$  Å для образцов № 1, № 2 и № 3 соответственно).

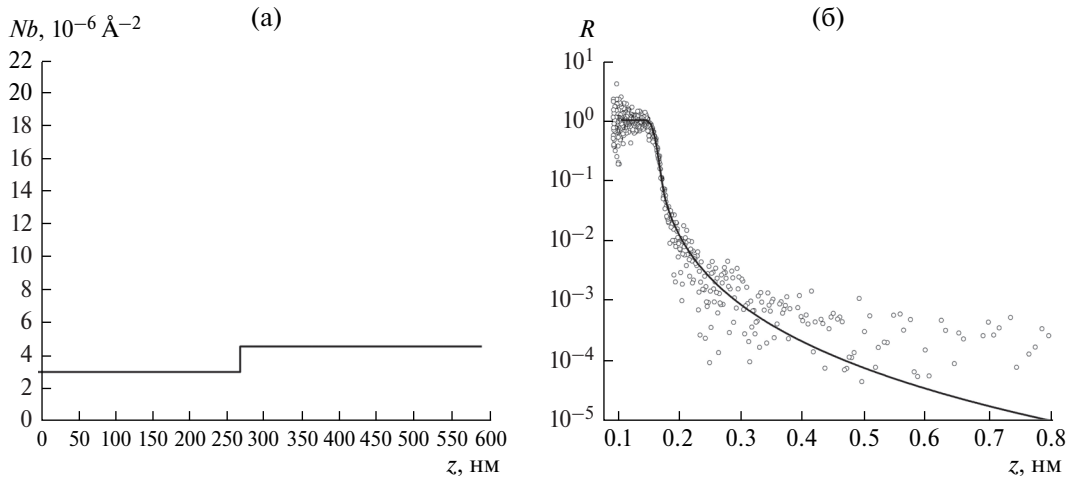
На рис. 4а видно, что по сравнению с профилем падающего пучка (кривая 1) профили пучка отраженных от образцов нейтронов выглядят трансформированными. Для образца № 1 профиль имеет симметричную колоколообразную форму, что указывает на симметричное относительно оси  $Y$  расположение рассеивателей. Для образцов № 2 и № 3 профили несимметричные, и если для образца № 2 изменение профиля наблюдается слева от его центра, то для образца № 3 — справа от центра. Это соответствует тому, что отражающие границы раздела, лежащие в плоскости  $XY$ , наклонены к оси  $Y$  под разными углами  $+\varphi_1$  и  $-\varphi_2$ . Из рис. 4б видно, что по сравнению с рис. 4а изменились профили для всех образцов. Таким образом, в микронном диапазоне с изменением глубины происходит изменение неоднородной структуры подложки в плоскости  $XY$ .

Рассмотрим теперь неоднородную структуру поверхности пленки. Из сравнения профилей (рис. 4в, г) видно что, как и в случае подложки, они различны для различной глубины зондирования,

что указывает на существование анизотропии потенциала взаимодействия в нанометровом диапазоне. Изменения интенсивности из-за рассеяния не превышают 5%, что соответствует изменению величины мнимого потенциала на 2–3%.

Перейдем теперь от полуколичественной и качественной оценки неоднородной структуры в плоскости  $XY$  к модельным расчетам неоднородной структуры вдоль оси  $Z$ .

**Модельные расчеты.** Из подгонки расчетной зависимости  $R(Q_z)$  к экспериментальным данным определим пространственные профили реальной и мнимой плотностей длин рассеяния нейтронов. Рассмотрим образец № 1. На рис. 5а показан профиль реальной плотности длины рассеяния, а на рис. 5б — соответствующая этому профилю зависимость  $R(Q_z)$  (сплошная линия) и экспериментальные данные (точки). Видно, что расчетная зависимость описывает экспериментальные данные в диапазоне  $Q_z < 0.2$   $\text{nm}^{-1}$  и не описывает в диапазоне



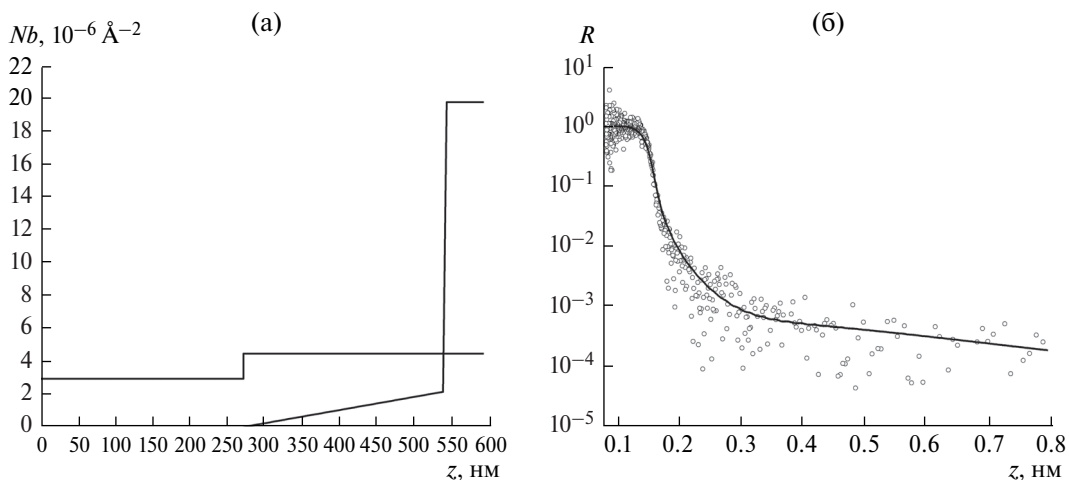
**Рис. 5.** Пространственная зависимость реальной плотности длины рассеяния (а), расчетная (сплошная линия) и экспериментальная (точки) зависимость  $R(Q_z)$  (б) для пленки № 1 толщиной 275 нм; для пленки –  $Nb_R = 3 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , для подложки –  $Nb_R = 4.55 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ .

$Q_z > 0.2 \text{ нм}^{-1}$ , соответствующем распространению нейтронов в подложке.

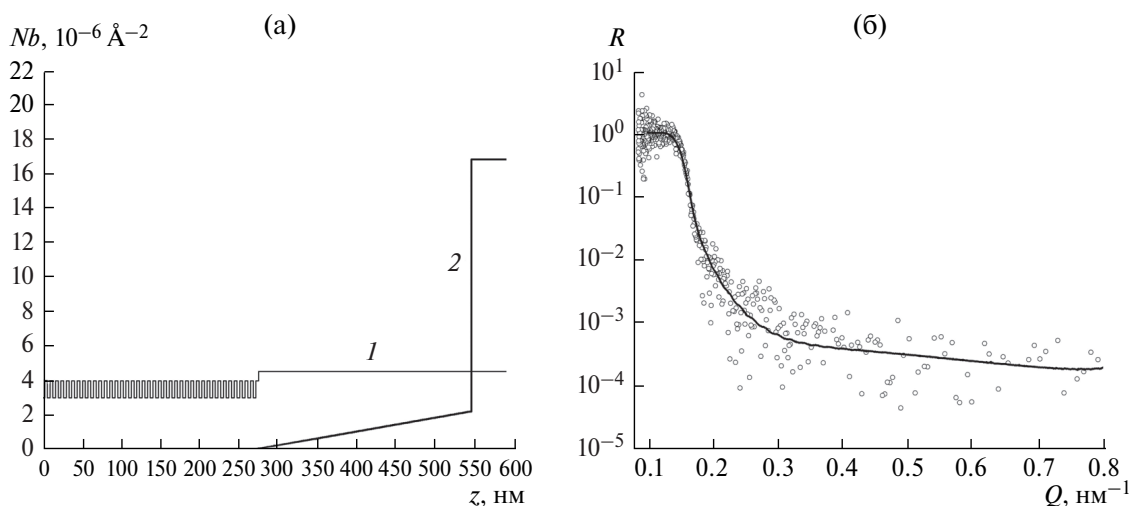
Для описания данных при больших переданных моментах введем мнимый потенциал. На рис. 6а приведены зависимости реальной (кривая 1) и мнимой (кривая 2) плотностей длины рассеяния, которые позволяют описать данные в диапазоне  $Q_z > 0.3 \text{ нм}^{-1}$  (рис. 6б). Видно, что в диапазоне 550–600 нм мнимая плотность длины рассеяния возрастает существенно, что наряду с поглощением приводит к увеличению интенсивности отражения нейтронов. Явление увеличения интенсивности отражения благодаря мнимой части потенциала взаимодействия известно как металлическое отражение нейтронов [11]. Его изучали

при использовании ультрахолодных [12] и теплых нейтронов. Однако полностью описать экспериментальные данные одним мнимым потенциалом все же не удается: некоторое разногласие расчета с экспериментом наблюдается в диапазоне  $Q_z = 0.15\text{--}0.25 \text{ нм}^{-1}$  (рис. 6б).

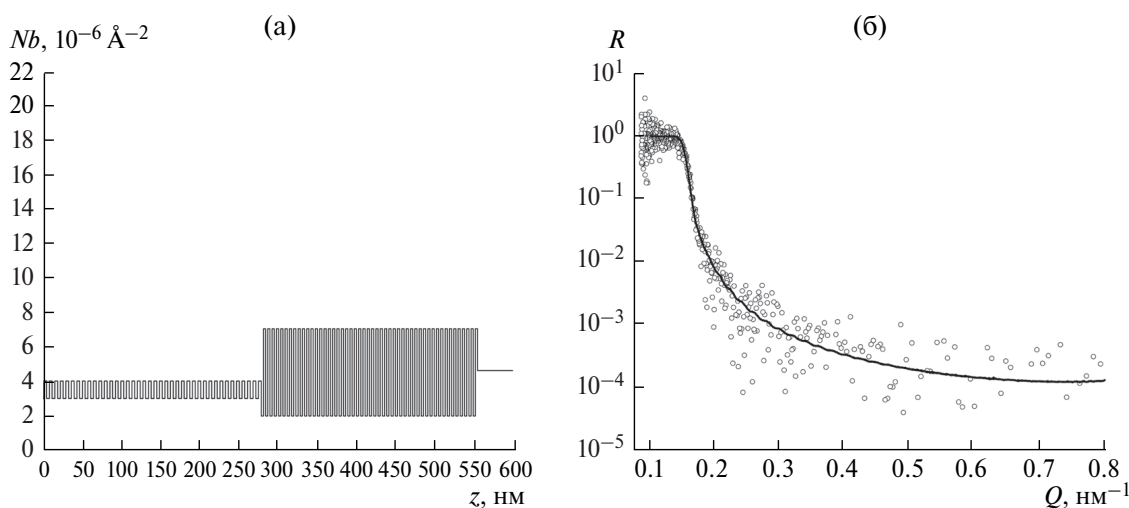
Полностью согласовать экспериментальные данные возможно, если потенциал пленки представить суммой постоянного и периодического потенциалов. Периодический потенциал соответствует совокупности границ раздела, связанных с пространственными колебаниями плотности или химического состава. На рис. 7 представлены потенциал взаимодействия, соответствующая ему



**Рис. 6.** Пространственная зависимость реальной (1) и мнимой (2) плотностей длины рассеяния нейтронов (а):  $Nb_R = 3 \times 10^{-6} \text{ (} z < 275 \text{ нм)}$ ;  $Nb_R = 4.55 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2} \text{ (} z > 275 \text{ нм)}$ ;  $Nb_I = 2.2 \times 10^{-6} \text{ (} z > 275 \text{ нм)}$ ;  $Nb_I = 2 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-2} \text{ (} z > 550 \text{ нм)}$ . Теоретическая (сплошная линия) и экспериментальная (точки) зависимость  $R(Q_z)$  (б).



**Рис. 7.** Пространственная зависимость реальной (1) и мнимой (2) плотностей длины рассеяния нейтронов (а): постоянная часть –  $Nb_R = 3 \times 10^{-6}$  ( $z < 275$  нм),  $Nb_R = 4.55 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  ( $z > 275$  нм); периодическая часть – амплитуда  $Nb_R = 0.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  ( $z < 275$  нм), пространственный период 5.5 нм;  $Nb_I = 2.2 \times 10^{-6}$  ( $z > 275$  нм),  $Nb_I = 1.7 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$  ( $z > 550$  нм). Теоретическая (сплошная линия) и экспериментальная (точки) зависимость  $R(Q_z)$  (б).



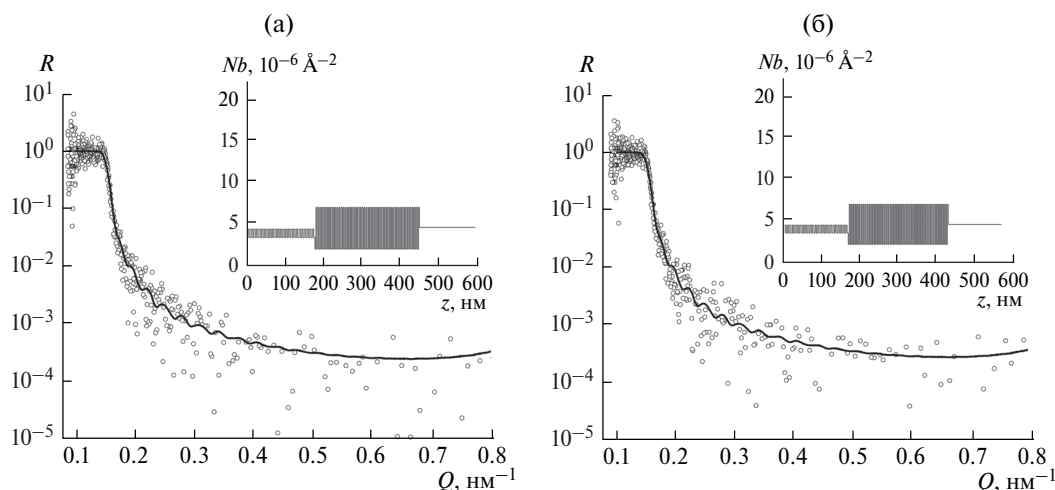
**Рис. 8.** Пространственная зависимость реальной плотности длины рассеяния (а): постоянная часть –  $Nb_R = 3.5 \times 10^{-6}$  ( $z < 280$  нм),  $Nb_R = 4.55 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  ( $z > 280$  нм); периодическая часть ( $z < 280$  нм) – амплитуда  $Nb_R = 0.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , пространственный период 7 нм; ( $z > 280$  нм) амплитуда  $Nb_R = 2.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , пространственный период 5.5 нм. Теоретическая (сплошная линия) и экспериментальная (точки) зависимость  $R(Q_z)$  (б).

расчетная зависимость коэффициента отражения и полученные экспериментальные данные.

Для описания отражения нейтронов от подложки вместо мнимого потенциала, как и в случае пленки, можно использовать комбинацию постоянного и периодического потенциалов. На рис. 8 представлен вариант расчета, когда и потенциал пленки, и потенциал подложки представлены суммой постоянного и периодического потенциалов. Можно констатировать, что в заданном интервале изменения переданного

волнового вектора нейтронов обе модели описания подложки (с мнимым и периодическим потенциалами) одинаково хорошо описали экспериментальные данные.

На рис. 9 представлены результаты расчетов для образцов № 2 и № 3. Как и в случае образца № 1, периодический потенциал для пленки и подложки описал экспериментальные зависимости коэффициента отражения нейтронов, но, конечно с другими значениями параметров.



**Рис. 9.** Расчетная (сплошная линия) и экспериментальная (точки) зависимость  $R(Q_z)$  для образцов № 2 (а) и № 3 (б). На вставках – пространственная зависимость реальной плотности длины рассеяния. Постоянная часть (а):  $Nb_R = 3.9 \times 10^{-6}$  ( $z < 175$  нм),  $Nb_R = 4.6 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  ( $z > 175$  нм); периодическая часть ( $z < 175$  нм): амплитуда  $Nb_R = 0.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , пространственный период 5.5 нм; ( $z > 175$  нм): амплитуда  $Nb_R = 2.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , пространственный период 5.5 нм. Постоянная часть (б):  $Nb_R = 3.9 \times 10^{-6}$  ( $z < 175$  нм),  $Nb_R = 4.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  ( $z > 175$  нм); периодическая часть ( $z < 175$  нм): амплитуда  $Nb_R = 0.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , пространственный период 5.5 нм; ( $z > 175$  нм): амплитуда  $Nb_R = 2.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , пространственный период 5.5 нм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные методом рефлектометрии нейтронов текстурированные и допированные алюминием пленки ZnO являются неоднородными. В плоскости пленок существует анизотропия потенциала взаимодействия нейтронов с веществом в нанометровом масштабе. В свою очередь, средний в плоскости пленок потенциал взаимодействия нейтронов с ней является квазипериодическим по глубине с периодом 5.5–7 нм и изменяется на уровне 22% от среднего значения. Можно полагать, что пропорционально изменениям потенциала взаимодействия изменяется плотность вещества в пленке, или концентрация составляющих ее элементов. Определить концентрацию элементов в пленке можно, если одновременно с нейтронами регистрировать вторичное излучение после захвата нейтронов ядрами элементов [10].

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.В. Петренко за помощь при проведении нейтронных экспериментов. Работа выполнена в рамках программы сотрудничества ОИЯИ–Румыния.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dietl T., Ohno H., Matsukura F. et al. // Science. 2000. V. 287. P. 1019.
2. Sharma P., Gupta A., Rao K.V. et al. // Nature Mater. 2003. V. 2. P. 673.
3. Jeong S.H., Boo J.H. // Thin Solid Films. 2004. V. 447. № 8. P. 105.
4. Alaya A., Nouiri M., Ayadi Z. et al. // Mater. Sci. Engin. B. 2009. V. 159–160. P. 2.
5. Wu M.W., Liu D.S., Su Y.H. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 12. P. 3265.
6. Neves N., Barros R., Antunes E. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 4381.
7. Salavati-Niasari M., Davar F., Mazaheri M. // Mater. Lett. 2008. V. 62. P. 1890.
8. Никитенко Ю.В., Сыромятников В.Г. Рефлектометрия поляризованных нейтронов. М.: Физматлит, 2013. 218 с.
9. Шапиро Ф.Л. Нейтронные исследования. Т. 2. М.: Наука, 1976. 348 с.
10. Никитенко Ю.В., Петренко А.В., Гундорин Н.А. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 3. С. 385.
11. Гуревич И.И., Тарасов Л.В. Нейтронная физика низких энергий. М.: Наука, 1965. 296 с.
12. Golicov V.V., Kulagin E.N., Nikitenko Yu.V. // JINR Short Rep. 1985. № 9. P. 26.

## Neutron Reflectometry Studies of ZnO Films

V. D. Zhaketov, E. Chitanu, Yu. V. Nikitenko

Textured and doped with aluminum ZnO films have been investigated by neutron reflectometry. The films are quasi-periodic structures with period of some nanometers. The films are inhomogeneous in a surface layer of 10–20 nm thickness.

**Keywords:** neutron reflectometry, quasi-periodic structures.