

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии наноструктур ZnS_xSe_{1-x} , полученных в матрице пористого оксида алюминия,

© А.И. Чукавин, Р.Г. Валеев, А.Н. Бельтюков

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,
426000 Ижевск, Россия

E-mail: andrey_chukawin@mail.ru

(Получена 12 декабря 2016 г. Принята к печати 29 марта 2017 г.)

Наноструктуры полупроводниковых соединений ZnS_xSe_{1-x} ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) были синтезированы с использованием темплатного метода, основанного на формировании наночастиц полупроводника в шаблонах пористого анодного оксида алюминия при помощи метода вакуумного термического испарения смеси порошков ZnS и ZnSe. Представлены результаты исследований элементного состава полученных наноструктур в зависимости от состава исходной смеси и параметров матрицы-подложки методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что состав наноструктур близок к составу исходных порошков и может быть задан соотношением ZnS/ZnSe в исходной смеси.

DOI: 10.21883/FTP.2017.10.45020.8381

1. Введение

Наноструктуры на основе полупроводниковых соединений ZnS_xSe_{1-x} привлекают интерес из-за возможного применения в светоизлучающих диодах и фотодетекторах, так как изменение содержания серы и селена в твердом растворе ZnS_xSe_{1-x} позволяет контролируемо варьировать его оптические и прочностные характеристики и получать материал с заданными свойствами, необходимыми для конкретных приложений [1].

К настоящему времени наноструктуры сульфоселенидов цинка различной морфологии были синтезированы такими методами, как химическое осаждение из газовой фазы (CVD), осаждение металлорганических соединений из газообразной фазы (MOCVD) [2–5], методом лазерной абляции [6] и пр. В зависимости от используемого метода свойства наноструктур ZnS_xSe_{1-x} могут существенно отличаться, что связано с влиянием условий синтеза материала на его структуру, состав, наличие дефектов и их содержание [1].

В данной работе предложен темплатный подход с применением метода термического испарения, основанный на формировании наночастиц полупроводника в шаблонах пористого оксида алюминия (АОА) с высокой упорядоченностью и контролируемым диаметром каналов. Пористый анодный оксид алюминия, благодаря гексагонально-упорядоченному расположению вертикально ориентированных к поверхности пленки пор, нашел широкое применение в качестве темплатов для синтеза наноструктур различного вида: нанопроволок, наноточек, наноколец, нанотрубок и других [7]. Для получения тройных твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} нами предложено и успешно опробовано при получении тонких пленок [8] термическое испарение смеси порошков сульфида и селенида цинка в высоком вакууме (10^{-5} Па), при этом состав получаемых материалов

может быть задан составом смеси порошков ZnS и ZnSe в испаряемом материале.

Таким образом, цель настоящей работы заключается в исследовании элементного состава наноструктур ZnS_xSe_{1-x} в матрице пористого оксида алюминия методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в зависимости от состава смеси исходных порошков.

2. Материалы и методы

Матрицы пористого АОА синтезировались методом двухстадийного анодного окисления алюминиевых пластин (99.99%) в растворе щавелевой кислоты ($0.3M (COOH)_2$ — 27 г/л) при температуре $5^\circ C$ и фиксированном напряжении 40, 80 и 120 В. Более подробно методика описана в работе [9]. Толщина пленки АОА составляет ~ 50 мкм. Перед анодированием образцы отжигались при температуре $550^\circ C$ для увеличения зерен, а затем полировались в растворе оксида хрома и фосфорной кислоты (CrO_3 — 185 г/л, H_3PO_4 — 1480 г/л) при температуре $80^\circ C$ для уменьшения шероховатости поверхности. Перечень и параметры пористой структуры полученных образцов представлены в табл. 1.

Образцы наноструктур ZnS_xSe_{1-x} со значениями $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ были получены методом термического испарения смеси порошков ZnS и ZnSe на пористую поверхность АОА в условиях высокого (не хуже 10^{-5} Па) вакуума. Температура подложки составляла $\sim 300^\circ C$.

Элементный состав поверхности и приповерхностных слоев полученных образцов определялся с помощью РФЭС на спектрометре SPECS (Германия). Спектры возбуждались AlK_{α} -излучением ($E = 1486.61$ эВ). Для очистки поверхности от адсорбированных из воздуха

Таблица 1. Перечень и параметры пористой структуры полученных образцов АОА

| Маркировка образцов | Электролит | Напряжение анодирования, В | Диаметр пор, нм | Расстояние между порами, нм |
|---------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------------------|
| AOA_40 | 0.3M (COOH) ₂ | 40 | 29 ± 3 | 76 ± 5 |
| AOA_80 | 0.3M (COOH) ₂ | 80 | 60 ± 8 | 120 ± 15 |
| AOA_120 | 0.3M (COOH) ₂ | 120 | 100 ± 20 | 180 ± 25 |

загрязнений, а также для послойного анализа проводилось травление поверхности ионами Ag^+ с энергией 4 кэВ и плотностью электронного тока 12 мкА/см². При анализе химического состава наноструктур ZnS_xSe_{1-x} для каждого образца были получены обзорные спектры, а также подробно исследованы спектры $C1s$, $O1s$, $S2p$, $Se3d$, $Se3p$, $Zn2p_{3/2}$. Обработка спектров проводилась с помощью пакета программ CasaXPS.

3. Результаты и обсуждение

Спектры всех образцов, полученных напылением на матрицы с разным диаметром пор, но с одинаковым составом, практически идентичны. В качестве примера на рис. 1 представлен обзорный РФЭС спектр образца $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$. Анализ спектров показал, что на поверхности образцов имеются оксидные и углеродсодержащие загрязнения, которые образовались в результате воздействия воздушной среды. При этом пик углерода $1s$ и пик кислорода $1s$ практически полностью исчезают после травления ионами Ag^+ в течение 1 мин, что говорит о высокой чистоте полученных образцов. Отличие между образцами с разными составами заключается в изменении интенсивности линий, принадлежащих Se и S, по которым можно судить о содержании этих элементов. На рис. 2 представлен спектр $Se3d$ для тройных соединений во всем диапазоне составов. Видно, что с уменьшением концентрации серы интенсивность пика $Se3d$ увеличивается, что является закономерным. Стоит отметить, что линия $S2p$ перекрывается с $Se3p$, и для точного определения концентраций элементов было произведено их разложение. Пик $S2p$ является спин-орбитальным дуплетом и состоит из линий $S2p_{3/2}$ и $S2p_{1/2}$, которые отстоят друг от друга на 1.2 эВ. При этом дуплет разрешается слабо (как видно по пику $S2p$ для чистого ZnS) и может быть аппроксимирован одиночным асимметричным пиком. Линия $Se3p$ является хорошо разрешенным дуплетом, состоящим из $Se3p_{3/2}$ и $Se3p_{1/2}$ линий, отстоящих друг от друга на 6 эВ. При этом, как известно из теории РФЭС, эти две линии (с $l = 1$) соответствуют конечным состояниям с $j^+ = 1 + m_s = 3/2$ и $j^- = 1 - m_s = 1/2$. Отношение интенсивностей этих линий определяется соотношением $(2j^- + 1)/(2j^+ + 1)$, которое для отношения интенсивностей линий $p_{1/2}$ к $p_{3/2}$ дает 1:2 [10]. Результаты разложения спектров $S2p$ и $Se3p$ для наноструктур во всем диапазоне составов представлены на рис. 3. Видно,

что с увеличением концентрации селена уменьшается составляющая $S2p$ и становится более выраженной составляющая $Se3p$. Далее, на основе данного разложения был произведен расчет концентраций элементов для образцов всех составов. Элементный состав нанокмозитов после травления в течение 7 мин в зависимости от атомных концентраций исходных порошков ZnS и ZnSe представлен в табл. 2. Можно сделать вывод о том, что состав нанокмозитов близок к составу исходных порошков и может быть задан соотношением ZnS/ZnSe в исходной смеси.

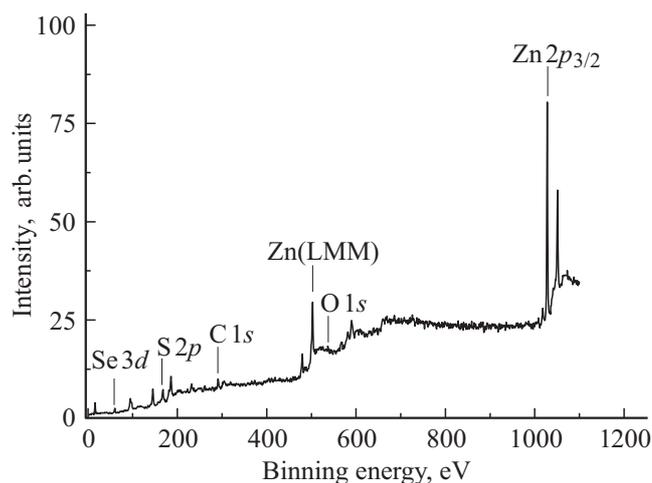
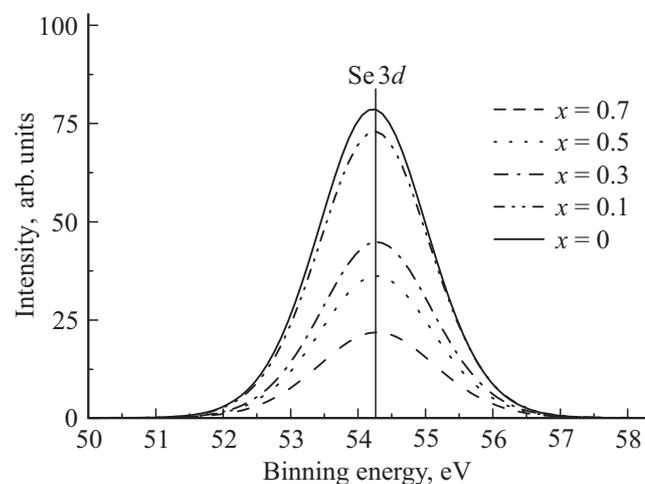
**Рис. 1.** Обзорный РФЭС спектр образца $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$.**Рис. 2.** Линия $Se3d$ в зависимости от относительного содержания серы x .

Таблица 2. Маркировка и элементный состав исходных порошков и синтезированных образцов ZnS_xSe_{1-x}

| Образец | Атомные концентрации исходного порошка, % | | | Атомные концентрации синтезированных образцов по данным РФЭС, % | | |
|--------------------------------------|---|--------|--------|---|--------|--------|
| | Zn | S | Se | Zn | S | Se |
| ZnS | 50 ± 3 | 50 ± 3 | — | 49 ± 3 | 51 ± 3 | — |
| ZnS _{0,7} Se _{0,3} | 50 ± 3 | 35 ± 3 | 15 ± 3 | 59 ± 3 | 28 ± 3 | 13 ± 3 |
| ZnS _{0,5} Se _{0,5} | 50 ± 3 | 25 ± 3 | 25 ± 3 | 63 ± 3 | 17 ± 3 | 20 ± 3 |
| ZnS _{0,3} Se _{0,7} | 50 ± 3 | 15 ± 3 | 35 ± 3 | 55 ± 3 | 15 ± 3 | 30 ± 3 |
| ZnS _{0,1} Se _{0,9} | 50 ± 3 | 5 ± 3 | 45 ± 3 | 60 ± 3 | 6 ± 3 | 34 ± 3 |
| ZnSe | 50 ± 3 | — | 50 ± 3 | 55 ± 3 | — | 45 ± 3 |

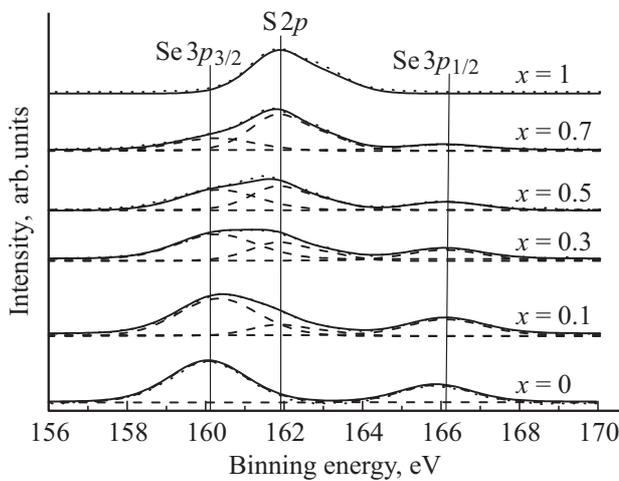


Рис. 3. Линии S2p и Se3p в зависимости от относительного содержания серы x . Сплошная линия — подгонка, пунктирная линия — разложение на отдельные линии, точечная линия — эксперимент.

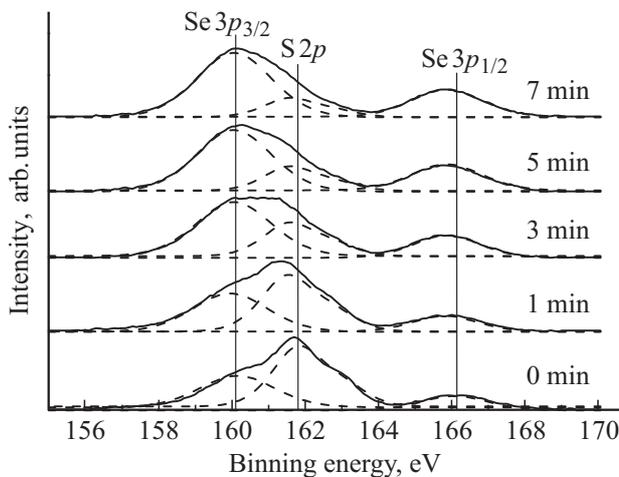


Рис. 4. Изменение интенсивностей линий S2p и Se3p при послойном анализе образца ZnS_{0,1}Se_{0,9} (справа над каждым спектром приведено время ионного травления поверхности). Сплошная линия — подгонка, пунктирная линия — разложение на отдельные линии, точечная линия — эксперимент.

На рис. 4 представлено изменение интенсивностей линий S2p и Se3p при послойном анализе образца ZnS_{0,1}Se_{0,9}. Можно видеть, что поверхность образца обогащена серой. При дальнейшем распылении поверхности концентрация серы уменьшается, а концентрация селена увеличивается. После 7 мин травления соотношение S/Se становится в пределах погрешности таким же, как у исходной смеси порошков. При дальнейшем травлении состав не изменяется.

Все образцы обогащены цинком (при этом у образцов ZnSe в концентрационном соотношении цинка больше, чем у образцов ZnS) и в них наблюдается избыток серы и недостаток селена по отношению к исходным смесям порошков. Стехиометрический состав может быть получен добавлением S и (или) Se в исходную смесь порошков в зависимости от требуемого состава наноструктур.

Элементный состав исследуемых образцов, полученных вакуумным термическим испарением смеси порошков ZnS и ZnSe на пористые матрицы АОА, практически не меняется с изменением параметров матрицы и идентичен составу тонких пленок, полученных в работе [8]. Таким образом, подложки из пористого АОА не оказывают заметного влияния на элементный состав наноструктур. Однако стоит отметить, что в данной работе не была исследована граница раздела оксидная матрица/полупроводник, состав на которой может заметно отличаться, и которая может быть предметом дальнейших исследований.

4. Заключение

Методом вакуумного термического испарения успешно синтезированы наноструктуры ZnS_xSe_{1-x} с использованием матрицы АОА в качестве темплата. Показано, что параметры пористой матрицы АОА (диаметр пор, расстояние между порами) не оказывают заметного влияния на элементный состав синтезированных наноструктур, который практически совпадает с элементарным составом тонких пленок, полученных напылением на гладкую подложку [8]. При этом состав наноструктур близок к составу исходных порошков и может быть задан соотношением ZnS/ZnSe в исходной смеси. Использование

предложенного в работе экономически недорогого метода позволит достаточно оперативно создавать наноструктуры заданного состава, формы и размера и, как следствие, получать материал с заданными свойствами. Нарботанные подходы могут быть использованы в создании оптоэлектронных приборов, работающих от видимого до ближнего ультрафиолетового (УФ) диапазонов.

Работа выполнена в рамках темы госзадания отдела ФХП ФТИ УрО РАН, номер госрегистрации АААА-А17-117022250040-0.

Список литературы

- [1] Е.М. Гавришук, Д.В. Савин, В.Б. Иконников. Прикл. физика, **1**, 62 (2010).
- [2] H. Xu, Y. Liang, Z. Liu, X. Zhang, S. Hark. Adv. Mater., **20**, 3294 (2008).
- [3] Y. Liang, H. Xu, S. Hark. Cryst. Growth Des., **10**, 4206 (2010).
- [4] S. Park, H. Kim, C. Jin, C. Lee. Curr. Appl. Phys., **12**, 499 (2012).
- [5] J.P. Lu, H.W. Liu, C. Sun, M.R. Zheng, M. Nripan, G.M. Subodh, X.H. Zhang, C.H. Sow. Nanoscale, **4**, 976 (2012).
- [6] Young-Jin Choi, S. Joon Kwon, Kyoung-Jin Choi et al. J. Korean Phys. Soc., **54** (4), 1650 (2009).
- [7] D.I. Petukhov, K.S. Napolskii, M.V. Berekchiyan, A.G. Lebedev, A.A. Eliseev. ACS Appl. Mater. Interfaces, **5**, 7819 (2013).
- [8] R.G. Valeev, A.I. Chukavin, V.V. Mukhgalin, V.V. Kriventsov, E.A. Romanov, B.V. Robouch. Mater. Res. Express, **2**, 025006 (2015).
- [9] D.I. Petukhov, A.A. Eliseev. Nanotechnology, **27**, 085707 (2016). H. Masuda, M. Satoh. Jpn. J. Appl. Phys., **35**, Pt. 2, L126 (1996).
- [10] Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.И. Суродин, Р.Н. Крюков. *Анализ твердотельных гетеронаносистем методом РФЭС*. Учеб.-метод. пособие (Н. Новгород, НГУ, 2013).

Редактор А.Н. Смирнов

XPS investigations of ZnS_xSe_{1-x} nanostructures in porous Al_2O_3

A.I. Chukavin, R.G. Valeev, A.N. Beltiukov

Physical-Technical Institute of Ural Branch
Russian Academy of Sciences,
426000 Izhevsk, Russia

Abstract The ternary ZnS_xSe_{1-x} nanostructures with different compositions x ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) were synthesized by means of thermal evaporation of the mixture of ZnS and ZnSe powders via changing the mole ratio of ZnS to ZnSe in source material. In order to obtain the nanostructures was used the template approach based on forming of nanoparticles into pores of porous anodic alumina. Chemical composition was controlled by XPS method. The results show that composition of nanostructures correlate with composition of the mixture of ZnS and ZnSe powders in source material and it can be set via the ratio of ZnS/ZnSe in the initial mixture.