

Структурные исследования нанокompозитов ZnS:Cu (5 ат%) в пористом Al₂O₃ различной толщины

© Р.Г. Валеев¹, А.Л. Тригуб^{1,2}, А.И. Чукавин¹, А.Н. Бельтюков¹

¹ Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук, 426000 Ижевск, Россия

² НИЦ „Курчатовский институт“, 123182 Москва, Россия

E-mail: rishatvaleev@mail.ru

(Получена 6 июня 2016 г. Принята к печати 16 июня 2016 г.)

Представлены результаты исследований методами EXAFS, XANES и рентгенодифракционных исследований наноразмерных структур ZnS:Cu (5 ат%), полученных методом термического осаждения смеси порошков ZnS и Cu в матрицы пористого анодного оксида алюминия с диаметром пор 80 нм и толщиной 1, 3 и 5 мкм. Проведено сравнение с результатами, полученными для пленок ZnS:Cu, осажденных на поверхность поликора. Рентгенофазовый анализ образцов показал наличие соединений меди и цинка с серой (Cu₂S и ZnS соответственно), причем последнее находится в кубической (сфалерит) и гексагональной (вюрцит) модификациях. EXAFS- и XANES-исследования на К-крае поглощения цинка и меди показали, что в образцах, напыленных на поликор и оксид алюминия толщиной 3 и 5 мкм, большая часть атомов меди находится в соединении Cu₂S, тогда как в образце, напыленном на слой оксида алюминия толщиной 1 мкм, атомы меди формируют на поверхности образца металлические частицы. Наличие кристаллической меди оказывает влияние на межатомное расстояние Zn–S для образца с толщиной слоя пористого Al₂O₃ 1 мкм: оно меньше по сравнению с характерным для других образцов.

DOI: 10.21883/FTP.2017.02.44108.8344

1. Введение

Хорошо известно, что светотехнические характеристики электролюминесцентных источников света на основе легированного различными элементами сульфида цинка сильно зависят от толщины слоя люминофора, его структуры и равномерности распределения легирующего элемента [1]. В тонкопленочных электролюминесцентных источниках света (ТПЭЛИ) легирование может быть проведено как в процессе роста слоя люминофора, например температурным отжигом в вакууме в присутствии источников легирующих атомов [2], так и путем осаждения легированного сульфида цинка [3]. Медь благодаря способности сегрегировать к поверхности имеет наибольшую концентрацию в слое толщиной 2–3 нм, но далее по глубине ее концентрация выравнивается [4].

Пористый анодный оксид алюминия (АОА) благодаря гексагонально-упорядоченному расположению вертикально-ориентированных к поверхности пленки пор нашел широкое применение в качестве матрицы для синтеза наноструктур различного вида: нанопроволок, наноточек, наноколец, нанотрубок и др. [5,6]. АОА может быть с успехом использован в качестве носителя каталитически активных наночастиц [7], а также наноструктур полупроводников [5,8]. Это позволяет сформировать упорядоченные массивы наноструктур полупроводникового люминофора одинакового размера и формы, что позволяет представить каждую наноструктуру в качестве отдельного излучателя света. Когерентное сложение излучения от каждого источника приведет к существенному увеличению интенсивности света [9].

Как было отмечено выше, светотехнические свойства электролюминесцентных источников света (ЭЛИ) зависят от толщины слоя люминофора и его структуры. В случае ЭЛИ, сформированных в виде нанокompозитов типа полупроводник/диэлектрическая матрица, толщина слоя матрицы также играет большую роль. Глубина сплошного запыления пор примерно равна их диаметру, но осаждаемый материал проникает в поры матрицы на глубину до 10 мкм, формируя на их стенках наночастицы [10,11]. Вследствие этого механизм роста наноструктур в матрицах различной толщины может различаться и распределение легирующего элемента, а также структура люминофора, полученного методом термического осаждения смеси порошков, могут также различаться. Это требует проведения исследований различными структурно-чувствительными методами, такими как рентгеновская дифракция, EXAFS и XANES.

Таким образом, целью данной работы являлось проведение рентгенодифракционных, EXAFS- и XANES-исследований нанокompозитных систем ZnS:Cu + Al₂O₃ с толщиной пористой матрицы АОА 1, 3 и 5 мкм, что требуется для подбора оптимальной толщины излучающего слоя для изготовления ЭЛИ с максимальными характеристиками излучения.

2. Материалы и методы

Матрицы пористого АОА синтезировались методом двухстадийного анодного окисления алюминиевых пластин (99.99%) при фиксированном напряжении 80 В [12]. Ранее было обнаружено [13], что, независимо от кон-

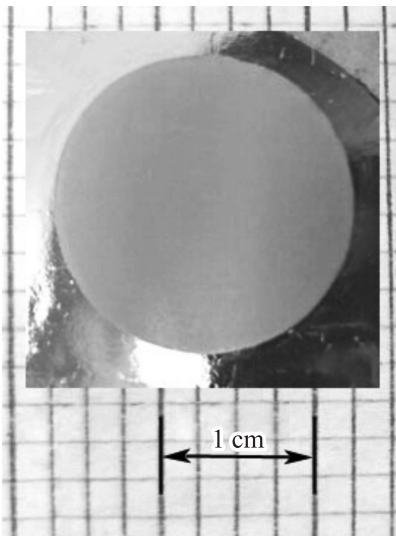


Рис. 1. Фотоизображение типичной матрицы АОА, полученной методом двухстадийного анодного окисления пластины алюминия.

центрации электролита и напряжения анодирования, протекание электрического заряда 2 Кл через поверхность площадью 1 см² приводит к росту пленки оксида алюминия толщиной 1 мкм. В нашем случае площадь образца составила 3.14 см², что соответствует диаметру 20 мм (рис. 1). Используемый для синтеза источник питания АКПП-1134-300-5 позволяет программным способом контролировать количество электрического заряда, протекаемого через образец. Для формирования матриц толщиной 1, 3 и 5 мкм было обеспечено протекание электрического заряда 6.3, 18.9 и 31.4 Кл соответственно.

Образцы легированного медью (5 ат%) сульфида цинка, осажденного на пористую поверхность АОА, были получены методом термического испарения смеси порошков ZnS и CuS в условиях высокого вакуума (не хуже 10⁻⁵ Па) [4].

Исследования структурно-фазового состояния образцов проводились методом рентгеновской дифракции на станции „Структурное материаловедение“ Курчатовского центра синхротронного излучения (КЦСИ) РНЦ „Курчатовский институт“. Возбуждение проводилось рентгеновским излучением с длиной волны 0.68886 Å. Расшифровка дифрактограмм осуществлялась с использованием базы данных JSPDS.

EXAFS-исследования также проводились на станции „Структурное материаловедение“ КЦСИ в режиме выхода флуоресценции. Для монохроматизации падающего на образец излучения использовался кристалл Si(111). EXAFS-спектры были получены на К-краях поглощения Zn (энергия E_K = 9659 эВ) и Cu (энергия E_K = 8979 эВ). Экспериментальные данные были проанализированы при помощи пакета программ Iffefit [14]. Получение структурной информации из рентгеновских

спектров выполнено по стандартной процедуре, включающей в себя вычитание предкраевого и послекраевого фона и нормирование спектра на скачок поглощения. Псевдорadiaльная функция распределения атомов около поглощающего получена путем выполнения фурье-преобразования. Межатомные расстояния (R_i), координационные числа (N_i) и параметры Дебая–Валлера (σ_i²) для каждой i-ой координационной сферы были определены методом нелинейной подгонки теоретического спектра к экспериментальному с использованием формулы для функции EXAFS

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_{i=1}^n \frac{N_i F_i(k)}{R_i^2 k} e^{-2R_i/\lambda(k)} e^{-2\sigma_i^2 k^2} \sin[2kR_i + \varphi_i(k)].$$

Теоретические данные были рассчитаны с использованием длины свободного пробега λ(k) фотоэлектрона с волновым вектором k, амплитуды F_i(k) и фазовых сдвигов φ_i(k), рассчитанных *ab initio* программой FEFF6 [15].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов с различной толщиной матрицы анодного оксида алюминия в диапазоне углов 2θ = 17–24° в сравнении с дифрактограммой пленки на поверхности поликорровой подложки. На дифрактограмме наблюдаются пики, соответствующие ZnS кубической (сфалерит), гексагональной (вюрцит) фаз (соответственно ZnS-s и ZnS-w), а также Cu₂S с кристаллической структурой дигенита. На дифрактограмме образца с толщиной матрицы 1 мкм также наблюдаются пики Al и Cu. Появление пика Al связано с особенностями приготовления образцов для анализа, поскольку слой анодной пленки соскребался с поверхности алюминиевой подложки для

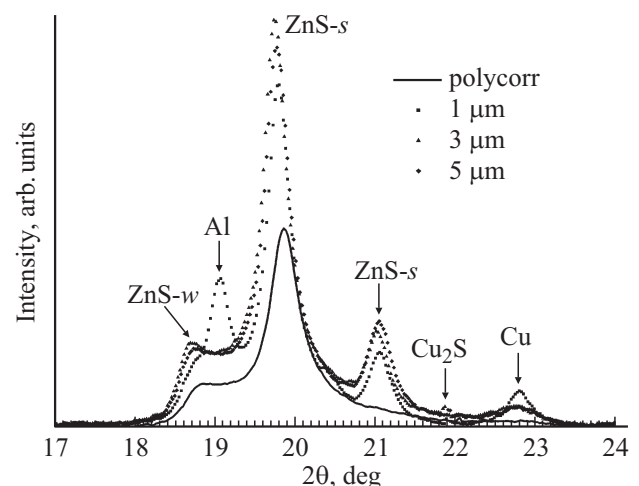


Рис. 2. Картины рентгеновской дифракции образцов ZnS:Cu (5 ат%) + Al₂O₃, полученных осаждением на матрицы с диаметром пор 80 нм и толщинами 1, 3 и 5 мкм, в сравнении с пленкой на поликоре.

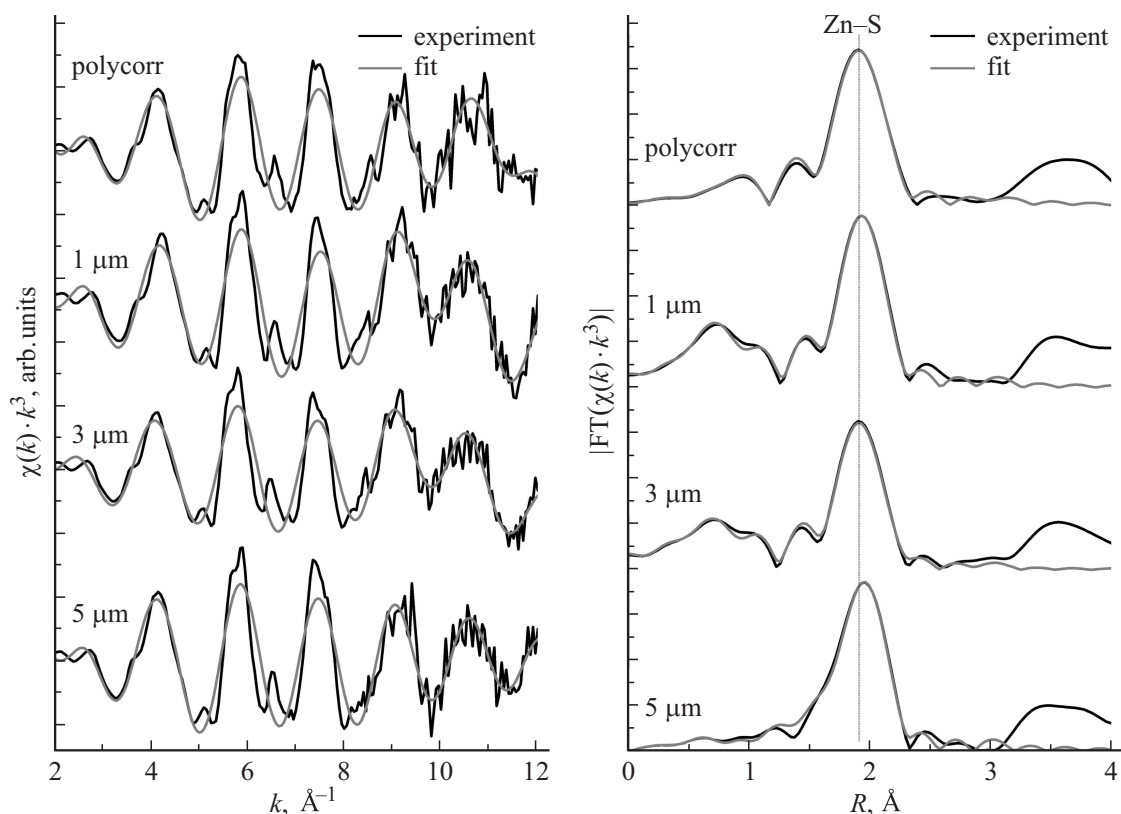


Рис. 3. Нормированные осциллирующие части EXAFS-спектров и их фурье-трансформанты (FT), полученные для K -края поглощения Zn.

формирования порошка (порошковая дифрактометрия на станции КЦСИ „Структурное материаловедение“). Соскребание материала для анализа с образцов с более толстой матрицей к появлению рефлексов алюминия на дифрактограммах не приводит.

Появление дифракционной линии Cu связано с механизмом проникновения материала в поры матрицы: он осаждается на глубину до 10 мкм, но в данном случае вследствие малой толщины матрицы ZnS:Cu формируется на малых глубинах и медь сегрегирует на поверхность без образования соединения с серой, формируя частицы меди. Также можно отметить, что этот результат говорит о разложении CuS в процессе испарения.

На рис. 3 представлены нормированные осциллирующие части спектров рентгеновского поглощения и их фурье-трансформанты (FT) для K -края поглощения Zn. Вертикальной линией показано положение максимума, соответствующего химической связи Zn–S нелегированного сульфида цинка (2.338 Å). Численные значения параметров локального атомного окружения атомов цинка, полученные в результате процедуры фурье-подгонки, представлены в табл. 1. Видно, что с увеличением толщины матрицы пористого Al_2O_3 увеличивается значение длины химической связи Zn–S, R , при этом количество атомов серы вокруг атомов цинка N не меняется в пределах ошибки метода подгонки.

Нормированные осциллирующие части спектров рентгеновского поглощения и их фурье-трансформанты для K -края поглощения Cu представлены на рис. 4. Вертикальными линиями обозначены положения максимумов, соответствующих химическим связям Cu–S в соединении Cu_2S и Cu–Cu чистой меди. Численные значения параметров локального атомного окружения атомов меди, полученные в результате процедуры фурье-подгонки, сведены в табл. 2. Для образца с толщиной матрицы 1 мкм максимум фурье-трансформанты соответствует положению химической связи Cu–Cu, что говорит о выделении фазы меди на поверхности образца, тогда как для остальных образцов, в том числе и пленки на поверхности поликора, положение максимума соответствует связи Cu–S.

Таблица 1. Параметры локального атомного окружения атомов цинка

Образец	Zn–S		
	R , Å	N	σ^2 , Å ²
Поликор	2.350 ± 0.005	3.5 ± 0.5	0.005 ± 0.001
АОА, 1 мкм	2.347 ± 0.005	3.8 ± 0.5	0.005 ± 0.001
АОА, 3 мкм	2.350 ± 0.005	3.9 ± 0.5	0.005 ± 0.001
АОА, 5 мкм	2.354 ± 0.005	4.1 ± 0.5	0.005 ± 0.001

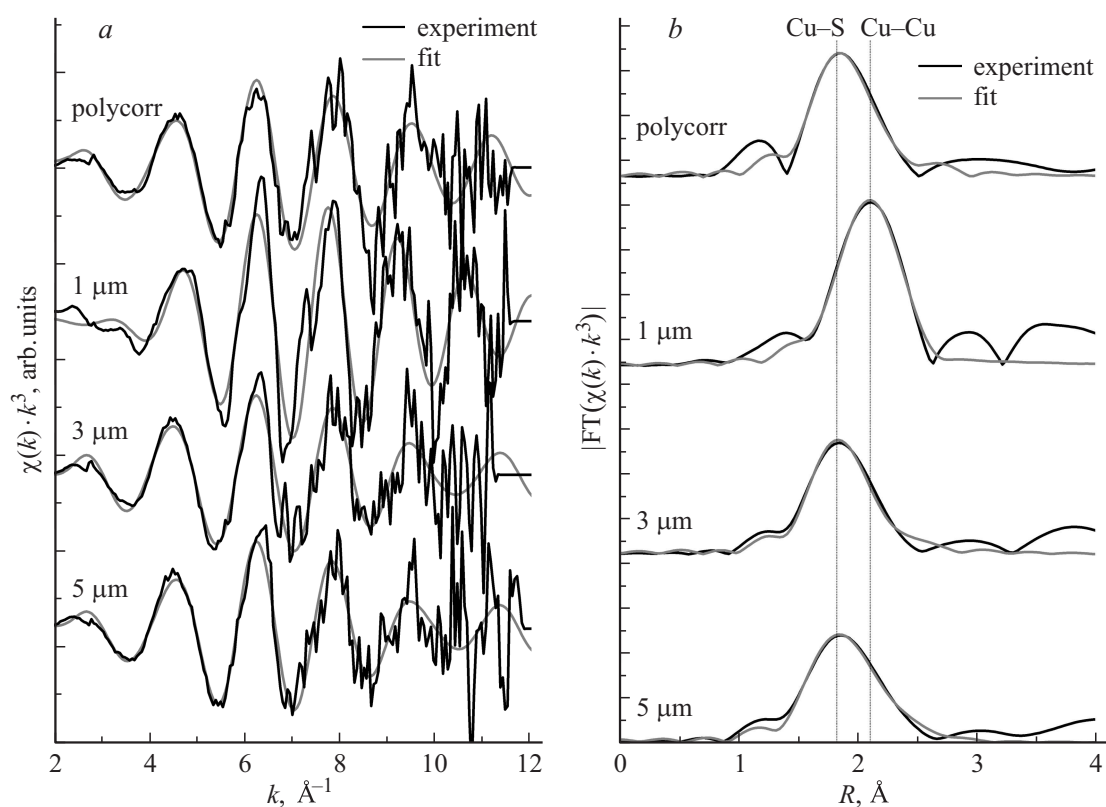


Рис. 4. Нормированные осциллирующие части EXAFS-спектров (a) и их фурье-трансформанты (FT) (b), полученные для K-края поглощения Cu.

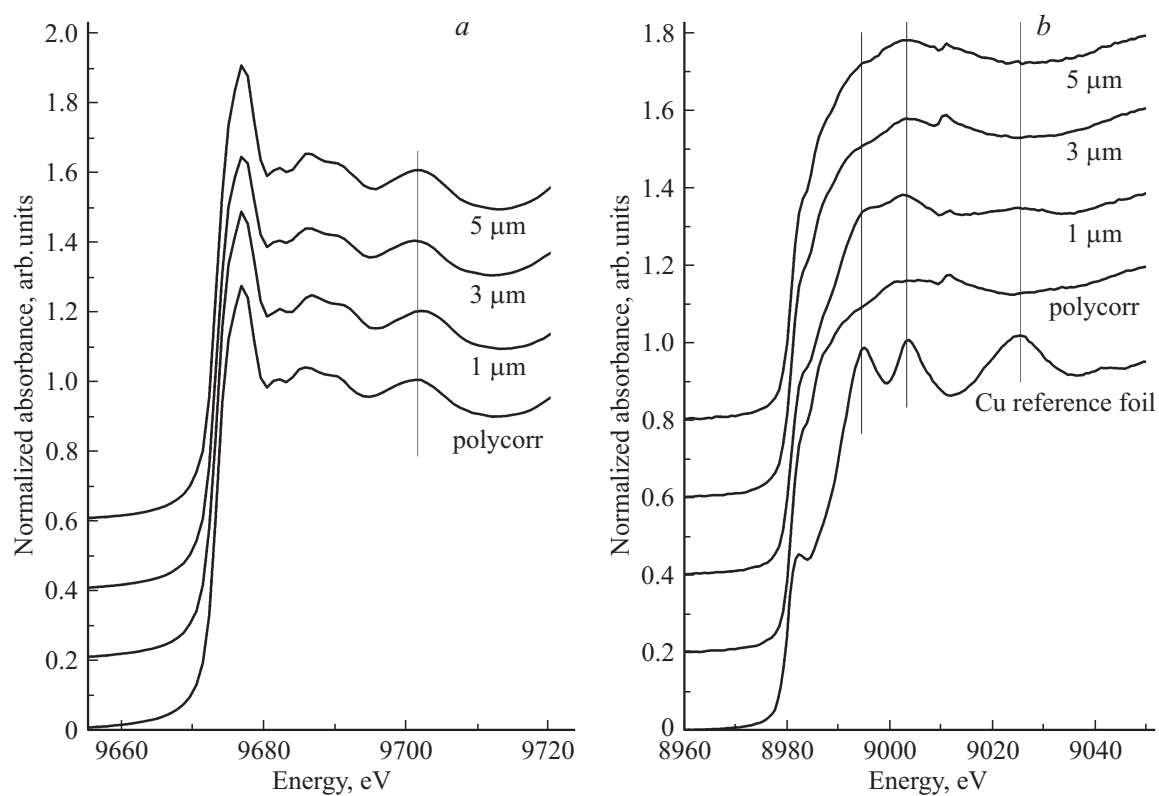


Рис. 5. XANES-спектры, полученные на краях поглощения Zn (a) и Cu (b).

Таблица 2. Параметры локального атомного окружения атомов меди

Образец	Cu–S			Cu–Cu		
	$R, \text{Å}$	N	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$R, \text{Å}$	N	$\sigma^2, \text{Å}^2$
Поликор	2.24 ± 0.01	2.5 ± 0.5	0.004 ± 0.001	2.53 ± 0.01	2.5 ± 0.5	0.021 ± 0.001
АОА, 1 мкм	2.20 ± 0.01	0.8 ± 0.5	0.004 ± 0.001	2.49 ± 0.01	7.0 ± 0.5	0.009 ± 0.001
АОА, 3 мкм	2.23 ± 0.01	2.4 ± 0.5	0.003 ± 0.001	2.54 ± 0.01	1.3 ± 0.5	0.007 ± 0.001
АОА, 5 мкм	2.23 ± 0.01	2.3 ± 0.5	0.004 ± 0.001	2.55 ± 0.01	2.1 ± 0.5	0.010 ± 0.001

На рис. 5 представлены кривые предкраевой тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (XANES). Вертикальными линиями обозначены особенности спектров, на положение которых могут влиять химические состояния атомов в локальном окружении поглощающего атома. По спектрам на K -крае цинка видно, что на кривой 3, которая соответствует образцу ZnS:Cu, осажденному на матрицу толщиной 1 мкм, имеется сдвиг максимума в области 9701 эВ в правую сторону. Исходя из этого можно сделать вывод об уменьшении расстояния Zn–S в образце с толщиной матрицы 1 мкм по сравнению с другими образцами, что хорошо согласуется с данными, полученными методом EXAFS.

XANES-спектр, полученный на K -крае поглощения меди, для образца с толщиной матрицы 1 мкм отличается от образцов на поликоре и матрицах толщиной 3 и 5 мкм. Положение пиков спектра этого образца совпадает с положением пиков спектра фольги меди. Это наряду с EXAFS и рентгеновской дифракцией подтверждает вывод о том, что медь на поверхности данного образца находится в виде наночастиц металлической меди. При этом спектры образцов на поликоре и оксиде алюминия толщиной 3 и 5 мкм идентичны — следовательно, медь в этих образцах находится в одинаковом состоянии.

4. Заключение

Таким образом, в работе представлены результаты EXAFS-, XANES- и рентгенодифракционных исследований наноразмерных структур ZnS:Cu (5 ат%), полученных методом термического осаждения смеси порошков ZnS и Cu в матрицы пористого анодного оксида алюминия с диаметром пор 80 нм и толщиной 1, 3 и 5 мкм. Проведено сравнение с результатами, полученными для пленок ZnS:Cu, осажденных на поверхность поликора. Рентгенофазовый анализ образцов показал наличие соединений меди и цинка с серой (Cu_2S и ZnS соответственно), причем последний находится в кубической (сфалерит) и гексагональной (вюрцит) модификациях. EXAFS- и XANES-исследования на K -крае поглощения цинка и меди показали, что в образцах, напыленных на поликор и оксид алюминия толщиной 3 и 5 мкм, большая часть атомов меди находится в соединении

Cu_2S , тогда как в образце, напыленном на слой оксида алюминия толщиной 1 мкм, атомы меди формируют на поверхности образца металлические частицы. Это связано с механизмом проникновения материала в поры матрицы: он осаждается на глубину до 10 мкм, но в данном случае вследствие малой толщины матрицы ZnS:Cu формируется на малых глубинах и медь сегрегирует на поверхность, не образуя соединения с серой. Наличие кристаллической меди оказывает влияние на межатомное расстояние Zn–S для образца с толщиной слоя пористого Al_2O_3 1 мкм: оно меньше по сравнению с тем, что наблюдается в других образцах.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 15-19-10002.

Список литературы

- [1] О.В. Максимова, М.К. Самохвалов. *Разработка методов анализа и синтеза тонкопленочных электролюминесцентных элементов в индикаторных устройствах* (Ульяновск, УлГТУ, 2010) гл. 2, с. 26.
- [2] Ю.Ю. Бачериков, Н.В. Кицюк. *ЖТФ*, **75**, 129 (2005).
- [3] И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев, Л.А. Косяченко, С.М. Кокин. *Электролюминесцентные источники света* (М., Энергоатомиздат, 1990) гл. 3, с. 87.
- [4] Р.Г. Валеев, Д.И. Петухов, А.И. Чукавин, А.Н. Бельтюков. *ФТП*, **50**, 269 (2016).
- [5] X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Goldberg. *Prog. Mater. Sci.*, **56**, 175 (2011).
- [6] C.T. Sousa, D.C. Leitao, M.P. Proenca, J. Ventura, A.M. Pereira, J.P. Araujo. *Appl. Phys. Rev.*, **1**, 031102 (2014).
- [7] F. Bentaleb, E. Marceau. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **156**, 40 (2012).
- [8] R. Valeev, E. Romanov, A. Beltukov, V. Mukhgalin, I. Roslyakov, A. Eliseev. *Phys. Status. Solidi C*, **9**(6), 1462 (2012).
- [9] D. Botez, D.R. Scifres. *Diod Laser Arrays* (Cambridge University Press, 2005) p. 411.
- [10] Р.Г. Валеев, Д.В. Сурнин, А.Н. Бельтюков, В.М. Ветюшкин, В.В. Кривенцов, Я.В. Зубавичус, А.А. Елисеев, Н.А. Мезенцев. *ЖСХ*, **51**, 135 (2010).
- [11] A. Beltukov, R. Valeev, E. Romanov, V. Mukhgalin. *Phys. Status Solidi C*, **11**(9), 1452 (2014).
- [12] D.I. Petukhov, K.S. Napolskii, M.V. Berekchiyan, A.G. Lebedev, A.A. Eliseev. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 7819 (2013).
- [13] Y. Lin, Q. Lin, X. Liu, Y. Gao, J. He, W. Wang, Z. Fan. *Nanoscale Res. Lett.*, **10**, 495 (2015).

- [14] M. Newville. J. Synchrotron Rad., **8**, 322 (2001).
[15] S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A. Ankudinov, R.C. Albers, M.J. Eller. Phys. Rev. B, **52**, 2995 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

Structural investigations of ZnS:Cu (5 at%) nanocomposites of porous Al₂O₃ with different thicknesses

R.G. Valeev¹, A.L. Trigub^{1,2}, A.I. Chukavin¹,
A.N. Beltiukov¹

¹ Physical-Technical Institute,
Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
426000 Izhevsk, Russia

² NSC „Kurchatov Institute“,
123182 Moscow, Russia

Abstract The results of EXAFS, XANES and X-ray diffraction investigations of nanosized ZnS:Cu (5 at%) structures, obtained by thermal deposition of ZnS and CuS powders mixture into porous anodic alumina matrices with pore diameters of 80 nm and thickness of 1, 3 and 5 μm is presented. The results are compared with data obtained for the films deposited on polycorr substrate. X-ray analysis of samples showed presence of copper and zinc bonded with sulfur (Cu₂S and ZnS, respectively), ZnS is in cubic (sphalerite) and hexagonal (wurtzite) forms. EXAFS and XANES study of Zn and Cu K-edges showed that in the samples obtained by deposition on polycorr and matrices with layer thickness of 3 and 5 μm the most part of Cu atoms forms Cu₂S compound. But in the sample, obtained by deposition on matrix with thickness of 1 mm, metallic Cu particles are formed on the sample surface. Presence of Cu crystals affect on Zn–S bond distances in the sample with 1 mm Al₂O₃ layer: it is smaller than in the other samples.