

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Чукавин Андрей Игоревич

ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ZnS_xSe_{1-x} В МАТРИЦАХ
ПОРИСТОГО Al_2O_3

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Валеев Ришат Галеевич

Ижевск

2018

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Твердые растворы ZnS_xSe_{1-x} и наноструктуры на их основе	11
1.1.1. Теоретические исследования ZnS_xSe_{1-x}	13
1.1.2. Локальная атомная структура ZnS_xSe_{1-x}	18
1.1.3. Методы синтеза и исследования структуры и свойств ZnS_xSe_{1-x}	19
1.2. Пористый Al_2O_3 в синтезе полупроводников A^2B^6	27
1.3. Постановка цели и задач	29
Глава 2. Получение образцов и методики исследования	32
2.1 Метод термического высоковакуумного напыления	32
2.2 Разработка методики синтеза нанокompозитов $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$	34
2.3 Высоковакуумная установка для термического напыления ZnS_xSe_{1-x}	35
2.4 Анодный оксид алюминия	38
2.4.1. Параметры анодирования, влияющие на микроструктуру анодного оксида алюминия	39
2.4.2. Метод двухстадийного окисления	41
2.4.3. Метод «Hard anodization»	42
2.5. Синтез образцов нанокompозитов $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ и исследование их морфологии	43
2.6. Приборы и методы исследования	49
2.6.1. Рентгеновская дифракция	49
2.6.2. РФЭС спектроскопия	52
2.6.3. EXAFS-спектроскопия	56
2.6.4. Использование Фурье-подгонки для извлечения структурной информации из EXAFS-спектров	60
2.6.4. Абсорбционный УФ/ВИД спектральный анализ	62
Глава 3. Аттестация структурного и химического состояния	66

3.1. Исследования методом рентгеновской дифракции	66
3.2. Исследования элементного состава поверхности и приповерхностных слоев нанокompозитов ZnS_xSe_{1-x} методом РФЭС.....	73
Глава 4. EXAFS-исследования нанокompозитов на базе наноструктур TP ZnS_xSe_{1-x} в матрицах нанопористого оксида алюминия	77
Глава 5. Оптические свойства и ширина запрещенной зоны нанокompозитов $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$	87
5.1. Анализ спектров поглощения TP ZnS_xSe_{1-x} , напыленного на гладкую стеклянную подложку, и зависимость $E_g(x)$	87
5.2. Анализ спектров поглощения нанокompозитов $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ и зависимость $E_g(x)$	91
Выводы по диссертации.....	100
Список работ соискателя	101
Список литературы.....	103

Введение

Применимость наноматериалов в той или иной современной технологической отрасли во многом определяется их электрофизическими и оптическими свойствами. Проявление этих свойств зависит от многих факторов, которые следует учитывать при их создании. На сегодняшний день большое внимание уделяется формированию наноструктур с заданной шириной запрещенной зоны как эффективному методу в конструировании полупроводниковых приборов, поскольку длина волны, на которой работают оптоэлектронные устройства, сильно зависит от энергии запрещенной зоны [1]. Наноструктуры на основе полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ интенсивно изучаются из-за возможного применения в фотодетекторах, работающих от синей до УФ областей спектра [2-5]. Как сообщалось в многочисленных публикациях, подбор размера наноструктур с использованием квантово-размерного эффекта является общим подходом для изменения ширины запрещенной зоны в целях удовлетворения спроса желаемых приложений [6]. Тем не менее, для некоторых конкретных применений для достижения желаемых свойств необходимы чрезвычайно маленькие наноструктуры, которые могут быть нестабильными. По этой причине, альтернативные подходы по изменению ширины запрещенной зоны сохраняют актуальность. Здесь особый интерес представляют твердые растворы (ТР) типа $A^{II}B^{VI}_x C^{VI}_{1-x}$, в которых, варьируя относительные концентрации элементов В и С, можно контролируемо изменять ширину запрещенной зоны E_g материала.

Для ТР ZnS_xSe_{1-x} было показано, что увеличение молярного отношения концентраций S/Se от 0 до 1 приводит к уменьшению длины волны возбуждения от 465 до 340 нм, а длины волны излучения - от 644 до 505 нм [7]. Такие свойства позволяют применять соединения ZnS_xSe_{1-x} в светодиодах и лазерах, а также в качестве материалов «окон» фотовольтаических устройств [9], материалов для градиентной оптики и ИК-оптики [10]. При этом, отсутствие в литературе данных о влиянии условий получения и состава на структуру и свойства ТР ZnS_xSe_{1-x} существенно ограничивает их применение [11].

Спектроскопические исследования зависимости E_g от состава x , проведенные различными авторами дают противоречивые результаты для наноструктур ZnS_xSe_{1-x} . Есть сообщения, как о нелинейном [1,12,13,15-21,24,29], так и о линейном [23] характере зависимости $E_g(x)$. Физическое понимание механизма, приводящего к такому разногласию, до сих пор не достигнуто. По-видимому, это связано с большим количеством факторов, которые следует учитывать: зависимость от состава, от вакансий,

упорядочения, политипов структуры и др. В большинстве случаев твердые растворы замещения ZnS_xSe_{1-x} демонстрируют нелинейную зависимость ширины запрещенной полосы E_g от концентрации x [12]. Изменения $E_g(x)$ можно описать выражением:

$$E_g(x) = x \cdot E_g(AB) + (1-x) \cdot E_g(AC) + b \cdot x \cdot (1-x), \quad (1)$$

где $E_g(AB)$ – ширина запрещенной зоны соединения $A^{II}B^{VI}$, $E_g(AC)$ – ширина запрещенной зоны соединения $A^{II}C^{VI}$, b – параметр, величина которого определяется экспериментально. Таким образом, зависимость $E_g(x)$ можно в том числе характеризовать при помощи параметра b , величина которого по различным экспериментальным данным для растворов ZnS_xSe_{1-x} лежит в интервале значений 0,0 – 0,63 эВ [12-24]. Величина отклонения $E_g(x)$ от линейной зависимости определяется как химическими, так и структурными факторами. Кроме того, существенным является вопрос о влиянии упорядочения расположения атомов в растворе на величину этого отклонения [12]. При этом, в большинстве экспериментальных работ изменение постоянной решетки ZnS_xSe_{1-x} от состава $a(x)$ описывается линейным законом (подчиняется правилу Vegарда) [12,20,24-28].

Согласно литературным источникам, синтезировать наноструктуры ZnS_xSe_{1-x} можно различными способами. В большей части работ синтезируются неупорядоченные массивы нитевидных нанокристаллов или наноструктур более сложных форм методами химического осаждения из газовой фазы (CVD) [13,14] физического осаждения из паровой фазы (PVD) [15-20], металлорганического CVD (MOCVD) [21,22] и импульсного лазерного напыления (PLD) [23]. Однако перечисленные методы сами по себе не позволяют создавать пространственно-упорядоченные массивы нановключений. Для достижения данной цели можно использовать методы темплатного (матричного или метода шаблона) синтеза. Особого внимания в данной области заслуживают исследования по получению и изучению свойств наноразмерных частиц в оксидных матрицах. Последние не только изолируют отдельные наноструктуры друг от друга, но и дают возможность значительно повысить эффективность излучательной рекомбинации экситонов на поверхностных дефектах. Следовательно, можно повысить квантовый выход люминесценции нанокомпозитов в случае их использования в светоизлучающих устройствах. Благодаря эффекту диэлектрического усиления в полупроводниковых наноструктурах, помещенных в диэлектрическую матрицу, наблюдается значительное увеличение энергии связи и силы осциллятора экситона. В качестве диэлектрической матрицы-шаблона может быть использован пористый анодный оксид алюминия (ПАОА). Уникальные свойства мембран ПАОА, такие, как высокоупорядоченная пористая

структура, равномерность размеров пор (диаметры которых можно контролируемо менять в диапазоне от 10 до 500 нм) с контролируемой геометрией, большая площадь поверхности ($> 10^2 \text{ м}^2/\text{г}$), а также высокая химическая и термическая стабильность позволяют применять их для решения многих исследовательских и технологических задач.

На сегодняшний день в литературных источниках встречаются исследования методом EXAFS спектроскопии твердых растворов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ лишь объемных образцов и тонких пленок [29] и только в ограниченном диапазоне составов. В целом же, в литературе существуют весьма ограниченные экспериментальные и теоретические сведения в отношении электронных зонных параметров для наноструктур $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, не исследовались локальная атомная и электронная структуры наноструктур $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, а также взаимосвязь локальной атомной структуры и изменения характера $E_g(x)$.

В данной диссертационной работе предложен подход, позволяющий синтезировать упорядоченные массивы наноструктур твердых растворов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ методом вакуумного термического напыления, используя ПАОА в качестве темплата. Такой подход не требует дорогостоящего оборудования и к тому же обеспечивает сравнительно высокую скорость роста с сохранением химической чистоты получаемых наноструктур. Анализ литературных данных показал, что в настоящее время отсутствуют разработанные методики получения нанокompозитов TP $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, которые представляют собой наночастицы, расположенные пространственно-упорядоченно в диэлектрической матрице. Отсутствуют данные о локальной атомной структуре таких систем. Традиционный рентгеноструктурный анализ дает сведения только о так называемой «средней» структуре твердого раствора, и, как правило, не несет сведений о локальных сдвигах атомов из своих регулярных позиций [31-33]. Экспериментальные сведения о реальной локальной атомной структуре могут быть получены из анализа тонкой структуры рентгеновского поглощения, например, с помощью метода EXAFS-спектроскопии. Вызывает научный интерес изучение оптических свойств таких систем. Благодаря эффекту диэлектрического усиления в полупроводниковых наноструктурах, помещенных в диэлектрическую матрицу, наблюдается значительное увеличение энергии связи и силы осциллятора экситона. Следует отметить, что указанные выше свойства сильно зависят как от методики получения материала, так и параметров диэлектрических матриц, которые могут быть использованы для их получения. В случае с ПАОА это, прежде всего, размеры пор, которые задают размеры выращиваемых наночастиц, а также геометрия расположения пор и расстояние между ними. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что вопрос о закономерностях формирования структуры, а также о влиянии состава x в

совокупности с изменением морфологии, размеров и диэлектрического окружения нановключений на оптические свойства получаемых наноматериалов TP $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ является актуальным.

Таким образом, **целью диссертационной работы** является установление закономерностей влияния состава твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} и размеров пор матрицы пористого оксида алюминия на морфологию, локальную атомную структуру и оптические свойства нанокompозитов на основе твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} в матрицах пористого анодного оксида алюминия, полученных высоковакуумным термическим напылением. Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**.

1. Разработка методики формирования композитной системы, состоящей из упорядоченного массива наночастиц твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} с контролируемым составом, формой и размерами в матрице пористого оксида алюминия с использованием высоковакуумного термического напыления; получение образцов с помощью данной методики.

2. Изучение процессов формирования, морфологии, кристаллической структуры и химического состава твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} , полученного в матрице пористого анодного оксида алюминия, в зависимости от режимов синтеза.

3. Исследование локальной атомной структуры твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} , синтезированного в матрице пористого анодного оксида алюминия, методом EXAFS-спектроскопии в зависимости от состава и параметров матрицы-подложки.

4. Исследование оптических свойств и ширины запрещенной зоны твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} , синтезированного в матрице пористого анодного оксида алюминия, в зависимости от состава и параметров оксидной матрицы подложки пористого анодного оксида алюминия.

Научная новизна работы

1. Впервые методом EXAFS-спектроскопии определены параметры локальной атомной структуры твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} , синтезированного в матрице пористого анодного оксида алюминия, в зависимости от состава твердого раствора x и от диаметров пор матрицы. Полученные данные свидетельствуют о наличии значительных локальных отклонений от усредненной кристаллической структуры в твердых растворах ZnS_xSe_{1-x} .

2. Впервые в наноструктурах твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} , синтезированного в матрице пористого анодного оксида алюминия, обнаружены оптические переходы с образованием экситонов при комнатной температуре. Показано, что энергии связи экситонов E_{ex} увеличивается с уменьшением средних радиусов наночастиц.

Практическая значимость

1. Разработана методика синтеза упорядоченного массива наночастиц твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} с заданным составом x , морфологией и структурой, синтезированного в матрице пористого анодного оксида алюминия, методом высоковакуумного термического напыления. Данная методика полезна для разработки оптоэлектронных устройств, таких как фотодетекторы и солнечные элементы.

2. Установленная зависимость ширины запрещенной зоны ZnS_xSe_{1-x} от диаметров пор матриц пористого оксида алюминия является основой для их применения в качестве материалов для оптоэлектронных устройств, работающих от УФ до синей области спектра.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Способ формирования нанокompозита с заданным составом, морфологией и структурой как упорядоченного массива наночастиц твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} в матрице пористого анодного оксида алюминия методом высоковакуумного термического напыления.

2. Различия длин связей Zn-S и Zn-Se приводят к локальным искажениям кристаллической решетки твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} в нанокompозитах $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$. Однако при этом зависимость параметра решетки и средневзвешенных радиусов первых двух координационных сфер твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} от состава остается линейной.

3. Отклонение зависимости оптической ширины запрещенной зоны от линейной с изменением состава твердого раствора в нанокompозитах $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ связано с локальными искажениями кристаллической решетки.

4. Образование в композитах $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ экситонов в результате оптических переходов при комнатной температуре с энергиями связи, лежащими в диапазоне от 130 до 250 мэВ в результате эффекта диэлектрического усиления. При этом увеличение энергии связи экситона с уменьшением размеров наночастиц можно объяснить возрастанием влияния их диэлектрического окружения.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Исследование образцов проводилось при помощи методов EXAFS-спектроскопии, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, абсорбционного спектрального анализа, сканирующей электронной микроскопии. Достоверность, приведенных в диссертации результатов исследований обеспечена использованием современного апробированного оборудования и методик для получения экспериментальных результатов, а также программ их обработки. Использованием

аттестованных материалов, обсуждением результатов с ведущими специалистами института, на семинарах и конференциях. Получено хорошее согласие экспериментальных результатов с литературными данными и более ранними исследованиями. Выводы, сделанные в диссертации, логически следуют из результатов экспериментальных исследований и не противоречат современным научным представлениям.

Таким образом, полученные результаты и выводы, изложенные в диссертации, являются обоснованными и достоверными.

Личный вклад автора

Диссертация является самостоятельной работой, обобщившей результаты, полученные лично автором и в соавторстве. Работа велась под руководством к.ф.-м.н. Валеева Р. Г. в Физико-техническом институте УрО РАН в соответствии с планами научно-исследовательских работ. Экспериментальная установка для высоковакуумного термического напыления, включая внутрикамерную оснастку, разрабатывалась и собиралась совместно с В. М. Ветошкиным, А. Н. Бельтюковым, Р. Г. Валеевым. Все образцы получены лично автором. Экспериментальные исследования проводились лично автором или при его непосредственном участии. Обработка результатов, анализ и подготовка публикаций проводились совместно с соавторами. Постановка цели и задач диссертационной работы, а также методов их решения выполнены совместно с научным руководителем.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы (196 наименований). Основной материал изложен на 117 страницах, содержащей 46 рисунков и 8 таблиц.

Апробация результатов работы.

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, семинарах, научных школах:

– На Международных (2): XII International conference on nanostructured materials NANO-2014 (г. Москва, 2014), Synchrotron and free electron laser radiation: generation and application SFR-2016 (г. Новосибирск, 2016);

– На Всероссийских (8): 20 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ-20 (г. Ижевск, 2014), II и III Всероссийские научные молодежные конференции Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники (г. Уфа, 2014 и 2015), 21 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ 21 (г. Омск, 2015), 22 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ-22 (г. Ростов-на-Дону, 2016), 50 и 51 Школы ПИЯФ по физике

конденсированного состояния ФКС-2016 и ФКС-2017(г. Санкт-Петербург, 2016 и 2017 г.), Всероссийская научная конференция Рентгеноэлектронные спектры и электронная связь РЭСХС-2016 (г. Владивосток, 2016).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ, из них 4 статьи – в изданиях, рекомендованных ВАК. Список работ приводится в конце диссертации.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Твердые растворы ZnS_xSe_{1-x} и наноструктуры на их основе

Согласно классическим представлениям кристаллические твердые растворы по своему атомному строению относятся к неупорядоченным соединениям, так как атомы располагаются в кристаллографических позициях, но присутствует химическое разупорядочение [34].

Эмпирически было установлено, что растворимость компонентов твердого раствора друг в друге возможна в случае выполнения следующих условий [34]:

- 1) кристаллические решетки компонентов должны быть одинаковы;
- 2) атомные радиусы растворённого элемента и растворителя не должны отличаться более, чем на 15 %;
- 3) компоненты должны иметь близкую электроотрицательность (с различием не более 0.2-0.4);
- 4) растворитель и растворенный элемент должны обладать схожими электронными структурами.

Идеальный твердый раствор имеет одну из решеток типа ОЦК, ГЦК или ГПУ, узлы которой будут заполнены случайным образом атомами двух сортов. Это означает, что атомы "равнодушны" к сортности своих ближайших соседей (тем более удаленных). Симметричные свойства такого кристалла выполняются статистически, в среднем. Нет выделенных кристаллографических позиций для каждого типа атомов: атомы сорта А занимают все доступные положения с вероятностью x , а атомы сорта В — $(1 - x)$. Схематически образование твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} представлено на Рис.1.1.

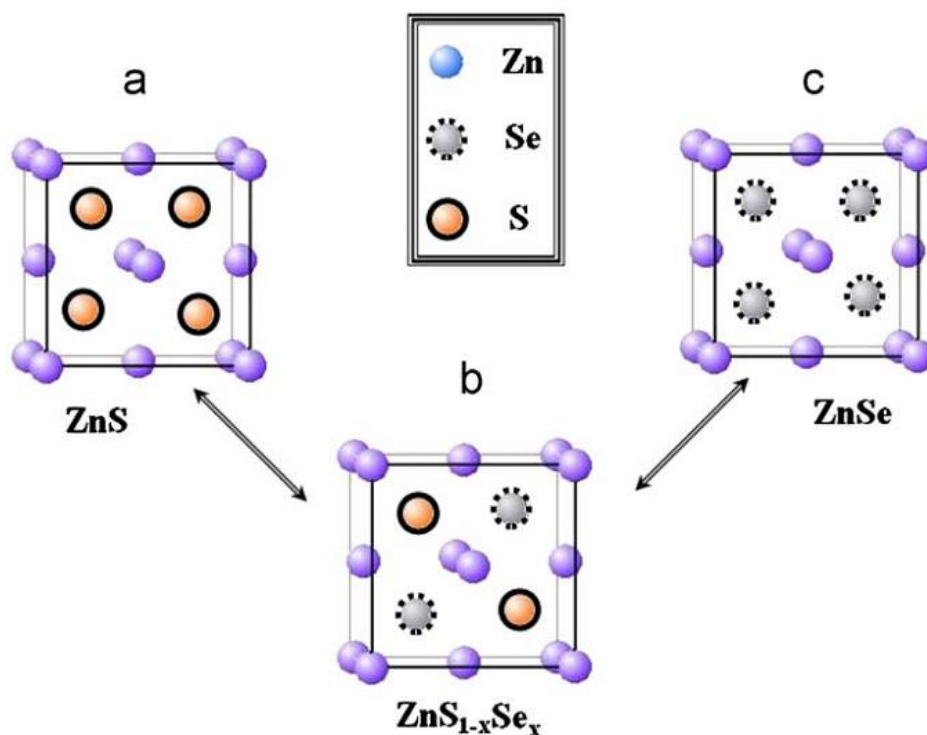


Рис.1.1. Схема образования идеального твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} [26].

Известно, что бинарные соединения сульфида и селенида цинка ZnS и $ZnSe$ имеют два широко распространенных аллотропа (политипа) со структурой сфалерита, *Zincblende*, (кубическая sdвоенная ГЦК решетка, пространственная группа $F-43m$) и вюрцита или вюрцита (гексагональная sdвоенная ГПУ решетка, пространственная группа $P6_3mc$). ZnS и $ZnSe$ со структурой сфалерита имеют параметры решетки соответственно $a = 5,411 \text{ \AA}$ и $5,667 \text{ \AA}$, а со структурой вюрцита $a = 3,82 \text{ \AA}$, $c = 6,26 \text{ \AA}$ и $a = 3,996 \text{ \AA}$, $c = 6,550 \text{ \AA}$. Кубическая структура является стабильной низкотемпературной фазой, в то время как гексагональная является высокотемпературной полиморфной модификацией, которая образуется при температуре около 1296 K [35] для ZnS и, по различным данным, при температурах от 1684 до 1698 K для $ZnSe$ [36]. Обе модификации имеют одинаковые координационные числа $N = 4$ - ионы цинка имеют 4 иона серы (селена) и ионы серы (селена) имеют 4 иона цинка в ближайшем окружении. Структуру сфалерита можно описать как две ГЦК-решетки – серы (селена) и цинка, смещенные друг относительно друга на четверть пространственной диагонали куба. В структуре вюрцита в основе лежит плотнейшая гексагональная упаковка анионов серы, а катионы цинка занимают половину тетраэдрических пустот [37,38].

Различие в расположении атомов между кубической и гексагональной структурой (Рис.1.2) приводит к значительным различиям в свойствах этих материалов [37], таких как

электронная структура и ширина запрещенной зоны. Так, например, при комнатной температуре ширина запрещенной зоны сульфида цинка со структурой сфалерита составляет $\sim 3,66$ эВ, а со структурой вюрцита $\sim 3,74$ эВ.

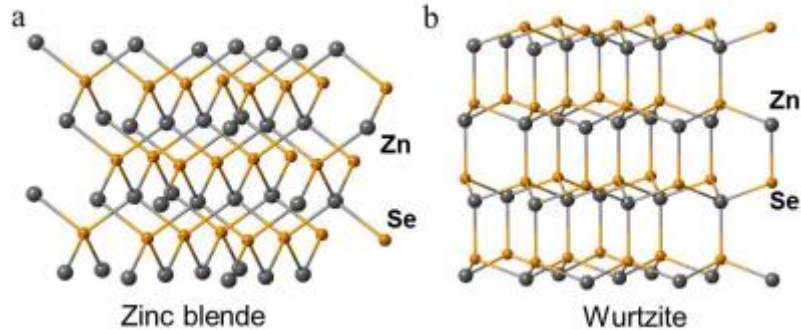


Рис.1.2. Модели, показывающие различие между структурами цинковой обманки (a) и вюрцита (b) [45].

1.1.1. Теоретические исследования ZnS_xSe_{1-x}

Простая и сравнительно часто используемая модель неупорядоченного твердого раствора - приближение виртуального кристалла (VCA – Virtual Crystal Approximation) [52,53]. В рамках этого приближения подразумевают, что выполняется правило Vegарда - параметр решетки и межатомные расстояния линейно зависят от молярного соотношения концентраций компонент ТР $A_{1-x}B_xC$, изменяясь в пределах значений, характерных для крайних элементов AC и BC:

$$a(x) = (1 - x) \cdot a^{AC} + x \cdot a^{BC} \quad (1.1)$$

где a , a^{AC} , a^{BC} – параметры элементарной ячейки ТР $A_{1-x}B_xC$ и его крайних членов AC и BC соответственно. В случае с ZnS_xSe_{1-x} анионные позиции в этой модели заменяются псевдоатомами, потенциалы $\bar{V}(z)$ которых являются усредненными потенциалами реальных атомов S ($V_{ZnS}(x)$) и Se ($V_{ZnSe}(x)$) в твердом растворе ZnS_xSe_{1-x} . Этот потенциал имеет вид:

$$\bar{V}(z) = (1 - x) \cdot V_{ZnSe}(x) + x \cdot V_{ZnS}(x) \quad (1.2)$$

Однако из модели VCA не вытекают некоторые важные свойства реального ТР [33,52]. В частности, в ней не учитываются такие эффекты, как локализация состояний в сплаве, возникновение хвостов плотности энергетических состояний валентной зоны и зоны проводимости, простирающихся в запрещенную зону и др. Причиной появления этих эффектов является случайное расположение атомов в узлах кристаллической решетки, которое приводит к локальным флуктуациям относительных концентраций

компонент твердого раствора (в таком случае говорят о химическом разупорядочении) [33] и искажениям кристаллической решетки.

Так, в работе К. Kassali и N. Bouarissa [56] для определения композиционной и температурной зависимости оптической ширины запрещенной зоны ТР $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) был использован метод эмпирических псевдопотенциалов (EPM – empirical pseudo-potential method) с усовершенствованной моделью виртуального кристалла, в которую химическое разупорядочение было включено как эффективный потенциал. Зависимости ширины запрещенной зоны от состава, определенные в работе [29] с учетом химического разупорядочения (пунктир) и без учета последнего (сплошная линия), представлены на Рис.1.3. Видно, что во втором случае получается кривая, которая отражает зависимость $E_g(x)$ для неустойчивого твердого раствора, тогда как в первом случае – устойчивого.

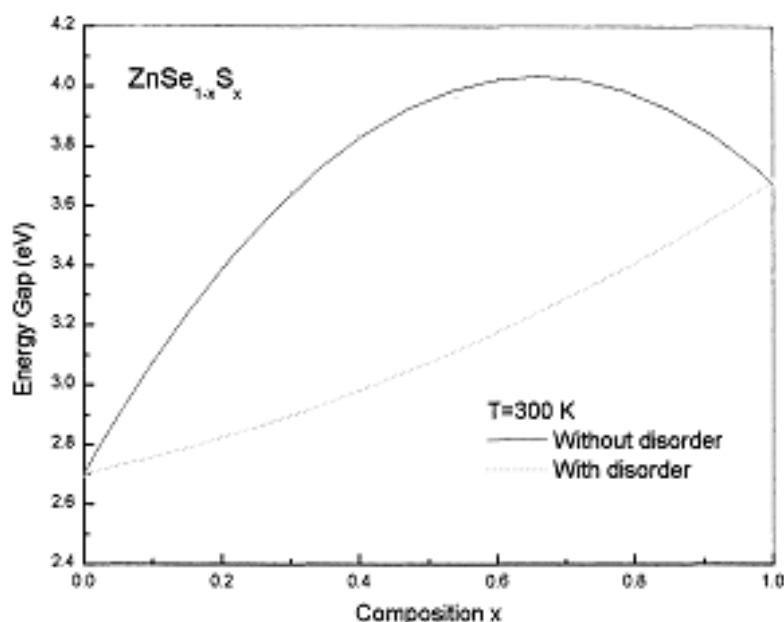


Рис.1.3. Композиционная зависимость ширины запрещенной зоны, полученная из теоретических расчетов с применением EPM и VCA с учетом химического разупорядочения (сплошные линии) и без (пунктир) [56].

Подобный подход был использован и в работе S. Ben Afia с соавторами [57]. Проведенные теоретические расчеты электронной структуры $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ показали, что при малых концентрациях серы явно наблюдается уменьшение ширины энергетической щели, а при больших концентрациях – квазилинейное поведение с небольшим отклонением при максимальных значениях концентрации серы.

К. Benkavou с соавторами [25] рассчитали энергию ширины запрещенной зоны и электронную зонную структуру ТР $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ со структурой цинковой обманки. При этом,

было использовано приближение сильно связанных электронов вместе с моделью VCA, в которую был введен корректирующий эмпирический коэффициент, с тем чтобы учесть нелинейную зависимость от концентрации.

В работе Габрельяна с соавторами [12] продемонстрировано, что кластерная версия приближения локального когерентного потенциала дает согласующуюся с экспериментальными данными оценку зависимости $E_g(x)$, а также правильное энергетическое расположение электронных состояний, лежащих у вершины валентной зоны и дна зоны проводимости. Эффект химического разупорядочения исследовался только на примере 50 % раствора. При этом, эффект рассогласования связей в решетке сфалерита моделировали за счет использования тройных структур халькопирита (тип CuFeS_2) и простой тетрагональной (тип CuAuI). Было показано, что учет искажения кристаллической решетки, связанный с рассогласованием длин связей относительно решетки сфалерита, позволил получить правильное энергетическое расположение всех локальных плотностей анионов. Таким образом, подтверждена важность исследования локальной атомной структуры и влияния локальных искажений атомной структуры на характер зависимости $E_g(x)$.

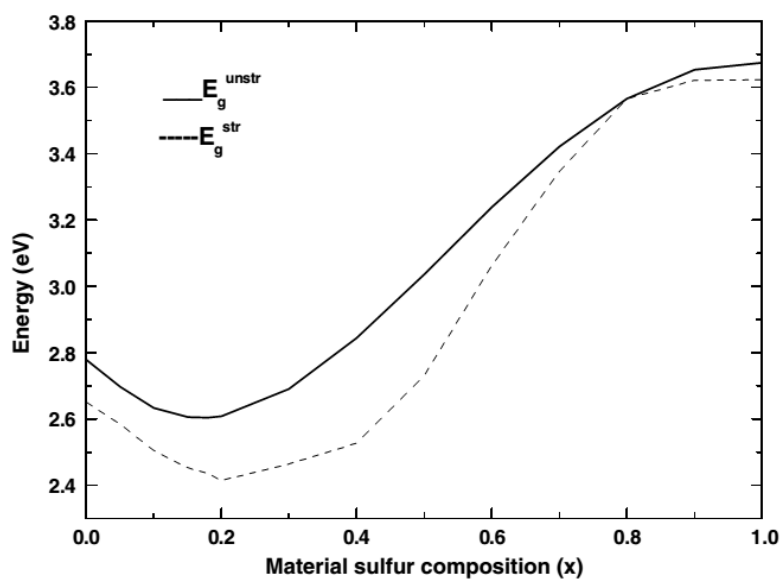


Рис.1.4. Зависимость $E_g(x)$ ненапряженного TPZnS_xSe_{1-x} (сплошная линия) и напряженного слоя ZnS_xSe_{1-x} на подложке ZnS_{0,8}Se_{0,2} (пунктир) [59].

Согласно теоретическому моделированию, проведенному S. Abdi-Ben Nasrallah с соавторами [58] чистое излучение синего света достигается эффективнее при использовании ZnSe/ZnS_{0,2}Se_{0,8}/ZnSe квантовой ямы в активном слое. Также, расчет зависимостей $E_g(x)$ ненапряженного TP ZnS_xSe_{1-x} и напряженного слоя ZnS_xSe_{1-x} на

подложке $\text{ZnS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ (Рис.1.4) показал, что напряжения вызывают красный сдвиг ширины запрещенной зоны [59].

Как в теоретических, так и в экспериментальных работах зависимость E_g от состава в ТР $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ в большинстве случаев [20,25-27,39-51] описывается выражением:

$$E_g(x) = x \cdot E_g(AB) + (1-x) \cdot E_g(AC) + b \cdot x \cdot (1-x) \quad (1.3)$$

где $E_g(AB)$ – ширина запрещенной зоны соединения $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, $E_g(AC)$ – ширина запрещенной зоны соединения $\text{A}^{\text{IV}}\text{CVI}$, b – параметр, величина которого определяется экспериментально. Таким образом, зависимость $E_g(x)$ можно охарактеризовать при помощи параметра b , величина которого по различным экспериментальным данным для растворов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ лежит в интервале значений 0,0—0,63 эВ [12,24]. Величина параметра b определяется как химическими, так и структурными факторами. Кроме того, существенным является вопрос о влиянии упорядочения расположения атомов в растворе на величину параметра b [12]. При этом, в большинстве экспериментальных работ изменение постоянной решетки ТР $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ от состава $a(x)$ описывается линейным законом [20,25,26,27]. Величина b соответствует изменению свободной энергии системы, поэтому для образования ТР b должно быть отрицательным, иначе образование раствора термодинамически невыгодно. В этом случае система распадается на два бинарных соединения [33]. Зависимость $E_g(x)$ для идеального, устойчивого и неустойчивого ТР приведена на Рис.1.5. Однако согласие в понимании механизмов, влияющих на величину параметра b , до сих пор не достигнуто.

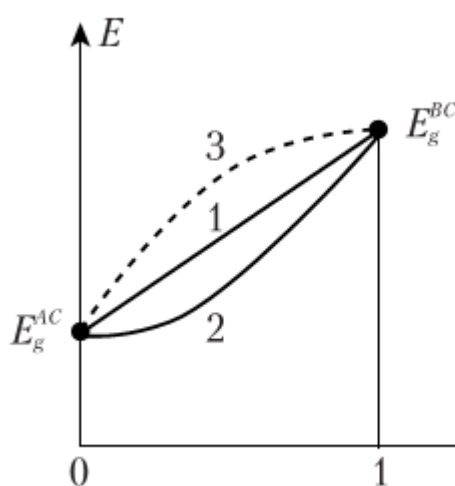


Рис.1.5. Зависимость $E_g(x)$ твердого раствора (ТР) $\text{A}_{1-x}\text{C}_x\text{B}$ от значения x . 1 – идеальный случай, 2 – устойчивый ТР, 3 – неустойчивый ТР [33].

На сегодняшний день установлено, что отклонение от линейности зависимости ширины запрещённой зоны от состава связано с локальной атомной структурой. Для того, чтобы объяснить нелинейную зависимость $E_g(x)$ в твердом растворе, величину оптического прогиба для удобства анализа влияющих на него факторов можно разделить на три составляющие:

$$b = b_{до} + b_{пз} + b_{рс} \quad (1.3)$$

где $b_{до}$ – оптический прогиб, вызванный эффектом деформации объема, $b_{пз}$ – компонент прогиба, вызванный перераспределением заряда между различными связями в твердом растворе, $b_{рс}$ – прогиб, связанный с релаксацией длин химических связей.

Параметр $b_{до}$ учитывает отклонение от линейной зависимости $E_g(x)$, связанное с различием постоянных решетки образующих твердый раствор бинарных соединений, которое вызывает деформацию объема их элементарной ячейки при формировании раствора.

Величина $b_{пз}$ определяется разницей ионностей бинарных соединений, из которых состоит раствор. Как было продемонстрировано в расчетах [1,51] плотности заряда валентных электронов, в твердом растворе наблюдается перераспределение заряда между связями Zn-S и Zn-Se: заряд перетекает от менее ионной связи к более ионной, что приводит к изменению зонной структуры и дополнительному прогибу в $E_g(x)$.

Прогиб $b_{рс}$ обусловлен релаксацией длин химических связей, охарактеризовать которую можно введя безразмерный параметр релаксации λ^R :

$$\lambda = \frac{R_0^{BC} - R_0^{AC}}{R^{BC} - R^{AC}}, \quad (1.4)$$

где R_0^{AC} и R_0^{BC} – межатомные расстояния крайних членов AC и BC, R^{AC} и R^{BC} – расстояния AC и BC соответственно в ТР $A_{1-x}B_xC$. В работе Урусова [54] отмечено, что при условии выполнения на уровне дальнего порядка правила Вегарда существует возможность выделить два предельных случая: с максимальной ($\lambda^R=1$) и минимальной ($\lambda^R=0$) структурной релаксацией (подразумевается релаксация длин связей). Первый случай описывается моделью VCA (длины химических связей линейно меняются с составом), а второй – моделью чередования связей (длины химических связей в ТР остаются неизменными для всего диапазона x). Реальная же структура ТР чаще всего описывается промежуточным случаем, когда параметр структурной релаксации находится в пределах $0 \leq \lambda^R \leq 1$ [55].

1.1.2. Локальная атомная структура ZnS_xSe_{1-x}

Исследования локальной атомной структуры полупроводниковых ТР ZnS_xSe_{1-x} в литературе встречаются только для тонких пленок [29,49,60].

Так, в работе Takahiro Maruyama с соавторами [60] исследовалось распределение атомов халькогенидов в тонких пленках (толщиной $\sim 1,5$ мкм) $ZnSSe$ со структурой сфалерита, выращенных на подложке из GaAs (100) методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Определенные авторами координационные числа 4,0 и 12,0 для первой и второй координационной сферы, соответственно, отвечают ожидаемым значениям для структуры цинковой обманки. Длины химических связей S-Zn (0,235 нм) и S-S (0,386 нм) соответствуют аналогичным расстояниям в ZnS (с точностью 0,6%). Расстояние S-Se (0,416 нм) на 0,03 нм превышает расстояние S-S, что объясняется различием в атомных радиусах S и Se. Данные результаты говорят о том, что правило Вегарда не выполняется по отношению к локальным межатомным расстояниям, т.е. модель VCA в чистом виде здесь неадекватна. Помимо того, в работе было установлено, что S-Se расстояния больше, чем длины Se-Se, несмотря на меньший атомный радиус S, что свидетельствует о сильных искажениях кристаллической решетки.

В работе Бельтюкова А.Н. с соавторами [29] методом EXAFS-спектроскопии исследовались тонкие пленки ТР ZnS_xSe_{1-x} различного состава со структурой сфалерита, полученные методом термического напыления на сверхвысоковакуумной установке, описанной в работе [61]. Анализировались спектры рентгеновского поглощения, полученные на К-крае Zn и К-крае Se. Было установлено, что радиус первой координационной сферы не зависит от состава, в то время как радиус второй координационной сферы изменяется с составом значительно.

В работе P. F. Peterson с коллегами [62] были получены парные корреляционные функции (ПКФ) с высоким разрешением в реальном пространстве для $ZnSe_{1-x}Te_x$ при помощи нейтронной порошковой дифракции. Установлено, что длины химических связей Zn-Se и Zn-Te не принимают композиционно усредненную длину, а остаются близкими к длинам химических связей в крайних элементах ZnSe и ZnTe (Рис.1.6). Такое несоответствие длин химических связей в ТР $ZnSe_{1-x}Te_x$ приводит к заметному локальному разупорядочению, которое проявляется в виде уширения пиков ПКФ и может быть разделено на тепловое движение и статичное напряжение. ТР $ZnSe_{1-x}Te_x$ был сравнен с $In_xGa_{1-x}As$. Несмотря на различие в поляриностях атомные напряжения в обеих системах очень похожи, и оба случая хорошо моделируются при помощи модели, основанной на потенциале Киквуда:

$$V = \frac{\alpha}{2} \sum_{ij} (L_{ij} - L_{ij}^0)^2 + \frac{L^2 \beta}{8} \sum_{ijk} \left(\cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right)^2, \quad (1.4)$$

где L_{ij} – длина химической связи между атомом i и атомом j и L_{ij}^0 – естественная длина химической связи. α и β – постоянные растягивающей и изгибающей сил соответственно, $\theta_{ijk} = \arccos(-\frac{1}{3})$ для идеального тетраэдра. Таким образом, авторы работы предполагают, что атомные напряжения в тетраэдрических полупроводниковых ТР абсолютно универсальны и принципиально зависят только от длин химических связей конечных элементов и отношения сил растяжения и изгиба.

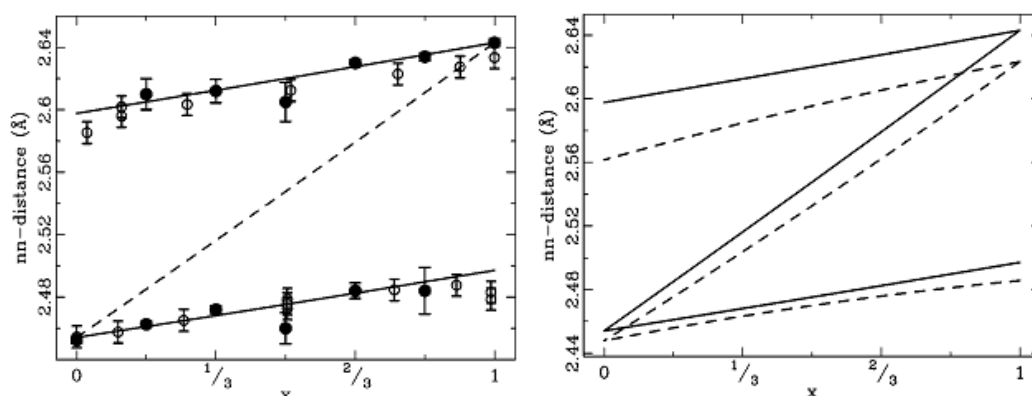


Рис.1.6. Слева: nn длины химических связей, полученные из ПКФ (●) [62], XAFS (○) [63] и модели Киквуда (сплошные линии) [64] как функции от состава x для ТР $ZnSe_{1-x}Te_x$, пунктирная линия – усредненная длина nn химических связей. Справа: сравнение между теоретически рассчитанным z -построением для ТР $ZnSe_{1-x}Te_x$ (сплошная линия) и $In_xGa_{1-x}As$ (пунктир) [62].

При этом стоит отметить, что данные о локальной атомной геометрии наноструктур ТР ZnS_xSe_{1-x} в литературе на сегодняшний день не встречаются. Исходя из этого, остаются актуальными вопросы о наличии, величине и зависимости от размеров нановключений локальных искажений атомной структуры наноструктур ТР ZnS_xSe_{1-x} , а также взаимосвязи этих искажений и характера зависимости $E_g(x)$.

1.1.3. Методы синтеза и исследования структуры и свойств ZnS_xSe_{1-x}

Согласно литературным источникам, синтезировать наноструктуры ZnS_xSe_{1-x} можно различными способами. Например, в работе Гангули с соавторами [65] использован метод магнетронного распыления мишени из смеси порошков ZnS и $ZnSe$, нанесенной на алюминиевую пластину при высоком давлении. Были получены пленки составов по $x = 0,05, 0,25, 0,5$ и $0,75$ при температурах подложки $203, 233$ и 263 °С.

Авторы показали, что пленки являются нанокристаллическими с размерами кристаллитов около 2 нм, а с ростом концентрации по x величина ширины запрещенной зоны увеличивается с $\sim 3,4$ до ~ 4 эВ. В работе [41] для получения пленок ZnS_xSe_{1-x} ($x=0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ и $1,0$) на кварцевой подложке использовали метод лазерной абляции мишеней ZnS и $ZnSe$. Исследования структуры полученных пленок методом рентгеновской дифракции показали, что с увеличением x происходит сдвиг пика (111) в сторону больших углов, который говорит об уменьшении межплоскостного расстояния в структуре типа сфалерита, ширина запрещенной зоны пленок изменяется от 2,69 эВ при $x=0$ до 3,64 эВ при $x=1$. Вариация метода термического испарения смеси порошков ZnS и $ZnSe$ (испарение материала производится в закрытом объеме, при этом подложка закрепляется всего в 5 см от испарителя и это значительно влияет на температуру подложки после открытия заслонки) применена в работе [39]. Авторами получены пленки ZnS_xSe_{1-x} составов $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ и 1 при температурах конденсации от 200 до 400 °С. Исследования методом рентгеновской дифракции пленок состава $ZnS_{0,25}Se_{0,75}$, полученных при температурах конденсации 200, 300 и 350 °С показали, что наиболее совершенные по кристаллической структуре пленки (пик (111) имеет максимальную интенсивность, наблюдается появление пиков (220) и (311)) получают при температуре 300 °С. Также были определены ширины запрещенной зоны пленок, величины которых варьируется в зависимости от состава от 2,62 до 3,60 эВ.

Особый интерес для исследователей представляют нитевидные нанокристаллы (ННК). Механизмы для выращивания ННК можно сгруппировать по стратегии роста следующим образом:

1) рост, индуцируемый поверхностной энергией:

а) с использованием катализатора: граница раздела между подложкой и частицей катализатора нарушает симметрию, что создает предпочтительное направление для роста. Сюда относится механизм роста пар-жидкость-кристалл (ПЖК);

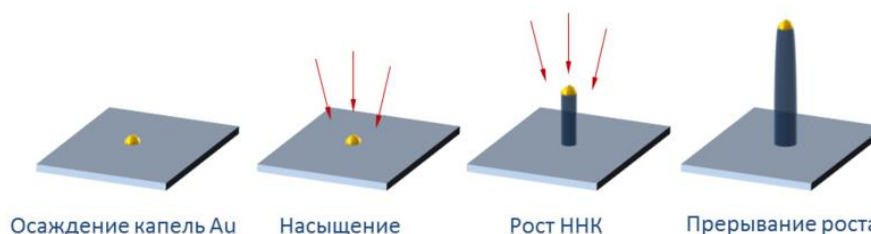


Рис.1.7. Стадии роста ННК при механизме ПЖК [71].

б) с использованием селективной пассивации: методы, которые делают рост в определенных направлениях более благоприятным, чем в других. Обычно данный подход

реализуется с помощью применения поверхностно-активных веществ в синтезах на основе раствора;

в) рост, индуцируемый дислокациями: винтовые дислокации обеспечивают более благоприятный участок для захвата атома, в то время как поверхности боковых стенок с низкой энергией естественным образом препятствуют постоянной конденсации и стимулируют дальнейшую миграцию или реиспарение;

2) темплатные технологии: материал осаждается в шаблон;

3) методы «сверху вниз».

Наиболее распространенный подход к синтезу ННК из газовой фазы, в том числе и на основе ТР ZnS_xSe_{1-x} , связан с механизмом ПЖК [17,66,68], схема которого представлена на рис.1.7. Синтез инициируется посредством генерации газовой фазы материала прекурсора с последующей его подачей (транспортом) к подложке. Для того, чтобы происходил рост ННК, подложка должна содержать частицы металла, которые можно разжижать с помощью нагрева. Такие частицы могут быть получены посредством отжига предварительно осажденной пленки. Тем не менее, непосредственно диспергирующие частицы с узким статистическим распределением диаметра будет иметь преимущество в регулировании диаметра возникающих в дальнейшем ННК [69]. Наиболее часто используются частицы Au или другого металла-катализатора [70], которые действуют в качестве участков предпочтительной адсорбции пара из-за высокого коэффициента прилипания в жидкой фазе. Таким образом, рост на поверхности под каплей происходит намного быстрее, чем на остальной поверхности, при этом ННК наращивается под каплей катализатора.

ННК на основе ТР $A^{II}B^{VI}_x C^{VI}_{1-x}$ уделяется определенное внимание, однако работы, как правило, сосредоточены на ТР с катионным замещением [71], которые синтезировать легче, поскольку несоответствие между катионами меньше, чем между анионами. Работ же по ТР с анионным замещением и, в частности, по ZnS_xSe_{1-x} в литературе встречается значительно меньше. Стоит отметить, что S и Se обладают наименьшим различием в электроотрицательности из всех остальных комбинаций Zn и элементов VI группы.

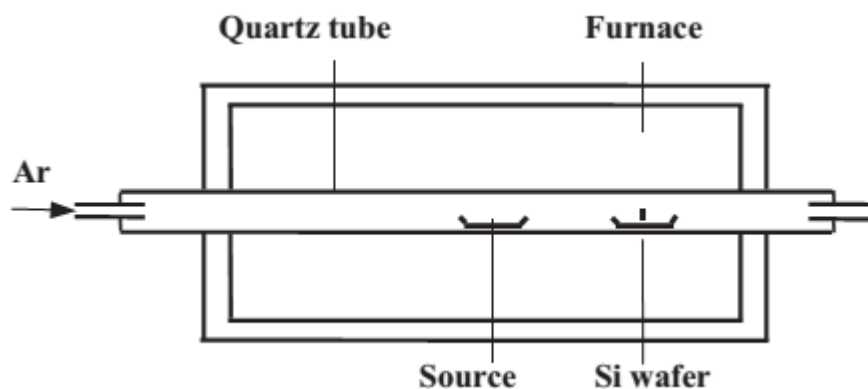


Рис.1.8. Схема установки синтеза НКК ZnSSe, кремниевая подложка с ~2 нм пленкой из Au помещена перпендикулярно потоку Ar [20].

Wang с коллегами [20] синтезировали ZnSSe НКК во всем диапазоне составов ($x=0; 0.21; 0.35; 0.49; 0.6; 0.71; 0.8; 1$) при помощи метода термического осаждения смеси порошков ZnS и ZnSe (состав задавался молярным соотношением ZnS/ZnSe), схема которого приведена на рис.1.8. Диаметры ZnS_xSe_{1-x} нанонитей с различным составом, в основном были распределены в диапазоне от 100 до 200 нм, длины – в пределах нескольких десятков мкм, структура нанонитей – гексагональная для всех составов. По спектрам фотolumинесценции были определены длины волн возбуждения, меняющиеся с составом при переходе от ZnSe к ZnS в пределах от 340 до 463 нм, при этом величины ширины запрещенной зоны изменяются от 2,67 до 3,66 эВ по квадратичному закону: $E_g(x) = 2.68 + 0.37x + 0.60x^2$.

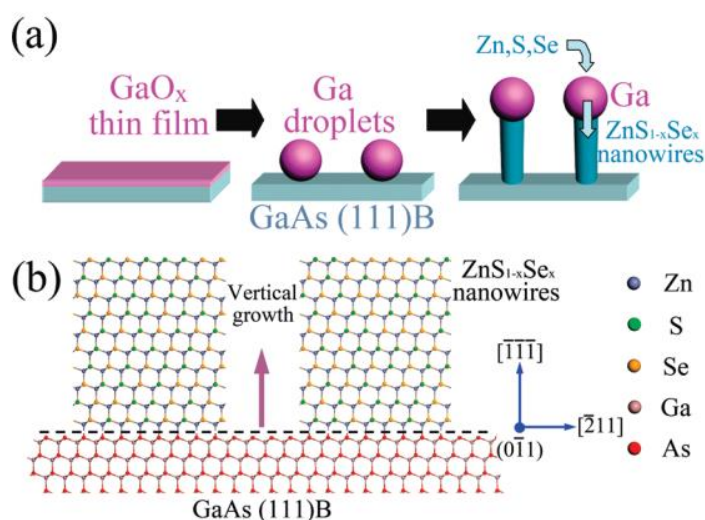


Рис.1.9. Схема формирования НКК ZnS_xSe_{1-x} при помощи металлорганического CVD процесса (а) и схема их эпитаксиального роста на подложке GaAs (111) [21].

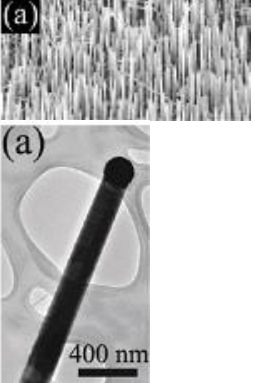
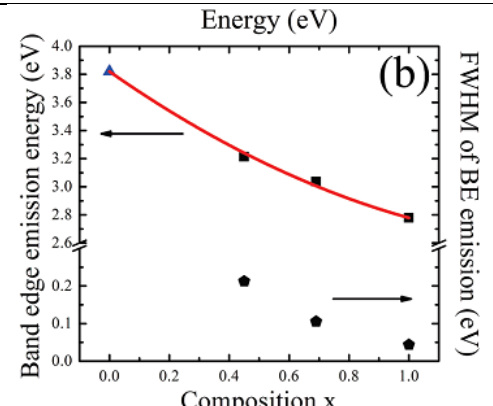
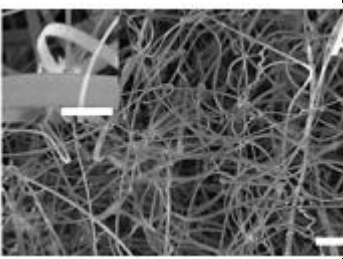
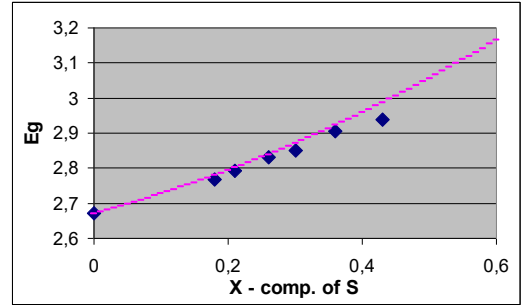
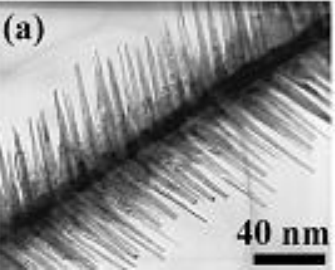
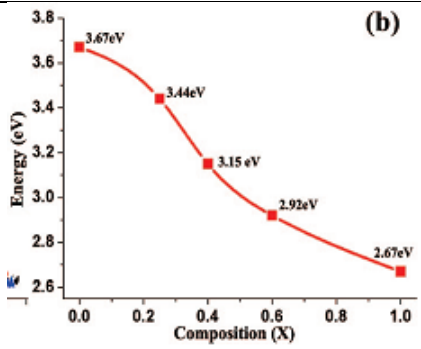
Выровненный в вертикальном направлении массив ZnS_xSe_{1-x} нанонитей ($x=0; 0.28; 0.48; 0.69; 1$) Liang с коллегами [21] удалось вырастить при помощи металорганического CVD процесса. Схема эпитаксиального роста нанонитей на подложке GaAs (111) приведена на рис.1.9. Большинство нанонитей растёт вдоль [111] направления, и только небольшая часть вдоль [311]. Состав ZnS_xSe_{1-x} контролировался за счет изменения соотношения потоков прекурсоров диэтилцинка, диэтилсульфида и диизопропилселенида. Параметр решетки НК ZnS_xSe_{1-x} , полученных в работе, линейно меняется с составом, структура НК – преимущественно сфалерит. Сообщается, что ранее в литературе не встречались НК с такой структурой.

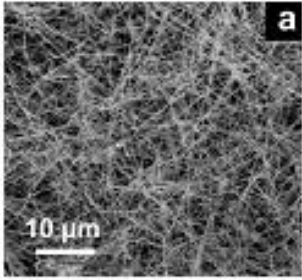
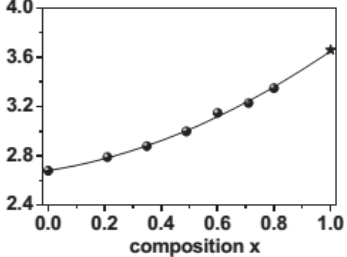
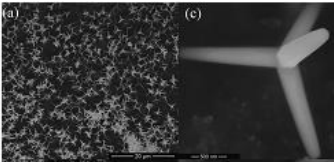
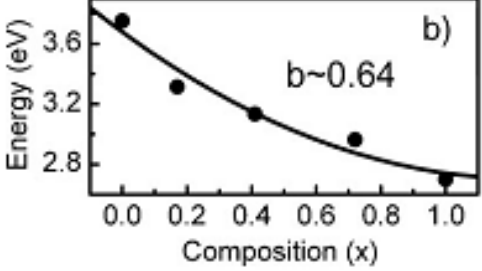
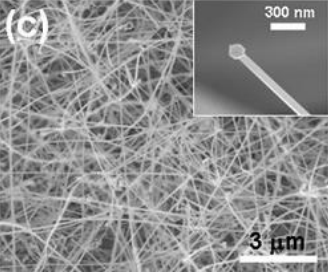
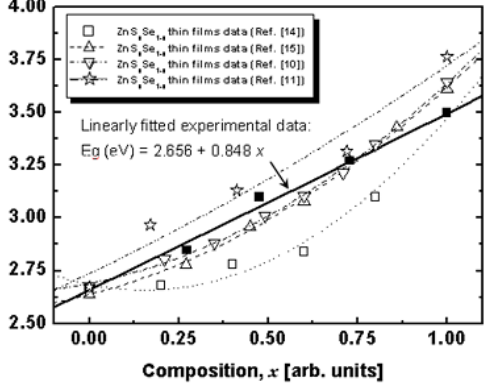
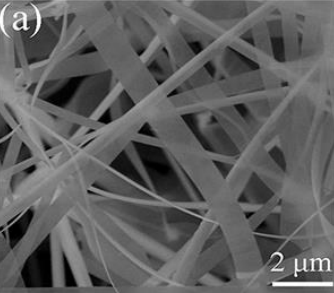
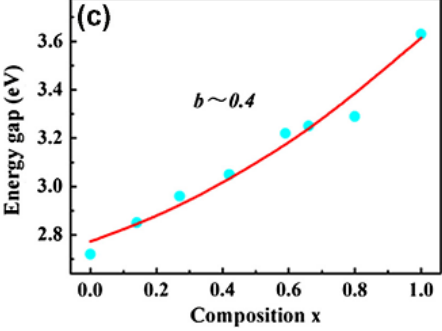
В работе Lin-Jer Chen и Jia-Heng Dai [7] наностержни ZnS_xSe_{1-x} диаметром в 10-15 нм и длиной 50-75 нм со структурой вюрцита были синтезированы при помощи низкотемпературного сольвотермального метода.

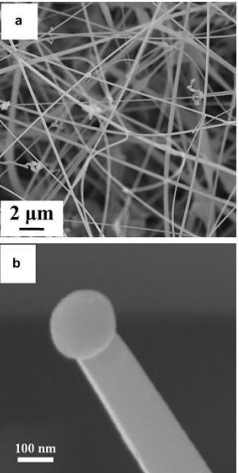
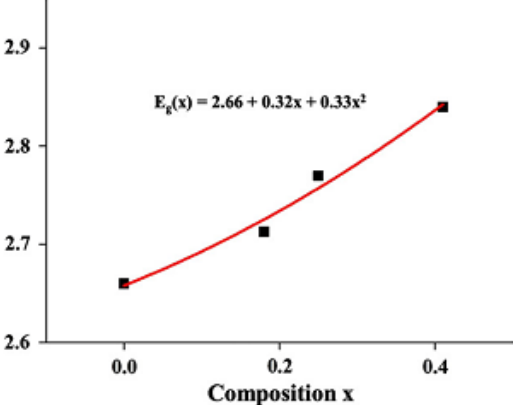
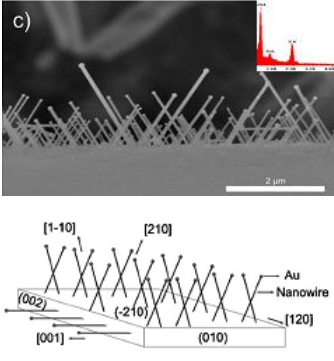
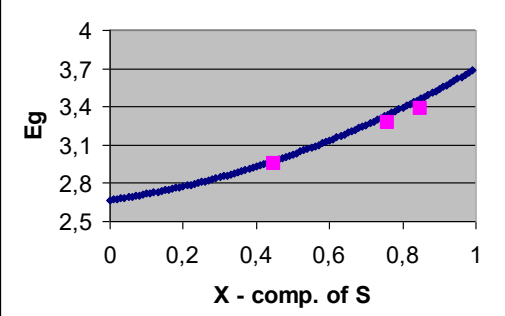
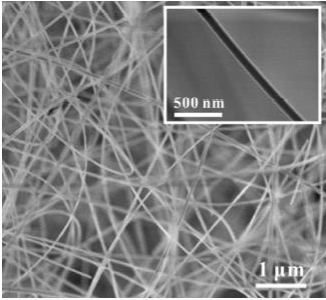
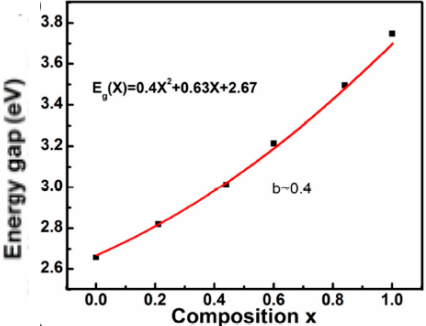
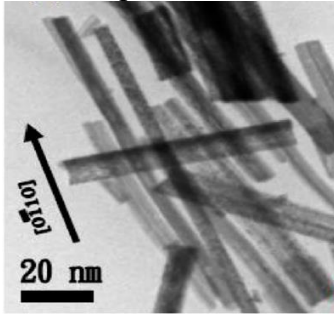
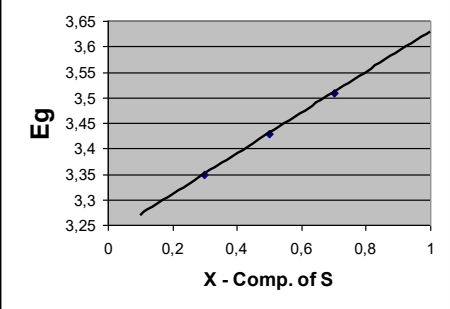
Следует отметить, что указанные выше методы достаточно хорошо развиты и широко используются в технологии микроэлектронных устройств. Но по сравнению с классическим методом термического вакуумного испарения материала (испарение из резистивного тигля или тигля косвенного нагрева) – более затратны, поскольку требуют использования дорогостоящих установок и недоступны небольшим исследовательским группам.

Полупроводниковые ТР ZnS_xSe_{1-x} , включая наноструктуры на их основе, представляют интерес в первую очередь как материалы с заданной шириной запрещенной зоны, поскольку с ней напрямую связана рабочая длина волны оптоэлектронных устройств [1]. В Табл.1.1. для сравнения приведены публикации, где исследовались различные наноструктуры ТР ZnS_xSe_{1-x} , полученные различными методами. Как можно видеть, данные по измерению $E_g(x)$ дают противоречивые результаты. Физическое понимание механизма, приводящего к такому разногласию, до сих пор не достигнуто. Также в литературных источниках имеются весьма ограниченные сведения для наноструктур ТР ZnS_xSe_{1-x} со структурой сфалерита. Нет работ по получению упорядоченных массивов наноструктур ТР ZnS_xSe_{1-x} в диэлектрической матрице.

Таблица 1.1. Наноструктуры $ZnSe_xS_{1-x}$ и их свойства.

Морфология	Метод	T, °C	Структура	$E_g(x)$ зависимость
1	2	3	4	5
<p>Нанонити $ZnSe_xS_{1-x}$ [21]</p> 	МOCVD	530	Преимущественно сферит	 <p>Данные катодолуминесценции при 77 К. $b = 0,45$ эВ (здесь x – содержание Se)</p>
<p>Наноленты ZnS_xSe_{1-x} [16]</p> 	Термическое осаждение. (Au-catalyzed vapor transport)	720	Вюрцит	 <p>Построено по данным PL 300 К из статьи [1+] $b = 0,52$ эВ</p>
<p>3D нанoarхитектуры $ZnSe_xS_{1-x}$ [15]</p> 	Термическое испарение (high-temperature VS process)	1180	Вюрцит	 <p>Данные катодолуминесценции при 10 К (здесь x – содержание Se) $b=?$</p>

1	2	3	4	5
<p>Нанонити ZnS_xSe_{1-x} [20]</p> 	<p>Термическое испарение (vapor transport)</p>	1100	Вюрцит	 <p>Данные PL при 300 К. $b=0.6$ эВ</p>
<p>Нанотетраподы $ZnSe_xS_{1-x}$ [18]</p> 	<p>Термическое испарение (vapor transport)</p>	800-850	Вюрцит	 <p>Данные PL при 300 К. $b = 0.64$ эВ (здесь x – содержание Se)</p>
<p>Нанонити ZnS_xSe_{1-x} [23]</p> 	<p>Au-coated Si substrate by using a pulsed laser deposition (PLD) process</p>	700-800	Вюрцит	<p>Данные PL при 300 К. $b=0$.</p>  <p>На рис. сравнение с др. результатами.</p>
<p>Нитевидные наноструктуры ZnS_xSe_{1-x} [13]</p> 	CVD	950	Вюрцит	<p>Данные по PL и спектрам поглощения при 300 К. $b=0.4$</p> 

<p>1</p> <p>Нанопровода ZnS_xSe_{1-x}</p>  <p>[19]</p>	<p>2</p> <p>Термическое испарение (vapor transport)</p>	<p>3</p> <p>650-850</p>	<p>4</p> <p>Вюрцит</p>	<p>5</p>  <p>Данные PL при 300 К. $b=0.33$.</p>
<p>Нанонити ZnS_xSe_{1-x} на нанолентах ZnS [17]</p> 	<p>2</p> <p>Metal-catalyzed VLS growth method (vapor transport)</p>	<p>3</p> <p>1150-1020</p>	<p>4</p> <p>Вюрцит</p>	<p>5</p> <p>Построено по данным PL 300 К. $b=0,63$ эВ. При охлаждении до 9 К E_g увеличивается, появляются два отдельных пика эмиссии.</p> 
<p>Нанонити ZnS_xSe_{1-x}</p>  <p>[14]</p>	<p>2</p> <p>CVD</p>	<p>3</p> <p>1050</p>	<p>4</p> <p>Вюрцит</p>	<p>5</p>  <p>$b=0.4$ эВ Данные по PL и спектрам поглощения при 300 К</p>
<p>Наностержни ZnS_xSe_{1-x}</p>  <p>[7]</p>	<p>2</p> <p>Сольво-термальный метод</p>	<p>3</p> <p>180</p>	<p>4</p> <p>Вюрцит</p>	<p>5</p> <p>$b=0$. Данные PL при 300 К</p> 

1.2. Пористый Al_2O_3 в синтезе полупроводников A^2B^6

Одним из направлений нанотехнологии является контролируемое создание функциональных наноразмерных структур и устройств. Среди объектов исследований в данной области по-особому выделяется нанопористый анодный оксид алюминия (ПАОА, англ. Porous Anodic Aluminum Oxide). Уникальные свойства мембран ПАОА, такие, как высокоупорядоченная пористая структура, равномерность размеров пор (средний диаметр которых можно в диапазоне от 10 до 500 нм) с контролируемой геометрией, большая площадь поверхности ($> 10^2 \text{ м}^2/\text{г}$), а также высокая химическая и термическая стабильность позволяют применять их для решения многих исследовательских и технологических задач [72-77]. Например, Масуда с соавторами показали, что мембраны ПАОА с большим размером пор могут быть использованы в оптических устройствах инфракрасного диапазона [78], тогда как Лианг с соавторами обсуждали применение этих мембран в молекулярных фильтрах [79].

Как известно, контролируемое расположение наноточек на подложке может быть достигнуто с помощью электронно-лучевой литографии, основным недостатком которой является дороговизна оборудования и большое время экспозиции, а также низкая эффективность при получении конечного продукта. Альтернативой может послужить использование ПАОА в качестве маски при получении высокоупорядоченных наноструктур при осаждении материала. Так, Масуда и Сатох использовали данную методику для синтеза высокоупорядоченного массива наночастиц золота на подложке из кремния [80]. Осаждение магнитных материалов может быть использовано для создания различных устройств записи и хранения информации [81,82]. Следует заметить, что пленки анодного оксида алюминия могут выдерживать достаточно большие температуры, что позволяет их использовать в процессе синтеза нанонитей, наностержней, нанотрубок в качестве темплата (матрицы-шаблона), а также как маску при рентгеновской литографии [83]. При этом геометрические размеры получаемых наноструктур повторяют характеристики (диаметр пор, периодичность) мембраны, что позволяет создавать объекты с контролируемыми параметрами [84].

В литературных источниках встречаются также и работы по синтезу и исследованию наноструктур полупроводников ZnS и ZnSe с использованием ПАОА в качестве шаблона. Так, в работе [85] вначале методом физического парового осаждения (PVD, от англ. physical vapor deposition) с использованием ПАОА в качестве шаблона был получен массив наночастиц Au на подложке $\text{Si}(100)$. Затем, после удаления ПАОА посредством травления в 5% растворе H_3PO_4 , массив наночастиц Au был

использован для синтеза массивов ННК ZnSe и ZnO при помощи ПЖК процесса. Относительные размеры ННК ZnSe линейно зависят от размеров наночастиц Au, причем отношение $D_{\text{nanorod}}/D_{\text{Au}}$ уменьшается от 0,45 до 0,32 с удлинением ННК от 30 до 230 нм. Показано, что в процессе роста состав ННК ZnSe изменяется, переходя от обогащенного цинком к обогащенному селеном. Изображения и некоторые параметры полученных наноструктур представлены на Рис.1.10.

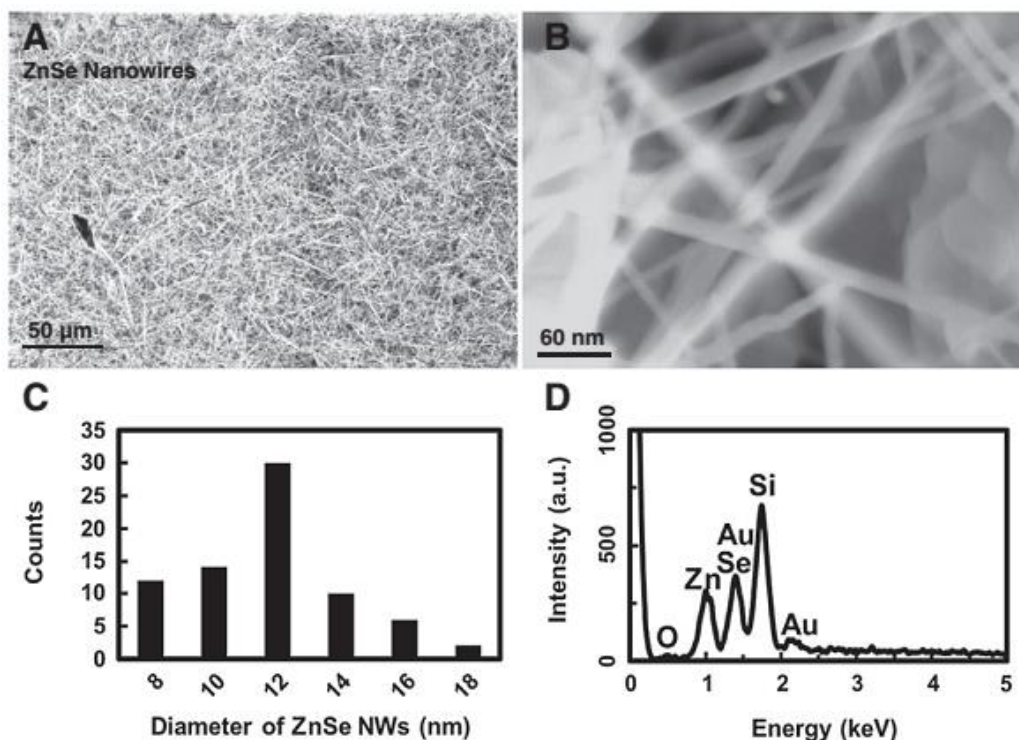


Рис.1.10. Полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) обзорное (A) и увеличенное (B) изображения ННК ZnSe, а также их гистограмма диаметров (C) и анализ элементного состава (D) [85].

В работе [86] методом электроосаждения из электролита, содержащего ZnCl_2 и элементарную S в диметилсульфоксиде, были синтезированы высокоупорядоченные монокристаллические ZnS нанонити диаметром 50 нм и длиной несколько микрометров со структурой вюрцита. На спектре фотолюминесценции наблюдается широкий пик, разложенный авторами на три пика гауссовой формы с вершинами, сосредоточенными на ~ 353 , 425 и 520 нм, которые приписываются вакансиям или междоузельным атомам, вакансиям серы и точечным дефектам, соответственно.

Jinhui Dai с коллегами в работе [87] предложили новый метод синтеза массива ННК ZnS с использованием ПАОА в качестве темплата – гидротермический метод с двойной диффузией. Эквимолярное количество тиосульфата натрия и ацетата цинка растворяли с соответствующим количеством деионизированной воды. Затем шаблон ПАОА помещали

между этими двумя растворами таким образом, чтобы в процессе последующего нагрева до 170°C растворы могли реагировать только внутри каналов пор матрицы. Схема используемой установки показана на Рис.1.11. Таким образом, нанонити ZnS с кубической структурой и диаметром ~ 60 нм, близким по значению к диаметрам пор матрицы, формировались только непосредственно в порах ПАОА и имели соответствующее упорядоченное расположение.

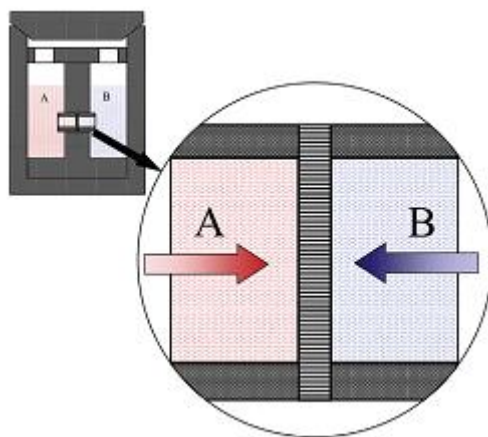


Рис.1.11. Схема установки для синтеза НК ZnS методом гидротермического синтеза с двойной диффузией, где А и В – это $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, используемые в качестве источников Zn и S, соответственно [87].

Следует отметить, что публикации по получению наноструктур ТР $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ с применением ПАОА в качестве шаблона на сегодняшний день в литературе не встречаются, что может быть связано со сложностью подбора прекурсоров для наиболее разработанного в данной области метода электроосаждения, а также режимов осаждения.

1.3. Постановка цели и задач

Как показывают многочисленные исследования, свойства полупроводниковых наноструктур сильно зависят как от кристаллической структуры и химического состава, так и от морфологии и размеров кристаллитов. При этом наноструктуры на основе ТР $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ привлекают особый интерес благодаря возможности регулирования их оптических и других свойств с помощью изменения относительной концентрации компонентов S и Se. В связи с этим, они интенсивно изучаются в качестве перспективных материалов для солнечных батарей, сенсоров, светоизлучающих и других устройств.

Спектроскопические исследования зависимости оптической ширины запрещенной зоны E_g от состава x , проведенные различными авторами дают противоречивые результаты для ТР $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$. Физическое понимание механизма, приводящего к такому разногласию, до сих пор не достигнуто.

Достижение контроля над физическими и химическими свойствами наноматериалов на основе ZnS_xSe_{1-x} за счет изменения состава x в совокупности с изменением размеров и морфологии наноструктур является сложной задачей. Одним из подходов к решению может стать применение метода матричного синтеза с использованием в качестве шаблона для формирования наночастиц ZnS_xSe_{1-x} мембран пористого анодного оксида алюминия (ПАОА). Благодаря упорядоченной системе цилиндрических пор, расположенных перпендикулярно к поверхности, ПАОА широко используется для синтеза различных нитевидных наноструктур.

Анализ литературных данных показал, что в настоящее время отсутствуют разработанные методики получения нанокомпозитов TP ZnS_xSe_{1-x} , которые представляют собой наночастицы, синтезированные пространственно-упорядоченно в диэлектрической матрице. Отсутствуют данные о локальной атомной структуре таких систем. Традиционный рентгеноструктурный анализ дает сведения только о так называемой «средней» структуре твердого раствора, и, как правило, не несет сведений о локальных сдвигах атомов из своих регулярных позиций. Экспериментальные сведения о реальной локальной атомной структуре могут быть получены из анализа тонкой структуры рентгеновского поглощения, например, с помощью метода EXAFS-спектроскопии. Актуальным является изучение оптических свойств таких систем. Благодаря эффекту диэлектрического усиления в полупроводниковых наноструктурах, помещенных в диэлектрическую матрицу, наблюдается значительное увеличение энергии связи и силы осциллятора экситона. Следует отметить, что указанные выше характеристики сильно зависят как от методик их получения, так и от параметров пористых диэлектрических матриц, которые могут быть использованы для их получения. Это, прежде всего, размеры пор, которые задают размеры выращиваемых наночастиц, а также геометрия расположения пор и расстояние между порами. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что вопрос о закономерностях формирования структуры и влиянии состава x в совокупности с изменением морфологии и размеров нановключений в наносистемах TP $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ на оптические свойства получаемых наноматериалов является актуальным.

Таким образом, целью диссертационной работы является установление закономерностей влияния состава твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} и размеров пор матрицы пористого оксида алюминия на морфологию, локальную атомную структуру и оптические свойства нанокомпозитов на основе твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} в матрицах пористого анодного оксида алюминия, полученных высоковакуумным термическим напылением. Для достижения цели были поставлены следующие задачи.

1. Разработка методики формирования композитной системы, состоящей из упорядоченного массива наночастиц твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} с контролируемыми

составом, формой и размерами в матрице пористого оксида алюминия с использованием высоковакуумного термического напыления; получение образцов с помощью данной методики.

2. Изучение процессов формирования, морфологии, кристаллической структуры и химического состава твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} , полученного в матрице пористого анодного оксида алюминия, в зависимости от режимов синтеза.

3. Исследование локальной атомной структуры твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} , синтезированного в матрице пористого анодного оксида алюминия, методом EXAFS-спектроскопии в зависимости от состава и параметров матрицы-подложки.

4. Исследование оптических свойств и ширины запрещенной зоны твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} , синтезированного в матрице пористого анодного оксида алюминия, в зависимости от состава и параметров оксидной матрицы подложки пористого анодного оксида алюминия.

Глава 2. Получение образцов и методики исследования.

2.1. Метод термического высоковакуумного напыления

Метод вакуумного термического напыления является технологичным и простым методом получения тонких пленок. Исходный материал испаряется в условиях вакуума, при этом частицы пара конденсируются на подложке. Вакуум обеспечивает условия, при которых длина свободного пробега испаренных частиц больше расстояния до подложки, благодаря чему частицы могут попадать на подложку, не рассеиваясь на молекулах остаточного газа [88,89]. К преимуществам данного метода можно отнести высокую химическую чистоту и относительно высокую скорость роста пленок, возможность использования подложек из различных материалов, а также, при наличии системы нагрева и охлаждения подложки, возможность получения пленок в различных структурных состояниях в зависимости от режимов напыления. Главный недостаток метода связан с трудностью напыления материалов сложного состава из-за фракционирования, происходящего вследствие разницы в давлениях пара компонентов [90].

Процесс термического испарения используется в установках молекулярно-лучевой эпитаксии. Испаряемое вещество помещается в тигель, который нагревается косвенным образом за счет излучения джоулевого нагревателя. Изменяя температуру тигля можно контролировать скорость испарения, в соответствии с уравнением Герца – Кнудсена:

$$v_{и} = \frac{\alpha(p_{и}-p_{к})}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (2.1)$$

где α – коэффициент испарения, $p_{и}$, $p_{к}$ – давления насыщенных паров при температурах испарения и конденсации, M – молярная масса вещества, R – универсальная газовая постоянная [91]. Это позволяет точно управлять потоками веществ и получать, тем самым, пленки необходимой стехиометрии, хорошо контролировать их толщину и механизмы роста.

Процесс формирования пленок методом термического высоковакуумного напыления можно разделить на три основных стадии: испарение исходных материалов, перенос вещества (пара) к подложке, конденсация материала на подложке [92].

Испарение соединений $A^II B^{IV}$ является многоступенчатым процессом со следующими стадиями: реакциями переносов зарядов с образованием нейтральных поверхностных атомов, поверхностной диффузией атомов А и В, рекомбинацией атомов В в молекулу B_2 , испарением атомов А и молекул B_2 с поверхности испарителя в вакуум [93]. Это происходит при такой температуре, при которой давление собственных паров вещества на несколько порядков превышает давление остаточных газов. Таким образом,

поток распространяется прямолинейно, и при соударении с поверхностью испаряемых атомов и молекул, происходит обмен энергией, после чего осаждаемые частицы могут упруго отразиться от поверхности подложки, либо адсорбироваться на ней [36]. Число адсорбированных атомов N , отнесенное к числу падающих на подложку частиц, характеризуется коэффициентом прилипания. Поток атомов на поверхность J связан с N выражением:

$$N(t) = J \cdot \tau_s \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_s}}\right) \quad (2.2)$$

где t – время напыления, τ_s – время жизни адсорбированного на подложке атома

При этом, в соответствии с косинусоидальным законом распределения [90], испарение вещества происходит неравномерно во всех направлениях, а преимущественно в направлениях, близких к нормали. В процессе осаждения вещества на подложке, согласно теории зародышеобразования (нуклеации) и электронно-микроскопических исследований, последовательность этапов образования зародышей и роста пленок такова:

- 1) Образование адсорбированных атомов.
- 2) Образование субкритических эмбрионов разного размера.
- 3) Образование зародышей критического размера (этап зародышеобразования).
- 4) Рост этих зародышей до сверхкритических размеров с результирующим обеднением атомами зон захвата вокруг зародышей.
- 5) Конкурирующим процессом на этапе 4 является образование критических зародышей на площадях, не обедненных атомами.
- 6) Зародыши соприкасаются друг с другом и срастаются, чтобы образовать новый островок, занимающий площадь меньше, чем сумма площадей двух начальных зародышей; это приводит к увеличению свободной поверхности подложки.
- 7) Атомы адсорбируются на этих вновь освободившихся участках, и наступает процесс «вторичного» образования зародышей.
- 8) Большие островки срастаются, оставляя каналы или полости на подложке.
- 9) Каналы и полости заполняются в результате вторичного зародышеобразования и, в конце концов, образуется непрерывная пленка.

В настоящее время данный метод привлекает интерес исследователей благодаря относительно более низкой стоимости (в сравнении с МЛЭ – молекулярно-лучевой эпитаксией) и возможностью синтеза различных наноструктур.

2.2. Методика синтеза нанокompозитов $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$

В данной работе была разработана методика синтеза композитных материалов, представляющих собой пространственно упорядоченный массив наноструктур твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} в диэлектрической матрице. Методика основана на темплатном (матричном) подходе, где формирование наноструктур ZnS_xSe_{1-x} осуществляется методом термического напыления на матрицы-подложки пористого анодного оксида алюминия. Схематически процесс получения нанокompозитов $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ представлен на Рис.2.1.

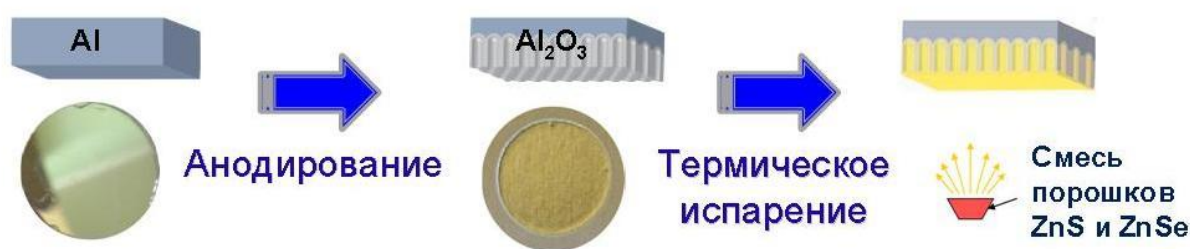
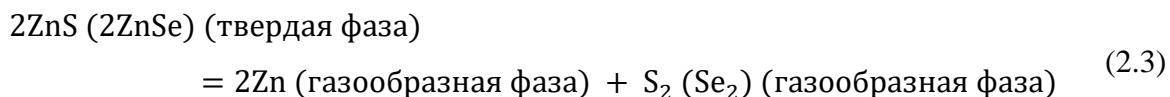


Рис. 2.1. Способ формирования упорядоченного массива наночастиц в диэлектрической матрице Al_2O_3 .

Процессы, происходящие при формировании пленок на поверхности гладких подложек, независимо от методов их получения, давно и подробно изучены. В случае термического осаждения испаренный материал доставляется к подложке в газообразном виде и конденсируется на подложке с образованием химического соединения [94]. Осаждение материалов на подложки с сильно-развитой поверхностью – процесс более сложный по сравнению с осаждением на гладкую подложку и не до конца изученный. Так, процессы испарения с образованием газообразной фазы материала аналогичны случаю осаждения на гладкую поверхность подложки, но каким образом и при каких температурных режимах подложки происходит осаждение материала в поры пленок анодного оксида алюминия – до сих пор неизвестно. Как было указано ранее, обычным законом распределения при распространении газообразного пучка материала является косинусоидальный закон. При осаждении на гладкую поверхность все атомы, достигшие подложки, имеют возможность конденсации. В случае осаждения на развитые пористые поверхности атомы осаждаемого материала могут как беспрепятственно проникнуть до самого дна поры, так и осесть на ее стенках, что может привести к ее быстрому запылению и пора не заполнится до конца. В связи с этим необходимо разработать такие режимы испарения и осаждения, которые позволят максимально заполнить каналы

пористых матриц. Кроме того, следует отметить, что наноструктуры ZnS_xSe_{1-x} в матрице Al_2O_3 методом термического осаждения в данной работе синтезированы впервые.

Испарение ZnS и $ZnSe$ происходит при диссоциации на Zn и S (Se), соответствующей следующей формуле:



При этом обе составляющие Zn и S_2 (Se_2) должны сначала адсорбироваться на подложке в необходимом соотношении и затем соединиться для образования соединения ZnS ($ZnSe$) [90]. Следует отметить, что в случаях осаждения многокомпонентных соединений стехиометрия их состава до и после испарения может существенно отличаться и зависит как от характеристик длины свободного пробега отдельных элементов в вакууме (зависящих, в первую очередь, от атомной массы элементов), так и их адсорбционных свойств. Различие в коэффициентах прилипания может привести к недостаточному количеству неметаллической составляющей, либо избыточному количеству металла в качестве второй фазы, неоднородность пленок может также являться следствием неполной рекомбинации составляющих при конденсации на подложке [90]. Поскольку ZnS и $ZnSe$ имеют разную температуру плавления, для получения твердых растворов $ZnSSe$ равномерного состава испарение смеси порошков происходило при температуре источника в диапазоне от 1000 до 1100°C. При данной температуре как ZnS , так и $ZnSe$ сублимируют. Также большое влияние на состав конденсируемых покрытий оказывает температура подложки. Согласно работе [39] наиболее совершенные по кристаллической структуре пленки $ZnSSe$ получаются при температуре 300 °C.

2.3. Высоковакуумная установка для термического напыления ZnS_xSe_{1-x}

Для синтеза нанокompозитов $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ методом вакуумного термического напыления была создана экспериментальная установка, оснащенная средствами безмаслянной откачки (цеолитовые насосы для создания форвакуума до 1 Па и магниторазрядный насос для создания высокого вакуума (не хуже 10^{-5} Па)). Принципиальная схема вакуумной части установки представлена на Рис. 2.2.

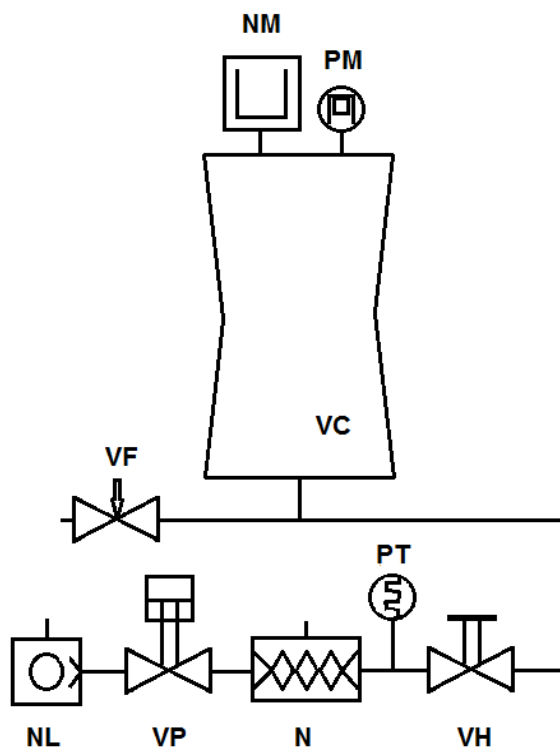


Рис.2.2. Вакуумная схема установки термического напыления. *NL*–пластинчато-роторный насос, *VP* – пневматический клапан, *N* – абсорбционный насос, *PT 1* – преобразователь монометрический термопарный, *VH* –ручной высоковакуумный клапан, *VF* –напуск, *VC* –вакуумная камера, *PM* –магнитный монометрический преобразователь, *NM* –магниторазрядный насос.

Вакуумная камера (VC), в которой производилось напыление, была взята от универсальной сверхвысоковакуумной установки УСУ-4. Для обеспечения сверхвысокого вакуума в вакуумной камере в качестве основного рабочего насоса использовался магниторазрядный насос НМДО 0,25-1 (NM) с быстротой действия 250 л/с, в диапазоне давлений $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}$ Па и предельным остаточным давлением менее 10^{-7} Па. Вакуумная камера вместе с магниторазрядным насосом отсекались от системы предварительной откачки ручным высоковакуумным клапаном. Система предварительной откачки (формагистраль) состояла из пластинчато-роторного насоса (NL), пневматического клапана (VP) и абсорбционного насоса (N). Контроль давления в вакуумной камере осуществлялся при помощи магнитного монометрического преобразователя (PM), а в формагистрале при помощи термопарного вакуумметра (PT).

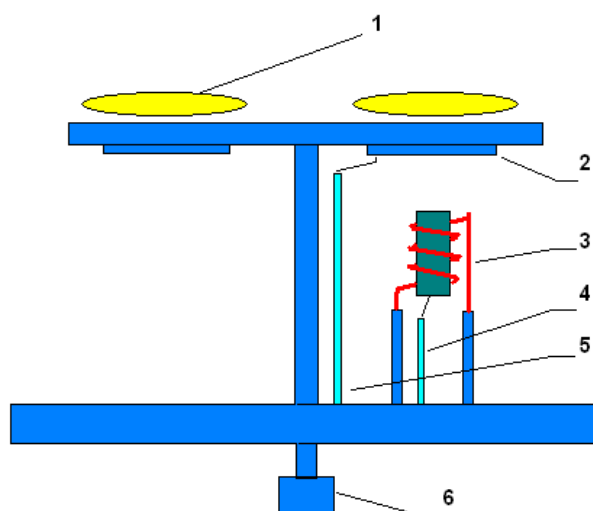
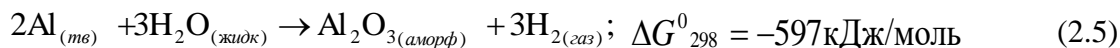
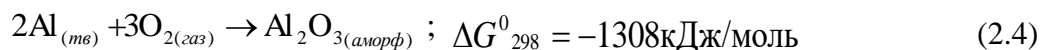


Рис.2.3. Схема внутрикамерной оснастки камеры термического напыления. 1 – нагрев подложек, 2 – держатель подложек, 3 – испаритель косвенного нагрева, 4 – термопара испарителя, 5 – термопара подложки, 6 – ввод вращения (вращает конструкцию типа «карусель» с 4-мя держателями подложек)

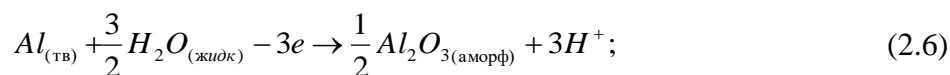
На Рис.2.3. представлено схематическое изображение внутрикамерной оснастки камеры термического напыления. В качестве испарителя (3) использовался тигель из пиролитического нитрида бора. К основанию тигеля подведена Pt – Rh термопара (4), что позволяет контролировать его температуру. Тигель нагревается при помощи нагревателя с джоулевым нагревом, которым служит вольфрамовая спираль. Потери излучения предотвращаются при помощи системы тепловых экранов из Ta. Такой испаритель при подводимой мощности около 600 Вт разогревается достаточно для напыления ZnS и ZnSe. Также внутри и снаружи к вакуумной камере напыления были приварены трубки из нержавеющей стали для охлаждения камеры проточной водой. Кроме того, камера напыления была оснащена вводом вращения (6), при помощи которого осуществлялось вращение конструкции типа «карусель» с 4-мя держателями подложек. Данная конструкция позволяла за один цикл загрузки – откачки камеры получать несколько образцов в одинаковых условиях. Держатели подложек (2) были оснащены системой нагрева (1), позволяющей нагревать подложки свыше 500°C при максимальной подводимой мощности в 100 Вт, а также хромель-алюмелевыми термопарами для контроля температуры. Показания термопар определялись с помощью микропроцессорного измерителя 2ТРМ0-Ш2.У (ОВЕН).

2.4. Анодный оксид алюминия

На воздухе поверхность металлического алюминия самопроизвольно окисляется в связи с большим выигрышем энергии Гиббса [95, 96].



Образующийся на поверхности металла оксидный слой толщиной порядка 5-10 нм предотвращает дальнейшее окисление металла. Формирование защитных покрытий на металле также возможно с использованием метода анодного окисления [97], что позволяет получить более толстую оксидную пленку. Реакцию, протекающую при этом на аноде можно записать следующим образом:



ионы водорода восстанавливаются на катоде с образованием газообразного водорода:



Равновесный потенциал электрода, соответствующий процессу анодного окисления, можно записать согласно уравнению Нернста следующим образом:

$$E = E_0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \cdot \ln \left(\frac{[red]}{[ox]} \right) = -1.55 - 0.0591 pH; \quad (2.8)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, n – количество электронов, участвующих в реакции, F – константа Фарадея (96485 Кл/моль), $[ox]$ и $[red]$ — активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции.

Таким образом, реакция, протекающая на аноде, зависит от потенциала электрода, температуры и pH среды, который, в свою очередь, определяется используемым электролитом.

В зависимости от условий синтеза, в частности, от используемого электролита, могут быть получены два типа оксидных пленок (Рис. 2.4): барьерного (а) и пористого (б). Барьерный тип пленок может быть получен в полностью нерастворяющих нейтральных или щелочных растворах с $pH > 5$. В случае проведения анодирования алюминия в растворах кислот (наиболее часто используют щавелевую, фосфорную или серную

кислоты) образуются оксидные пленки с глубокими порами (пленки пористого типа), которые изображены на Рис. 2.4б [98].

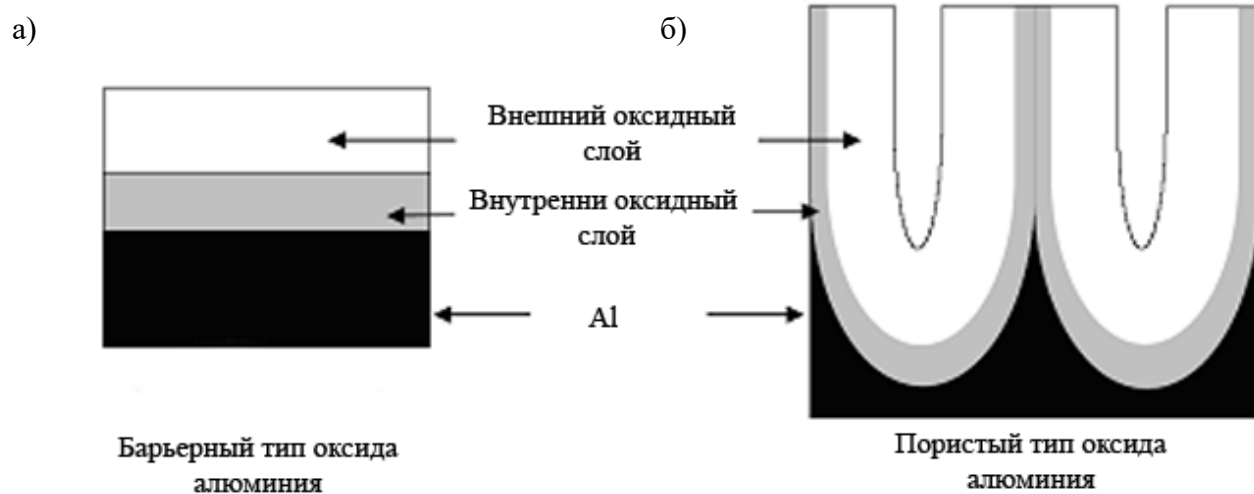


Рис. 2.4. Схематическое изображение пленок оксида алюминия.

Как показано на Рис. 2. 4, пленки оксида алюминия как барьерного, так и пористого типов состоят из двух слоев: внутреннего высокочистого оксида алюминия и внешнего слоя оксида алюминия, загрязненного различными примесями. Степень загрязнения зависит от типа электролита и концентрации адсорбированных анионов [99-101]. При этом стоит отметить, что окисление протекает на границе раздела металл/оксид в основном за счет миграции кислородосодержащих ионов O^{2-} и OH^- из электролита, которые, главным образом, и являются загрязняющими примесями внешнего слоя.

2.4.1. Параметры анодирования, влияющие на микроструктуру анодного оксида алюминия

Напряжение

Как показано на Рис.2.5, расстояние между центрами пор пропорционально напряжению, при котором проводится окисление. Коэффициент пропорциональности лежит в интервале от 2.5 до 2.8 нм/В. Кроме того, необходимо отметить, что от используемого напряжения зависит толщина барьерного слоя, так как она в случае образования упорядоченной структуры равна половине расстояния между центрами пор.

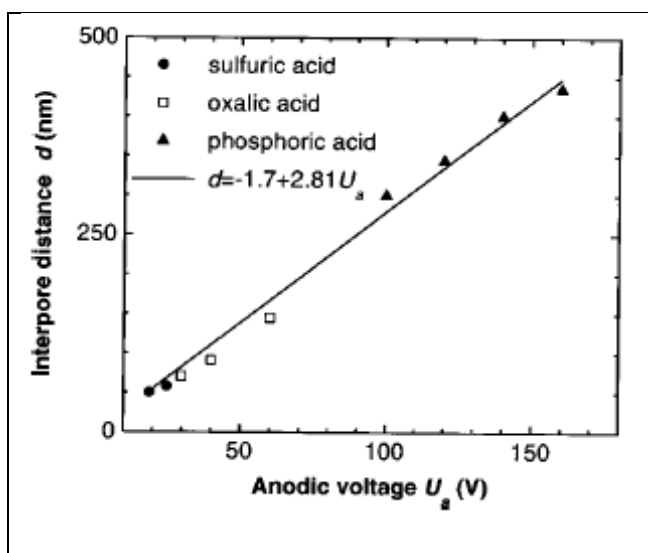


Рис. 2.5. Зависимость расстояния между центрами пор от используемого напряжения.

pH электролита

Установлено, что внутренний диаметр пор зависит от скорости растворения оксида алюминия, зависящей от pH среды, в которой производится окисление. Чем меньше pH электролита, тем меньше требуется напряжение для того, чтобы началось растворение оксида алюминия под действием электрического поля на дне поры. Установлено, что чем меньше pH при котором производится окисление, тем меньше диаметр образующихся пор. Поры минимального диаметра образуются при окислении в сильных кислотах (например, окисление в растворе H_2SO_4 с $pH = 1.09$ при 25 В приводит к образованию пор диаметром 24 нм). Так как растворы $(COOH)_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 при одинаковой концентрации имеют разные pH , для формирования гексагонально упорядоченной структуры требуется подбирать концентрацию раствора электролита [102].

Температура

При проведении анодного окисления требуется поддерживать низкую температуру электролита. Это связано с тем, что при высокой температуре скорость химического растворения оксида алюминия возрастает в несколько раз. Кроме того, низкая температура необходима также для того, чтобы предотвратить локальный перегрев на дне пор в течение анодирования, который происходит за счет выделения теплоты при протекании электрического тока. Локальный перегрев приводит к неравномерному распределению напряженности электрического поля, что может приводить к пробое оксидного слоя. Таким образом, отсутствие контроля температуры может приводить к образованию трещин в пленке. Кроме того, температура анодирования определяет скорость роста оксидного слоя: чем меньше температура, тем ниже скорость роста оксидного слоя.

Длительность окисления

В довольно большом интервале времени длительности окисления скорость роста оксидного слоя постоянна и лежит в интервале от 1 до 6 мкм/час в зависимости от типа электролита, однако, при очень больших временах окисления скорость роста пленки может падать из-за диффузионных ограничений в длинных каналах пористой структуры.

Влияние примесей

Для получения пористого алюминия с высокоупорядоченной структурой требуется использовать высокочистый алюминий (>99,99%). Окисление алюминия, содержащего большее количество примесей, приводит к формированию неупорядоченной структуры из-за различий в коэффициентах объемного расширения различных оксидов и наличия дефектов в исходном металле и растущей пленке.

2.4.2. Метод двухстадийного анодного окисления

Экспериментальная методика получения высокоупорядоченного алюминия методом двухстадийного окисления описана в работах [102, 103]. На первом этапе производится обработка поверхности алюминия в смеси HF:HNO₃:HCl:H₂O в соотношении 1:10:20:69 для удаления загрязнений на поверхности алюминия, затем для увеличения размера зерен производится отжиг в течение трех часов при температуре 500°C в токе азота. Для удаления неровностей на поверхности пленки проводится механическая обработка сначала мелкозернистыми шкурками, затем алмазными полировальными пастами с постепенным уменьшением зерна с 3 до 1 мкм.

После предварительной подготовки поверхности проводится первое анодное окисление алюминия в различных электролитах и различных напряжениях. Так как поры возникают на верхней поверхности алюминия случайно, то начальное расположение пор неупорядоченно. Однако в результате длительного окисления под действием отталкивающих сил происходит упорядочение пор. На Рис. 2.6 хорошо видно, что на границе раздела металл/оксид образуется гексагонально упорядоченная система пор. Затем оксидная пленка селективно стравливается, и структурированная поверхность металла окисляется еще раз в тех же условиях. Такой подход позволяет создавать пленки анодного оксида алюминия с гексагональным упорядочением пор. При необходимости поры могут быть расширены травлением в 0.5÷1М фосфорной кислоте.

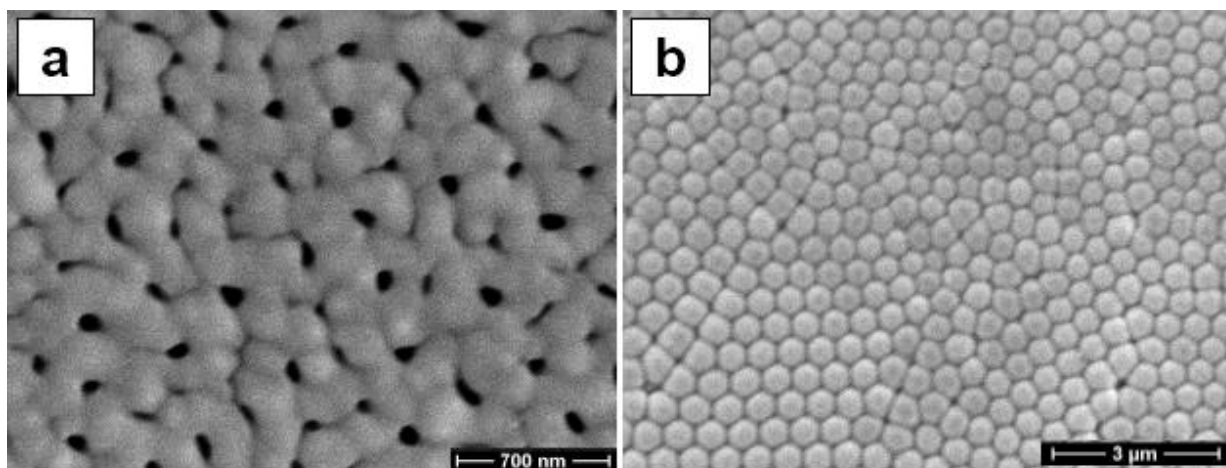


Рис. 2.6. Микрофотография анодного оксида алюминия после однократного окисления в 0.1М Н₃РO₄ при напряжении 195В (а) верхняя сторона пленки (b) нижняя сторона пленки [102].

2.4.3. Метод «Hard anodization»

Несмотря на то, что пленки пористого оксида алюминия, синтезированные в щавелевой и серной кислоте, обладают достаточно упорядоченной микроструктурой, а именно, узким распределением пор по размеру и малой извилистостью, они обладают серьезным недостатком – низкой скоростью роста (порядка 2-6 мкм/час) и необходимостью проведения двухстадийного анодирования. В связи с этим, для увеличения скорости роста пленок, была предложена методика «Hard anodization» [104]. Окисление с использованием этой методики проводится при напряжении в несколько раз больше, чем напряжение, необходимое для формирования гексагонально упорядоченной пористой структуры (например, для окисления в щавелевой кислоте «Hard anodization» проводят при напряжении 110-160В, в то время как напряжение, необходимое для создания гексагонально упорядоченной пористой структуры – 40В), при этом скорость роста пленки составляет 50-100 мкм/час, а формирующая за одностадийное окисление структура обладает гексагонально упорядоченными прямыми порами (Рис. 2.7). Одним из недостатков этого метода является то, что требуется точно, в пределах 0,5°С, поддерживать низкую температуру электролита от -5 до -15°С, в зависимости от напряжения анодирования. При таких низких температурах электролит начинает замерзать, поэтому приходится использовать интенсивное перемешивание, либо раствор кислот в смеси со спиртом.

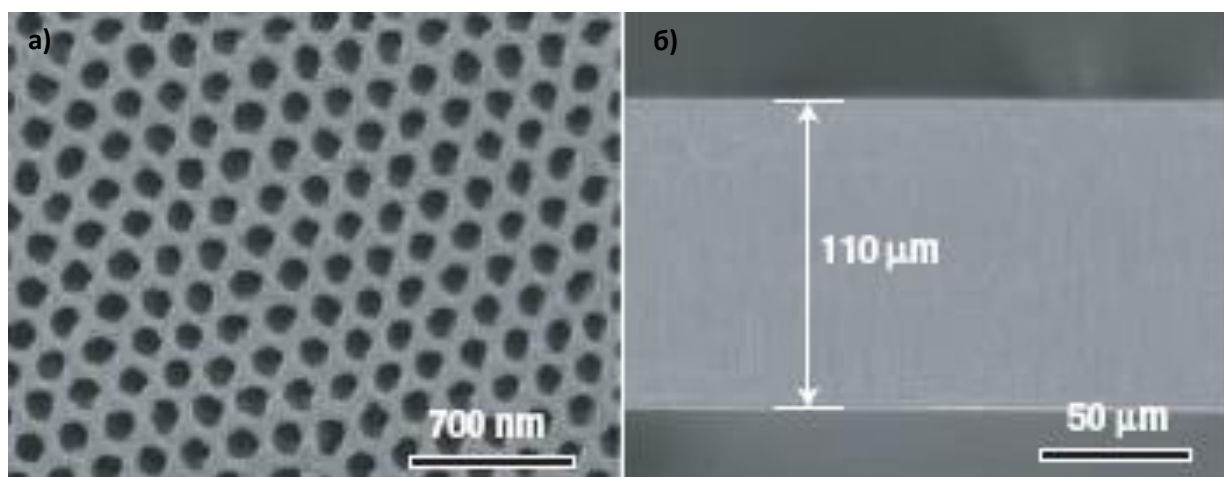


Рис. 2.7. Микрофотография пленки анодного оксида алюминия полученного по методике «Hard anodization» а) верх б) скол [101].

2.5. Синтез образцов нанокompозитов $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ и исследование их морфологии.

Синтез наноструктур ZnS_xSe_{1-x} проводился методом термического испарения смеси порошков ZnS и ZnSe на пористые пленки оксида алюминия. Состав наноструктур задавался молярным соотношением порошков в исходной смеси, которая засыпалась в тигель из нитрида бора. Тигель разогревался до температуры от 1000 до 1100 °С, при этом порошок сублимировал и осаждался на подложки, нагретые до 300 °С. На держатель подложек закреплялись мембраны пористого оксида алюминия с различными диаметрами пор (См. Табл. 2.1). После напыления образцы выдерживались при температуре 350 °С в течение часа для снятия упругих напряжений.

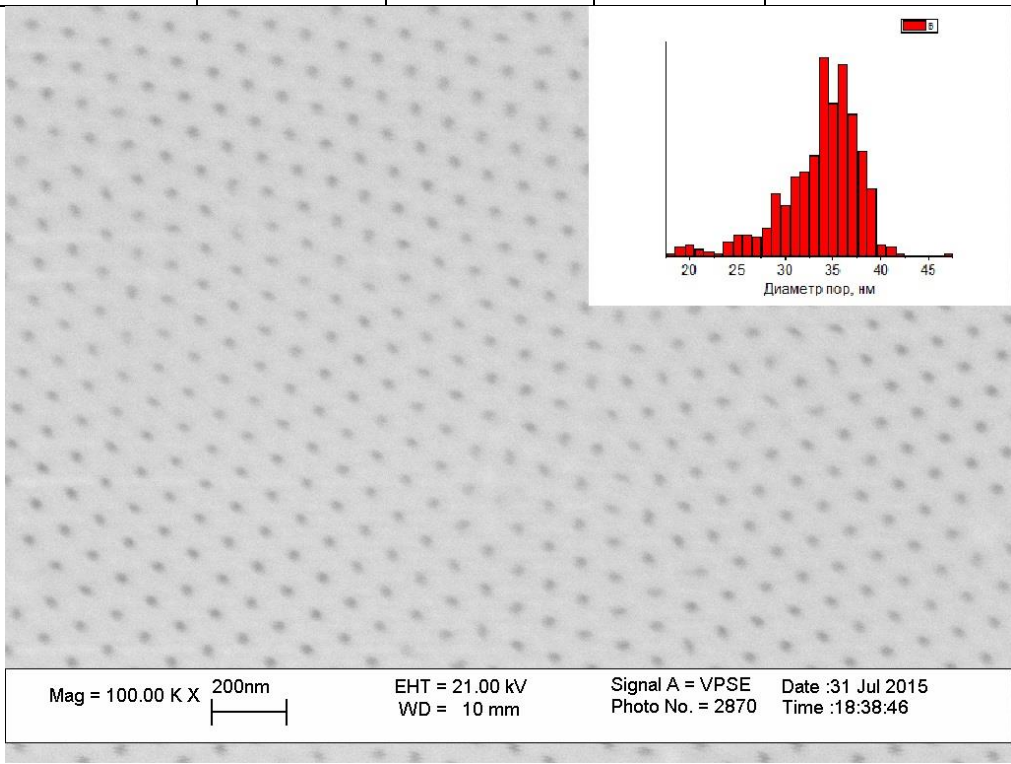
Следует отметить, что свойства наноструктур ZnS_xSe_{1-x} в значительной степени зависят от условий их синтеза, таких как температура испарения, температура подложки и остаточное давление в камере. Данный вопрос достаточно подробно рассмотрен в литературе [36, 94, 105]. Исходя из этого, все исследования проводились на образцах, полученных в одинаковых условиях: вакуум $\sim 10^{-5}$ Па, температуры испарителя и подложек (см. выше), длительность напыления и отжига.

Для получения пористого оксида алюминия был использован метод двухстадийного анодного окисления [78] при температуре 0-5°С, а также методика «hard anodization» для получения пленок с более крупными порами при температуре $-5 \pm 0,5$ °С. В качестве электролита в настоящей работе использовался 0.3 М водный раствор $(COOH)_2$ при напряжениях анодирования 40, 80 и 120 В. После анодирования Al селективно удалялся в растворе $CuCl_2$ и 5% HCl. Микроструктура образцов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе

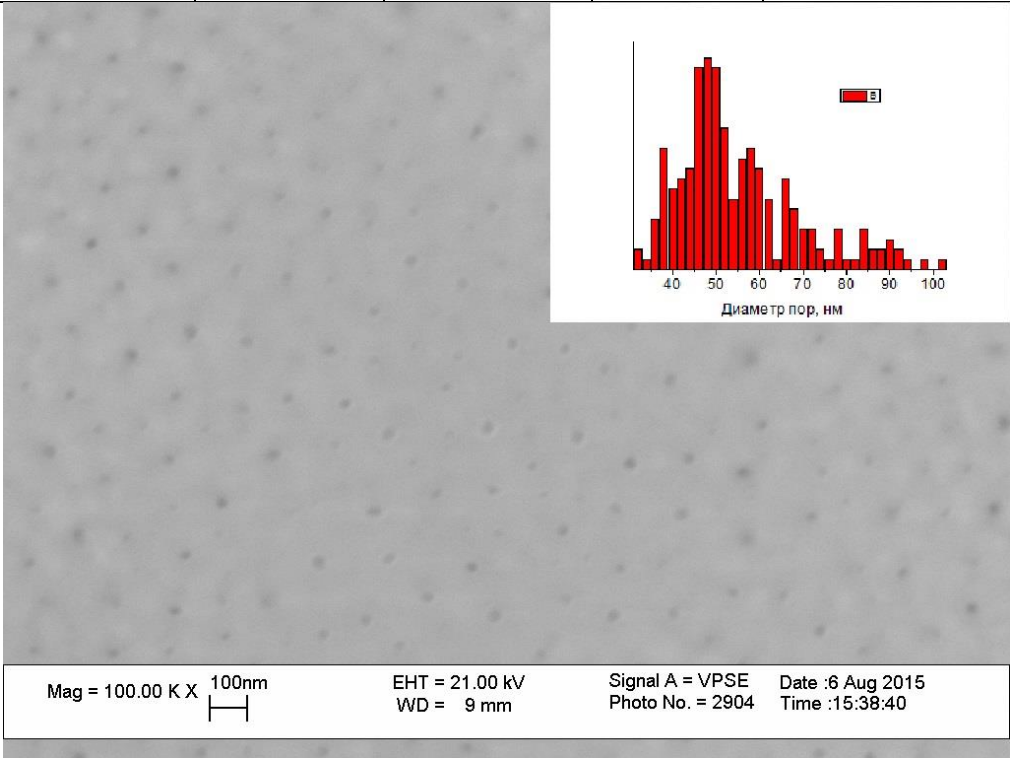
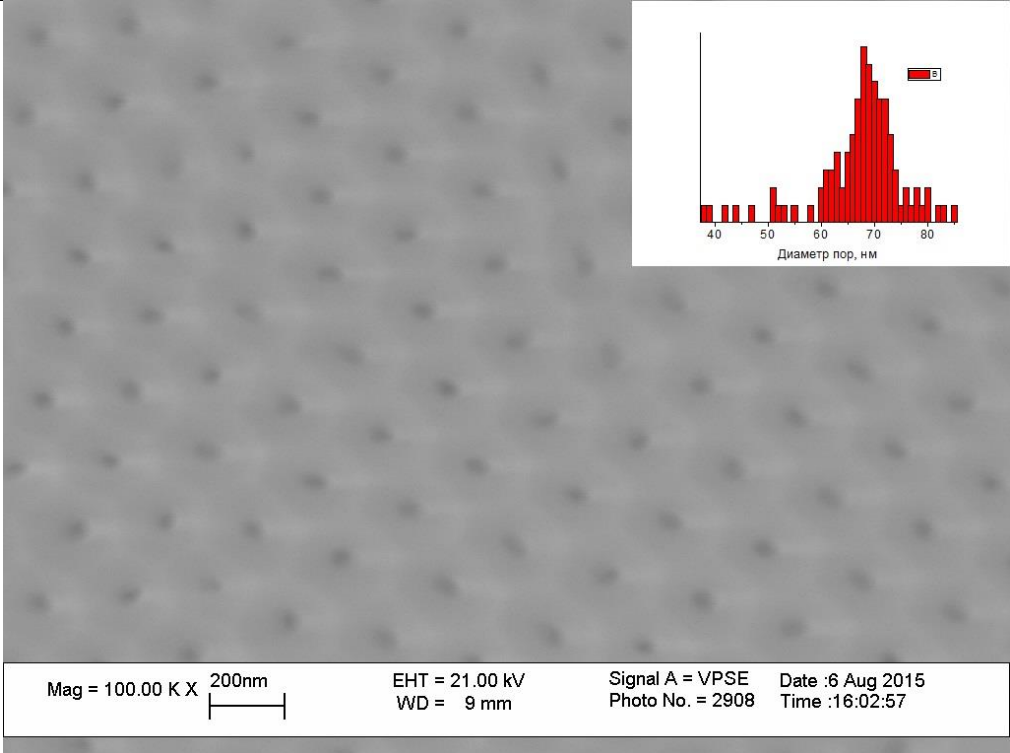
ЦКП «Новые материалы и технологии» (Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова) Philips SEM (Philips, Германия). Напряжения на ускоряющем электроде – 1-30 кВ; использованные увеличения от $\times 1000$ до $\times 200000$. Перечень и маркировка образцов матриц пористого оксида алюминия, параметры анодирования, время травления, СЭМ изображения, а также характеристики их пористой структуры представлены в Табл.2.1. Маркировка образцов выбиралась следующим образом: «ПАОА» – анодный оксид алюминия; «_50» – средний диаметр пор в нанометрах.

Таблица 2.1. Образцы пленок пористого оксида алюминия, полученные при различных условиях анодного окисления.

Обозначение образца	Электролит	Время травления в 5% растворе H_3PO_4 , мин	Напряжение анодирования, В	Диаметр пор, нм	Расстояние между центрами соседних пор, нм
1	2	3	4	5	6
ПАОА_35	0,3М (COOH) ₂	0	40	35(5)	100(15)



Mag = 100.00 K X 200nm EHT = 21.00 kV Signal A = VPSE Date :31 Jul 2015
 WD = 10 mm Photo No. = 2870 Time :18:38:46

1	2	3	4	5	6
ΠΑΟΑ_50	0,3M(COOH) ₂	0	80	50(8)	150(30)
 <p>Mag = 100.00 K X 100nm EHT = 21.00 kV Signal A = VPSE Date :6 Aug 2015 WD = 9 mm Photo No. = 2904 Time :15:38:40</p>					
ΠΑΟΑ_69	0,3M(COOH) ₂	0	120	69(10)	200(25)
 <p>Mag = 100.00 K X 200nm EHT = 21.00 kV Signal A = VPSE Date :6 Aug 2015 WD = 9 mm Photo No. = 2908 Time :16:02:57</p>					

Перечень и маркировка образцов нанокompозитов, а также тонких пленок ZnS_xSe_{1-x} представлены в Табл.2.2. Маркировка образцов выбиралась следующим образом: « $ZnS_{0,15}Se_{0,85}$ » - материал распыляемого порошка (определение состава приводится в Главе 3), «ПАОА_35» – соответствующая матрица пористого оксида алюминия, на которую производилось напыление. Морфология полученных образцов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе FEI Inspect S50 (УдГУ, Ижевск). Для исследования наноструктур пленка ZnS_xSe_{1-x} наклеивалась на медную подложку при помощи углеродного скотча, после чего матрица ПАОА удалялась травлением в 5% растворе H_3PO_4 . На Рис.2.8 представлены изображения наноструктур ZnS_xSe_{1-x} , полученных напылением на матрицы ПАОА_35 и ПАОА_69. Видно, что при термическом вакуумном напылении в каналах пор формируются массивы упорядоченных столбчатых наноструктур, при этом их размеры (диаметры нановключений) хорошо наследуют параметры матриц ПАОА, используемых в качестве подложки. Глубина проникновения материала в пору примерно равняется диаметру поры. При этом, после заполнения пор на поверхности матрицы образуется сплошная пленка напыляемого материала.

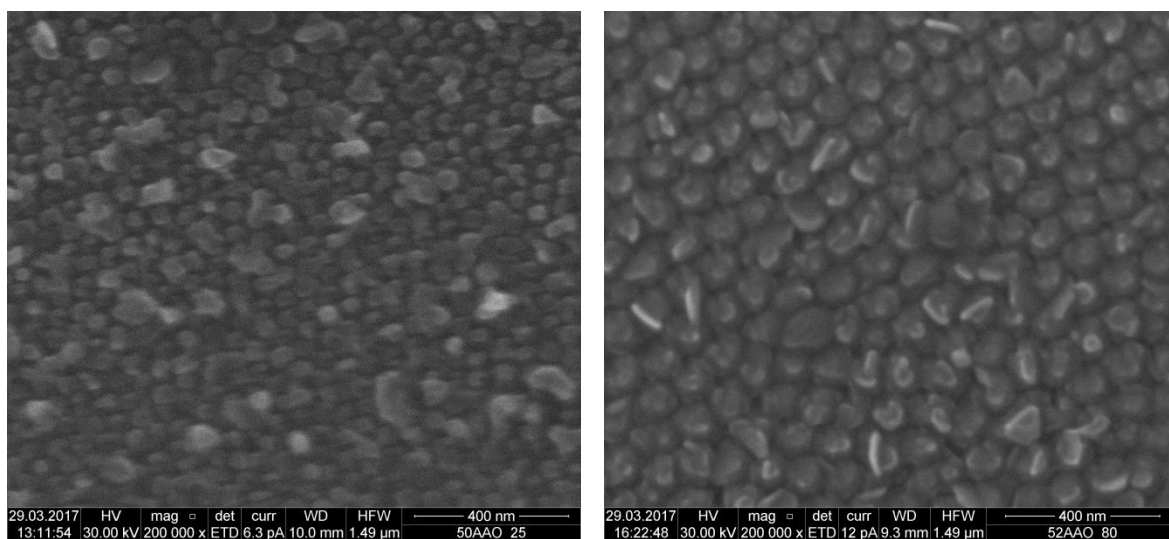


Рис.2.8. СЭМ микрофотографии наноструктур ZnS_xSe_{1-x} полученных напылением на матрицы ПАОА_35 (слева) и ПАОА_69 (справа) после удаления оксидной матрицы.

Таблица 2.2. Образцы нанокompозитов, а также тонких пленок ZnS_xSe_{1-x} , полученные методом термического напыления.

Маркировка образца	Атомные концентрации исходного порошка, %			Подложка, на которую было произведено напыление
	Zn	S	Se	
ZnS_35	50±3	50±3	–	ПАОА_35
ZnS_50	50±3	50±3	–	ПАОА_50
ZnS_69	50±3	50±3	–	ПАОА_69
ZnS_Glass	50±3	50±3	–	Стекло
ZnS _{0,15} Se _{0,85} _35	50±3	8±3	42±3	ПАОА_35
ZnS _{0,15} Se _{0,85} _50	50±3	8±3	42±3	ПАОА_50
ZnS _{0,15} Se _{0,85} _69	50±3	8±3	42±3	ПАОА_69
ZnS _{0,15} Se _{0,85} _Glass	50±3	8±3	42±3	Стекло
ZnS _{0,3} Se _{0,7} _35	50±3	15±3	35±3	ПАОА_35
ZnS _{0,3} Se _{0,7} _50	50±3	15±3	35±3	ПАОА_50
ZnS _{0,3} Se _{0,7} _69	50±3	15±3	35±3	ПАОА_69
ZnS _{0,3} Se _{0,7} _Glass	50±3	15±3	35±3	Стекло
ZnS _{0,52} Se _{0,48} _35	50±3	26±3	24±3	ПАОА_35
ZnS _{0,52} Se _{0,48} _50	50±3	26±3	24±3	ПАОА_50
ZnS _{0,52} Se _{0,48} _69	50±3	26±3	24±3	ПАОА_69
ZnS _{0,52} Se _{0,48} _Glass	50±3	26±3	24±3	Стекло
ZnSe_35	50±3	–	50±3	ПАОА_35
ZnSe_50	50±3	–	50±3	ПАОА_50
ZnSe_69	50±3	–	50±3	ПАОА_69
ZnSe_Glass	50±3	–	50±3	Стекло

2.6. Приборы и методы исследования

2.6.1. Рентгеновская дифракция

Кристаллическая структура и фазовый состав полупроводниковых твердых растворов, представляющих собой поликристаллические пленки или наноструктуры, может исследоваться методами рентгеновской, электронной и нейтронной дифракции. С методической точки зрения наиболее простым и распространенным, и вместе с тем представляющим достаточно полную информацию, является рентгеноструктурный анализ. Этот метод является неразрушающим и может определять не только кристаллические фазы, но также структурные свойства: микроискажения, фазовый состав, дефекты и размер зерен. Метод основан на законе Вульфа-Брегга [106]:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.9)$$

где λ – длина волны, n – целое число, d – межплоскостное расстояние, θ – угол между падающим и дифрагированным рентгеновскими лучами.

Кривая зависимости интенсивности отраженных от атомных плоскостей рентгеновских лучей называется дифрактограммой. Для материала с высоким качеством кристаллической структуры и однородностью по параметрам решетки на дифрактограмме будут наблюдаться узкие интенсивные пики, для неоднородного и плохо кристаллизованного – широкие и низкоинтенсивные пики. По набору межплоскостных расстояний с индексами hkl и соответствующих им интенсивностей $I(hkl)$ определяют фазовый состав материала.

Межплоскостное расстояние d между (hkl) плоскостями для кубической структуры можно выразить следующим образом:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.10)$$

и для гексагональной структуры:

$$d = \left(\sqrt{\frac{4h^2 + k^2 + hk}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \right)^{-1} \quad (2.11)$$

где a и c – постоянные решетки.

Микронапряжения характеризуются однородным сжатием или растяжением решетки в области упругих деформаций, что приводит к однородному изменению межплоскостных расстояний на величину Δd_{HKL} . На рентгеновских дифрактограммах это приводит к смещению максимумов на угол $\Delta\theta_{HKL}$. Продифференцировав уравнение

Вульфа-Брегга ($2d \sin\theta = n\lambda$), можно получить выражение для относительной деформации, по знаку которой определяется тип деформации – сжатие или растяжение

$$\varepsilon = \frac{\Delta d_{HKL}}{d_0} = -\Delta\theta_{HKL} \cdot \operatorname{ctg}\theta_0 \quad (2.12)$$

где d_0 и θ_0 – межплоскостное расстояние и угол рентгеновской интерференции в ненапряженном состоянии [108].

Релаксация микронапряжений приводит к возникновению дислокаций. В работе [109] было показано, что плоскость хаотически распределенных дислокаций ρ связана с уровнем микроискажений через коэффициент пропорциональности K :

$$\rho = K \cdot \varepsilon^2 \quad (2.13)$$

Поскольку межплоскостное расстояние изменяется непрерывно в интервале $d \pm \Delta d$, то кристалл будет отражать в диапазоне углов $\theta \pm \Delta\theta$. Тем самым получаем уширение линии дифракционного максимума на величину:

$$\beta_{MKP} = 2\Delta(2\theta) = 4\varepsilon \cdot \operatorname{tg}(\theta) \quad (2.14)$$

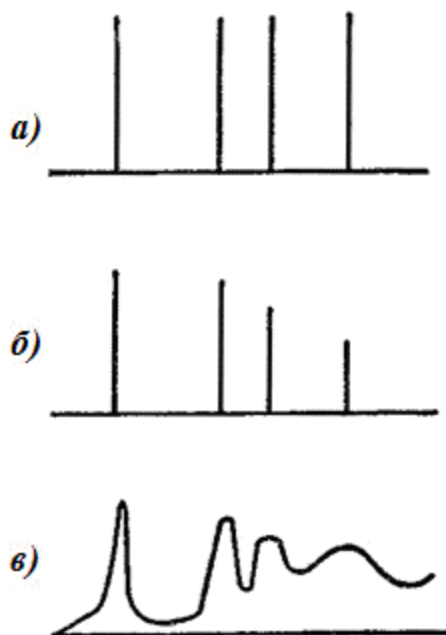


Рис. 2.9. Влияние дефектов на дифракционный профиль: а) профиль идеального кристалла, б) эффект от I класса дефектов, в) эффект от II класса дефектов [9].

Пик, размываясь, превращается из δ -образного в куполообразный (Рис. 2.9) [109]. Дефекты, вызывающие уширение дифракционных рефлексов, относят к II классу. К I классу относятся нульмерные дефекты: вакансии, примесные и междоузельные атомы.

Уширение дифракционных рефлексов может быть вызвано малыми размерами кристаллитов, что является нарушением «идеальности» условий интерференции рентгеновских лучей. Проявление этого эффекта становится заметным при размерах областей когерентного рассеяния (ОКР) менее 150 нм. Селяков и Шеррер независимо друг от друга получили выражение для среднего размытия максимума от малости ОКР [110]:

$$\beta_{OKP} = m \frac{\lambda}{D_{hkl} \cos(\theta)} \quad (2.15)$$

где $m \approx 1$ (точное значение зависит от формы кристалла и колеблется в диапазоне от 0,98 до 1,39), а D_{HKL} – средний размер области вдоль нормали к плоскости (hkl). Чем меньше D_{HKL} , тем больше уширение.

Размытие дифракционных рефлексов вследствие микронапряжений и малых размеров кристаллитов называется физическим уширением. Однако размытие идеального δ -образного рефлекса происходит так же из-за инструментального уширения, возникающего из-за неидеальности самого дифрактометра. Наибольший вклад в инструментальное уширение дают ошибки, возникающие из-за конечной ширины щели счетчика и проекции фокуса трубки. Для разделения вкладов физического и инструментального уширения используются различные методы подгонки теоретически рассчитанного профиля дифрактограммы к экспериментально полученному профилю. Наиболее распространенными методами являются метод аппроксимации функциями Гаусса или Коши и метод Ритвельда. Данные методики реализованы в большинстве современных программно-аппаратных комплексов рентгеноструктурного анализа.

Рентгенодифракционные исследования для образцов нанокompозитов, представляющих собой напыление TP ZnS_xSe_{1-x} на матрицу пористого оксида алюминия с составами $x = 0; 0,13; 0,3; 0,52; 1$ проводились на синхротронном излучении с длиной волны 0,69 Å. Для проведения исследований образцы были измельчены до порошкового состояния в агатовой ступке, при этом в исследуемый порошок попало небольшое количество Al, поэтому на некоторых дифрактограммах присутствуют пики от Al, с позицией наиболее интенсивного пика около 17° (Рис. 3.3z). Дифрактограммы были получены в геометрии Дебая-Шеррера на пропускание. Регистрация дифрагированного излучения осуществлялась с помощью двумерного детектора Fujifilm Imaging Plate. Время экспозиции оптимизировалось с целью получения качественных дифрактограмм и в

большинстве случаев составляло 15-20 минут. Для считывания рентгенограмм использовался цифровой считыватель Fujifilm BAS-5000. Интегрирование по углу двумерных дифрактограмм проводилось программой Fit2D [194]. Подгонка пиков при помощи функции псевдо-Фойгта и вычитание фона в виде полиномиальной функции производилось в программе Fityk [195] путем задания 10-20 точек, лежащих на гладкой фоновой кривой.

2.6.2. РФЭС спектроскопия

Контроль химической чистоты особенно важен для полупроводниковых структур, поскольку даже небольшое количество примеси может приводить к значительным изменениям электронных свойств [111]. При анализе параметров систем с пониженной размерностью, необходимо дополнительно учитывать пространственное разрешение инструмента, измеряющего состав, которое должно быть, как минимум, субмикронным, а лучше нанометровым. Одним из наиболее чувствительных методов для определения химического состава и концентраций примесей является вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС). Однако, масс-спектры в некоторых случаях сложны для интерпретации и проведения количественного анализа, вследствие эмиссии не только отдельных ионов, но и ионизированных соединений и молекул, влияния матрицы образца и др. Наибольшая локальность измерений у метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), что в совокупности с дополнительным аналитическим оборудованием для рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (РЭДС) и спектроскопии характеристических потерь энергий электронов (СХПЭЭ) позволяет осуществлять элементный анализ с пространственным разрешением 1-5 нм. Основным недостатком ПЭМ является трудоемкий процесс подготовки образцов, сложность которого зависит от материала образца, и качество приготовления структуры в значительной степени определяет результат исследований. Поэтому среди поверхностных методов большую популярность получила рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Метод так же весьма чувствителен и позволяет обнаруживать элементы с концентрацией до 0,3 % (зависит от сорта атомов) [112]. Схема РФЭС эксперимента представлена на Рис. 2.10.

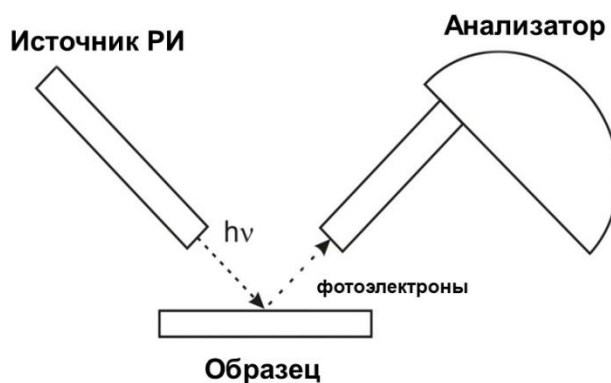


Рис. 2.10. Схема РФЭС эксперимента.

Для метода РФЭС существуют относительно простые процедуры количественного анализа, обеспечивающие быстрое получение приемлемо точных результатов о содержании компонентов. Помимо этого, положение и форма пиков оказываются чувствительными к химическому состоянию поверхности и приповерхностных слоев, так как сигнал собирается с глубин до 3-8 монослоев. Использование ионного профилирования (удаление материала образца с помощью ионного распыления) позволяет получать профили распределения химического состава по глубине структур с разрешением порядка нескольких нанометров. Благодаря поверхностной чувствительности метод РФЭС оказывается подходящим для исследований тонких пленок и наноструктур [113]. Кроме качественного анализа возможны полуколичественные и количественные оценки.

Типичные спектры РФЭС для ZnS представлены на Рис. 2.11, где приведены обзорный спектр с обозначением основных линий и спектры S 2p и Zn 2p 3/2.

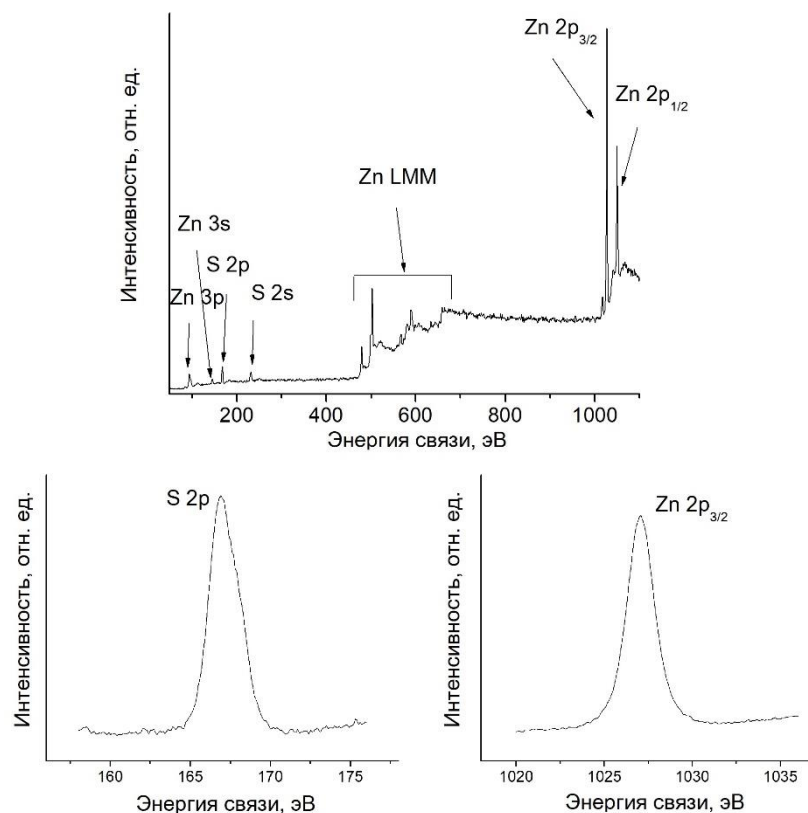


Рис. 2.11. Типичные спектры РФЭС. Представлены обзорный спектр ZnS (вверху) и спектры S 2p и Zn 2p 3/2 (слева направо).

Если измерения выполняются на одном и том же приборе, в одной и той же геометрии и с одинаковыми параметрами анализатора, то концентрация элемента x может быть выражена следующим образом:

$$N_x = \frac{I_x}{S_x \sum_i \frac{I_i}{S_i}} \quad (2.16)$$

где I_x и S_x интегральная интенсивность и коэффициент чувствительности элемента x , а суммирование ведется по всем элементам, входящим в состав образца [114]. Значения коэффициентов чувствительности в общем случае определяются параметрами сечения ионизации соответствующих энергетических уровней и приводятся в различных справочниках. В зависимости от типа анализатора и способа регистрации спектра для различных приборов могут наблюдаться некоторые отклонения [115]. Два важных преимущества такого метода – отсутствие эталонов и нечувствительность к шероховатости поверхности. Последнее объясняется тем, что все РФЭС-пики одинаковым образом зависят от топографии поверхности [116].

Основную роль при обработке спектра играет правильность вычета фоновой составляющей. Наиболее простым методом вычета является линейная аппроксимация.

Этот метод абсолютно не учитывает природы возникновения фона, обусловленной неупругим рассеянием электронов. Это приводит к ошибкам, особенно в области больших энергий связи.

Алгоритм Тоугаарда основан на механизме энергетических потерь электронов при выходе из твердого тела и поэтому несет определенный физический смысл. К сожалению, зачастую функция потерь, как правило, не известна. В этом случае можно воспользоваться универсальной трехпараметрической функцией Тоугаарда, определяемой подгонкой методом наименьших квадратов функции потерь благородных металлов [117]. Универсальная функция имеет один монотонно убывающий широкий максимум. Такая форма не позволяет описать некоторые реальные структуры, например, плазмоны, характерные для всех металлов [118].

В методе Ширли фон в каждой точке связывается с неупруго рассеянными электронами, которые, как предполагается, возникают из-за рассеяния электронов более высоких энергий. Таким образом, фон оказывается пропорциональным интегральной интенсивности электронов с большей кинетической энергией. Чувствительность такого метода к возникновению ошибок возрастает по мере увеличения интервала энергий, на котором производится вычитание фона. Реализация метода Ширли предполагает некое число итераций, причем увеличение этого числа приводит к усилению шумов в решении и появлению артефактов [118]. Несмотря на это данный метод является одним из самых используемых.

Для интерпретации спектральных данных используется аппроксимация фотоэлектронных линий различными функциями. Учитывая, что форма линии зачастую может быть весьма сложной, для более точной аппроксимации чаще всего применяется смешанная функция Гаусса-Лоренца [113]:

$$f(x) = \frac{\text{Высота пика}}{\left[1 + \frac{M(x - x_0)^2}{\beta^2}\right] \exp \frac{(1 - M)[\ln 2(x - x_0)]^2}{\beta^2}} \quad (2.17)$$

где x_0 – положение центра пика, β – параметр, который приблизительно равен 0,5 от полной ширины на полувысоте, M – параметр смешивания функций, равный 1 для чисто лоренцева пика и 0 для чисто гауссова пика. Таким образом можно описать все остовные и Оже-линии, определить ширину пиков, интенсивность и интегральную интенсивность. В случае сложного химического состава при наложении двух и более линий знание формы эталонных линий позволяет произвести разложение спектра на составляющие компоненты.

Элементный состав поверхности и приповерхностных слоев, полученных в работе образцов определялся с помощью РФЭС на спектрометре SPECS (Германия). Спектры возбуждались $Al K\alpha$ излучением ($E = 1486,61$ эВ). Для очистки поверхности от адсорбированных из воздуха загрязнений, а также для послойного анализа проводилось травление поверхности ионами Ag^+ с энергией 2,5 кэВ и плотностью тока 10 мкА/см². При анализе химического состава наноструктур ZnS_xSe_{1-x} для каждого образца были получены обзорные спектры, а также подробно исследованы спектры $C1s$, $O1s$, $S2p$, $Se3d$, $Se3p$, $Zn2p3/2$. Обработка спектров проводилась с помощью пакета программ CasaXPS.

2.6.3. EXAFS-спектроскопия

Одним из прямых методов исследования локального атомного окружения является EXAFS-спектроскопия, основанная на изучении протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Рентгеновский спектр поглощения представляет собой измерение коэффициента поглощения образца $\mu(h\nu)$ как функцию от энергии падающих фотонов $h\nu$ и обладает резкими краями поглощения при энергиях, при которых возбуждение определенных основных уровней становится разрешенным (Рис. 2.12) [119]. Энергии краев поглощения характерны для каждого элемента; например, возбуждению электронов из $1s$, $2s$, $2p1/2$ и $2p3/2$ состояний соответствуют К, L_I, L_{II} и L_{III} края поглощения, и так далее.

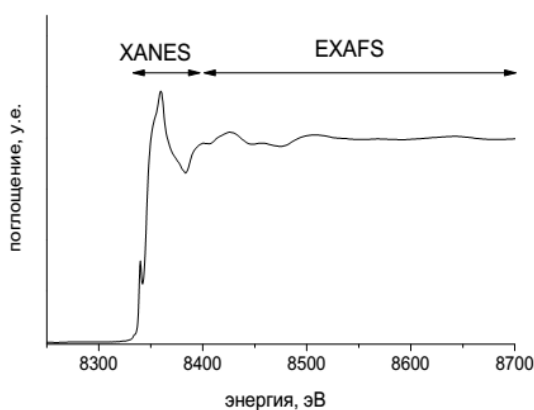


Рис. 2.12. Вид EXAFS-спектра на К-крае поглощения и условное разделение на две области EXAFS и XANES [120].

Физические основы EXAFS метода можно описать в рамках теории рассеяния. Рассмотрим атом, связанный в молекуле или твердом теле. Согласно одноэлектронному приближению процесс поглощения рентгеновского кванта описывается при помощи начального состояния, включающего падающий фотон с энергией $h\nu$ плюс электрон в

основном состоянии, и конечного состояния, включающего дырку плюс электрон в возбужденном состоянии (фотоэлектрон). Начальное состояние характеризуется волновой функцией ψ_i с энергией связи E_B , а конечное характеризуется волновой функцией ψ_f с энергией связи E_f [121]. Закон сохранения энергии для этого процесса можно записать следующим образом:

$$E_f = h\nu - E_B \quad (2.18)$$

Если фотоэлектрон вырывается с $1s$ уровня, то он ведет себя как сферическая волна, распространяющаяся от возбужденного атома с волновым числом:

$$k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_o(h\nu - E_0)} \quad (2.19)$$

где h – постоянная Планка и m_o – масса свободного электрона [121].

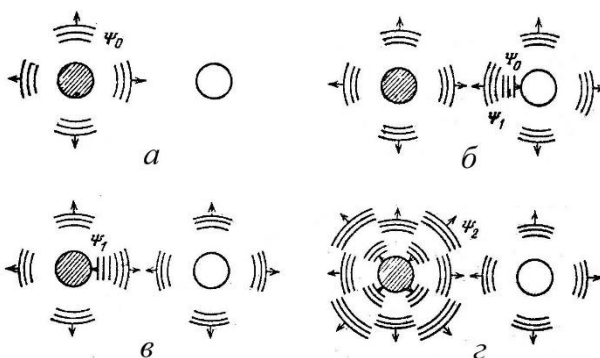


Рис. 2.13. Формирование расходящейся электронной волны при поглощении рентгеновского излучения в многоатомной системе в приближении однократного рассеяния [122]. *Заштрихованный кружок - поглощающий атом, светлый кружок - соседний атом, рассеивающий электронную волну. а - Ψ_0 - первичная электронная волна, расходящаяся от поглощающего атома. б - Ψ_1 - волна, расходящаяся от соседнего атома при рассеянии на нем первичной волны Ψ_0 . в - рассеяние волны Ψ_1 на поглощающем центре. г - интерференция ее с первичной волной Ψ_0 и формирование результирующей волны Ψ_2 .*

Если атом связан в молекуле или твердом теле, то функция фотоэлектронной волны будет модифицирована присутствием потенциала окружающих атомов. Такую модификацию можно описать как рассеяние (однократное или многократное) фотоэлектрона на атомах ближайшего окружения (Рис. 2.13). Тогда конечному состоянию теперь соответствует волновая функция расходящейся сферической волны плюс

рассеянные волны. Интерференция обратно рассеянной и первичной волны приводит к осцилляциям в $\mu(h\nu)$ образца. Эти осцилляции составляют протяженную структуру, давшую название методу, в которой содержится информация о локальной геометрии поглощающего атома: длины химических связей (с точностью до 0,01 Å для ближайших двух координационных сфер [123]) и некоторые углы между ними, тип окружающих атомов и координационные числа [124,125].

EXAFS сигнал, как правило обозначаемый $\chi(k)$, извлекают из экспериментально измеренной функции $\mu(k)$ вблизи края поглощения (20-300 эВ до края и 1000-1500 эВ после края) посредством вычитания фона (как предкраевого, так и атомно-подобного поглощения) и нормировки на величину скачка края поглощения, чтобы принять во внимание толщину образца. Таким образом, в результате предварительной обработки (Рис. 2.14.а.б.в) из экспериментально полученных спектров EXAFS выделяется нормированная осциллирующая часть (НОЧ):

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (2.20)$$

где $\mu(k)$ – экспериментально измеренная функция, как отмечалось выше, а $\mu_0(k)$ – атомный коэффициент поглощения. Тогда, в рамках приближения однократного рассеяния, НОЧ может быть записана как функция волнового числа фотоэлектрона:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2(k)}{k R_j^2} |f_j^{eff}(k)| e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-\frac{2R}{\lambda(k)}} \sin(2k R_j + \phi_{ij}(k)) \quad (2.21)$$

где N_j - число атомов в j -той координационной сфере, R_j - расстояние от поглощающего атома в положении i до координационной сферы j , $f_j^{eff}(k)$ - функция эффективной амплитуды рассеяния волны, $S_0^2(k)$ - фактор уменьшения амплитуды из-за многократных процессов, $\phi_{ij}(k)$ - фазовый сдвиг, σ_j^2 - фактор Дебая-Уоллера, описывающий изменение радиусов координационных сфер из-за тепловых движений и структурного разупорядочения, λ - длина свободного пробега фотоэлектрона [120].

Все способы извлечения структурной информации из EXAFS спектров можно поделить на две группы [124]: "модельно-зависимые" и "модельно-независимые" от атомной структуры исследуемых объектов. К первой можно отнести метод параметрической подгонки кривых [126], метод кумулянтов [127], а ко второй группе - Фурье-преобразование [128], метод регуляризации [129] и метод, основанный на принципе максимума взвешенной энтропии [130].

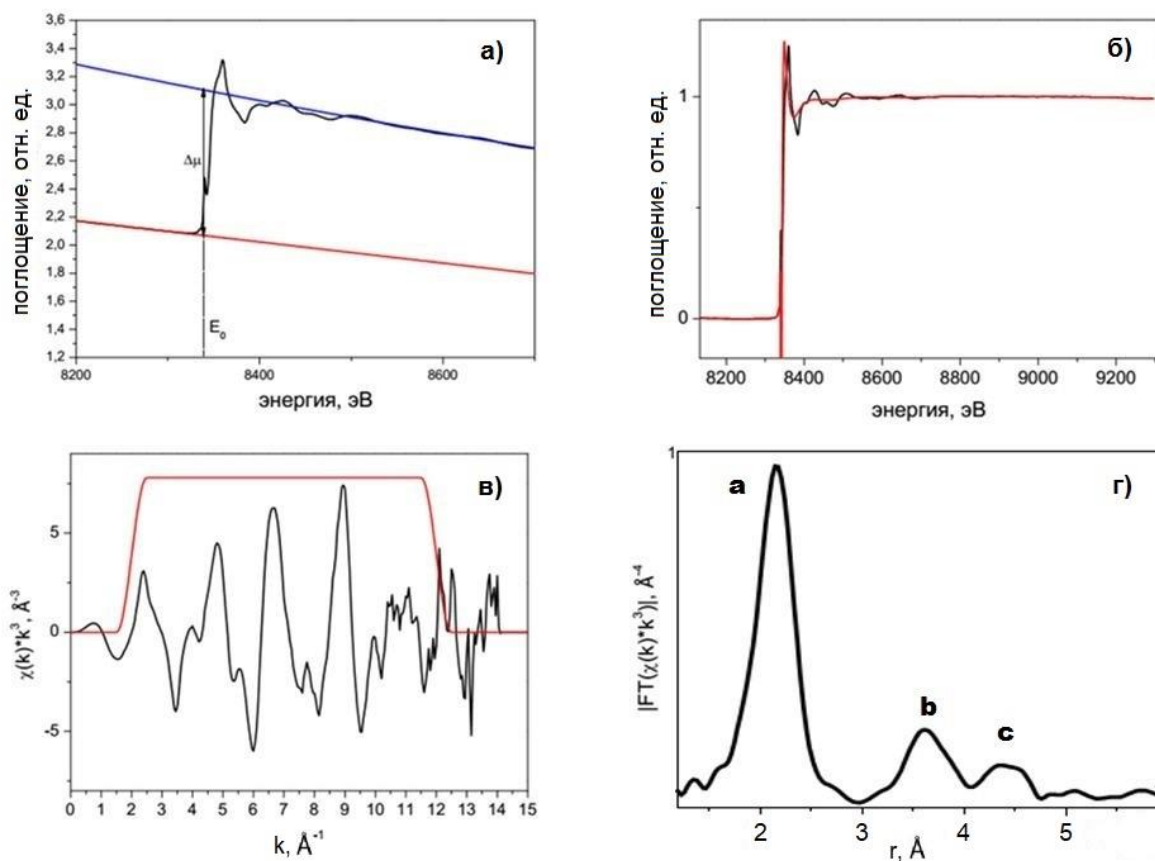


Рис. 2.14. Этапы обработки экспериментальных EXAFS спектров: а.) экспериментальный спектр, предкраевой фон, послекраевой фон, определение скачка поглощения и края поглощения; б.) нормализованная кривая рентгеновского спектра поглощения, а также неструктурная составляющая спектра $\mu_0(h\nu)$; в.) осциллирующая часть спектра $\chi(k) \cdot k^3$ и функция окна $W(k)$; г.) абсолютная величина Фурье-преобразования осциллирующей части спектра [120].

Выполняя Фурье-преобразование функции $\chi(k)$, можно выделить вклады в R-пространстве различных координационных сфер, как показано на Рис. 2.14.г. Пики а, б и с – это вклады первой, второй и третьей координационных сфер, соответственно. Фурье-образ отличается от функции радиального распределения тем, что содержит информацию как о парных, так и многоатомных функциях распределения [131,132]; положения пиков не соответствует реальным межатомным расстояниям из-за сдвига фаз $\phi_{ij}(k)$; форма пиков сильно искажена из-за нетривиальной зависимости амплитуды обратного рассеяния от k . Фурье-образ может дать только приближенное представление о геометрической структуре, и его полная интерпретация возможна только на основе моделирования.

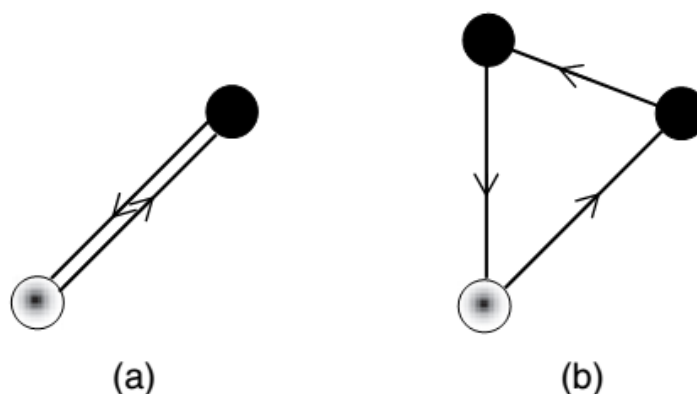


Рис. 2.15. Схематическое изображение путей рассеяния: с участием двух (а) и трех атомов (b). Поглощающий атом обозначен \odot [121].

2.6.4. Использование Фурье-подгонки для извлечения структурной информации из EXAFS-спектров

Одним из возможных подходов, позволяющих проводить анализ экспериментальных спектров EXAFS, является «path fitting», реализованный, в частности, в пакете программ Ifeffit [133] и соответствующих пользовательских интерфейсах Athena и Artemis [134]. Все конфигурации рассеяния фотоэлектрона, начинаясь с поглощающего атома, переходя к одному или нескольким соседним атомам и возвращаясь к поглощающему атому, вносят вклад в EXAFS сигнал. Эти конфигурации называются путями рассеяния («scattering paths»). Примеры таких путей показаны на Рис. 2.15. Данный «модельно-зависимый» подход основан на кумулянтном разложении различных путей рассеяния и требует некоторых предварительных знаний об исследуемой системе. Анализ начинается с выбора предварительной структурной геометрической модели, где указывается поглощающий атом, его положение и тип окружающих атомов, которые должны быть рассмотрены в подгонке. Источником информации для таких моделей служат кристаллографические данные, результаты расчетов методами молекулярной механики или квантово-химической оптимизации. Эффективные амплитуды рассеяния и фазовые сдвиги рассчитываются в рамках подхода многократного рассеяния при помощи программы Feff [135]. Далее, значения таких параметров, как межатомные расстояния R_i , координационные числа N_i , факторы Дебая-Уоллера σ_i^2 и химический сдвиг ΔE_0 уточняются путем минимизации функционала невязки теория-эксперимент.

В процессе подгонки минимизируется суммарный квадрат отклонения для всех точек Фурье преобразования рассматриваемой части спектра:

$$S = \sum_i (F(R)_i^e - F(R)_i^m)^2 \quad (2.22)$$

$F(R)_i^e$ – Фурье-преобразование ($F(R) = \frac{1}{2\pi} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n W(k) \chi(k) e^{2ikR} dk$, где k_{min} и k_{max} – минимальное и максимальное значение модуля волнового вектора фотоэлектрона осциллирующей части экспериментального спектра), $F(R)_i^m$ – Фурье-преобразование модельного спектра.

Качество подгонки определяется R-фактором:

$$R = \sum_i \frac{[Im(F_{exp}(R_i) - F_{theor}(R_i))]^2 + [Re(F_{exp}(R_i) - F_{theor}(R_i))]^2}{[Im_{exp}(F(R_i))]^2 + [Re(F(R_i))]^2} \quad (2.23)$$

подгонка считается удовлетворительной, если R-фактор меньше 0,05.

Данный метод исследования предоставляет следующие возможности в определении параметров локальной атомной структуры около поглощающего атома:

- 1) определение радиусов координационных сфер с $\Delta R/R \approx 1\%$;
- 2) определение координационных чисел $\Delta N/N \approx 10\%$;
- 3) определение факторов Дебая-Уоллера $\Delta\sigma/\sigma \approx 20\%$ [120].

Основным преимуществом данного подхода является возможность анализа структурных параметров за пределами первой координационной сферы, где часто содержится важная информация, которую невозможно получить от первой координационной сферы. Кроме того, такая подгонка не требует измерения эталона со схожей структурой и химическим составом. Пакет программ Iffefit, наряду с удобным графическим интерфейсом, предоставляет пользователю широкий выбор режимов обработки спектра. Главные недостатки программы и самого подхода заключаются в трудности анализа многократных путей рассеяния (фактически невозможно связать оптимизированные параметры многократного рассеяния с параметрами геометрической структуры) [120], необходимости первоначальной структурной модели, сильной зависимости качества полученных результатов от качества теоретических расчетов [136].

Спектры рентгеновского поглощения нанокompозитов $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ были получены на станции «Структурное материаловедение», расположенной на канале 1.36 Курчатовского центра синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт». Синхротронное излучение (СИ) на накопительном кольце «Сибирь-2» получают при помощи поворотного магнита с полем 1,7 Тл. При генерации синхротронного излучения энергия электронного пучка составляет 2,5 ГэВ, средний ток 60-70 мА, что позволяет получать синхротронное излучение с критической энергией 7,3 кэВ. Монохроматизация

рентгеновского излучения проводилась с помощью кристалла Si (111). EXAFS-спектры были получены на K -краях поглощения Zn ($E_K = 9659$ эВ) и Se ($E_K = 12658$ эВ) при комнатной температуре, диапазоны сканирования по энергии 9550–10450 эВ и 12550–13500 эВ, соответственно. Шаг сканирования – 1.5 эВ, со временем сканирования в точке – 10 сек. Все спектры были получены с диапазоном импульсного пространства $k \geq 13 \text{ \AA}^{-1}$. Обработка экспериментальных спектров EXAFS проводилась с использованием пакета программ IFFEFIT [133,134]. В качестве предварительных геометрических моделей, которые в последующем уточнялись по экспериментальному спектру, были выбраны геометрические модели ZnS и ZnSe с кубической структурой сфалерита, основанные на кристаллографических данных [137].

2.6.4. Абсорбционный УФ/ВИД спектральный анализ.

Абсорбционный спектральный анализ представляет собой прямой и простейший метод исследования оптических свойств и зонной структуры полупроводников и диэлектриков. Спектры пропускания в диапазоне длин волн от 200 нм до 1200 нм образцов нанокompозитов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}@\text{Al}_2\text{O}_3$, а также тонких пленок на гладкой стеклянной подложке со значением $x = 0, 0.15, 0.3, 0.52, 1$, были получены на УФ/Вид/БЛИК спектрофотометре Lambda-950 (PerkinElmer, США).

Точное определение спектральной зависимости коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$ из измеряемого на эксперименте спектра пропускания $T(h\nu)$ является нетривиальной задачей [181,182].

Для определения оптической плотности $D = \alpha d$ в условиях сильной интерференции света в образце может быть использована формула [183]:

$$D = -\ln\left(\frac{-(1-R)(1-R_0) + \sqrt{(1-R)^2(1-R_0)^2 + 4R_0^2T^2}}{2R_0T}\right) \quad (2.24)$$

где $R_0 = (\sqrt{\varepsilon_0} - 1)^2 / (\sqrt{\varepsilon_0} + 1)^2$ – коэффициент отражения света от полубесконечной фоновой среды с диэлектрической постоянной ε_0 , d – толщина пленки, R – коэффициент отражения.

Если интерференцией по тем или иным причинам можно пренебречь, то связь между коэффициентами пропускания T , отражения R и поглощения α записывают в виде:

$$T = \frac{(1-R)^2[1 + (\lambda\alpha/4\pi n)^2]}{e^{\alpha d} - R^2 e^{-\alpha d}} \quad (2.25)$$

Такое упрощение обосновано, если имеет место экспоненциальное убывание интенсивности света при прохождении сквозь кристалл. Например, для полупроводниковых пластин, в которых интерференция Фабри-Перо подавлена из-за сильного поглощения.

В области изменения прозрачности от $(1 - R)/(1 + R)$ до 10 %, поскольку $n^2 \gg k^2$, то есть $\frac{\lambda\alpha}{4\pi n} < 1$, для коэффициента пропускания T можно используется формула:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.26)$$

для α выражение будет выглядеть следующим образом:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1 - R)^2}{2T} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4T^2 R^2}{(1 - R)^4}} \right] \right\} \quad (2.27)$$

Для поглощающих тонких пленок, когда прозрачность $T < 10\%$ ($n^2 \gg k^2$) коэффициенты пропускания, отражения и поглощения в области связаны следующим соотношением [137-143]:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (2.28)$$

Выражение (2.27) справедливо, если показатель преломления n пленки больше, чем у подложки. Во всех случаях в данной работе значения n покрытий больше, чем у подложек ($n_{Glass} \sim 1.5$, $n_{ПАОА} \sim 1.65$, $n_{ZnS} \sim 2.4$, $n_{ZnSe} \sim 2.5$ в зависимости от длины волны [144,145]). Также толщина подложки должна быть намного больше толщины пленки (также соблюдается в данной работе - $d \sim 0,5$ мкм, толщина пленки ПАОА ~ 35 мкм, стеклянной подложки ~ 50 мкм). Выражение (2.27) позволяет рассчитать спектр поглощения $\alpha(\lambda)$ материала по экспериментально измеренным спектрам пропускания $T(\lambda)$ (без учета френелевских потерь на отражение R):

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{T}{(1 - R)^2} \quad (2.29)$$

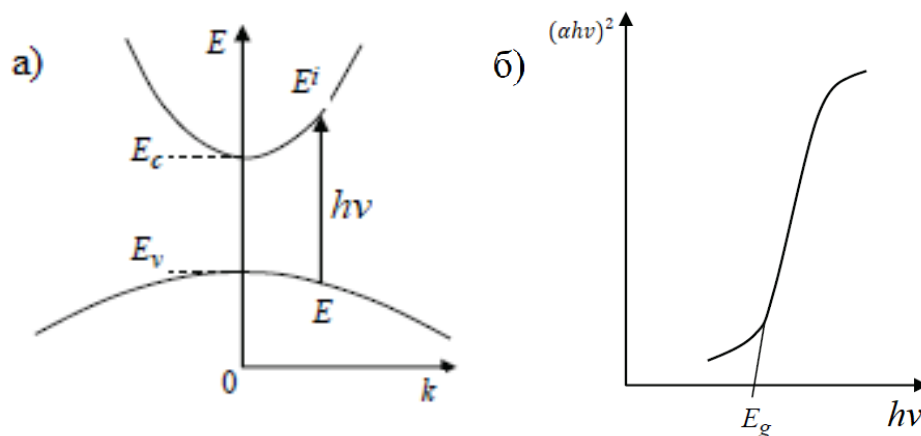


Рис. 2.16. Собственное поглощение при прямых межзонных переходах (а) и зависимость $(ahv)^2$ от hv при прямых разрешенных переходах. E и E' – энергии, соответственно, до и после взаимодействия с фотоном энергии hv .

Для корректного определения R для исключения отражения от задней грани вначале полируют лишь одну плоскость образца, причем выполняется условие $ad \gg 1$, и измеряют коэффициент отражения R во всей возможной области длин волн. Затем образец делается достаточно тонким ($ad \leq 1$ или $\frac{(1-R)}{(1+R)} > T > 10\%$ в области наибольшей прозрачности) для того, чтобы можно было надежно измерить интенсивность проходящего сквозь него пучка лучей в интересующей области длин волн. Коэффициент поглощения α определяется по формуле (2.25) при $T > 10\%$ или по формуле (2.29) при $T < 10\%$.

В данной работе использовалась упрощенная формула [181,183]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T \quad (2.30)$$

Упрощение является оправданным в случае слабо изменяющегося R по сравнению с T , что справедливо для области края поглощения и окрестностей экситонного пика, анализируемых в работе. Пренебрежение модуляцией отражения в исследуемой области создает небольшую одинаковую для всех образцов систематическую ошибку, которая не может повлиять на положение края фундаментального поглощения и экситонных максимумов.

Величина оптической ширины запрещенной зоны материала может быть рассчитана напрямую из его оптических свойств. Соотношение между энергией ширины запрещенной зоны E_g и коэффициентом поглощения задается формулой [146]:

$$\alpha \approx \left(\frac{A}{hv}\right) (hv - E_g)^k \quad (2.31)$$

где A – постоянная [147], $h\nu$ – энергия фотона и k – показатель степени, который зависит от типа полупроводника. Для прямозонных полупроводников $n = 1/2$, для непрямозонных полупроводников $n = 3/2$. Так как ZnS и ZnSe являются прямозонными полупроводниками, то коэффициент собственного поглощения для прямых разрешенных переходов выражается формулой:

$$\begin{aligned} \alpha h\nu &\approx A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}, & h\nu &\geq E_g \\ \alpha &= 0, & h\nu &< E_g \end{aligned} \quad (2.32)$$

Таким образом, для определения E_g по спектру поглощения для прямых разрешенных переходов необходимо построить график зависимости $(\alpha h\nu)^2$ в зависимости от $h\nu$. В идеальном случае в области края собственного поглощения экспериментальные данные должны ложиться на прямую линию с наклоном A^2 . Если экстраполировать эту прямую линию до пересечения с осью $h\nu$, то она пересечет ось $h\nu$ в точке $h\nu = E_g$ (Рис. 2.16).

Оптические свойства ТР ZnSSe в значительной степени зависят от условий напыления, таких, как вакуум и режимы испарения, а также от толщины слоя. В связи с этим, все измерения проводились на образцах, полученных при одинаковых условиях (вакуум, температура подложки).

Результаты и выводы по главе 2.

- 1) Создана экспериментальная установка высоковакуумного термического напыления, оснащенная средствами безмаслянной для создания высокого вакуума, не хуже 10^{-5} Па.
- 2) Синтезированы матрицы пористого анодного оксида алюминия с различными параметрами пористой структуры. Средние диаметры пор контролируемо меняются в диапазоне от 35 до 69 нм, а расстояния между центрами пор от 91 до 180 нм.
- 3) С использованием высоковакуумного термического напыления разработана методика формирования нанокompозита представляющего собой упорядоченный массив наночастиц твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} в матрице пористого анодного оксида алюминия. Форма и диаметр наночастиц повторяют форму и диаметр пор матрицы.

Глава 3. Аттестация структурного и химического состояния

3.1 Исследования методом рентгеновской дифракции

На Рис. 3.1а,б приведены дифрактограммы используемых в данной работе порошков сульфида и селенида цинка. На дифрактограмме селенида цинка наблюдаются только пики, соответствующие структуре сфалерита. Основу ZnS составляет кубическая фаза, однако также наблюдается фаза вюрцита (<4 %) с рефлексами слабой интенсивности.

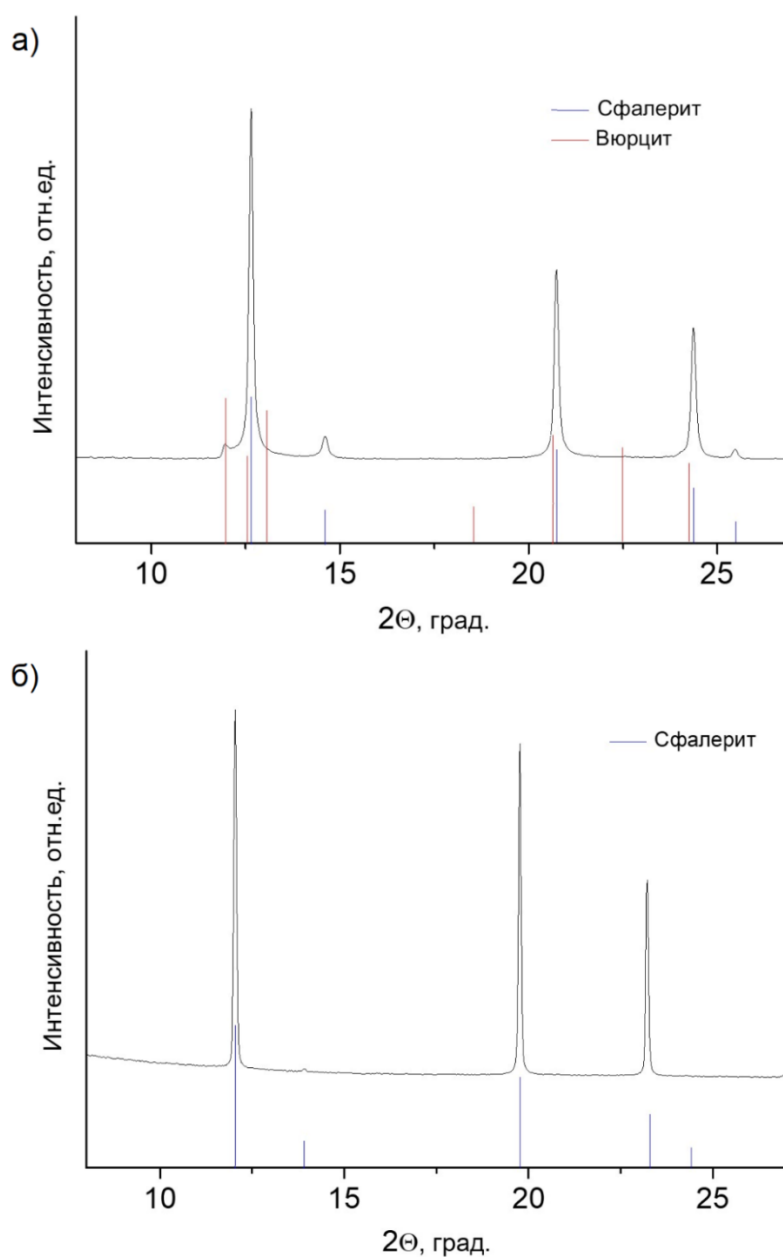


Рис. 3.1. Дифрактограммы порошков сульфида (а) и селенида цинка (б), а также соответствующие им штрих-дифрактограммы из картотеки JCPDS со структурой сфалерита (синие линии) и вюрцита (красные линии). ZnS – сфалерит (JCPDS 05-0566), вюрцит (JCPDS 36–1450); ZnSe – сфалерит (JCPDS 37-1463), вюрцит (JCPDS 15-105).

На Рис. 3.2 представлены дифрактограммы исходных смесей порошков ZnS и ZnSe, которые испарялись для получения твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} . Относительные атомные концентрации исходных порошков рассчитаны по дифрактограммам с помощью полнопрофильного метода Ритвельда.

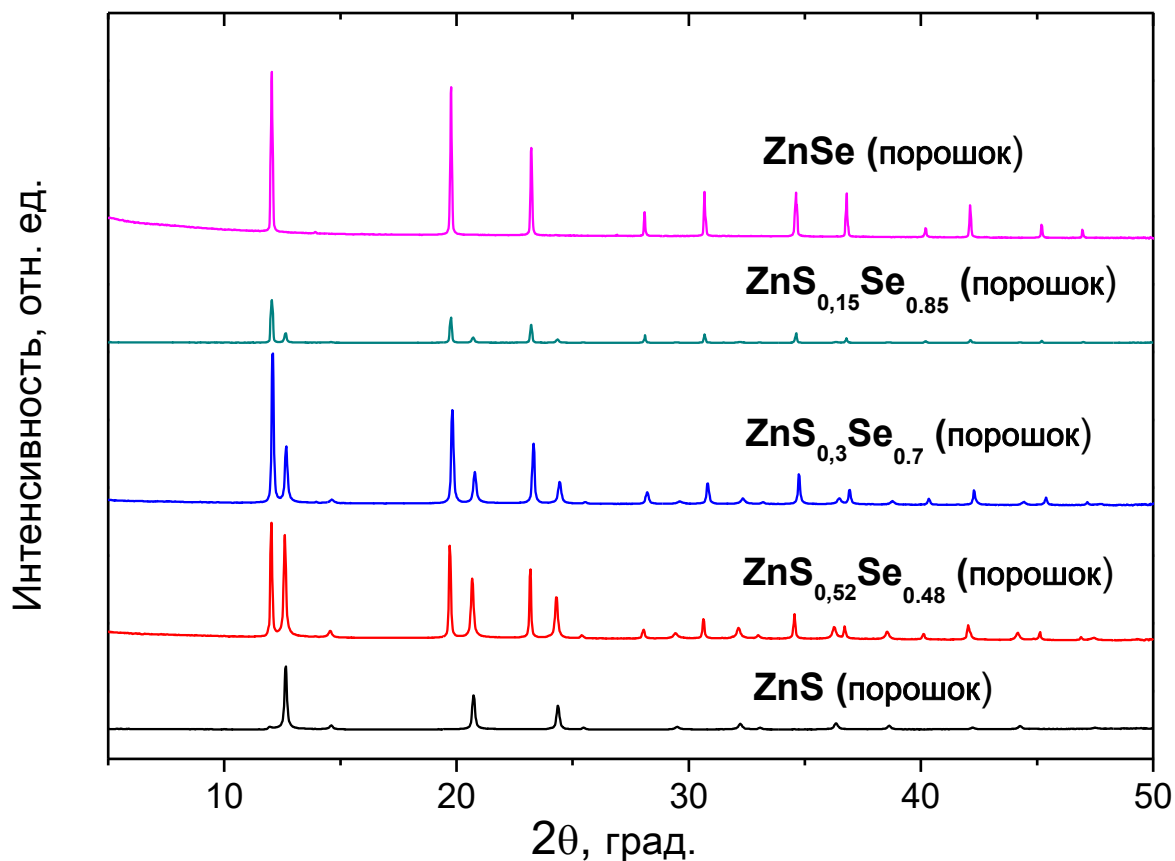
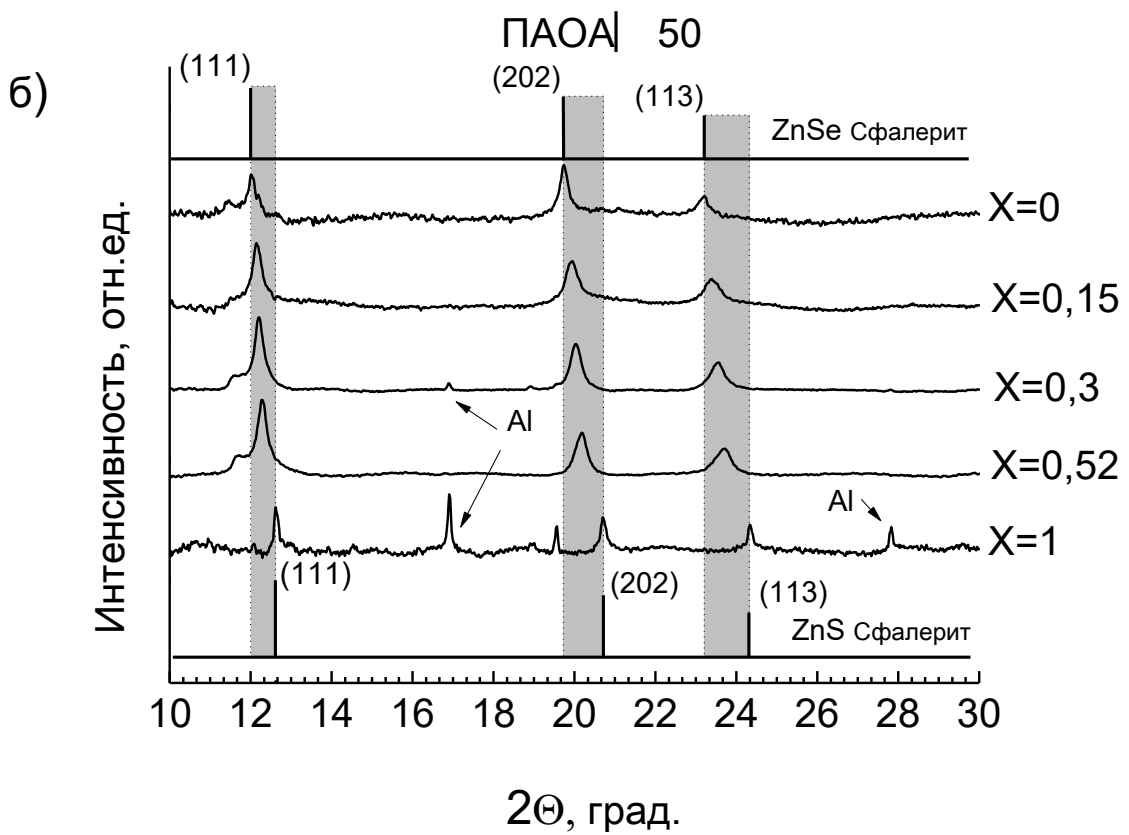
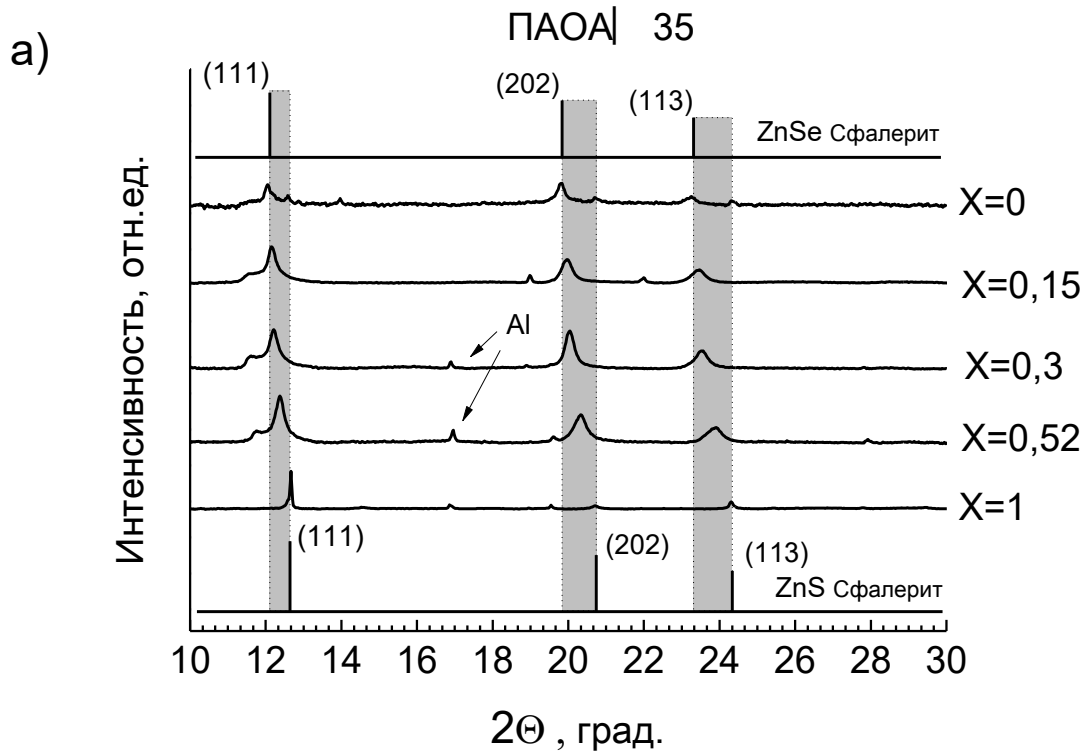


Рис. 3.2. Дифрактограммы исходных порошков.

На Рис. 3.3а,б,в представлены дифрактограммы образцов, напыленных на мембраны с различным диаметром пор. Рентгеноструктурный анализ показал, что структура полученных твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} – смесь кубической фазы типа сфалерит с гексагональной структурой вюрцита с преобладанием сфалеритной фазы. На всех образцах можно наблюдать три хорошо определенных пика дифракции, соответствующих плоскостям (111), (202) и (113) кристаллической решетки типа сфалерит. Однако также на дифрактограммах можно выделить слабоинтенсивный рефлекс (100) вюрцитной фазы (причём единственный) и пик (111) Al (Рис. 3.3г). Наличие последнего объясняется небольшим количеством алюминия, который остался после селективного удаления алюминия в растворе $CuCl_2$ и 5% HCl , в процессе подготовки матриц ПАОА. Как известно, соединение со структурой сфалерита более стабильно, чем со структурой вюрцита, однако разница энергий их образования не велика (несколько %)

и энтальпия перехода составляет лишь ~ 1 кДж/моль. Кроме того, стабильность сфалерита и вюрцита зависят от небольших отклонений состава от стехиометрического: сфалерит более стабилен при дефиците Zn, а вюрцит – при избытке Zn. Кроме того, возникновение гексагональной фазы вюрцита может быть связано с наличием дефектов упаковки, энергия появления которых для данного материала относительно низкая. Особенно это существенно для тонких пленок, в процессе роста которых в результате дефектов упаковки возникают плоскости двойникования, формирующие гексагональные прослойки [94,105]. При этом на дифрактограмме образуются слабоинтенсивные рефлексы вблизи слоевых линий (для ГЦК решетки – это плоскость (111)), что наблюдается для исследуемых в работе образцов.

На дифрактограммах Рис. 3.3*а,б,в* с изменением x (доли S) от нуля до единицы наблюдается смещение пиков сфалерита и пика вюрцита в сторону больших углов 2θ (на Рис. 3.3*а,б,в* отмечена область, в пределах которой сдвигаются пики при изменении состава от ZnS к ZnSe), что свидетельствует об уменьшении параметра решетки. Причиной уменьшения постоянной решетки является замещение атомов селена в узлах кристаллической решетки TP ZnS_xSe_{1-x} атомами серы, имеющими меньший атомный (ионно-ковалентный) радиус. Результаты по определению параметра решетки представлены Табл.3.1. Параметр решетки в пределах ошибки не зависит от диаметра пор матрицы-подложки. В предположении, что для исследуемых структур выполняется правило Вегарда, был построен график линейной зависимости постоянной решетки от состава (Рис. 3.4), по которому был определен состав TP ZnS_xSe_{1-x}. Результаты показали, что значение x в исследуемых образцах TP ZnS_xSe_{1-x} монотонно увеличивается с увеличением мольного отношения ZnS/ ZnSe в исходной смеси порошков, что позволяет контролируемо задавать состав синтезируемого TP. Далее, в Разделе 3.2 данный результат подтверждается исследованиями методом РФЭС.



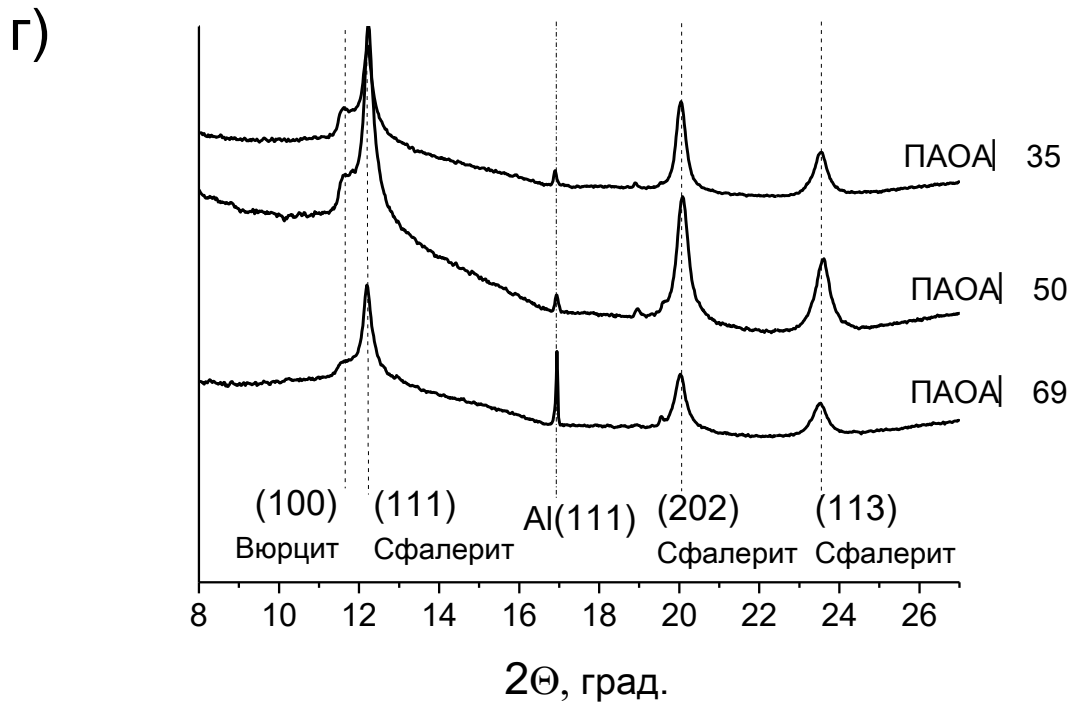
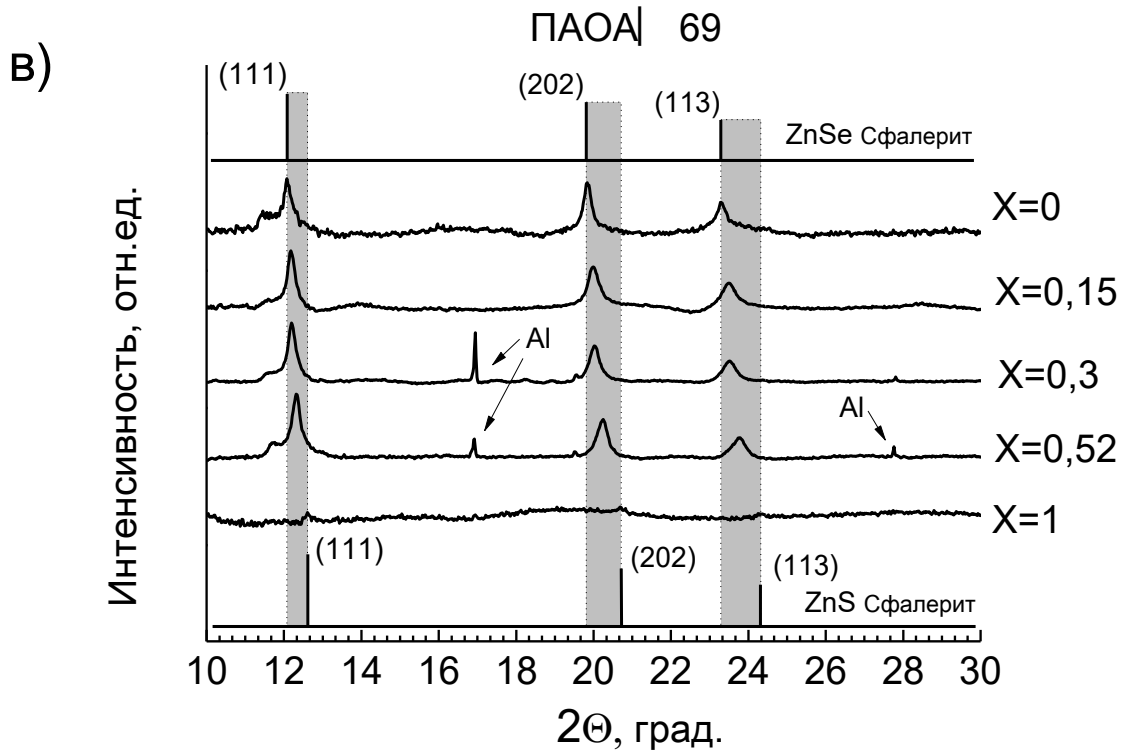


Рис.3.3. Дифрактограммы образцов с различным составом (x – количественное содержание серы в ZnS_xSe_{1-x}), напыленных на мембраны ПАОА со средним диаметром пор: а – 35 нм (ПАОА_35), б – 50 нм (ПАОА_50), в – 69 нм (ПАОА_69). Позиции пиков гексагональной (вюрцит) и кубической (сфалерит) структур для образцов $ZnS_{0,3}Se_{0,7}$, напыленных на матрицы с различным диаметром пор – г.

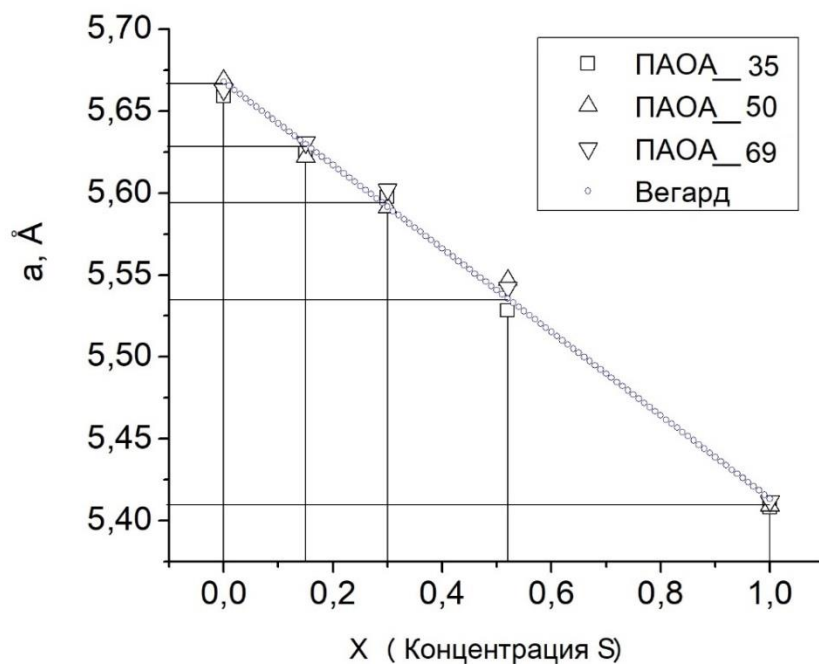


Рис. 3.4. Зависимость постоянной решетки от состава x ТР $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$.

Таблица 3.1. Параметры решетки и размеры ОКР образцов.

Обозначение образца	Параметр решетки, Å	Размер ОКР, нм
ZnS порошок	5,412(3)	54(17)
ZnS@ПАОА_35	5,408(5)	18(3)
ZnS@ПАОА_50	5,409(5)	16(5)
ZnS@ПАОА_69	5,412(5)	19(6)
ZnS/Стекло	5,418(5)	20(5)
ZnS _{0,52} Se _{0,48} @ПАОА_35	5,528(5)	14(3)
ZnS _{0,52} Se _{0,48} @ПАОА_50	5,546(5)	14(4)
ZnS _{0,52} Se _{0,48} @ПАОА_69	5,542(5)	14(4)
ZnS _{0,52} Se _{0,48} /Стекло	5,558(5)	19(4)
ZnS _{0,3} Se _{0,7} @ПАОА_35	5,597(5)	17(3)
ZnS _{0,3} Se _{0,7} @ПАОА_50	5,591(5)	16(3)
ZnS _{0,3} Se _{0,7} @ПАОА_69	5,602(5)	18(5)
ZnS _{0,3} Se _{0,7} /Стекло	5,601(5)	21(5)
ZnS _{0,15} Se _{0,85} @ПАОА_35	5,624(5)	15(4)
ZnS _{0,15} Se _{0,85} @ПАОА_50	5,621(5)	14(4)
ZnS _{0,15} Se _{0,85} @ПАОА_69	5,631(5)	16(5)
ZnS _{0,15} Se _{0,85} /Стекло	5,640(5)	19(5)
ZnSe@ПАОА_35	5,665(5)	18(3)
ZnSe@ПАОА_50	5,665(5)	16(5)
ZnSe@ПАОА_69	5,672(5)	19(6)
ZnSe/Стекло	5,682(5)	21(6)
ZnSe порошок	5,674(3)	106(17)

В Табл. 3.1 представлены значения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), полученные по дифракционным данным. Размеры ОКР для $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ были рассчитаны по формуле Селякова-Шеррера [111]. Выявлено, что размеры ОКР при изменении диаметров пор матрицы-подложки не претерпевают значительных изменений и составляют в среднем 16 нм. При формировании ТР в матрице ПАОА для всех составов наблюдается уменьшение параметра решетки в пределах $0,004 - 0,01 \text{ \AA}$ по сравнению с тонкими пленками на гладкой стеклянной подложке, что может быть связано с микронапряжениями. Основным источником упругих напряжений является различие коэффициентов термического расширения (КТР) пленки и подложки. КТР для стекла ($\alpha = 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), практически совпадающий с КТР ПАОА ($10,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [196]), превышает соответствующие значения для ZnS ($6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и ZnSe ($7,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). При охлаждении образцов с $350 \text{ }^\circ\text{C}$ до комнатной температуры в напыленном конденсате возникают упругие напряжения сжимающего характера, величина которых, не смотря на примерное равенство между КТР стекла и ПАОА, за счет более развитой межфазной границы больше у ПАОА.

3.2. Исследования элементного состава поверхности и приповерхностных слоев нанокompозитов ZnS_xSe_{1-x} методом РФЭС

Спектры всех образцов, полученных напылением на матрицы с разным диаметром пор, но с одинаковым составом, практически идентичны. В качестве примера на Рис. 3.5 представлен обзорный РФЭС спектр образца $ZnS_{0.3}Se_{0.7}$. Анализ спектров показал (как видно из Рис. 3.5), что на свободной поверхности образцов имеются углеродсодержащие загрязнения и кислородосодержащие примеси, которые образовались в результате воздействия воздушной среды. При этом пик $1s$ углерода и пик $1s$ кислорода практически полностью исчезают после травления ионами Ag^+ в течение 1 мин (соответствует удалению ~2-3 нм слоя), что свидетельствует о высокой чистоте полученных образцов и отсутствии посторонних примесей, которые могли бы оказать влияние на оптические и др. свойства.

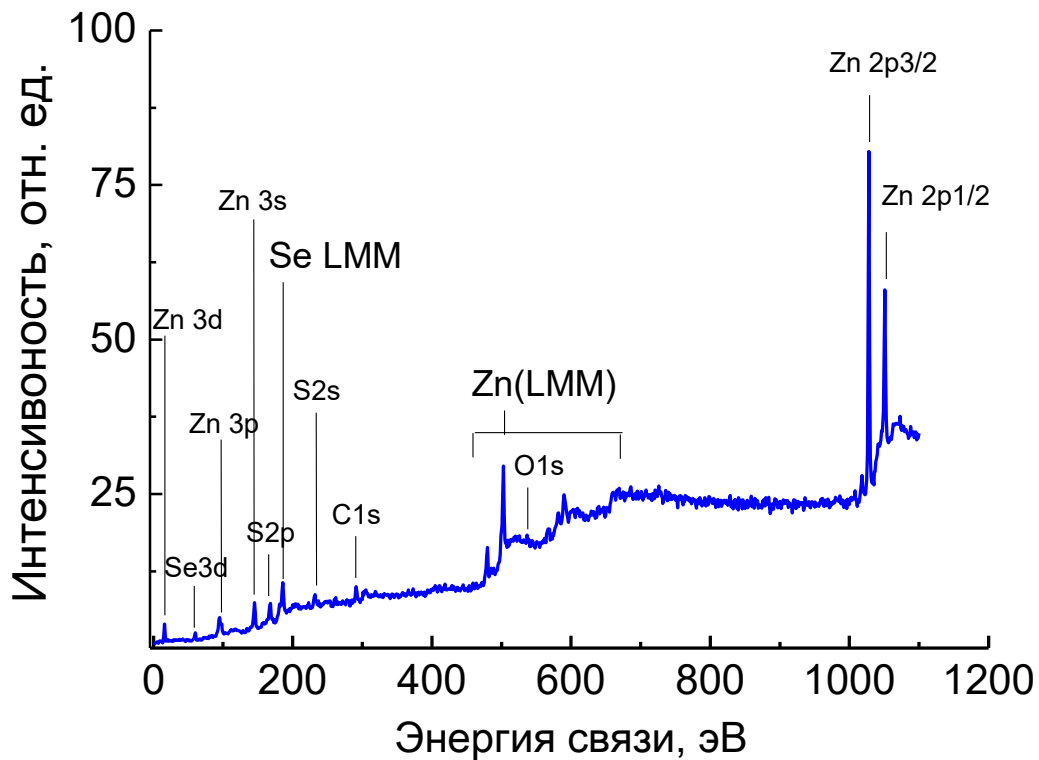


Рис.3.5. Обзорный РФЭС спектр образца $ZnS_{0.3}Se_{0.7}$.

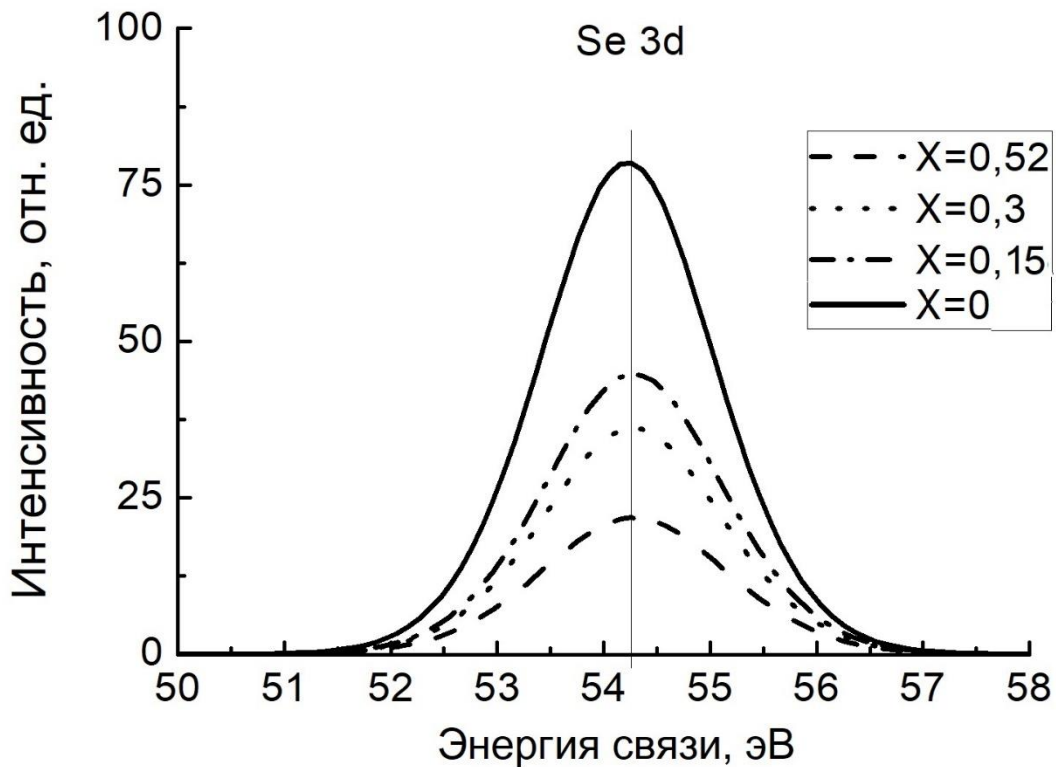


Рис.3.6. Линия $Se3d$ в зависимости от x – относительного содержания серы.

На Рис. 3.6 представлен спектр $Se3d$ для тройных соединений во всем диапазоне составов. Видно, что с уменьшением концентрации серы интенсивность пика $Se3d$ увеличивается монотонно.

Для оценки относительных концентраций S и Se были проанализированы спектры $S2p$ и $Se3p$. Стоит отметить, что линия $S2p$ перекрывается с $Se3p$, и для точного определения концентраций элементов было произведено их разложение на составляющие. 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 описан одиночным ассиметричным 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 $j^+=1+ms=3/2$ и $j^-=1-ms=1/2$. 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 [113]. Результаты разложения спектров $S2p$ и $Se3p$ для наноструктур во всем диапазоне составов представлены на Рис. 3.7. На основе данного разложения был произведен расчет концентраций элементов для образцов всех составов.

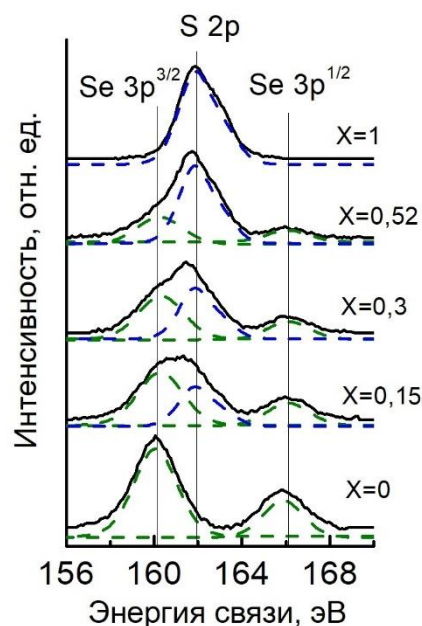


Рис.3.7. Линии S2p и Se3p в зависимости от x – относительного содержания серы.

Сплошная линия – эксперимент, пунктирная линия – разложение на отдельные линии.

Элементный состав ТР после травления ионами Ag^+ в течение 1 минуты (удаление ~2-3 нм поверхностного слоя) в сравнении с атомными концентрациями, рассчитанными по данным рентгеновской дифракции, представлен в Табл. 3.2. Можно сделать вывод о том, что данные РФЭС по элементному составу ТР ZnS_xSe_{1-x} подтверждают результаты рентгеновской дифракции о монотонном увеличении значения x в исследуемых образцах с увеличением мольного отношения $ZnS/ZnSe$ в исходной смеси порошков.

Таблица 3.2. Маркировка и элементный состав исходных порошков и синтезированных образцов ZnS_xSe_{1-x} .

Образец	Атомные концентрации по данным рентгеновской дифракции, %			Атомные концентрации синтезированных образцов (поверхность) по данным РФЭС, %		
	Zn	S	Se	Zn	S	Se
ZnS	50±5	50±5	–	51±5	49±5	–
ZnS _{0,52} Se _{0,48}	50±5	26±5	24±5	49±5	28±5	23±5
ZnS _{0,3} Se _{0,7}	50±5	15±5	35±5	53±5	14±5	33±5
ZnS _{0,15} Se _{0,85}	50±5	8±5	42±5	55±5	15±5	30±5
ZnSe	50±5	–	50±5	55±5	–	45±5

Элементный состав поверхности исследуемых образцов, полученных вакуумным термическим испарением смеси порошков ZnS и ZnSe на пористые матрицы ПАОА практически не меняется с изменением параметров матрицы и идентичен составу тонких пленок, полученных в работе [49]. Таким образом, показано, что параметры пористой матрицы ПАОА (диаметр пор, расстояние между порами) не оказывают заметного влияния на элементный состав наноструктур. Стоит отметить, что в данной работе в силу трудности реализации эксперимента не была исследована граница раздела оксидная матрица/ полупроводник, состав на которой может заметно отличаться, и которая может составить предмет дальнейшего исследования.

Результаты и выводы по главе 3.

Элементный состав твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} может быть задан соотношением ZnS/ZnSe в исходной смеси напыляемого материала. Кристаллическая структура полученных твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} – преимущественно сфалерит с небольшим присутствием гексагональной фазы вюрцита. Параметр решетки и средневзвешенные радиусы первых двух координационных сфер твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} как для планарных структур, так и для композитов, изменяются линейно с составом в соответствии с правилом Вегарда.

Глава 4. EXAFS-исследования нанокomпозитов на базе наноструктур TP ZnS_xSe_{1-x} в матрицах нанопористого оксида алюминия.

На Рис.4.1. представлены нормированные осциллирующие части и их фурье-образы, полученные из EXAFS-спектров поглощения на К-краях Zn (Рис.4.1в,г) и Se (Рис.4.1д,е) для исходного порошка ZnSe и на К-крае Zn (Рис.4.1а,б) для исходного порошка ZnS. На фурье-образах наблюдаются хорошо выраженные пики первых трех координационных сфер, обозначенные а, б и с соответственно. Для ZnS пики от второй и

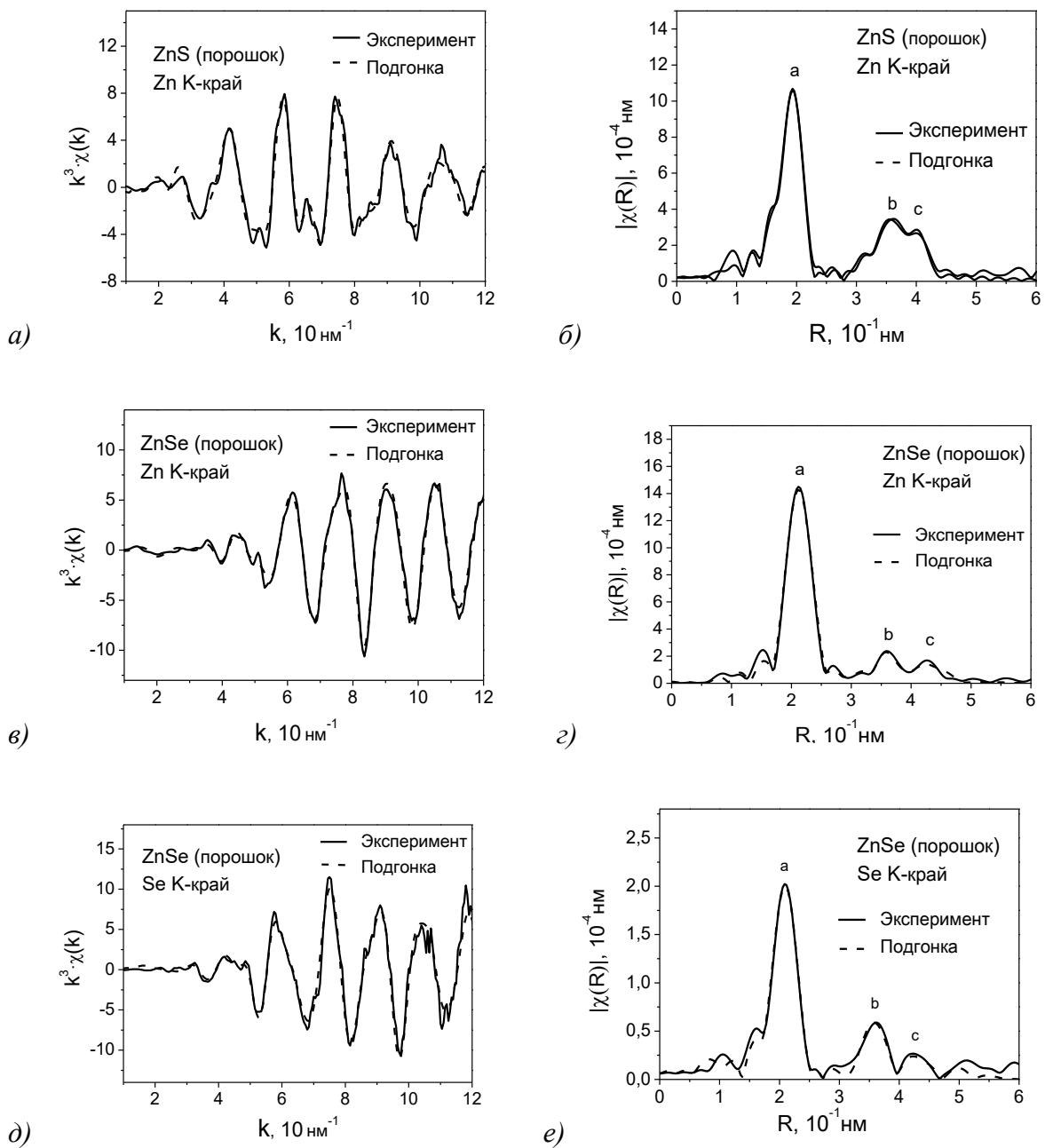


Рис.4.1. Нормированные осциллирующие части (НОЧ) EXAFS-спектров и соответствующие им Фурье-образы. а),б) – ZnS порошок, данные по К-краю Zn; в), г) – ZnSe порошок, данные по К-краю Zn; д),е) – ZnSe порошок, данные по К-краю Se.

третьей сферы сливаются в дуплет. Рассчитанные методом обратного Фурье-преобразования параметры локального атомного окружения для исходных порошков ZnSe и ZnS, тонких пленок, напыленных на гладкую поверхность подложки из поликора, представлены в Табл. 4.1. Также для сравнения в таблице приведены кристаллографические данные и данные, полученные из FEFF-модели (рассчитанной с помощью, входящей в пакет IFFEFIT, программы FEFF-6). Как для исходного порошка ZnSe, так и для ZnS межатомные расстояния первых трех координационных сфер в пределах погрешности совпадают с кристаллографическими значениями для ZnSe и ZnS с кубической структурой сфалерита [136], что согласуется с результатами дифракции (Глава 3, раздел 3.1.). Координационные числа были определены как 4, 12 и 12 соответственно для первой, второй и третьей координационных сфер. Для пленки на поликоровой гладкой подложке наблюдаются отклонения, связанные с уменьшением координационных чисел.

Таблица 4.1. Параметры локального атомного окружения исходных порошков ZnS и ZnSe. R_i — межатомные расстояния для i -той координационной сферы, N_i — координационные числа, σ_i^2 — факторы Дебая-Уоллера в 10^{-3}Å^{-2} .

Данные по К-краю Zn									
Образцы	Первая к.с.			Вторая к.с.			Третья к.с.		
	$R_1, \text{Å}$	N_1	σ_1^2	$R_2, \text{Å}$	N_2	σ_2^2	$R_3, \text{Å}$	N_3	σ_3^2
	Zn-S			Zn-Zn			Zn-S ₂		
Кристаллография[114]	2,34	4,0	—	3,82	12	—	4,48	12	—
FEFF-Модель	2,34	4,0	—	3,81	12	—	4,48	12	—
Пленка на поликоре	2,33	3,3	—	3,82	—	—	—	—	—
ZnS порошок	2,34	4,0	6,0	3,85	12	15,0	4,48	12	15,6
Данные по К-краю Se									
	Se-Zn			Se-Se			Se-Zn ₂		
	$R_1, \text{Å}$	N_1	σ_1^2	$R_2, \text{Å}$	N_2	σ_2^2	$R_3, \text{Å}$	N_3	σ_3^2
	Se-Zn			Se-Se			Se-Zn ₂		
Кристаллография[114]	2,45	4,0	—	4,00	12	—	4,70	12	—
FEFF-Модель	2,45	4,0	—	4,01	12	—	4,70	12	—
Пленка на поликоре	2,46	2,9	—	—	—	—	—	—	—
ZnSe порошок	2,44	4,0	5,6	4,01	12	18,2	4,68	12	18,1
FEFF-Модель	2,45	4,0	—	4,00	12	—	4,70	12	—
Пленка на поликоре	2,45	3,7	—	—	—	—	—	—	—
ZnSe порошок	2,45	4,0	4,9	4,03	12	10,9	4,72	12	12,9

На Рис.4.2. представлены нормированные осциллирующие части и их фурье-образы, полученные из EXAFS-спектров поглощения на К-крае Zn и для наноструктур ZnS_xSe_{1-x} , полученных напылением на матрицы ПАОА со средним диаметром пор 35 нм (а), 48 нм (б) и 69 нм (в).

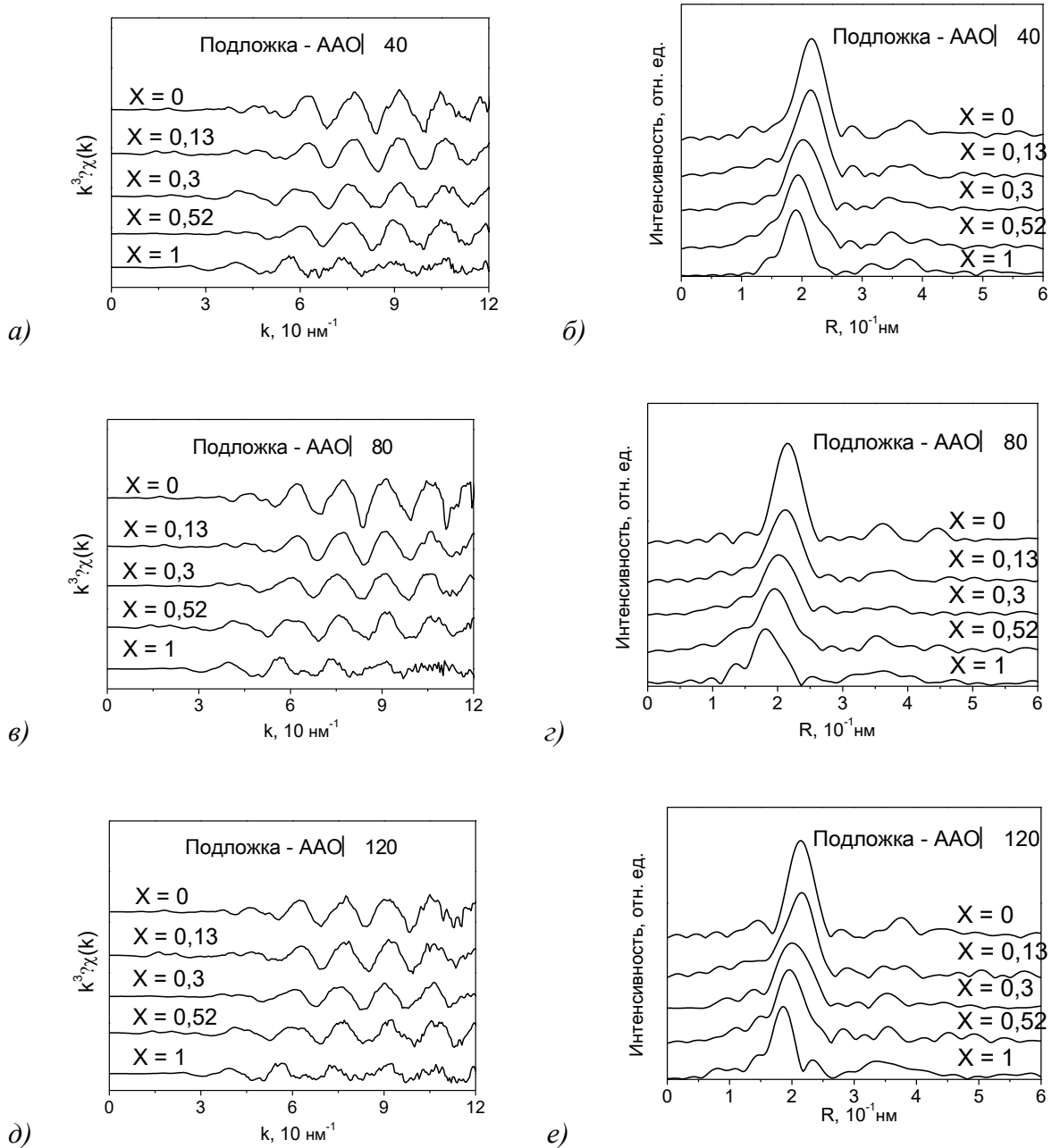


Рис.4.2. Нормированные осциллирующие части и фурье-образы EXAFS-спектров на К-крае Zn для наноструктур ZnS_xSe_{1-x} , полученных напылением на матрицу ПАОА со средним диаметром пор: а, б – 35 нм; в, г – 48; д, е – 69 нм.

На фурье-образах Рис.4.2а,б,в при увеличении значения x (концентрации S) наблюдается смещение наиболее интенсивного пика, соответствующего первой координационной сфере, в сторону меньших расстояний. что свидетельствует об

уменьшении радиуса первой координационной сферы. При этом для промежуточных составов пик уширяется, что связано с наличием двух сортов атомов (S и Se) в ближайшем окружении Zn. Атомы серы, имеющие меньший атомный (ионно-ковалентный) радиус, замещают атомы селена в узлах кристаллической решетки TP ZnS_xSe_{1-x} , что приводит к монотонному уменьшению средневзвешенной длины химической связи от значения, соответствующего Zn-Se (2,454 Å) к значению, соответствующему Zn-S (2,344 Å). Данный результат согласуется с информацией, полученной из рентгеновской дифракции в разделе 3.1. Для анализа композиционной зависимости парциальных длин химических связей использовался метод Фурье-подгонки (см. раздел 2.6.2) в подгонке одновременно использовались две геометрические модели ZnS и ZnSe с кубической структурой сфалерита. Данный подход позволил разделить вклады в первую координационную сферу атомов Zn от атомов S и Se. Параметры локальной атомной структуры наноструктур $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ представлены в Табл.4.2.

Таблица 4.2. Параметры локального атомного окружения атомов Zn для наноструктур ZnS_xSe_{1-x} , полученных напылением на матрицы ПАОА. R_i — межатомные расстояния для i -той координационной сферы, N_i — координационные числа, σ_i^2 — факторы Дебая-Уоллера в 10^{-3}Å^{-2} .

Данные по К-краю Zn							
Образцы	Первая координационная сфера						Вторая к.с.
	Zn-S			Zn-Se			Zn-Zn
	$R_1, \text{Å}$	N_1	σ_1^2	$R_1, \text{Å}$	N_1	σ_1^2	$R_2, \text{Å}$
ZnS_35	2.35	3.0	6	—	—	—	3.80
ZnS _{0,52} Se _{0,48} _35	2.33	2.3(53%)	6	2.44	2.0(46%)	5	3.90
ZnS _{0,3} Se _{0,7} _35	2.34	1.3(30%)	6	2.44	3.0(70%)	5	3.95
ZnS _{0,13} Se _{0,87} _35	2.34	0.7(16%)	6	2.45	3.6(84%)	5	4.00
ZnSe_35	—	—	—	2.45	4.6	6	4.01
ZnS_50	2.35	3.0	7	—	—	—	3.83
ZnS _{0,52} Se _{0,48} _50	2.34	2.3(53%)	6	2.44	2.0(46%)	5	3.90
ZnS _{0,3} Se _{0,7} _50	2.33	1.0(25%)	6	2.44	3.0(75%)	5	3.92
ZnS _{0,13} Se _{0,87} _50	2.33	0.7(16%)	7	2.45	3.6(84%)	5	3.98

ZnSe_50	—	—	—	2.47	4.7	6	4.03
ZnS_69	2.35	2.6	5	—	—	—	3.85
ZnS _{0,52} Se _{0,48} _69	2.36	2.3(52%)	4	2.44	2.1(48%)	5	3.90
ZnS _{0,3} Se _{0,7} _69	2.34	1.1(26%)	6	2.44	3.2(74%)	5	3.94
ZnS _{0,13} Se _{0,87} _69	2.35	0.7(16%)	7	2.45	3.8(84%)	5	3.99
ZnSe_69	—	—	—	2.46	4.3	6	4.05
Данные по К-краю Se							
Образцы	Первая координационная сфера						Вторая к.с.
	Se-Zn			S-Zn			Se-Se
	$R_1, \text{Å}$	N_1	σ_1^2	$R_1, \text{Å}$	N_1	σ_1^2	$R_2, \text{Å}$
ZnSe_35	2.45	3.7	4	—	—	—	4.01
ZnSe_50	2.45	4.3	5	—	—	—	3.98
ZnSe_69	2.47	4.3	5	—	—	—	3.98

Параметры локального атомного окружения ZnS и ZnSe, темплатированных в матрицу, более близки к кристаллографическим, нежели у тонкой пленки, напыленной на гладкую поликоровую подложку. Это может быть связано с различием механизмов роста пленок на гладкой поверхности оксида алюминия и наноструктур в матрице. Механизм формирования локальной атомной структуры, в зависимости от количества компонентов, составляющих материал и природы матрицы, может быть достаточно сложным. У двухкомпонентного пара в замкнутом или квазизамкнутом объеме (в порах матрицы Al₂O₃) вероятность взаимодействия компонентов пара с образованием химического соединения выше за счет большей вероятности возможных столкновений и времени нахождения одного компонента вблизи второго. С плоской свободной поверхности сера и селен реиспаряются значительно легче, чем с развитой поверхности пористой матрицы. Вероятно, именно данный фактор определяет установленные особенности формирования локальной структуры наноструктур сульфида и селенида цинка, полученных в каналах пористых матриц.

Для всех образцов, напыленных на матрицы ПАОА (Рис.4.3а-е), средневзвешенный радиус первой координационной сферы ($\langle R_1 \rangle$) (это средневзвешенная длина химической связи Zn-S и Zn-Se) и средневзвешенный радиус второй координационной сферы ($\langle R_2 \rangle$) (средневзвешенное расстояние Zn-Zn) увеличиваются с уменьшением x линейно, а также совпадают в пределах ошибок (0,025 Å для R_1 и 0,04 Å для R_2) с соответствующими межатомными расстояниями, значения которых получены из данных по рентгеновской

дифракции ($R_1 = \frac{\sqrt{3}}{4}a$; $R_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}a$). То есть для средневзвешенных радиусов первых двух координационных сфер, как и для параметра решетки, выполняется правило Вегарда.

Парциальные длины химических связей Zn-S и Zn-Se в ZnS_xSe_{1-x} в пределах погрешности (0,025 Å) совпадают со значениями химических длин связей соответственно в чистых ZnS и ZnSe (Рис. 4.4б,в,г). Совпадение (в пределах погрешности) в расстояниях с крайними элементами твердого раствора свидетельствует об аналогичности характеристик связей, таких как ионность связи и атомный потенциал, между связями в ZnS_xSe_{1-x} и, соответственно, ZnS и ZnSe. С другой стороны, несоответствие реальных длин химических связей Zn-S и Zn-Se композиционно усредненных приводит к заметному локальному разупорядочению. Для того, чтобы охарактеризовать зависимости длины связей Zn-S и Zn-Se от состава, можно ввести безразмерный коэффициент релаксации [148,149]:

$$e = \frac{R_{ZnSe}^{ZnS:Se} - R_{ZnS}^0}{R_{ZnSe}^0 - R_{ZnS}^0} \quad (4.1)$$

где $R_{ZnSe}^{ZnS:Se}$ - длина связи Zn-Se вокруг примеси Se в кристалле ZnS, R_{ZnSe}^0 и R_{ZnS}^0 - длины связей Zn-Se и Zn-S соответственно. На Рис.4.4а схематически представлено изменение длин связей Zn-S и Zn-Se в зависимости от состава ZnS_xSe_{1-x} . Предельный случай с $e = 0$ соответствует минимальной релаксации, что соответствует VCA (Virtual Crystal Approximation – приближение виртуального кристалла). Предельный случай с $e = 1$ соответствует полной релаксации длин химических связей (длины связей остаются такими же, как в бинарных соединениях, что соответствует модели чередующихся связей или пределу Полинга). В работе [149] на основе метода поля валентных сил было показано, что параметр релаксации e может быть выражен, как функция характеристик компонентов, составляющих твердый раствор:

$$e \approx \left[1 + \left(\frac{2}{3} - \frac{f_i}{2} \right) \left(\frac{R_{ZnS}^0}{R_{ZnSe}^0} \right)^3 \right]^{-1} \quad (4.2)$$

где f_i – ионность связи по Филипсу. Рассчитанные по формуле (4.2) значения коэффициента релаксации $e = 0,7 - 0,78$ в пределах ошибки удовлетворяют экспериментальным значениям, рассчитанным по формуле (4.1). Полученная структурная информация о парциальных длинах связей в ZnS_xSe_{1-x} свидетельствует о том, что атомы отклоняются со своих идеальных позиций, заданных правилом Вегарда на уровне ближнего порядка.

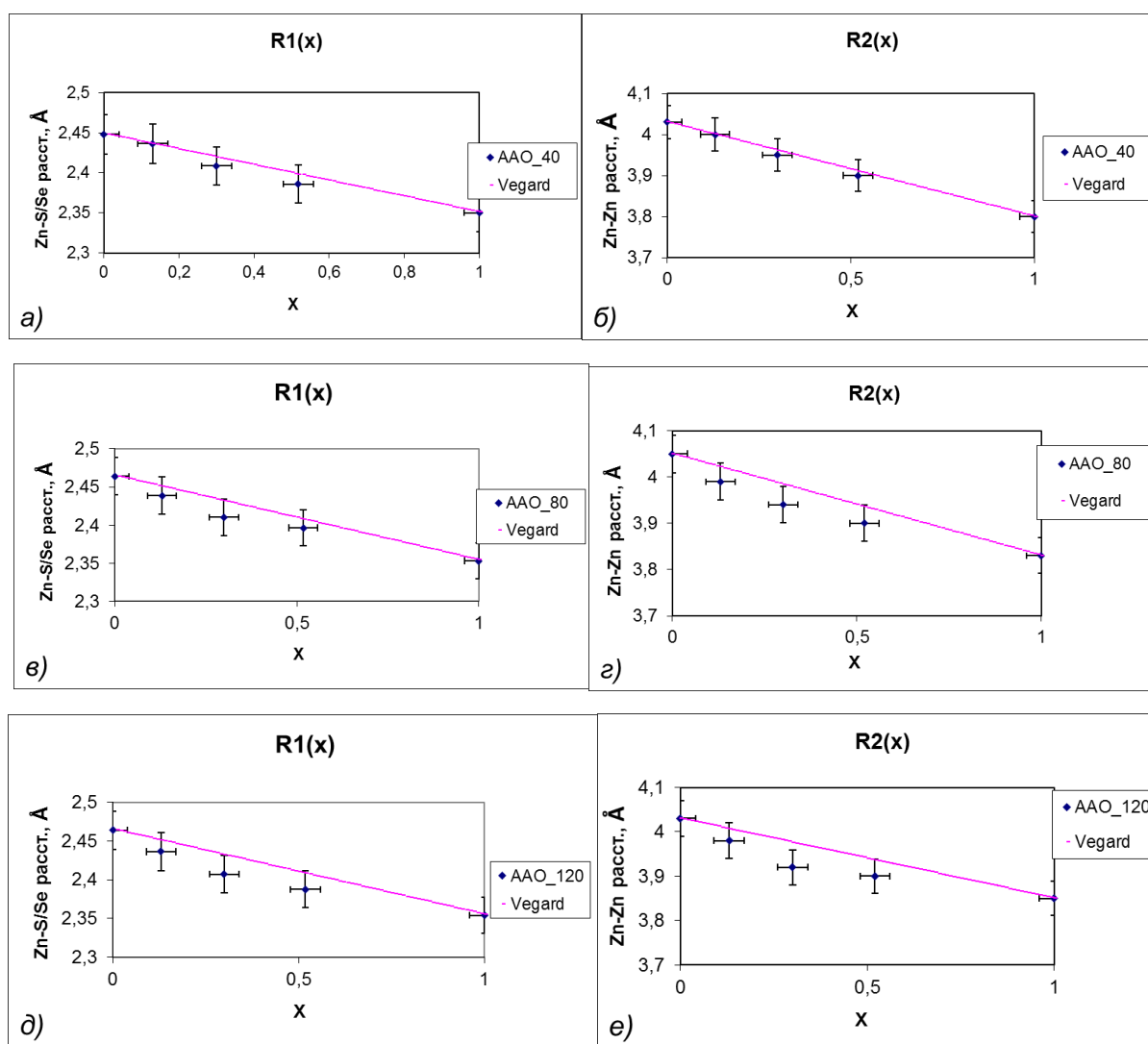


Рис.4.3. Средневзвешанные радиусы первой и второй (слева и справа соответственно) координационных сфер в зависимости от состава для образцов наноструктур ZnS_xSe_{1-x} , полученных напылением на матрицу ПАОА со средним диаметром пор: а, б – 35 нм; в, г – 48; д, е – 69 нм. Точки – эксперимент, пунктирная линия – линейная зависимость $R(x) = R^{ZnS} \cdot x + R^{ZnSe} \cdot (1-x)$.

Стоит отметить некоторые особенности, которые, тем не менее, не выходят за пределы ошибки. Параметры матрицы-подложки ПАОА влияют на локальную атомную структуру ТР $ZnSSe$ следующим образом:

а) отклонение от линейной зависимости $R_1(x)$ и $R_2(x)$ увеличивается с увеличением диаметра пор матрицы-подложки ПАОА;

б) радиусы первых двух координационных сфер имеют тенденцию к увеличению с увеличением диаметра пор матрицы-подложки ПАОА (Рис. 4.5).

Таким образом, на уровне ближнего порядка в пределах погрешности метода изменений в зависимости от диаметра пор матрицы-подложки в локальной атомной структуре ТР ZnS_xSe_{1-x} не наблюдается.

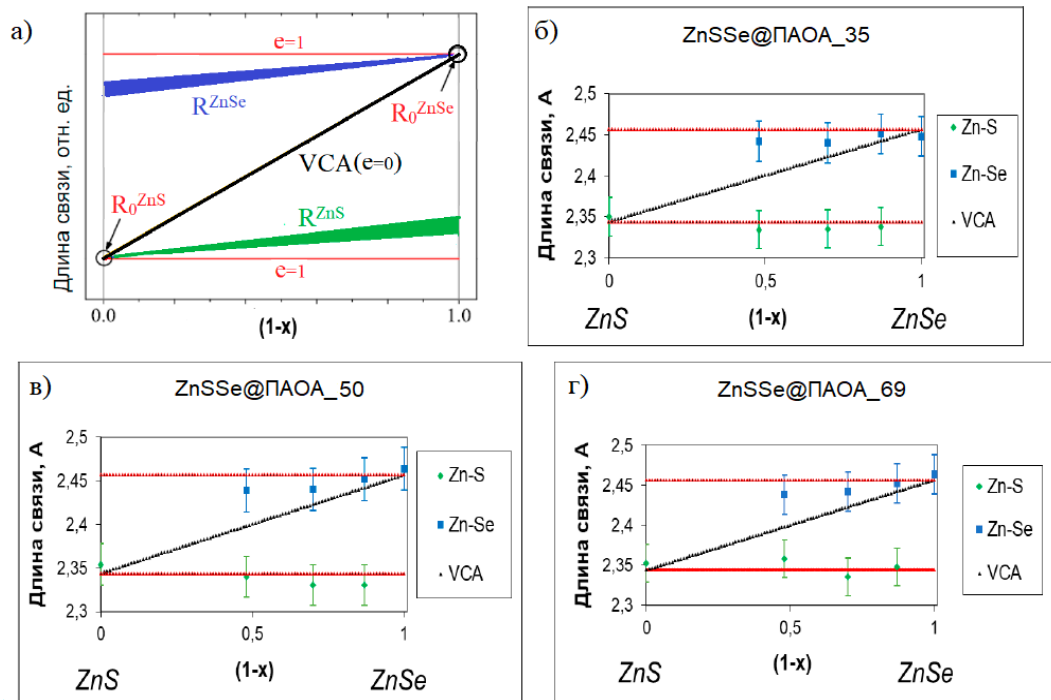


Рис. 4.4. Изменение длин связей Zn-S и Zn-Se в зависимости от состава ZnS_xSe_{1-x} . Данные представлены в виде «Z»-диаграммы, где горизонтальные красные линии соответствуют значениям длин связей в чистых ZnS и ZnSe, а диагональ соответствует их композиционно усредненным значениям согласно модели VCA. а) – теоретически рассчитанные кривые б), в), г) – экспериментальные зависимости для образцов, напыленных на матрицы со средним

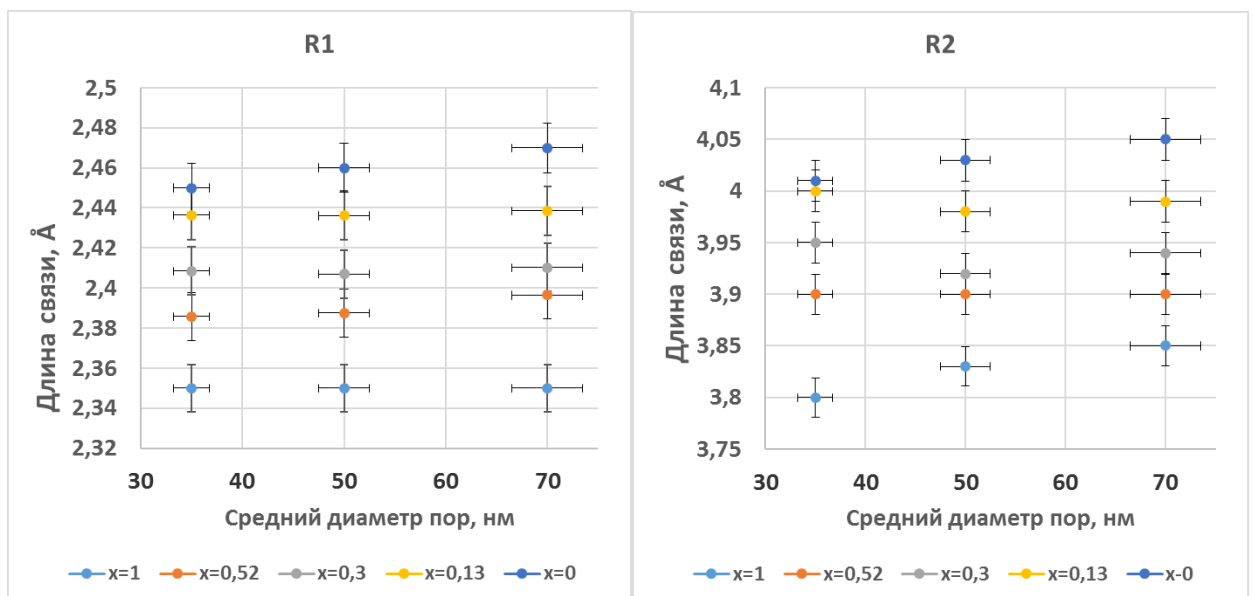


Рис. 4.5. Средневзвешанные радиусы первой (слева) и второй (справа) координационных сфер нанокompозитов ZnSSe@PAOA для разных составов в зависимости от среднего диаметра пор матрицы-подложки PAOA

Результаты большинства EXAFS исследований по полупроводниковым твердым растворам $A^{II}B_x^{VI}C_{1-x}^{VI}$, $A_x^{II}B_{1-x}^{II}C^{VI}$, $A^{III}B_x^{V}C_{1-x}^{V}$ и $A_x^{III}B_{1-x}^{III}C^V$ также показывают, что длины связей в первой координационной сфере остаются близкими по значению к аналогичным длинам связей в крайних элементах твердого раствора. Такая тенденция наблюдается для твердых растворов со структурой цинковой обманки (сфалерита) как с катионным $In_xGa_{1-x}As$ [150], $In_xGa_{1-x}P$ [151-153], $In_xGa_{1-x}Sb$ [151,152,154], $Cd_xZn_{1-x}Se$ [155], $Cd_xZn_{1-x}Te$ [156,160], $Hg_xZn_{1-x}Te$ [161], $Hg_xCd_{1-x}Te$ [158,159,162,163], так и с анионным замещением $GaAs_xP_{1-x}$ [151,152,164,165], $InSb_xP_{1-x}$ [166], $ZnTe_xSe_{1-x}$ [62,151,152,167], $CdTe_xSe_{1-x}$ [168], $HgTe_xSe_{1-x}$ [158]. Как следствие, наблюдается отклонение локальной атомной структуры от усредненной по всему объему кристаллической структуры. Однако тот факт, что на уровне дальнего порядка выполняется правило Вегарда, говорит о случайности заполнения анионной позиции ТР атомами S и Se.

Используемый в работе метод Фурье-подгонки не позволяет с высокой точностью определить координационные числа. Как отмечалось выше, для первой сферы ошибка составляет $\Delta N/N \approx 10\%$. Из полученных данных можно сделать достоверный вывод только о тенденциях в изменениях N_i :

а) количество атомов S вокруг атомов Zn в первой координационной сфере закономерно увеличивается при увеличении x в ZnS_xSe_{1-x} , при этом количество атомов Se уменьшается, при этом отношение числа ближайших соседей атомов S/Se хорошо согласуется с элементным составом, определенным по дифракционным данным;

в) координационные числа первой координационной сферы всех образцов нанокompозитов в пределах ошибки совпадают с кристаллографическими ($4 \pm 0,4$);

г) количество атомов Zn вокруг атомов Se в первой координационной сфере уменьшается с уменьшением диаметра пор матрицы-подложки, и, наоборот, количество атомов Se вокруг атомов Zn в первой координационной сфере увеличивается с уменьшением диаметра пор матрицы-подложки (но тенденция менее явная);

д) значения координационных чисел для первой координационной сферы атомов Zn выше, чем для окружения Se (за исключением образца с диаметром пор 69 нм), что также может свидетельствовать о заметном отклонении от структуры идеального кристалла на уровне ближнего порядка.

Результаты и выводы по главе 4.

1) Методом EXAFS-спектроскопии показано, что длины химических связей Zn-S и Zn-Se остаются близкими к своим значениям в бинарных соединениях. Различия длин связей Zn-S и Zn-Se в нанокompозитах $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ приводят к возникновению сильных локальных искажений кристаллической решетки.

2) Для средневзвешенных радиусов первых двух координационных сфер, как и для параметра решетки, выполняется правило Вегарда.

3) Полученная информация о локальной атомной структуре исследуемого ТР говорит о случайном характере замещения анионной позиции в кристаллической решетке атомами S и Se.

Глава 5. Оптические свойства и ширина запрещенной зоны нанокompозитов $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$.

5.1. Анализ спектров поглощения ТР ZnS_xSe_{1-x} , напыленного на гладкую стеклянную подложку, и зависимость $E_g(x)$.

На Рис. 5.1. представлены рассчитанные по спектрам пропускания $T(\lambda)$ спектры поглощения $\alpha(\lambda)$ в области края собственного поглощения образцов ZnS_xSe_{1-x} ($x=0, 0.13, 0.3, 0.52, 1$), напыленных на гладкую стеклянную подложку. На спектре чистых ZnS и ZnSe имеются структуры, соответствующие как переходам вблизи $E_0 = E_g^\Gamma [\Gamma_8^v(\Gamma_{15}^v) \rightarrow \Gamma_6^c(\Gamma_1^c)]$, так и переходы с участием валентной зоны, отщепленной спин-орбитальным взаимодействием $E_0 + \Delta_{so} [\Gamma_7^v(\Gamma_{15}^v) \rightarrow \Gamma_6^c(\Gamma_1^c)]$, где Δ_{so} – энергия спин-орбитального взаимодействия, равная $\sim 0,1$ эВ и $0,4$ эВ для ZnS и ZnSe соответственно. Последние проявляются в виде ярко выраженного перегиба для ZnSe и практически неразличимы для ZnS. Кроме того, для ZnS также наблюдается хорошо выраженная полоса поглощения с максимумом около 240 нм, соответствующая переходам E_1 . У ТР ($x=0,13; 0,3; 0,52$) наблюдается резкий край поглощения соответствующий прямым разрешенным межзонным переходам из верхней валентной зоны в нижнюю зону проводимости (переходы $E_0 = E_g^\Gamma$).

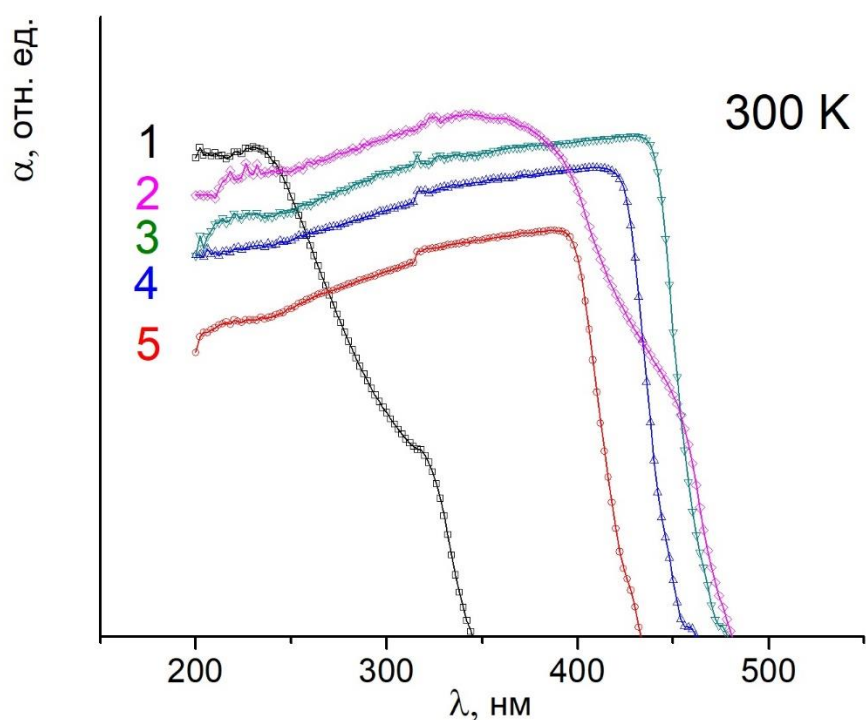


Рис. 5.1. Спектры поглощения образцов ZnS_xSe_{1-x} , напыленных на гладкую стеклянную подложку. Цифрами обозначены составы: (1) – $x=1$; (2) – $x=0$; (3) – $x=0,15$; (4) – $x=0,3$; (5) – $x=0,52$.

Анализ спектров поглощения образцов ZnS_xSe_{1-x} показал, что с изменением значения x от 0 до 1 край собственного поглощения смещается в сторону больших длин волн, что является закономерным, т.к. край поглощения у ZnS находится в коротковолновой области относительно края $ZnSe$, что связано с различиями в ширине запрещенной зоны. Для определения ширины запрещенной зоны в случае с образцами, напыленными на гладкую стеклянную подложку, край поглощения был представлен в шкале $(\alpha \cdot hv)^2$ от hv (Рис.5.2.).

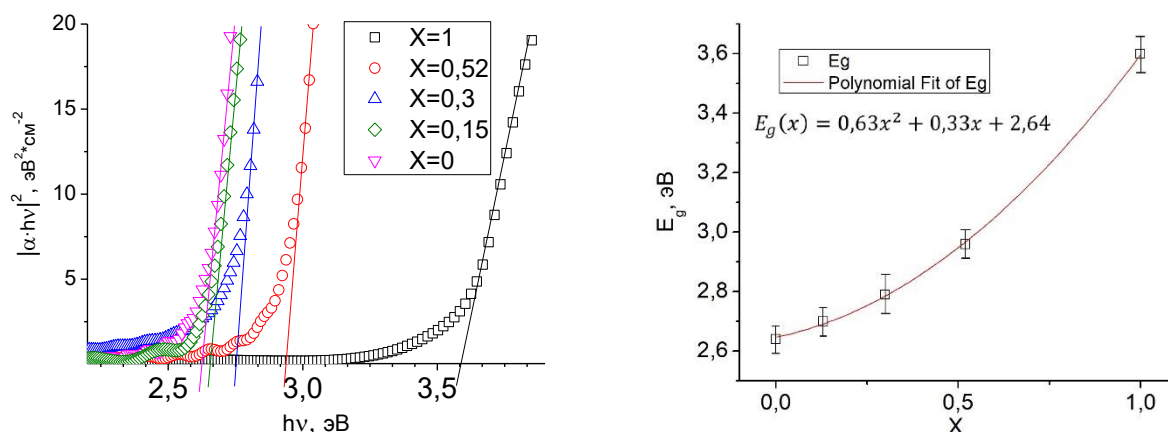


Рис.5.2. Край собственного поглощения образцов ZnS_xSe_{1-x} с разными значениями x , построенный в шкале $(\alpha \cdot hv)^2$ от hv для определения E_g (слева) и зависимость $E_g(x)$ (справа) для образцов, напыленных на гладкую стеклянную подложку (точки – экспериментальные значения, сплошная линия – подгонка зависимости квадратичным выражением, которое также приведено на графике).

Для ТР ZnS_xSe_{1-x} , напыленного на гладкую стеклянную подложку, $E_g(x)$ хорошо описывается квадратичным выражением:

$$E_g = 0.63x^2 + 0.33x + 2.64 \quad (5.1)$$

где коэффициент $b = 0,63 \pm 0,05$ эВ (отвечающий за отклонение от линейной зависимости – «прогиб»), что согласуется с большинством теоретических и экспериментальных работ [1,17,18,20,39,42,46,47,49]. Коэффициент b является важным параметром, поскольку его величина определяет вид зависимости $E_g(x)$ (наряду с энергиями E_g крайних элементов, составляющих ТР). Чем больше величина b , тем больше отклонение оптической ширины запрещенной зоны у ТР от средневзвешенного значения по составу (от правила Вегарда). Максимальное отклонение ширины запрещенной зоны от средневзвешенного по составу возникает при $x=0.5$, когда максимален энтропийный эффект $S = -kN \cdot [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$, где k - постоянная Больцмана, а N – общее число атомов в растворе

[169]. Как было показано в Гл. 4., при образовании ТР атомы S и Se занимают анионные позиции кристаллической решетки случайным образом. Из-за чего появляются статистические случайные отклонения относительных концентраций компонент ТР, что приводит к возникновению случайного потенциала, который делает общий потенциал решетки неперiodическим [33]. Как следствие, появляются «хвосты» плотностей электронных состояний верхней валентной зоны и зоны проводимости (уровни оказываются размыты по энергии), «сужающие» ширину запрещенной зоны [33,52].

Нелинейная зависимость $E_g(x)$ в ТР ZnS_xSe_{1-x} вызвана различием в электронных свойствах между анионами S и Se в кристаллической решетке. Поскольку электроотрицательность серы (2.58) выше, чем у селена (2.55), плотность заряда вокруг атома серы больше, чем у атома селена. Другими словами, расстояние между Zn $3d$ и S $3p$ орбитальными уровнями энергии, формирующими верх валентной зоны сульфида цинка меньше, чем расстояние между Zn $3d$ и Se $4p$ орбиталями в селениде цинка. Более сильное $p - d$ отталкивание приводит к сдвигу максимума валентной полосы в сторону больших энергий. Таким образом ширина запрещенной зоны при переходе от ZnSe к ZnS увеличивается за счет увеличения вклада S $3p$ орбиталей в состояния вблизи максимума валентной полосы, гибридизации Zn $3d$, Se $4p$ и S $3p$ состояний и асимметричного распределения плотности заряда вокруг катионов в кристаллической решетке. В то же время, длины связей Zn-S и Zn-Se в ТР остаются близкими к аналогичным связям в бинарных соединениях (определено в Гл.4.), следовательно, форма и объем возможных элементарных тетраэдров (см. Рис. 5.3.) ближайшего окружения атомов Zn будет отличаться. Перегруппировка химических связей при одновременном присутствии анионов S и Se, а также внутренние локальные деформации вызывают прогиб в зависимости энергии запрещенной зоны от состава. Как было продемонстрировано в расчетах [1,51] плотности заряда валентных электронов, в твердом растворе наблюдается перераспределение заряда между связями Zn-S и Zn-Se: заряд перетекает от менее ионной связи к более ионной, что приводит к изменению зонной структуры и дополнительному прогибу в $E_g(x)$.

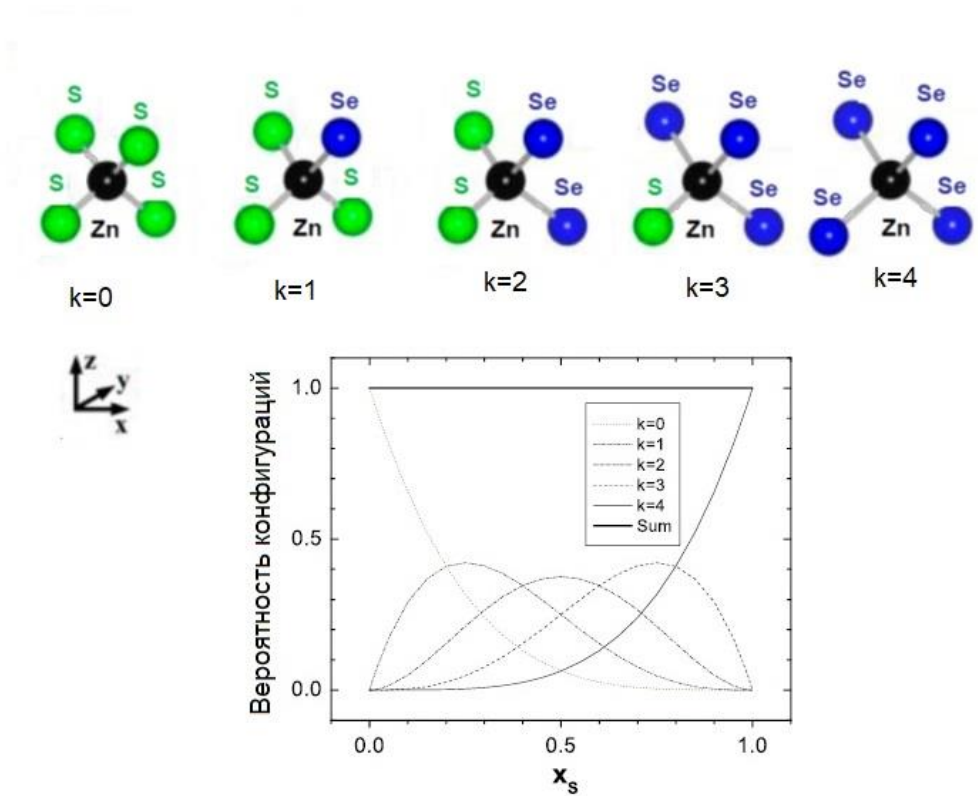


Рис. 5.3. Возможные конфигурации ближайшего окружения атомов Zn в твердом растворе ZnS_xSe_{1-x} и вероятности их нахождения в зависимости от состава x (концентрация S) при случайном распределении.

5.2. Анализ спектров поглощения нанокompозитов $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ и зависимость $E_g(x)$.

На Рис.5.4. представлены рассчитанные по спектрам пропускания $T(\lambda)$ спектры поглощения $\alpha(\lambda)$ образцов ZnS_xSe_{1-x} ($x=0; 0,13; 0,3; 0,52; 1$), напыленных на ПАОА с различными значениями средних радиусов пор ($\langle r \rangle = 17,5; 25; 34,5$ нм), в сравнении с тонкими пленками, напыленными на гладкую стеклянную подложку. Значительный вклад в оптическое поглощение нанокompозитной системы $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ вносит оксидная матрица с достаточно широкой полосой поглощения в диапазоне длин волн 200-600 нм, имеющей максимум приблизительно при 280 нм ($\sim 4,4$ эВ) и обусловленной кислородными дефектами в Al_2O_3 (вакансиями кислорода – F^+ -центрами) [192,193]. В связи с этим получить данные о крае поглощения ZnS (область $\sim 325-350$ нм), напыленного на ПАОА, из спектров пропускания не удалось.

На спектрах поглощения в квазиодномерных и квазинульмерных системах должны преобладать переходы с участием экситонов вследствие проявления большой (по сравнению с 2D и 3D случаями) концентрации силы осциллятора на частотах экситонных переходов [171-173]. На спектрах $\alpha(\lambda)$ образцов наноструктур $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ наблюдаются пики, расположенные на краю поглощения полупроводников, которые соответствуют оптическим переходам в них с образованием экситонов, однако, также видно, что присутствует поглощение, увеличивающееся с уменьшением λ монотонно. При этом, на спектрах тонких пленок, полученных на гладкой стеклянной подложке, экситонные пики не наблюдаются. Таким образом, можно сделать вывод о том, что монотонный вклад в спектр $\alpha(\lambda)$ наноструктур ZnS_xSe_{1-x} обусловлен межзонным поглощением (прямые разрешенные переходы) пленки полупроводника сформированной на поверхности ПАОА и в силу значительного превышения толщиной пленки боровского радиуса экситона отвечает переходам в объемном ZnS_xSe_{1-x} . В то время как экситонные пики связаны с поглощением света экситонами в наноструктурах полупроводника, сформированных в порах ПАОА (т.е. в диэлектрической матрице).

В объемном полупроводнике с прямыми переходами при $k=0$ экситону соответствует узкий пик на краю поглощения, который уширяется с повышением температуры и становится практически неразличимым при комнатной температуре [174]. Наблюдению экситонных переходов при комнатной температуре препятствуют малые значения энергии связи экситонов в полупроводниках:

$$E_{ex}^0 = \frac{e^4 \mu_0}{2\epsilon_S^2 \hbar^2} = \frac{e^2}{2\epsilon_S a_{ex}} \approx (0,001 - 0,1) \text{ эВ} \quad (5.2)$$

где e – заряд электрона, ε_S – диэлектрическая постоянная полупроводника, \hbar – приведенная постоянная Планка, a_{ex} – радиус экситона, $\mu_0 = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ – приведенная масса экситона (m_e^* и m_h^* – эффективные массы электрона и дырки соответственно).

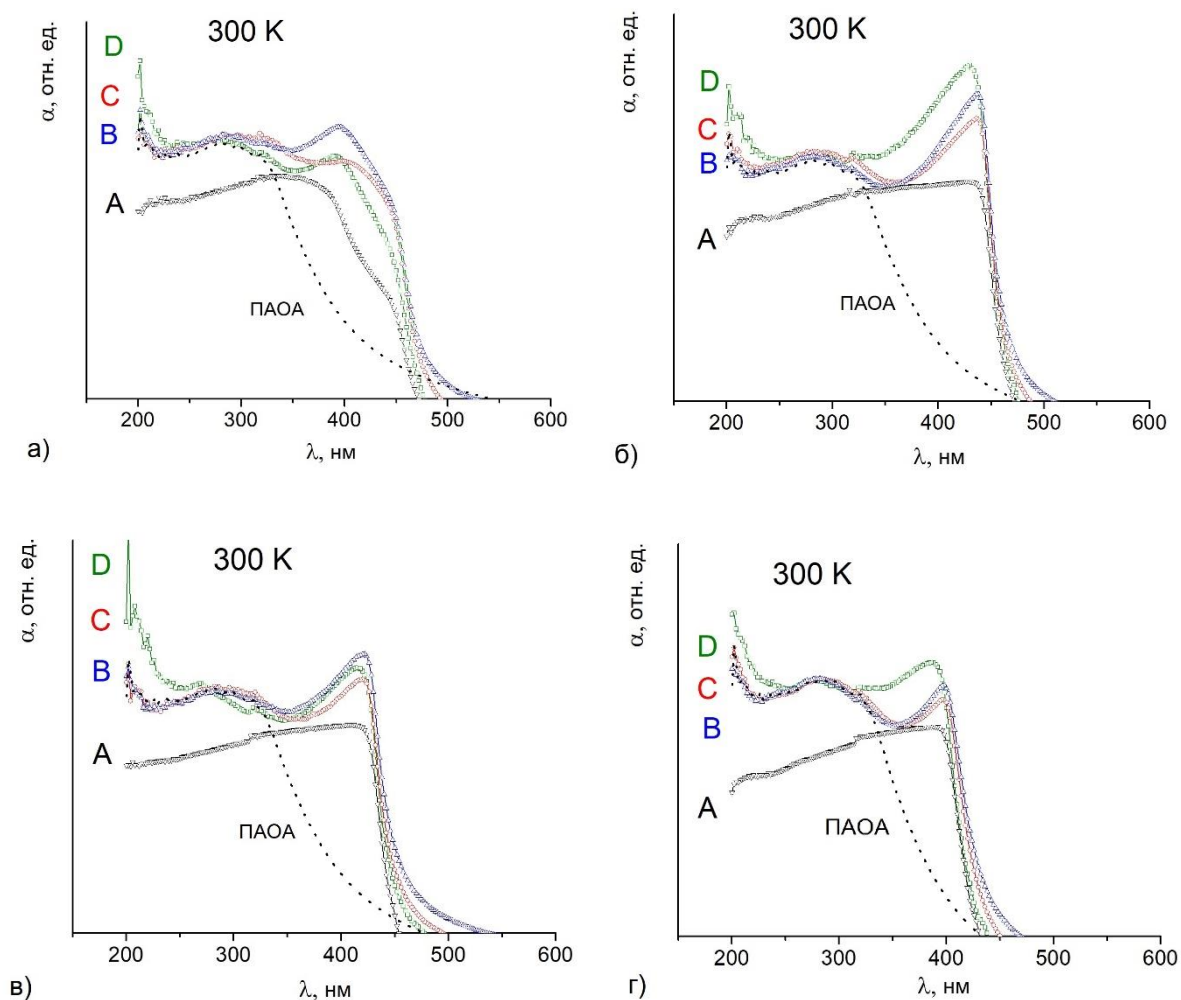


Рис.5.4. Спектры поглощения $\alpha(h\nu)$ наноструктур ZnS_xSe_{1-x} ($x=0, 0.15, 0.3, 0.52$ – соответственно под буквами а, б, в, г), напыленных на ПАОА с различными значениями средних радиусов пор ($\langle r \rangle = 17,5$ – (D), 25 – (C), 34,5 нм – (B)), в сравнении с тонкими пленками на гладкой стеклянной подложке – (A).

Кроме того, эффективность поглощения и преломления света на частоте экситонного перехода (сила осциллятора экситонного перехода $F_x = V_0 / a_{ex}^3$, где V_0 – объем элементарной ячейки кристалла) мала из-за больших значений эффективного радиуса экситона:

$$a_{ex}^0 = \frac{\varepsilon_S \hbar^2}{e^2 \mu_0} \approx (1 - 100) \text{ нм} \quad (5.3)$$

Как уже говорилось выше, в отличие от объемного полупроводника, в квазиульмерных и квазиодномерных структурах переходы с участием экситонов могут быть видны на спектрах поглощения даже при комнатной температуре. Пространственное ограничение экситонов в наноструктурах с линейными размерами меньше, чем a_{ex} , увеличивает энергию связи и силу осциллятора, так как уменьшается расстояние между электроном и дыркой (в одном или нескольких измерениях, в зависимости от типа наноструктур: 0D, 1D, 2D), что увеличивает их кулоновское взаимодействие в несколько раз (например, максимальный эффект для 2D структур – в 4 раза) [175]. Однако характерные величины $\langle r \rangle$ радиусов наночастиц исследуемых структур по данным СЭМ лежат в диапазоне от 17,5 до 34,5 нм, а величины радиусов кристаллитов (ОКР) по данным рентгеновской дифракции – от 8 до 31 нм, тогда как радиус экситона для ZnS и ZnSe соответственно составляет ~2,2 нм и ~3,8 нм. В таком случае, в рамках данной теории, можно говорить лишь о выполнении условия слабого ограничения.

Помимо эффекта размерного квантования, в наноструктурах полупроводника, кристаллизованных в диэлектрической матрице, существенную роль играет также эффект диэлектрического усиления экситонов [175-180,184], возникающий за счет различия в величинах диэлектрической проницаемости полупроводника и диэлектрика, что приводит к неоднородной поляризации структуры. Изменение характера кулоновского взаимодействия можно объяснить в терминах зарядов изображений. Электростатическое поле точечного заряда, близкого к границе раздела полупроводник/ диэлектрик может быть представлено как суперпозиция полей самого реального заряда и заряда изображения, являющегося зеркальным отражением реального заряда и имеющего величину, зависящую от отношения диэлектрических постоянных полупроводника и диэлектрика (ϵ_S/ϵ_i). Заряды изображений приводят к заметному увеличению притяжения между электроном и дыркой в случае $\epsilon_i < \epsilon_S$. Причем притяжение будет увеличиваться тем больше, чем больше диэлектрическое окружение полупроводниковой наночастицы [175,178].

При используемом методе синтеза наночастиц ZnS_xSe_{1-x} пора ПАОА заполняются в среднем на глубину порядка диаметра поры. Поэтому получаемые наночастицы можно считать квазиульмерными структурами (0D) с радиусами от 17,5 до 34,5 нм, которые окружены диэлектриком. 0D структура относительно большого радиуса ($r \gg a_{ex}^0$, где a_{ex}^0 – боровский радиус экситона для «объемного» полупроводника) могут быть описаны с хорошей точностью при помощи макроскопических параметров эффективной массы квазичастиц (m_e^* и m_h^*), диэлектрической проницаемости (ϵ_S) и ширины запрещенной зоны (E_g). Значения m_e^* и m_h^* и их зависимости от состава взяты из [57,187-190]. Исходя из

данных предположений можно проанализировать спектры поглощения, пользуясь выражением для энергии низшего возбужденного состояния электрона в малой частице полупроводника, предложенным в работах [185,186], где учтены два основных физических эффекта, влияющих на величину энергии низшего возбужденного состояния электрона: пространственное ограничение электрона и дырки, а также кулоновское взаимодействие электрона и дырки (энергия связи экситона):

$$E = E_g + E_r - E_{ex} \quad (5.4)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника, E_{ex} – энергия связи экситона, E_r – сдвиг, вызванный пространственной локализацией электрона и дырки:

$$E_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2r^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (5.5)$$

где r – радиус частицы. Отсюда по спектрам поглощения можно оценить величину E_{ex} :

$$E_{ex} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2r^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - E \quad (5.6)$$

где значение E_g определяли по аппроксимации края собственного поглощения (Рис. 5.5а,б,в), а E по положению экситонного максимума (Рис. 5.4). Стоит отметить, что экспериментально определенные значения E_g для образцов одинакового состава в пределах погрешности совпадают как между собой, так и со значением для планарных структур. Зависимость $E_g(x)$ для всех размеров наночастиц в пределах ошибки также, как и для планарных структур, описывается выражением (5.1). Такие результаты объясняются пренебрежимо малыми величинами голубого сдвига, поскольку размеры наночастиц композитов намного превышают боровский радиус экситона. Ниже, в Табл. 5.1, приведены результаты по расчетам E_r и E_{ex} , а также по определению E_g по спектрам поглощения.

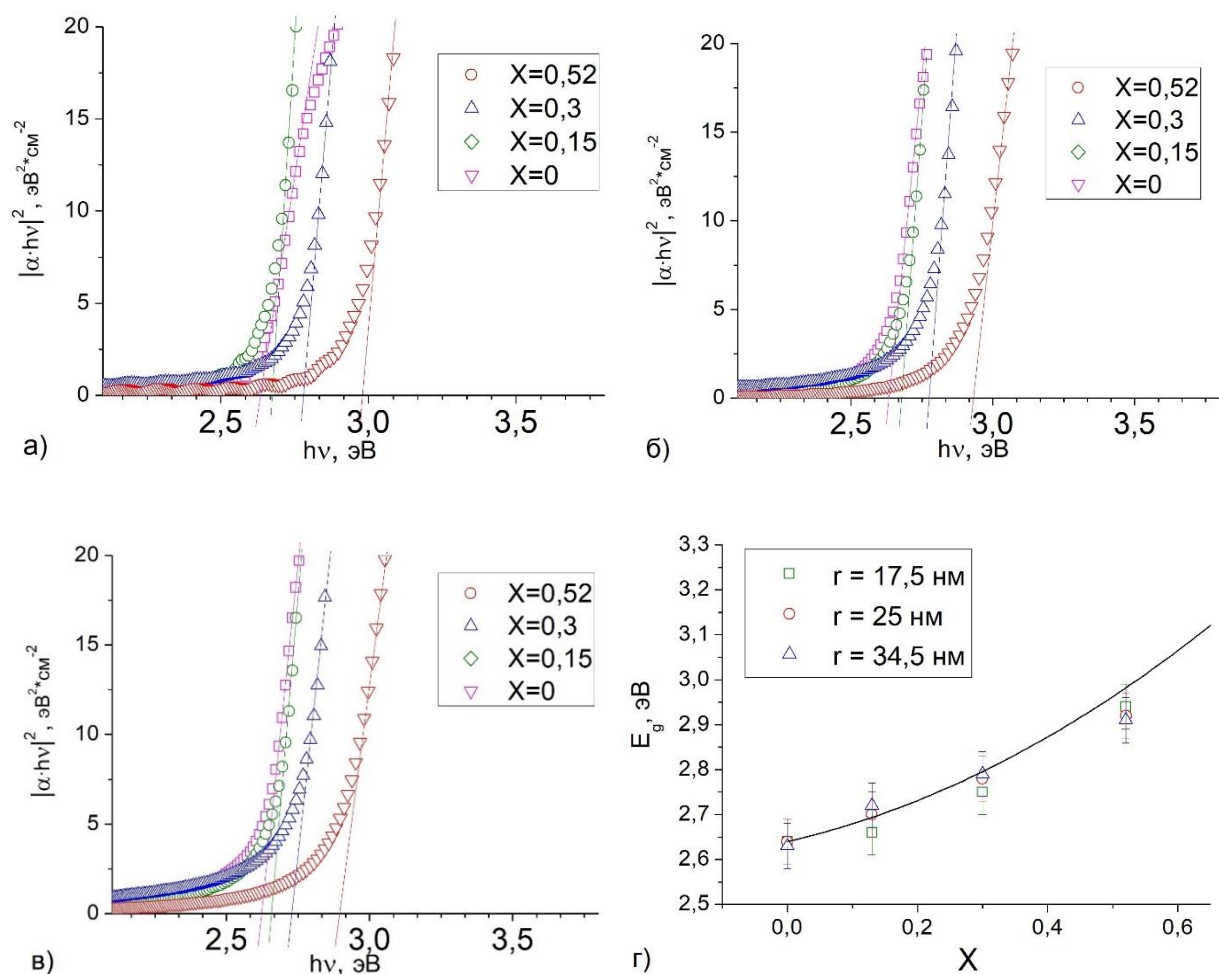


Рис. 5.5. Край собственного поглощения образцов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ с разными значениями x , построенный в шкале $(\alpha \cdot hv)^2$ от hv для определения E_g для образцов композитов со средними радиусами наночастиц: а – 17,5 нм, б – 20 нм, в – 34,5 нм. Зависимость $E_g(x)$ – г (точки – экспериментальные значения, сплошная линия – подгонка зависимости квадратичным выражением (5.1)).

Как видно из Табл. 5. 1., для размеров наночастиц, рассматриваемых в данной работе, E_r – сдвиг, отвечающий пространственному ограничению, составляет сравнительно малую величину, не превышающую 10 мэВ. Значения энергии связи экситонов E_{ex} , оцененные по формуле (5.6) лежат в пределах от 130 до 510 мэВ. Наибольшая энергия связи наблюдается у образцов с составом $x=0$ (чистый ZnSe). Как можно судить по спектрам Рис. 5.4.а, экситоны для ZnSe образуются с участием дырок из подзоны $\Gamma_7^v(\Gamma_{15}^v)$, так называемый В экситон, этим объясняется прибавка $\sim 0,4$ эВ к энергии максимума экситонного пика, за вычетом которой E_{ex} составит 110 мэВ для частиц с $\langle r \rangle = 17,5$ нм и 90 мэВ для частиц с $\langle r \rangle = 25$ и 34,5 нм. Для всех составов (при одинаковых $\varepsilon_s/\varepsilon_i$) E_{ex} увеличивается с уменьшением средних радиусов наночастиц $\langle r \rangle$, что объясняется возрастанием диэлектрического окружения, вследствие чего возрастает

вероятность того, что силовые линии электрического поля между электроном и дырой будут проникать через окружающую среду (матрицу ПАОА), имеющую меньшую диэлектрическую постоянную.

Таблица 5. 1. Экспериментальные значения E_g , значения сдвигов E_r , рассчитанные по формуле (5.5) и значения энергии связи экситона E_{ex} , рассчитанные по формуле (5.6).

Состав	$\langle r \rangle$, нм	E_g , эВ	E_r , мэВ	E_{ex} , эВ
ZnSe	17,5	2,64±0,03	9,66	0,11*±0,03
	25	2,64±0,03	4,73	0,09*±0,03
	34,5	2,63±0,03	2,49	0,09*±0,03
ZnS _{0,15} Se _{0,85}	17,5	2,66±0,03	8,64	0,17±0,03
	25	2,70±0,03	4,24	0,14±0,03
	34,5	2,72±0,03	2,22	0,13±0,03
ZnS _{0,3} Se _{0,7}	17,5	2,75±0,03	7,60	0,19±0,03
	25	2,78±0,03	3,72	0,16±0,03
	34,5	2,79±0,03	1,95	0,15±0,03
ZnS _{0,52} Se _{0,48}	17,5	2,94±0,03	6,57	0,25±0,03
	25	2,92±0,03	3,22	0,16±0,03
	34,5	2,91±0,03	1,69	0,16±0,03
ZnS	17,5	– #	5,07	– #
	25	– #	2,48	– #
	34,5	– #	1,30	– #

* – В экситоны # – нет данных

Для теоретического расчета E_{ex} был использован подход предложенный в работе [191]. В предложенной модели рассматривался случай полупроводниковых квантовых точек окруженных диэлектрической матрицей. Расчет производился в рамках метода эффективной массы (МЭМ) с учетом как эффекта пространственного ограничения электронов и дырок, так и эффекта диэлектрического усиления экситонов. Энергию основного состояния экситона в единицах экситонного Ридберга (E_{ex}^0) согласно [191] можно рассчитать как:

$$E_{ex}/E_{ex}^0 = \left[\frac{\pi}{\bar{R}} \right]^2 + \frac{A_1}{\bar{R}} - A_0 \quad (5.7)$$

где $\bar{R} = r/a_{ex}^0$ и A_0 и A_1 – коэффициенты зависящие от отношения $\varepsilon_s/\varepsilon_i$ (зависимости из работы [191] приведены на Рис. 5.6) и независящие от отношения эффективных масс m_e^*/m_h^* (точнее, рассчитанные при фиксированных эффективных массах). Для частного случая, когда диэлектрическое усиление отсутствует, т.е. $\varepsilon_s/\varepsilon_i = 1$, формула (5.7) принимает вид:

$$\frac{E_{ex}}{E_{ex}^0} \cong \left[\frac{\pi}{R} \right]^2 - \frac{3,572}{R} - 0,248 \quad (5.8)$$

ранее выражение (5.8) было получено также в рамках МЭМ в работе [196].

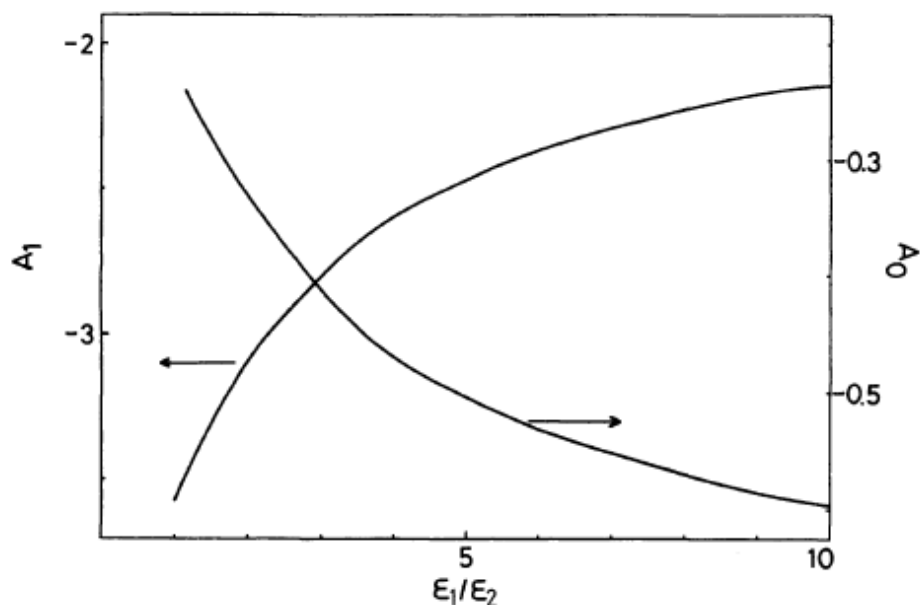


Рис. 5.6. Коэффициенты A_0 и A_1 наименьшей энергии экситона, построенные в зависимости от отношения диэлектрических постоянных ϵ_s/ϵ_i [191].

Сравнение экспериментальных результатов с теоретическими расчетами приведено на Рис. 5.7. Видно, что результаты расчета гораздо лучше согласуются с экспериментом при учете эффекта диэлектрического усиления. Количественные различия между экспериментом и теорией могут свидетельствовать о необходимости учитывать влияние соседних частиц на кулоновское взаимодействие электрона и дырки, поскольку толщина стенки (между порами в ПАОА) практически равняется размеру самой частицы.

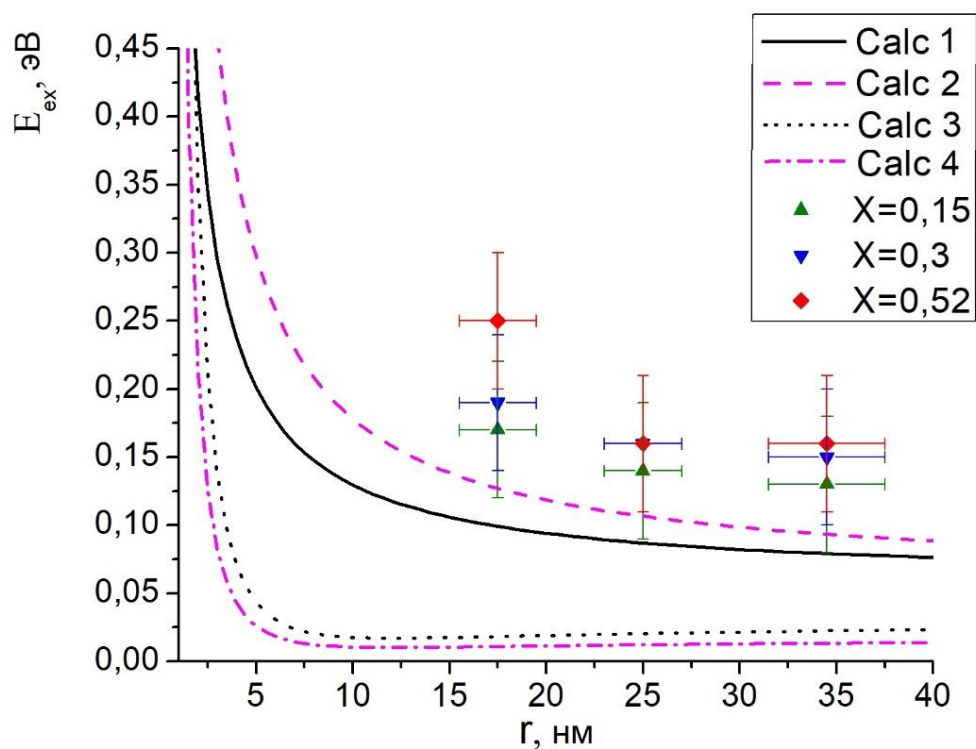


Рис. 5.7. Зависимости энергии связи экситона для TP ZnS_xSe_{1-x} от размера наночастиц: эксперимент, с обозначениями $x=0,15$ (\blacktriangle); $0,3$ (\blacktriangledown), $0,52$ (\blacklozenge), в сравнении с теоретическими расчетами для ZnS – Calc 1 и ZnSe – Calc 2 с учетом эффекта диэлектрического усиления (формула (5.7)) и без (формула (5.8)) ZnS – Calc 3 и ZnSe – Calc 4.

Результаты и выводы по главе 5.

1) Зависимости оптической ширины запрещенной зоны $E_g(x)$ от состава для композитов $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$, как и для аналогичных планарных структур ZnS_xSe_{1-x} на стеклянной подложке, подчиняются квадратичному закону. Отклонение от линейной зависимости связано с локальными искажениями кристаллической решетки.

2) Полученные структуры $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ обладают при комнатной температуре стабильными экситонами, с энергиями связи, лежащими в диапазоне от 130 до 250 мэВ, что обусловлено эффектом диэлектрического усиления экситонов. При этом эффект квантового ограничения в исследуемых структурах мал вследствие значительного превышения размерами наночастиц боровского радиуса экситона. Показан рост энергии связи экситона с уменьшением размеров наночастиц, что может быть объяснено возрастанием вклада диэлектрического окружения.

Выводы по диссертации.

1. С использованием высоковакуумного термического напыления разработана методика формирования нанокompозита представляющего собой упорядоченный массив наночастиц твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} в матрице пористого анодного оксида алюминия с заданным составом, морфологией и структурой. Форма и диаметр наночастиц повторяют форму и диаметр пор матрицы. Элементный состав твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} может быть задан соотношением $ZnS/ZnSe$ в исходной смеси напыляемого материала.

2. Кристаллическая структура полученных твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} – преимущественно сфалерит с небольшим присутствием гексагональной фазы вюрцита. Параметр решетки и средневзвешенные радиусы первых двух координационных сфер твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} как для планарных структур, так и для композитов, изменяются линейно с составом в соответствии с правилом Вегарда.

3. Различия длин связей Zn-S и Zn-Se в нанокompозитах $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ приводят к возникновению сильных локальных искажений кристаллической решетки и проявляются на зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава.

4. Зависимости оптической ширины запрещенной зоны $E_g(x)$ от состава для композитов $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$, как и для аналогичных планарных структур ZnS_xSe_{1-x} на стеклянной подложке, подчиняются квадратичному закону. Отклонение от линейной зависимости связано с локальными искажениями кристаллической решетки.

5. Полученные структуры $ZnS_xSe_{1-x}@Al_2O_3$ обладают при комнатной температуре стабильными экситонами, с энергиями связи, лежащими в диапазоне от 130 до 250 мэВ, что обусловлено эффектом диэлектрического усиления экситонов. При этом эффект квантового ограничения в исследуемых структурах мал вследствие значительного превышения размерами наночастиц боровского радиуса экситона. Показан рост энергии связи экситона с уменьшением размеров наночастиц, что может быть объяснено возрастанием вклада диэлектрического окружения.

Список работ соискателя

Публикации в научных изданиях, рекомендованных ВАК

- 1) Valeev R.G. Structure and properties of ZnS_xSe_{1-x} thin films deposited by thermal evaporation of ZnS and ZnSe powder mixtures. / Valeev R.G., Romanov E.A., Vorobiev V.L., Mukhgalin V.V., Kriventsov V.V., Chukavin A.I., Robouch B.V // Mater. Res. Express. – 2015. – V.2 – P.025006.
- 2) Валеев Р.Г. Локальное атомное строение и характер химических связей наноструктур сульфида и селенида цинка в матрицах пористого оксида алюминия. / Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н., Кривенцов В.В., Мезенцев Н.А., Чукавин А.И. // Известия РАН. Серия физическая. – 2015 г. – Т.79, №9. – С.1340-1344.
- 3) Чукавин А.И. РФЭС исследования наноструктур ZnS_xSe_{1-x} , полученных в матрице пористого оксида алюминия. / Чукавин А.И., Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н. // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т.51, В.10. – С.1400-1403.
- 4) Чукавин А.И. Исследования наноструктур ZnS_xSe_{1-x} , полученных в матрице пористого Al_2O_3 методами рентгеновской дифракции и EXAFS-спектроскопии. / Чукавин А.И., Валеев Р.Г., Тригуб А.Л., Зубавичус Я.В., Бельтюков А.Н. // Журнал структурной химии. – 2017г. – Т.58, №6. – С.1284-1293.

Публикации в тезисах докладов конференций

- 1) Чукавин А.И. Исследование структуры и свойств наноструктур ZnS_xSe_{1-x} в матрице пористого Al_2O_3 . / Чукавин А.И., Валеев Р.Г., Тригуб А.Л., Зубавичус Я.В., Бельтюков А.Н. // Материалы всероссийской молодежной научной конференции «ВНКСФ-22», с.201-202, 21– 28 апреля 2016 г., Ростов-на-Дону.
- 2) Чукавин А.И. РФЭС и EXAFS исследования наноструктур ZnS_xSe_{1-x} . / Чукавин А.И., Валеев Р.Г., Тригуб А.Л., Зубавичус Я.В., Бельтюков А.Н. // Рентгеновские спектры и электронная связь программа и сборник тезисов докладов. 2016 г. – С.135.
- 3) Валеев Р.Г. Наноструктуры полупроводников в матрицах пористого анодного оксида алюминия: структура, свойства, применение. / Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н., Чукавин А.И., Елисеев А.А., Ветошкин В.М. // Двадцать первая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-21). Материалы конференции. Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России; 2015 г. С. 116-117.
- 4) Чукавин А.И. Исследование локальной атомной и электронной структуры нанокомпозитов ZnS_xSe_{1-x} . / Чукавин А.И., Валеев Р.Г., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л. // Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники сборник тезисов докладов III Всероссийской научной молодежной конференции. Бахтизин Р.З. - ответственный редактор. 2015 г. С. 99-100.

5) Чукавин А.И. Наноструктуры ZnS_xSe_{1-x} в матрице пористого оксида алюминия. / Чукавин А.И., Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н. // Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники сборник тезисов докладов II Всероссийской научной молодежной конференции. Бахтизин Р.З. - ответственный редактор. 2014 г. С. 136-137.

6) Chukavin A. Luminescent nanostructures ZnS_xSe_{1-x} in a matrix of porous Al_2O_3 . / Chukavin A., Valeev R., Beltiukov A // XII International conference on nanostructured materials (NANO-2014). Abstracts. Lomonosov Moskow State University, 2014.

7) Chukavin A. Structure and properties of ZnS_xSe_{1-x} alloy nanostructures embedded in anodic alumina membrane. / Chukavin A., Valeev R., Beltiukov A., Zubavichus Y., Trigub A., Kriventsov V. // Synchrotron and free electron laser radiation: generation and application (SFR-2016). Programme, abstracts. 4-7 July 2016.

8) Чукавин А.И. Анализ локальной атомной структуры наноструктур ZnS_xSe_{1-x} . / Чукавин А.И., Валеев Р.Г., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л. // I Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния. Сборник тезисов и список участников. ФКС-2016, 14–19 марта 2016 г., Санкт-Петербург.

9) Чукавин А.И. Исследование оптических свойств нанокompозитов на основе ZnS_xSe_{1-x} , напыленного на матрицу пористого оксида алюминия. / Чукавин А.И., Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н // 51 школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния. Сборник тезисов и список участников. ФКС-2017. 11–16 марта 2017 г., Санкт-Петербург.

10) Чукавин А.И. Люминесцентные наноструктуры ZnS_xSe_{1-x} в матрице пористого оксида алюминия. / Чукавин А.И., Валеев Р.Г // Двадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-21). Материалы конференции. Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России. 2014 г. С. 193-194.

Список литературы

1. A. Ben Fredj. Influence of the composition fluctuation and the disorder on the bowing band gap in semiconductor materials / A. Ben Fredj, M. Debbichi, M. Said // *Microelectronics Journal*. – 2007. – V.38. – P.860.
2. An Optimized Ultraviolet-A Light Photodetector with Wide Range Photoresponse Based on ZnS/ZnO Biaxial Nanobelt / L. Hu, J. Yan, M. Liao, H. Xiang, X. Gong, L. Zhang, X. Fang // *Adv. Mater.* – 2012. – V.24. – P.2305–2309.
3. S. S. Shinde. Fabrication and performance of N-doped ZnO UV photoconductive detector. / S. S. Shinde, K. Y. Rajpure // *J. Alloys Compd.* 522, 118–122 (2012).
4. Photoluminescence and wetting behavior of ZnO nanoparticles/nanorods array synthesized by thermal evaporation. / Q. Li, Y. Chen, L. Luo, L. Wang, Y. Yu, L. Zhai // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V.560. – P.156–160.
5. A.K. Shahi. Observation of negative persistent photoconductivity in ZnS/PVA nanocomposite materials. / A.K. Shahi, B.K. Pandey, S.C. Singh, R. Gopal // *J. Alloys Compd.* – 2014. –V.588. – P. 440–448.
6. X. Zhao. Quantum Confinement and Electronic Properties of Silicon Nanowires. / X. Zhao, C.M. Wei, L. Yang, M.Y. Chou // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V.92. – P. 236805.
7. Lin-Jer Chen. Growth, morphological and optical characteristics of ZnSSe nanorods / Lin-Jer Chen, Jia-Heng Dai // *Optical Materials*. – 2017. – V.64. – P.356–360.
8. T.P. Tang. The luminescence characteristics of ZnS_xSe_{1-x} phosphor powder. / T.P. Tang, W.L. Wang, S.F. Wang // *Journal of Alloys and Compounds* 488 (2009) 250–253
9. K.Prior // *II-VI Compounds & related optoelectronic materials*. reports from the exciting 6th International Conference on II-VI Compounds and Related Optoelectronic Materials which was held on September 13-17th, 1993, Newport, Rhode Island, USA.
10. Е. М. Гаврищук. Твердые растворы халькогенидов цинка ZnS_xSe_{1-x} — новые перспективные материалы ИК-оптики. / Е. М. Гаврищук, Д. В. Савин, В. Б. Иконников // *Прикладная физика*. – 2010. – №1. – С.62-65.
11. Д.В. Савин. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: Получение, структура и свойства особо чистых поликристаллических CVD- ZnS_xSe_{1-x} . Н.Н. – 2010. – 116 с.
12. Б.В. Габрельян, А.А. Характер зависимости ширины запрещенной полосы от концентрации серы для твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} / Б.В. Габрельян, А.А. Лаврентьев, И.Я. Никифоров // *Журнал структурной химии*. – 2000. – Т. 41, № 3. – С.498-504.

13. H.X. Chuo. Optical properties of ZnS_xSe_{1-x} alloy nanostructures and their photodetectors / H.X. Chuo, T.Y. Wang, W.G. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V.606. – P.231–235.
14. Controllable synthesis of ternary ZnS_xSe_{1-x} nanowires with tunable band-gaps for optoelectronic applications / Di Wu, Yuan Chang, Zhenhua Lou, Tingting Xu, Junming Xu, Zhifeng Shi, Yongtao Tian, Xinjian Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V.708. – P.623–627.
15. Yin L.W. Wurtzite-twinning-induced growth of three-dimensional II-VI ternary alloyed nanoarchitectures and their tunable band gap energy properties / Yin L.W., Lee S.T. // *Nano Lett.* – 2009. – V.9. – P.957-963.
16. Jiang J.D. Tunable two-photon pumped lasing from alloyed semiconductor nanoribbons / Jiang J.D., Liao Q, Zhao Y.S., Yao J.N. // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V.21. – P.4837-4842.
17. Ismathullakhan Shafiq. ZnS_xSe_{1-x} nanowire arrays with tunable optical properties grown on ZnS nanoribbon substrates / Ismathullakhan Shafiq, Ahmed Sharif, Lee Chung Sing // *Physica E*. – 2009. V.41. – P.739–745
18. Haiyang Xu. Synthesis and Optical Properties of Tetrapod-Like ZnSSe Alloy Nanostructures / Haiyang Xu, Yao Liang, Zhuang Liu, Xitian Zhang, and Suikong Hark // *Adv. Mater.* – 2008. – V.20. – P.3294–3297.
19. Sunghoon Park. Synthesis, structure, and photoluminescence properties of ZnSSe alloy nanorods / Sunghoon Park, Hyunsu Kim, Changhyun Jin, Chongmu Lee // *Current Applied Physics*. – 2012. – V.12. – P.499-503.
20. Tunable and Predetermined Bandgap Emissions in Alloyed ZnS_xSe_{1-x} Nanowires / Min Wang, Guang Tao Fei, Yu Gang Zhang, Ming Guang Kong, and Li De Zhang // *Adv. Mater.* – 2007. – V.19. –P.4491–4494.
21. Yao Liang. Epitaxial Growth and Composition-Dependent Optical Properties of Vertically Aligned $ZnS_{1-x}Se_x$ Alloy Nanowire Arrays / Yao Liang, Haiyang Xu, and Suikong Hark // *Crystal Growth & Design*. – 2010. - V.10. – P. 4206-4210.
22. N. Lovergine. Crystalline structure of ZnSe and ZnSSe epilayers grown on (100) GaAs by metalorganic vapour-phase epitaxy. / N. Lovergine, P. Prete, L. Tapfer, A.M. Mancini // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – V.214/215. – P. 187-191.
23. Synthesis and optical properties in ZnS_xSe_{1-x} alloy nanowires. / Young-Jin Choi, S. Joon Kwon, Kyoung-Jin Choi, Dong-Wan Kim and Jae-Gwan Park // *Journal of the Korean Physical Society*. - 2009. - V. 54, No. 4. - P. 1650-1654.
24. Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны смешанных кристаллов ZnS_xSe_{1-x} / Суслина Л.Г., Федоров Д.Л., Конников С.Г.,

- Коджеспиров Ф.Ф., Андреев А.А., Шарлай Е.Г. // Физика и техн. полупровод. – 1977. – 11, № 10. – С. 1934 – 1937.
25. K. Benkabou. Tight binding calculation of electronic properties of ternary alloy ZnS_xSe_{1-x} . / K. Benkabou, F.Z. Aoumeur, H. Abid, N. Amrane // *Physica B*. – 2003. – V. 337. – P. 147–150.
26. S. Fridjine. Some physical investigations on $ZnS_{1-x}Se_x$ films obtained by selenization of ZnS sprayed films using the Boubaker polynomials expansion scheme. / S. Fridjine, S. Touihri, K. Boubaker, M. Amlouk // *Journal of Crystal Growth*. – 2010. – V. 312. – P. 202–208.
27. Optical and electrical applications of ZnS_xSe_{1-x} nanowires-network with uniform and controllable stoichiometry. / Junpeng Lu, Hongwei Liu, Cheng Sun, Minrui Zheng, Mathews Nripan, Gin Seng Chen, G. Mhaisalkar Subodh, Xinhai Zhang and Chornng Haur Sow // *Nanoscale*. – 2012. – V.4. – P.976.
28. Yim, Joanne, Wing Lan. Mismatched semiconductor nanowires: growth and characterization. Doctor of Philosophy in Engineering - Materials Science and Engineering. University of California, Berkeley, 2011.
29. Resonant Raman scattering of ZnS_xSe_{1-x} solid solutions: the role of S and Se electronic states. / M. Dimitrievska, H. Xie, A. J. Jackson, X. Fontane, M. Espindola-Rodriguez, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez, A. Walsh and V. Izquierdo-Roca // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2016. - T. 18. № 11. - С. 7632-7640.
30. А. Н. Бельтюков. Исследование пленок $ZnS_xSe_{(1-x)}$ различного состава методом EXAFS – спектроскопии. / А. Н. Бельтюков, Р. Г. Валеев, Э. А. Романов, В. В. Кривенцов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2013. – Т. 77, № 9. - С. 1299–1302.
31. Anharmonicity and local lattice distortion in strained Ge-dilute $Si_{1-x}Ge_x$ alloy / Juncai Dong, Zhiying Guo, Xiaoli Zhang, Pengfei An, Yu Gong, Hailiang Zhu, Pengshan Li, Dongliang Chen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 653. – P.117-121.
32. The influence of local distortion on the electrical properties of the $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_{3-x}(Ba_{0.8}Co_{0.2})TiO_3$ system. / U. Nuraini, D. Agustianawati, E. Yahya, Y. Cahyono, P. Kidkhunthod, S. Suasmoro. // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43, 4. – P. 3664–3669.
33. Основы фотоники полупроводниковых кристаллов и наноструктур. Учебно-методическое пособие. / Ф. В. Агемян // - С.-Пб.: Санкт-Петербургский Государственный Университет, 2007. – 130 с.
34. Структура металлов. / В.Е. Найш. // - Екатеринбург: Изд. ИФМ, 1998. - 65 с.
35. Yeh C.Y. Zinc blende wurtzite polytypism in semiconductors. / Yeh C.Y., Lu Z.W., Froyen S., Zunger A. // *Phys. Rev. B*. – 1992. – V.46. – P.10086–97.

36. Романов Э.А. Нанокристаллические пленки сульфида и селенида цинка для тонкопленочных электролюминесцентных источников. Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. - Ижевск, 2011. – 148 с.
37. ZnS nanostructures: From synthesis to applications. / X.S. Fang, Tianyou Zhai, Ujjal K. Gautam, Liang Li, Limin Wu, Yoshio Bando, Dmitri Golberg // *Progress in Materials Science*. – 2011. – V. 56. – P. 175–287.
38. Qi Zhang. ZnSe Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications. / Qi Zhang, Huiqiao Li, Ying Ma, Tianyou Zhai // *Progress in Materials Science*. – 2016. – V.83. – P. 472-535.
39. Growth and characterization of ZnS_xSe_{1-x} films deposited by close-spaced evaporation. / Y.P.V. Subbaiah, P. Prathap, K.T.R. Reddy, D. Mangalaraj, K. Kim, J. Yi // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. - V.40. - P.3683–3688.
40. V. Kumar. Structural and optical properties of sintered ZnSSe films. / V. Kumar, T.P. Sharma // *Optical Materials*. – 1998. – V.10. – P. 253–256.
41. Structural and optical parameters of ZnS_xSe_{1-x} films deposited on quartz substrates by laser ablation. / M.Ambrico, D.Smaldone, C.Spezzacatena, V. Stagno, G.Perna, V.Capozzic // *Semicond. Sci. Technol.* – 1998. – V. 13. – P. 1446–1455.
42. Chin-Tsar Hsu. Variation with composition of the properties in ZnS_xSe_{1-x} // *Journal of Crystal Growth*. – 1998. – V. 193. – P. 33—38.
43. C.T. Hsu. Growth of ZnS_xSe_{1-x} layers on Si substrates by atomic layer epitaxy // *Materials Chemistry and Physics*. – 1999. – V. 58. – P. 6-11.
44. J.H. Song. Optical properties of ZnS_xSe_{1-x} ($x(0.18)$) random and ordered alloys grown by metalorganic atomic layer epitaxy. / J.H. Song, E.D. Sim, K.S. Baek, S.K. Chan // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – V. 214/215. – P. 460-464.
45. S. Armstrong. Properties of zinc sulfur selenide deposited using a close-spaced sublimation method. / S. Armstrong, P.K. Datta, R.W. Miles // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 403–404. – P. 129.
46. K.T. Ramakrishna Reddy, Y.V. Subbaiah, T.B.S. Reddy, D. Johnston, I. Forbes, R.W. Miles. Pyrolytic spray deposition of ZnS_xSe_{1-x} layers for photovoltaic applications // *Thin Solid Films*. – 2003. – V.431–432. – P. 340–343.
47. Исследование влияния кислорода на спектры катодолуминесценции и ширину запрещенной зоны ZnS_xSe_{1-x} . / Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Д.А. Мидерос, Е.М. Гаврищук, В.Б. Иконников // *Физика и техника полупроводников*. - 2006. – Т.40, В. 10. - С.1185-1191.

48. Özden Akinci. Semi-empirical tight binding modelling of CdSTe/CdTe, ZnSSe/ZnSe and ZnSSe/CdSeheterostructures. / Özden Akinci, H. Hakan Gürel, Hilmi Ünlü // *Thin Solid Films*. – 2009. – V. 517. – P. 2431–2437.
49. Structure and properties of ZnS_xSe_{1-x} thin films deposited by thermal evaporation of ZnS and ZnSe powder mixtures. / R.G. Valeev, E.A. Romanov, V.L. Vorobiev, V.V. Mukhgalin, V.V. Kriventsov, A.I. Chukavin, B.V. Robouch // *Mater. Res. Express*. – 2015. – V. 2. – P. 025006.
50. Р.Г. Валеев. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава тонких нанокompозитных пленок $ZnS_xSe_{(1-x)}$ ($x=0,36;0,68;0,73$). / Р.Г. Валеев, Э.А. Романов, В.Ф. Гильмутдинов // *Вестник Удмуртского университета*. – 2011. – 1. – С.3-5.
51. D. Mesri. First-principles investigation of lattice constants and bowing parameter in ZnS_xSe_{1-x} alloys. / D. Mesri, Z. Dridi, A. Tadjer // *Computational Materials Science*. – 2007. – V. 39. – P. 453–456.
52. Ю.Х. Векилов. Беспорядок в твердых телах. // *Соросовский образовательный журнал*. – 1999. – №6 – с.105-109.
53. Urusov, V.S. A geometric model of deviations from Vegard's rule. // *J. Solid State Chem*. – 1992. - V.98. - P. 223-236.
54. Urusov, V.S. The phenomenological theory of solid solutions. solid solutions in silicate and oxide systems of geological importance. // *EMU Notes in Mineralogy*. - 2001. - V. 3. - P. 121-153.
55. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. // ИздМ.: ГЕОС, 2012. - 428 с.
56. K. Kassali. Composition and temperature dependence of electron band structure in $ZnSe_{1-x}S_x$. / K. Kassali, N. Bouarissa // *Materials Chemistry and Physics*. – 2002. – V. 76. – P. 255–261.
57. S. Ben Afia. Electronic structure calculations for ZnS_xSe_{1-x} . / S. Ben Afia, H. Belmabrouk, M. Said, S. Abdi-Ben Nasrallah, N. Bouarissa // *Materials Science and Engineering C*. – 2005. – V. 25. – P. 691 – 694.
58. S. Abdi-Ben Nasrallah, N. Sfina, M. Said. Modelling of strained ZnSSe on relaxed ZnSSe-based structures for blue light emission. // *Physica E*. – 2009. – V. 41. – P. 564–567.
59. S. Abdi-Ben Nasrallah. Modelling of $ZnS_xSe_{1-x}/ZnS_ySe_{1-y}$ band offsets and QW for green-yellow applications. / S. Abdi-Ben Nasrallah, N. Sfina, N. Bouarissa and M. Said // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2006. – V. 18. – P. 3005–3016.

60. Distribution of chalcogen atoms in ZnSSe and ZnMgSSe: an EXAFS study. / Takahiro Maruyama, Takashi Ogawa, Katsuhiro Akimoto, Yoshinori Kitajima, Satoshi Itoh, Akira Ishibashi // *Journal of Crystal Growth*. – 1996. – V. 159. – P. 41-44.
61. Структура и свойства тонких нанокompозитных пленок ZnSe. / Валеев Р.Г., Крылов П.Н., Романов Э.А. // *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед.* – 2007. – № 1. – С. 41.
62. P. F. Peterson. Local atomic strain in ZnSe_{1-x}Te_x from high real-space resolution neutron pair distribution function measurements. / P. F. Peterson, Th. Proffen, I.-K. Jeong, and S. J. L. Billinge // *Phys. Rev. B*. – 2001. – V. 63. – P. 165211.
63. J. B. Boyce. Local structure of pseudobinary semiconductor alloys: an X-ray absorption fine structure study / J. B. Boyce and J. C. Mikkelsen // Jr., *J. Cryst. Growth*. – 1989. – V. 98. – P. 37.
64. Y. Cai. Length mismatch in random semiconductor alloys. II. Structural characterization of pseudobinaries. / Y. Cai and M. F. Thorpe // *Phys. Rev. B*. – 1992. – V.46. – P.15879.
65. A Ganguly. Synthesis of ZnS_xSe_{1-x} (0 < x < 1) nanocrystalline thin films by high-pressure sputtering. / A Ganguly, S Chaudhuri, A K Pal // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2001. - V.34. - P.506–513.
66. Wu Y. Y. Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth. / Wu Y. Y., & Yang P. D // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123. – P. 3165-3166.
67. Hannon J. B. The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires. / Hannon J. B., Kodambaka S., Ross F. M., & Tromp R. M. // *Nature*. – 2006. – V. 440. – P. 69-71.
68. R. Wagner. Vapor-liquid-solid mechanism of crystal grown and its application to silicon. / R. Wagner, W. C. Ellis // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. – 1965. – V.233. – P.1053.
69. Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires. / Cui Y., Lauhon L. J., Gudixsen M. S., Wang J. F., & Lieber C. M // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 78. – P. 2214-2216.
70. Schmidt V. Silicon nanowires: a review on aspects of their growth and their electrical properties. / Schmidt V., Wittemann J. V., Senz S., & Geosele U. // *Advanced Materials*. – 2009. – V. 21. – P. 2681-2702.
71. One-dimensional II–VI nanostructures: Synthesis, properties and optoelectronic applications. / J. Jie, W. Zhang, I. Bello, C. Lee, S. Lee. // *Nano Today*. – 2010. – V. 5. – P. 313.

72. G.E.J. Poinern. Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane. / G.E.J. Poinern, N. Ali, D. Fawcett // *Development Materials*. – 2011. - V.4. - P.487-526.
73. Abdul Mutalib Md Jani. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. / Abdul Mutalib Md Jani, Dusan Losic, Nicolas H. Voelcker // *Progress in Materials Science*. – 2013. – V. 58. – P. 636–704.
74. Ghicov A. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO structures. / Ghicov A., Schmuki P. // *Chem. Commun.* – 2009. – V. 20. – P. 2791–808.
75. Wehrspohn RB. Ordered porous nanostructures and applications. In: Lockwood DJ, editor. *Nanostructure science and technology*, V. 1., Springer, 2005.
76. Ren Y. Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and applications. / Ren Y., Ma Z., Bruce P.G. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V.41(14). – P. 4909–27.
77. Davis ME. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*. - 2002. – V. 417(6891) – P.813–21.
78. H. Masuda. Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution. / H. Masuda, K. Yada, A. Osaka // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1998. - V.37. - P. L1340-L1342.
79. J. Liang. Two-dimensional lateral superlattices of nanostructures: Nonlithographic formation by anodic membrane template. / J. Liang, H. Chik, A. Yin, J.M. Xu // *J. Appl. Phys.* – 2002. - V.91. - P.2544-2546.
80. H. Masuda. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask. / H. Masuda, M. Satoh // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1996. - V.35. - P. L126-L129.
81. Differences in the magnetic properties of Co, Fe, and Ni 250–300 nm wide nanowires electrodeposited in anodized alumina templates. / J. Qin, J. Nogues, M. Mikhaylova, A. Roig, J.S. Munoz, M. Muhammed // *Chem. Mater.* – 2005. - V.17. - P.1829-1834.
82. C.-L. Xu. Electrodeposition and magnetic properties of Ni nanowire arrays on anodic aluminum oxide/Ti/Si substrate. / C.-L. Xu, H. Li, G.-Y. Zhao, H.-L. Li // *Appl. Sur. Sci.* - 2006. - V.253. - P.139-1403.
83. S.A. Knaack. Dense arrays of nanopore as X-rays lithiography masks. / S.A. Knaack, J. Eddington, Q. Leonard, F. Cerrina, M. Onellion // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. - V.84. - P. 3388-3390.
84. Electrochemical synthesis and applications of oriented and hierarchically quasi-1D semiconducting nanostructures. / X.J. Wu, F. Zhu, C. Mu, Y. Liang, L. Xu, Q. Chen, R. Chen, D. Xu // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. - V.254. - P.1135-1150.

85. Yujun Song. Fabrication of one-dimension ZnSe and ZnO nanostructures via anodic alumina template assisted vapor–liquid–solid growth process. / Yujun Song, Weiting Yin, Carlos Fernandes, Harry E. Ruda // *Thin Solid Films*. – 2013. – V.548. – P. 130–137.
86. Ming Chang. Fabrication and photoluminescence properties of highly ordered ZnS nanowire arrays embedded in anodic alumina membrane. / Ming Chang, Xue Li Cao, Xi-Jin Xu, Lide Zhang // *Physics Letters A*. – 2008. – V. 372. – P. 273–276.
87. Highly ordered ZnS nanowire arrays embedded in anodic alumina membrane by a hydrothermal method with double diffusion. / Jinhui Dai, Qing Liu, Ling Wang, Pingwei Wu, Xiang Huang, Zhibin Zhu, Jintao Tian // *Materials Letters*. – 2013. – V. 107. – P. 333–336.
88. Готра З. Ю. Технология микрoeлектронных устройств. Справочник. — М.: Радио и связь, 1991.
89. Jaeger Richard C. *Film Deposition // Introduction to Microelectronic Fabrication*. — 2nd. — Upper Saddle River: Prentice Hall, 2002.
90. Технология тонких пленок (справочник) // Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга: пер. с англ. Под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко, Т.1. М.:Сов. Радио. 1977. – 664 с.
91. Черняев В.Н. Физико-химические процессы в технологии РЭА / В.Н. Черняев // – М.: Высш. Шк., 1987 – 376 с.
92. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. / А.В. Белый, Г.Д. Карпенко, Н.К. Мышкин // М: Машиностроение, 1991. 208 с.
93. Эпитаксиальные пленки соединений A^2B^6 . / Калинин И.П., Алексовский В.Б., Симашкевич А.В. // Л: ЛГУ им. Жданова, 1978. – 311с.
94. Крылов П.Н. Нанокристаллические пленки ZnS и ZnSe: синтез и структура / Крылов П.Н., Романов Э.А., Федотова И.В. // *Материаловедение*. - 2011. - № 7. - С. 45-49.
95. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко // М.: Химия, 1987. - 320 с.
96. V. Van Hoang, S.K. Oh Structure and diffusion simulation of liquid Al_2O_3 // *Physica B*. – 2004. – V.352. – P. 342-352.
97. Anodic oxidation of aluminum and its alloys // In Information bulletin, vol. 14. London: The aluminum development association, 1948.
98. J.W. Diggle. Anodic oxide films on aluminium. / J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Couling // *Chemical Review*. - 1969. – V. 69. – P.365-405.
99. G. Thompson. Anodic films on aluminum, In treatise on materials science and technology. / G. Thompson, G.C. Wood // New York: Academic Press, 1983, vol. 23.

100. Anodic oxidation of aluminium. / G.E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S. H. Han, G.C. Wood // *Philosophical Magazine B.* - 1987. – V. 55. – P. 651–667.
101. K. Shimizu. A novel marker for the determination of transport numbers during anodic oxide growth on alumina. / K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, G.C. Wood // *Philosophical Magazine B.* – 1991. – V. 64. – P.345–353.
102. K. Nielsch. Hochgeordnete ferromagnetische Nano-Stabensembles: Elektrochemische Herstellung und magnetische Charakterisierung // Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002.
103. O. Jessensky. Untersuchungen zum Porenwachstum in 6H-Siliziumkarbid und anodischem Aluminiumoxid // Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1997.
104. W. Lee. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. / W. Lee, R. Ji, U. Ge Osele, K. Nielech // *Nature Materials.* – 2006. – V. 5. – P. 741-747.
105. П.Н. Крылов. Влияние термоотжига на оптические свойства нанокристаллических пленок сульфида цинка. / П.Н. Крылов, Ф.З. Гильмутдинов, Э.А. Романов, И.В. Федотова // *Физика и техника полупроводников.* – 2011. – Т.45. - В.11. – С.1571-1575.
106. Bragg W. L. The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal. // *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* – 1914 – V.17. – P.43-57.
107. В.К. Милославский. Оптические и структурные свойства эпитаксиальных слоев сульфида и селенида цинка. / В.К. Милославский, Е.Н. Набойкина, В.П. Лебедев, В.И. Храмова // *УФЖ.* – 1969. – Т.14 (5). – С.818-825.
108. Я.С. Уманский. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев // М.: Металлургия. - 1982. - 632 с.
109. М.А. Кривоглаз. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. Москва, 1967.
110. Касимов Ф.Д. Расчет упругих механических напряжений в неоднородных и полупроводниковых структурах. / Касимов Ф.Д. Лютфалибекова А.Э // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* – 2002. – № 2. – С.13-14.
111. A. L. Patterson. / The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. // *Phys. Rev.* – 1939. – V.56. – P.978.
112. Шалимова К.В. Физика полупроводников / К.В. Шалимова // М.: Энергия, 1976. – 416 с.

113. Николичев Д.Е. Анализ твердотельных гетеронаносистем методом РФЭС: Учебно-методическое пособие. / Николичев Д.Е., Боряков А.В., Суродин С.И., Крюков Р.Н. // Н.Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета. - 2013. —50с.
114. Праттон М. Введение в физику поверхности. – Ижевск: «Регулярная и хаотическая динамика», 2000 – 256 стр.
115. Tougaard S. Universal inelastic electron scattering cross-sections / S. Tougaard // Surface and Interface Analysis, Vol. 25, 137-154, 1997.
116. Бельтюков А. Н. Формирование, структура и оптические свойства нанокompозитных систем «Ge в пористой матрице Al₂O₃. // Диссертация кандидата технических наук: 01.04.07 Место защиты: Физико-технический институт УрО РАН - Ижевск, 2015. - 119 с.
117. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. - 600 с.
118. Jo M. Direct simultaneous determination of XPS background and inelastic differential cross section using Tougaard's algorithm. // Surface Science. - 1994. - V.320. – P.191-200.
119. Захватова М.В. Учет фоновой составляющей в рентгеновской фотоэлектронной и Оже-электронной спектроскопии / М.В. Захватова, Ф.З. Гильмутдинов, Д.В. Сурнин // Физика металлов и металловедение. – 2007. - Т. 104, №2. - С. 166-171.
120. Тригуб А.Л. Исследование локальной атомной и электронной структуры комплексов переходных металлов с порфиринами и их аналогами методами рентгеноабсорбционной спектроскопии. // Диссертация на соискание ученой степени к. ф-м. н., НИЦ «Курчатовский Институт», Москва, 2014 -141с.
121. С. Lamberti, The use of synchrotron radiation techniques in the characterization of strained semiconductor heterostructures and thin films. // Surf. Sci. Rep. – 2004. – V. 53. – P. 1–197.
122. Боровский И.Б. EXAFS-спектроскопия - новый метод структурных исследований. / Боровский И.Б., Ведринский Р.В., Крайзман В.Л., Саченко В.П. // УФН. -1986. - Т.149. - С.275-324.
123. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия / Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. –306 с.;
124. Валеев Р.Г. / Нанокompозитные пленки германия и арсенида галлия: Методика получения, локальная атомная структура, электрофизические и фотоэлектрические свойства. // Диссертация на соискание ученой степени к. ф-м. н., Ижевск, 2003 - 138 с.

125. М.Е. Бойко, М.Д. Шарков, А.М. Бойко, С.Г. Конников, А.В. Бобыль, Н.С. Будкина/ Исследование атомной, кристаллической, доменной структуры материалов на основе анализа дифракционных и абсорбционных рентгеновских данных. // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85, В. 11. – С.1-29.
126. Stern E.A. Theory of extended X-ray absorption fine structure // Phys. Rev. B. - 1974. - V.10. - №8. - P.3027-3037;
127. Bunker G. Application of the ratio method of EXAFS analysis to disordered systems // Nucl. Instr. Meth. - 1983. - V.207. - №3. - P.437-444;
128. Sayers D. New technique for investigation noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray absorption fine structure. / Sayers D., Stern E., Lytle F // Phys. Rev. Letters. – 1971. V.27. – P.1204-1207;
129. Тихонов А.Н. Методы решения некорректно поставленных задач. / Тихонов А.Н., Арсенин В.Я // М.: Наука, 1979. -285 с.;
130. Kuzmin A. EDA: EXAFS data analysis software package // Physica B. - 1995. - V.208-209. - P.175-176.
131. Aksenov V.L. EXAFS Spectroscopy at Synchrotron-Radiation Beams. / Aksenov V.L., Kuzmin A.Y., Purans J., Tyutyunnikov S.I // Physics of Particles and Nuclei. - 2001. - V. 32, № 6. - P. 1–33.
132. Aksenov V.L. Development of methods of EXAFS spectroscopy on synchrotron radiation beams: Review. / Aksenov V.L., Koval'chuk M. V., Kuz'mina. Y., Purans Y., Tyutyunnikov S.I. // Crystallogr. Reports. - 2006. - V. 51, № 6. - P. 908–935.
133. Newville M. EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT. // J. Synchrotron Rad. International Union of Crystallography. – 2001. – 8, №2. – P. 96–100.
134. Ravel B. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. / Ravel B., Newville M. // J. Synchrotron Rad. – 2005. – 12, № 4. – P.537–541.
135. Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9. / J.J. Rehr, J.J. Kas, F.D. Vila, M.P. Prange, K. Jorissen // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – V.12. – P. 5503.
136. Schnohr C. S., Ridgway M. C. X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors. // 2015. – XVI. – P.361.
137. Chichagov A.V. Structure Data of Minerals. / Chichagov A.V. et al. // MINCRYST - Kristallografiya, – 1990 – 35, №3. – P.610-616.
138. R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. // Journal of Physics E: Scientific Instruments. - 1983. - V. 16, N. 12. - P.1214-1221.

139. J. Sánchez-González. Determination of optical properties in nanostructured thin films using the Swanepoel method. / J. Sánchez-González, A. Díaz-Parralejo, A.L. Ortiz, F. Guiberteau. // *Applied Surface Science*. – 2006. - V. 252, I. 17. - P. 6013–6017.
140. Пилан С. Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-doped ZnO thin films by the envelope method. / Пилан С., Gaglar М., Gaglar Y. // *Mater. Sci. Poland*. 2007. Vol. 25. P. 709–717.
141. Gumus C. Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method. / Gumus C., Ozkendir O.M., Kavak H., Ufuktepe Y. // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* - 2006. - V. 8. - P. 299–303.
142. В.В. Брус. Оптические свойства тонких пленок $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$, изготовленных по методу электронно-лучевого испарения. / В.В. Брус, З.Д. Ковалюк, П.Д. Марьянчук. // *Журнал технической физики*. – 2012. – Т. 82, В. 8. - С.110-113.
143. Оптико-физические методы исследования материалов и тонкопленочных структур. / Сост.: А. М. Василевский, Г. А. Коноплев, М. Ф. Панов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. - 56 с.
144. S. Adachi. Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors. Publ. Kluwer Academic Publishers, 1999.
145. Л.А. Головань. Оптические свойства наноконкомпозитов на основе пористых систем. / Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. // *Успехи физических наук*. – 2007. - Т. 177. №6. - С.619-638.
146. A.L. Fahrenbruch. Fundamentals of solar cells. / A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. // Publ. Academic Press. – 1999.
147. J. Таус. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. / Таус J., Grigorovici R., Vancu A. // *Phys. Stat. Sol.* – 1966. – V. 15. – P. 627.
148. Возный А.В. Роль сплавных эффектов в формировании электронной структуры неупорядоченных твердых растворов III-нитридов. / Возный А.В., Дейбук В.Г. // *Физика и техника полупроводников*. – 2004. – Т.38. В.3. – С.316-321.
149. J.L. Martins. Bond lengths around isovalent impurities and in semiconductor solid solutions. / J.L. Martins, A. Zunger // *Phys. Rev. B*. – 1984. – V.30 (10). – P. 6217(R).
150. Local structure of $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ from joint high-resolution and differential pair distribution function analysis. / V. Petkov, I.-K. Jeong, F. Mohiuddin-Jacobs, Th. Proffen, and S. J. L. Billinge // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – V. 88. – P. 665.
151. J. B. Boyce and J. C. Mikkelsen, Ternary and Multinary Compounds (Materials Research Society, Pittsburgh, 1987), p. 359.
152. J. B. Boyce. Local structure of pseudobinary semiconductor alloys: An x-ray absorption fine structure study / J. B. Boyce and J. C. Mikkelsen // *J. Cryst. Growth*. – 1989. – V. 98. – P. 37.

153. Atomic-scale structure of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ alloys measured with extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. / C. S. Schnohr, L. L. Araujo, P. Kluth, D. J. Sprouster, G. J. Foran, and M. C. Ridgway // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – P. 115201.
154. X-ray fluorescence holography of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ mixed crystal. / S. Hosokawa, T. Ozaki, N. Takata, N. Happo, H. Ikemoto, T. Shishido, and K. Hayashi // *J. Cryst. Growth.* - 2009. – V. 311. – P. 978.
155. Local structural characterization of $\text{Zn}:\text{Cd}:\text{Se}$ ternary semiconductors. / G. J. Camargo-Gamboa, J. S. Lezama Pacheco, J. Mustre de Leon, S. D. Conradson, and I. Hernandez-Calderon // *Thin Solid Films.* – 2005. – V. 490. – P. 165.
156. Random distribution and miscibility of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ alloy from EXAFS. / N. Motta, A. Balzarotti, P. Letardi, A. Kisiel, M. T. Czyzyk, M. Zimnal-Starnawska, and M. Podgorny // *J. Cryst. Growth.* – 1985. – V. 72. – P. 205.
157. EXAFS of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: A test of the random distribution in zincblende ternary alloys. / N. Motta, A. Balzarotti, P. Letardi, A. Kisiel, M. T. Czyzyk, M. Zimnal-Starnawska, and M. Podgorny // *Solid State Commun.* – 1985. – V. 53. – P. 509.
158. P. Letardi. Atomic bonding and thermodynamic properties of pseudo-binary semiconducting alloys. / P. Letardi, N. Motta, and A. Balzarotti // *J. Phys. C.* – 1987. – V. 20. – P. 2853 (1987).
159. A. Balzarotti. Lattice distortions around atomic substitutions in II–VI alloys. // *Physica B.* – 1987. – V. 146. – P. 150.
160. Bond lengths in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ beyond linear laws revisited. / V. Koteski, H. Haas, E. Holub-Krappe, N. Ivanovic, and H. E. Mahnke // *J. Alloys Compd.* – 2004. – V. 371. – P. 138.
161. EXAFs and XPS studies of $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: Determination of local atomic structure and valence band maximum. / A. Marbeuf, D. Ballutaud, R. Triboulet, H. Dexpert, P. Lagarde, and Y. Marfaing // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1989. – V. 50. – P. 975.
162. W.-F. Pong. Bond lengths in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ and II–VI diluted magnetic semiconductors. / W.-F. Pong, R. A. Mayanovic, and B. A. Bunker // *Physica B,* - 1989. – V. 158. – P. 617.
163. R. A. Mayanovic. X-ray-absorption fine-structure studies of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ and $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ bond lengths: Bond relaxation and structural stability of ternary alloys. / R. A. Mayanovic, W.-F. Pong, and B. A. Bunker // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42. – P. 11174.
164. T. Sasaki. An Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure Study of Bond Lengths in $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. / T. Sasaki, T. Onda, R. Ito, and N. Ogasawara // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1986. - Part 1 25. – P. 231.
165. Z. Wu. Extended x-ray-absorption fine-structure study of $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ semiconducting random solid solutions. / Z. Wu, K. Lu, Y. Wang, J. Dong, H. Li, C. Li, and Z. Fang // *Phys. Rev. B/* - 1993. – V. 48. –P. 8694.
166. C.-J. Wu. Bond lengths and lattice structure of $\text{In}_{0.52}\text{Sb}_{0.48}$ grown on GaAs. / C.-J. Wu, Z.-C. Feng, W.-M. Chang, C.-C. Yang, and H.-H. Lin // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V.101. – P.091902.
167. J. Pellicer-Porres. X-ray-absorption fine-structure study of $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ alloys. / J. Pellicer-Porres, A. Polian, A. Segura, V. Muñoz-Sanjosé, A. Di Cicco, and A. Traverse // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V.96. – P.1491.

168. D. N. Talwar. Structural and dynamical properties of Bridgman-grown $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 < x \leq 0.35$) ternary alloys. / D. N. Talwar, Z. C. Feng, J.-F. Lee, and P. Becla // *Phys. Rev. B* 87,165208 (2013).
169. M. Ichimura. Short-range order in III-V ternary alloy semiconductors. / M. Ichimura, A. Sasaki // *J. Appl. Phys.* - 1986. - 60 (11). – P.3850-3855.
170. J. M. Cowley. An Approximate Theory of Order in Alloys. // *Phys. Rev.* – 1950. –V.77, 5. – P.669-675.
171. T. Ogawa. Interband absorption spectra and Sommerfeld factors of a one-dimensional electron-hole system. / T. Ogawa, T. Takagahara // *Phys. Rev.* – 1991. - B 43. – P.14325.
172. T. Ogawa. Optical absorption and Sommerfeld factors of a one-dimensional semiconductors: An exact treatment of excitonic effects. / T. Ogawa, T. Takagahara // *Phys. Rev.* – 1991. - B 44. – P.8138.
173. S. Glutsch. Zener tunneling effect of excitons in shallow superlattices. / S. Glutsch and F. Bechstedt // *Phys. Rev.* – 1996. - B 53. – P.15902.
174. Elliott R. J. Intensity of Optical Adsorption by Excitons. // *Phys. Rev.* – 1957. – 108. – P.1384.
175. L. V. Keldysh: Excitons in Semiconductor-Dielectric Nanostructures. // *Phys. Stat. Sol.* (a). – 1997. – V.164. – P.3-12.
176. Л. В. Келдыш. Кулоновское взаимодействие в тонких пленках полупроводников и полуметаллов. // *Письма в ЖЭТФ.* – 1979. Т.29, В.11. – С.716-719.
177. С. А. Гаврилов. Оптические свойства экситонов в квантовых нитях полупроводник(CdS) – диэлектрик. / С. А. Гаврилов, В. В. Гусев, В. С. Днепровский, Е. А. Жуков, Е. А. Муляров, А.Н. Сырников, И. В. Яминский // *Письма в ЖЭТФ.* – 1999. – Т.70., В.3. – С.216-220.
178. Е. А. Муляров. Диэлектрическое усиление экситонов в полупроводниковых квантовых нитях. / Е. А. Муляров, С.Г. Тиходеев // *ЖЭТФ.* – 1997. – Т.111, В.1. – С.274-282.
179. В. С. Днепровский. Линейное и нелинейное поглощение экситонов в полупроводниковых квантовых нитях, кристаллизованных в диэлектрической матрице. / В. С. Днепровский, Е. А. Жуков, Е. А. Муляров, С.Г. Тиходеев. // *ЖЭТФ.* – 1998. – Т.114, В.2(8). – С.700-710.
180. С. И. Покутний. Энергия связи экситона в полупроводниковых квантовых точках. // *Физика и техника полупроводников.* – 2010. – Т. 44, В. 4. – С. 507-512.
181. Д. А. Зайцев. Рассеяние экситонного поляритона на примесных центрах в GaAs. / Д. А. Зайцев, А. В. Кавокин, Р. П. Сейсян. // *ЖЭТФ.* – 2017. – Т. 151, В. 4. – С.767-775.
182. Ю. И. Уханов. Оптические свойства полупроводников. // *Наука, Москва.* - 1977.
183. Р. П. Сейсян, Г. М. Савченко, Н. С. Аверкиев. Диамагнитный экситон-поляритон в межзонной магнитооптике полупроводников. // *ФТП.* – 2012. – Т.46. - С.896.
184. A. Shabaev. 1D Exciton Spectroscopy of Semiconductor Nanorods. / A. Shabaev, Al. L. Efros // *Nano Letters.* – 2004. - Vol. 4, No. 10. – P. 1821-1825.
185. L. E. Brus. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites. The size dependence of the lowest excited electronic state // *J. Chem. Phys.* 1984. - V. 80, № 9. - P. 4403–4409.
186. L. E. Brus. On the development of bulk optical properties in small semiconductor crystallites // *J. Luminescence.* 1984. - V. 31–32. Pt. 1. - P. 381–384.

187. H.J. Lozykowsky. Excitonic and Raman properties of ZnSe/Zn_{1-x}Cd_xSe strained-layer quantum wells. / H.J. Lozykowsky, V.K. Shastri // J. Appl. Phys. – 1991. – V.69. – P.3235.
188. P. Lawaetz. Valence-Band Parameters in Cubic Semiconductors. // Phys. Rev. B. – 1971. – V.4. – P.3460.
189. С. И. Покутний. Экситонные состояния в полупроводниковых квантовых точках в рамках модифицированного метода эффективной массы. // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41., В.11. – 1341-1346.
190. S. Adachi. Handbook On Physical Properties Of Semiconductors. V. 3. II-VI Compound Semiconductors. // Department of Electronic Engineering Gunma University, Kiryu-shi, Gunma 376-8515, Japan, 2004.
191. T. Takagahara. Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states semiconductor quantum dots. // Physical Review B. – 1993. – V. 47. №8. – P.4569-4584.
192. Мухуров Н. И. Фотолюминесценция F-центров в пленках анодного оксида алюминия / Н. И. Мухуров, С. П. Жвавый, И. В. Гасенкова, С. Н. Терехов, П. П. Першукевич, В. А. Орлович // Журнал прикладной спектроскопии Т. 77, № 4, 2010 54.
193. Мухуров Н. И. Влияние состава электролита на фотолюминесцентные свойства анодного оксида алюминия / Н. И. Мухуров, С. П. Жвавый, С. Н. Терехов, А. Ю. Панарин, И. Ф. Котова, П. П. Першукевич, И. А. Ходасевич, И. В. Гасенкова, В. А. Орлович // Журнал прикладной спектроскопии Т. 75, № 2, 2008.
194. Hammersley A.P. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. / Hammersley A.P., Svensson S.O., Hanfland M., Fitch A.N., Hausermann D // High Press. Res. - 1996. - V. 14, № 4-6. - P. 235–248.
195. Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program // J. Appl. Crystallogr. 2010. Vol. 43, № 5. P. 1126–1128.
196. Y. Kayanuma, Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. // Phys. Rev. B – 1988. – V.38. – P. 9797.