

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Воронеж 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук **Валеев Ришат Галеевич**

Официальные оппоненты: **Котов Геннадий Иванович** доктор физико-математических наук, доцент, Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра Физики, теплотехники и теплоэнергетики, профессор

Крылов Пётр Николаевич кандидат физико-математических наук, доцент, Удмуртский государственный университет, кафедра Физики твердого тела, заведующий

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита диссертации состоится «__» _____ 2019 г. в 15 ч. 10 мин. на заседании диссертационного совета Д. 212.038.06 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, физический факультет, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Воронежского государственного университета <http://www.science.vsu.ru/disserinfo&cand=3198>.

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Дрождин С.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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 TP ZnS_xSe_{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 [1].

Спектроскопические исследования зависимости оптической ширины запрещенной зоны E_g от состава x , проведенные различными авторами дают противоречивые результаты для TP ZnS_xSe_{1-x} . Физическое понимание механизма, приводящего к такому разногласию, до сих пор не достигнуто [2].

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 нанокompозитов TP ZnS_xSe_{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 [2]. 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 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} @ПАОА 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. Использование 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы её цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены сведения о публикациях, апробации работы, структуре и объёме диссертации.

В первой главе приведен критический обзор литературных данных, относящихся к теме диссертации. Отражено современное состояние исследований по теме диссертации. Выявлено, что исследования зависимости оптической ширины запрещенной зоны E_g от состава x для ТР ZnS_xSe_{1-x} , проведенные различными авторами, дают противоречивые результаты. На сегодняшний день отсутствуют методики, позволяющие получать наноструктуры ТР ZnS_xSe_{1-x} пространственно-упорядоченно расположенные в диэлектрической матрице. В связи с этим, изучение морфологии, кристаллической, локальной атомной структуры и оптических свойств ТР ZnS_xSe_{1-x} , синтезированного в матрице ПАОА, является актуальным. Заключительный раздел главы посвящен выводам, постановке цели и задач работы.

Вторая глава посвящена описанию разработанной методики синтеза нанокompозитов $ZnS_xSe_{1-x}@ПАОА$, а также методов исследования полученных образцов.

Получение образцов.

Для получения пористого оксида алюминия был использован метод двухстадийного анодного окисления пластин Al толщиной 0,5 мм при температуре 0-5°C, а также методика

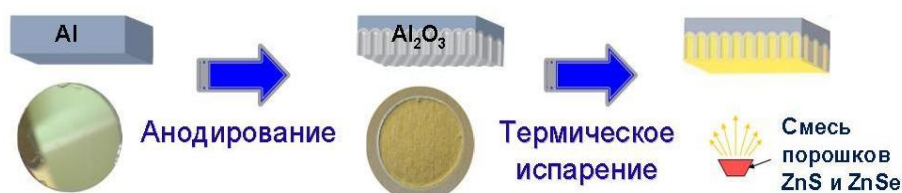


Рис. 1. Способ формирования упорядоченного массива наночастиц в диэлектрической матрице ПАОА.

«hard anodization» для получения пленок с более крупными порами при температуре - 5±0,5°C. 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 с обратной стороны пластины селективно удалялся в растворе CuCl₂ и 5% HCl.

Методика синтеза композитных материалов, представляющих собой пространственно упорядоченный массив наноструктур твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} в диэлектрической матрице, основана на темплатном (матричном) подходе, где формирование наноструктур ZnS_xSe_{1-x} осуществляется методом термического напыления путем испарения смеси порошков ZnS и ZnSe в поры матрицы-подложки ПАОА. Схематически процесс получения нанокompозитов $ZnS_xSe_{1-x}@ПАОА$ представлен на Рис. 1. Состав наноструктур задавался молярным соотношением порошков в исходной смеси. Тигель из нитрида бора разогревался до температуры 1000-1100°C, при этом смесь порошков сублимировала и осаждалась на подложку. Напыление производилось при температуре подложки ~ 300°C. Для снятия упругих напряжений образцы затем выдерживались (отжигались) в течение 1 ч при температуре ~ 350°C. Исследуемые образцы представляли собой упорядоченный массив наноструктур твердого раствора ZnS_xSe_{1-x} , синтезированного в матрице ПАОА.

Используемые в работе методики исследования.

Микроструктура ПАОА 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). Морфология полученных образцов ТР ZnS_xSe_{1-x} , синтезированного в матрице ПАОА, была

исследована методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе FEI Inspect S50 (УдГУ, Ижевск). Для исследования наноструктур сторона напыления 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 представлены изображения наноструктур ZnS_xSe_{1-x} , полученных напылением на матрицы с диаметром пор 35 нм и 69 нм. 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.

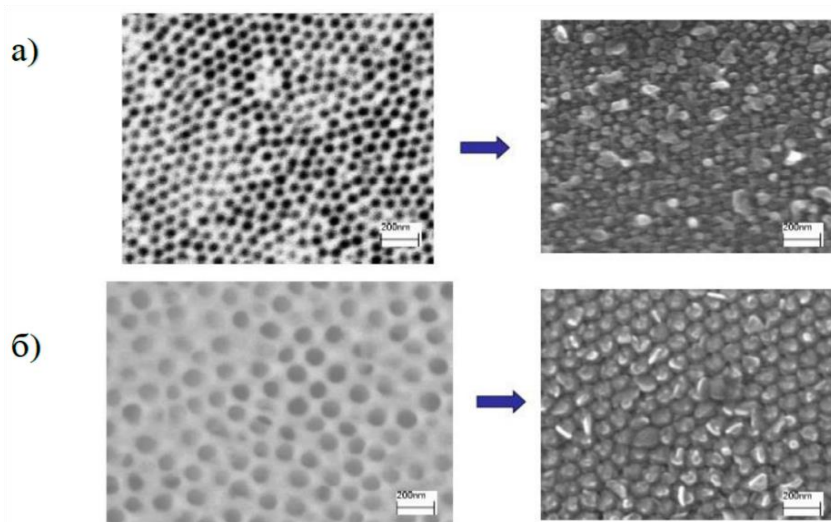


Рис. 2. СЭМ микрофотографии матриц-подложек ПАОА (слева) со средним диаметром пор 35 ± 5 нм (а), 69 ± 10 нм (б) и наноструктур ZnS_xSe_{1-x} полученных напылением на них (справа).

Рентгено-дифракционные исследования проводились на синхротронном излучении с длиной волны $0,69 \text{ \AA}$. 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 $2\theta \approx 17^\circ$ (представлено далее на Рис. 3.1а). Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) для ZnS_xSe_{1-x} была выполнена по пику (113) для всех составов по формуле Шерера [3].

Элементный состав поверхности и приповерхностных слоев (со стороны напыления), полученных образцов определялся с помощью РФЭС на спектрометре SPECS (Германия). Спектры возбуждались Al K α излучением ($E = 1486,61 \text{ эВ}$). Для очистки поверхности от адсорбированных из воздуха загрязнений, а также для послойного анализа проводилось травление поверхности ионами Ar^+ с энергией $2,5 \text{ кэВ}$ и плотностью электронного тока 12 мкА/см^2 . Обработка спектров проводилась с помощью пакета программ CasaXPS.

Спектры рентгеновского поглощения нанокмпозитов $ZnS_xSe_{1-x}@ПАОА$ были получены на станции «Структурное материаловедение», расположенной на канале 1.3б Курчатовского центра синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт». Источником синхротронного излучения (СИ) на канале 1.3б служит поворотный магнит с полем $1,7 \text{ Тл}$ накопительного кольца «Сибирь-2». При генерации синхротронного излучения энергия электронного пучка составляет $2,5 \text{ ГэВ}$, средний ток $60-70 \text{ мА}$, что позволяет получать синхротронное излучение с критической энергией $7,3 \text{ кэВ}$. Монохроматизация рентгеновского излучения проводилась с помощью кристалла Si (111). EXAFS-спектры были получены на K-краях поглощения Zn ($E_K = 9659 \text{ эВ}$) и Se ($E_K = 12658 \text{ эВ}$) при комнатной температуре, диапазоны сканирования по энергии $9550-10450 \text{ эВ}$ и $12550-13500 \text{ эВ}$, соответственно. Все спектры были получены с диапазоном импульсного пространства $k \geq 13 \text{ \AA}^{-1}$. Обработка экспериментальных спектров EXAFS проводилась с использованием пакета программ IFFEFIT [4,5]. Эффективные

амплитуды рассеяния и фазовые сдвиги рассчитывались в рамках подхода многократного рассеяния при помощи программы Feff6 [6]. 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 [7]. Далее, значения таких параметров, как межатомные расстояния R_i , координационные числа N_i , факторы Дебая-Валлера σ_i^2 и химический сдвиг ΔE_0 уточняются путем минимизации функционала невязки теория-эксперимент.

Спектры пропускания и отражения в диапазоне длин волн от 200 нм до 1200 нм образцов TP ZnS_xSe_{1-x}, синтезированного в матрице ПАОА, а также тонких пленок на гладкой стеклянной подложке, были получены на УФ/Вид/БЛИК спектрофотометре Lambda-950 (PerkinElmer, США) с интегрирующей сферой.

Третья глава посвящена аттестации структурного и химического состояния исследуемых наноконкомпозитов.

Известно, что бинарные соединения сульфида и селенида цинка ZnS и ZnSe имеют два широко распространенных аллотропа (политипа) со структурой сфалерита (кубическая сдвоенная ГЦК решетка, пространственная группа $F-43m$) и вюрцита (гексагональная сдвоенная 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 $a = 3,996 \text{ \AA}$, $c = 6,550 \text{ \AA}$. Обе модификации имеют одинаковое координационные числа $N = 4$ - ионы цинка имеют 4 иона серы (селена) и ионы серы (селена) имеют 4 иона цинка в ближайшем окружении.

Рентгенодифракционные исследования показали, что структура полученных твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} – смесь кубической фазы типа сфалерит с гексагональной структурой вюрцита с преобладанием сфалеритной фазы. 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 $\sim 1 \text{ кДж/моль}$. При этом, стабильность сфалерита и вюрцита зависят также и от небольших отклонений состава от

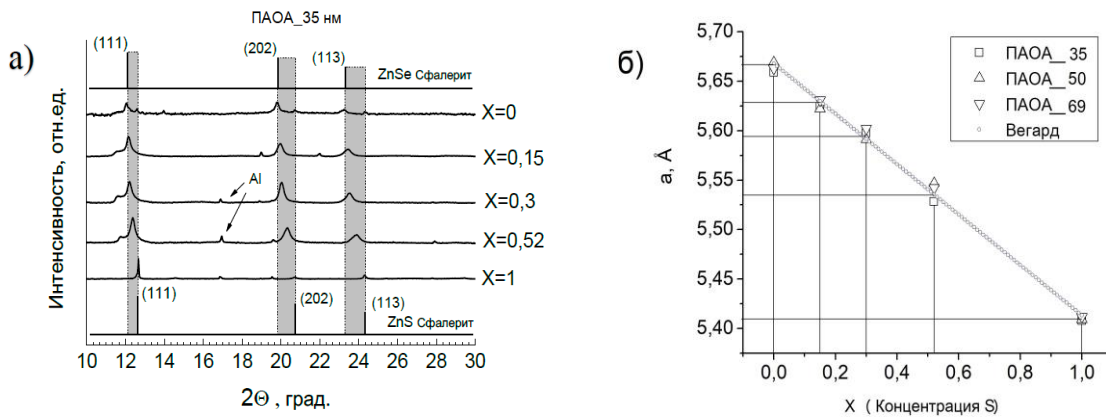


Рис. 3. Дифрактограммы образцов с различным составом, напыленных на мембраны ПАОА со средним диаметром пор 35 нм (а) и зависимость постоянной решетки от состава наноконкомпозитов (б).

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 [8].

При этом на дифрактограмме образуются слабоинтенсивные рефлексы вблизи слоевых линий (для ГЦК решетки – это плоскость (111)), что наблюдается для исследуемых в работе образцов.

Таблица 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)

На дифрактограммах Рис. 3а при изменении x от нуля до единицы наблюдается смещение рефлексов сфалерита в сторону больших углов 2θ , что свидетельствует об уменьшении параметра решетки при замещении атомов селена атомами серы, имеющими меньший ионно-ковалентный радиус. Параметр решетки в пределах ошибки не зависит от диаметра пор матрицы-подложки. В предположении, что для исследуемых структур зависимость постоянной решетки от состава подчиняется правилу Vegarda, был определен состав ТР ZnS _{x} Se_{1- x} . Результаты показали, что значение x в исследуемых образцах ТР ZnS _{x} Se_{1- x} монотонно увеличивается с увеличением мольного отношения ZnS/ ZnSe в исходной смеси порошков, что позволяет контролируемо задавать состав синтезируемого ТР.

В Табл. 1 представлены значения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), полученные по дифракционным данным. Размеры ОКР для ZnS _{x} Se_{1- x} были рассчитаны по формуле Селякова-Шеррера [3]. 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 0,006 – 0,01 Å по сравнению с тонкими пленками на гладкой подложке того же состава, 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 ($10,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 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 °С 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. Однако, заметного влияния на оптические свойства в связи с этим не было выявлено.

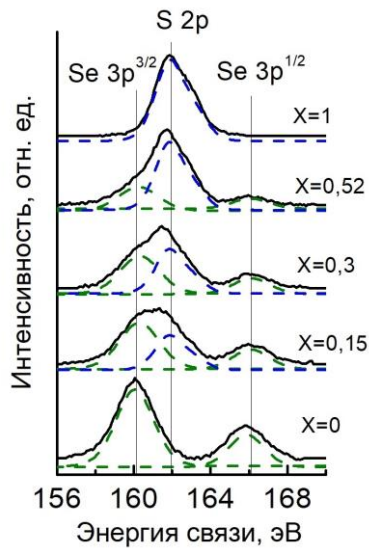


Рис. 5. РФЭС линии S2p и Se3p в зависимости от x – относительного содержания серы.

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

значения x в исследуемых образцах с увеличением мольного отношения ZnS/ ZnSe в исходной смеси порошков.

В четвертой главе приведены результаты исследований локальной атомной структуры нанокompозитов $ZnS_xSe_{1-x}@ПАОА$.

На Рис. 5а,б представлены соответственно нормированные осциллирующие части и их фурье-образы, полученные из EXAFS-спектров поглощения на К-крае Zn для наноструктур ZnS_xSe_{1-x} , полученных напылением на матрицы ПАОА_35 со средним диаметром пор 35 нм. Параметры локального атомного окружения атомов Se и Zn для наноструктур ZnS_xSe_{1-x} , полученных напылением на матрицы ПАОА, представлены в Табл.2. На фурье-образах Рис. 5б при увеличении концентрации серы наблюдается смещение наиболее интенсивного пика, соответствующего 1-ой координационной сфере (КС), в сторону меньших расстояний. Это смещение является закономерным в соответствии с замещением атомов Se атомами S в узлах кристаллической решетки, так как длина химической связи Zn-S (2,344 Å) меньше, чем Zn-Se (2,454 Å). Средневзвешенные радиусы 1-ой и 2-ой КС, $\langle R_1 \rangle$ и $\langle R_2 \rangle$, рассчитанные по парциальным, зависят от состава и увеличивается с уменьшением x линейно (в пределах погрешностей 0,025 Å и 0,04 Å соответственно) для всех образцов, напыленных на матрицы ПАОА. Полученные результаты свидетельствуют о выполнении правила Вегарда на уровне дальнего порядка, что согласуется с результатами исследований методом рентгеновской дифракции.

По данным РФЭС элементный состав поверхности исследуемых образцов практически не меняется с изменением параметров матрицы и идентичен составу тонких пленок (см. работу [9]). Анализ спектров показал, что на свободной поверхности образцов имеются углеродсодержащие загрязнения и кислородсодержащие 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 $\sim 2-3$ нм слоя), что свидетельствует о высокой чистоте полученных образцов. Данные РФЭС по элементному составу ТР ZnS_xSe_{1-x} подтверждают результаты рентгеновской дифракции о монотонном увеличении

Таблица 2. Параметры локального атомного окружения атомов Se и 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} \AA^{-2} .

<i>Данные по К-краю Se</i>							
Образец	Первая КС						Вторая КС
	Se-Zn			S-Zn			Se-Se
	$R_1, \text{ \AA}$	N_1	σ_1^2	$R_1, \text{ \AA}$	N_1	σ_1^2	$R_2, \text{ \AA}$
ZnSe@ПАОА_35	2,45	3,7	4	—	—	—	4,01
ZnSe@ПАОА_50	2,45	4,3	5	—	—	—	3,98
ZnSe@ПАОА_69	2,47	4,3	5	—	—	—	3,98
<i>Данные по К-краю Zn</i>							
Образец	Первая КС						Вторая КС
	Zn-S			Zn-Se			Zn-Zn
	$R_1, \text{ \AA}$	N_1	σ_1^2	$R_1, \text{ \AA}$	N_1	σ_1^2	$R_2, \text{ \AA}$
ZnS@ПАОА_35	2,35	3,0	6	—	—	—	3,80
ZnS _{0,52} Se _{0,48} @ПАОА_35	2,33	2,3	6	2,44	2,0	5	3,90
ZnS _{0,3} Se _{0,7} @ПАОА_35	2,34	1,3	6	2,44	3,0	5	3,95
ZnS _{0,15} Se _{0,85} @ПАОА_35	2,34	0,7	6	2,45	3,6	5	4,00
ZnSe@ПАОА_35	—	—	—	2,45	4,6	6	4,01
ZnS@ПАОА_50	2,35	3,0	7	—	—	—	3,83
ZnS _{0,52} Se _{0,48} @ПАОА_50	2,34	2,3	6	2,44	2,0	5	3,90
ZnS _{0,3} Se _{0,7} @ПАОА_50	2,33	1,0	6	2,44	3,0	5	3,92
ZnS _{0,15} Se _{0,85} @ПАОА_50	2,33	0,7	7	2,45	3,6	5	3,98
ZnSe@ПАОА_50	—	—	—	2,47	4,7	6	4,03
ZnS@ПАОА_69	2,35	2,6	5	—	—	—	3,85
ZnS _{0,52} Se _{0,48} @ПАОА_69	2,36	2,3	4	2,44	2,1	5	3,90
ZnS _{0,3} Se _{0,7} @ПАОА_69	2,34	1,1	6	2,44	3,2	5	3,94
ZnS _{0,15} Se _{0,85} @ПАОА_69	2,35	0,7	7	2,45	3,8	5	3,99
ZnSe@ПАОА_69	—	—	—	2,46	4,3	6	4,05

Показано, что парциальные межатомные расстояния (длины химических связей) Zn-S и Zn-Se во всем диапазоне составов сохраняют свои значения близкими к тем, что в бинарных ZnS и ZnSe (Рис. 6.) с отклонением не более 0,02 Å. Для того, чтобы охарактеризовать зависимости длины связей Zn-S и Zn-Se от состава, можно ввести безразмерный коэффициент релаксации [10]:

$$e = \frac{R_{AC}^{AB:C} - R_{AB}^0}{R_{AC}^0 - R_{AB}^0} \quad (1)$$

где $R_{AC}^{AB:C}$ - длина связи Zn-Se (Zn-S) вокруг иона Se (S) в кристалле ZnS_xSe_{1-x} , R_{AC}^0 и R_{AB}^0 – длины связей Zn-Se и Zn-S соответственно в бинарных соединениях. На Рис.7 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).

Полученные значения коэффициента релаксации (при подстановке экспериментальных значений длин связей Zn-S и Zn-Se в ТР) лежат в пределах $e = 0,8 - 0,9$, что говорит о больших локальных искажениях. Наличие разных атомов в анионной подрешетке и их смещение от идеальных позиций приводит к понижению симметрии кристалла, что проявляется в изменении зонной структуры: расщеплении зон вдоль основных направлений зоны Бриллюэна. Это приводит к появлению «хвостов» плотности электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости, простирающиеся в запрещенную зону [11,12], что объясняет отклонение от линейной зависимости $E_g(x)$.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы о тенденциях в изменениях N_i :

а) количество атомов S вокруг атомов Zn в первой координационной сфере закономерно

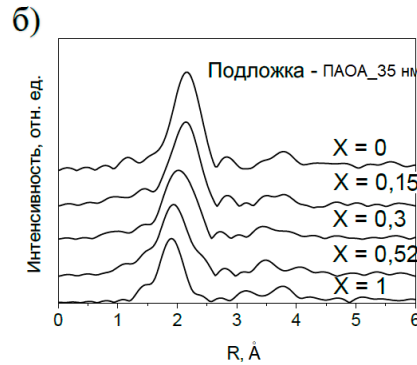
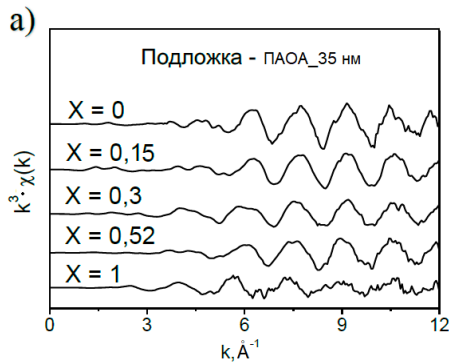


Рис. 6. Нормированные осциллирующие части (а) и фурье-образы (б) EXAFS-спектров на К-крае Zn для наноструктур ZnS_xSe_{1-x} , полученных напылением на матрицу ПАОА со средним диаметром пор 35 нм.

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 элементарным составом, определенным по дифракционным данным;

в) координационные числа первой координационной сферы всех образцов нанокomпозитов

пределах ошибки совпадают с кристаллографическими ($4 \pm 0,4$);

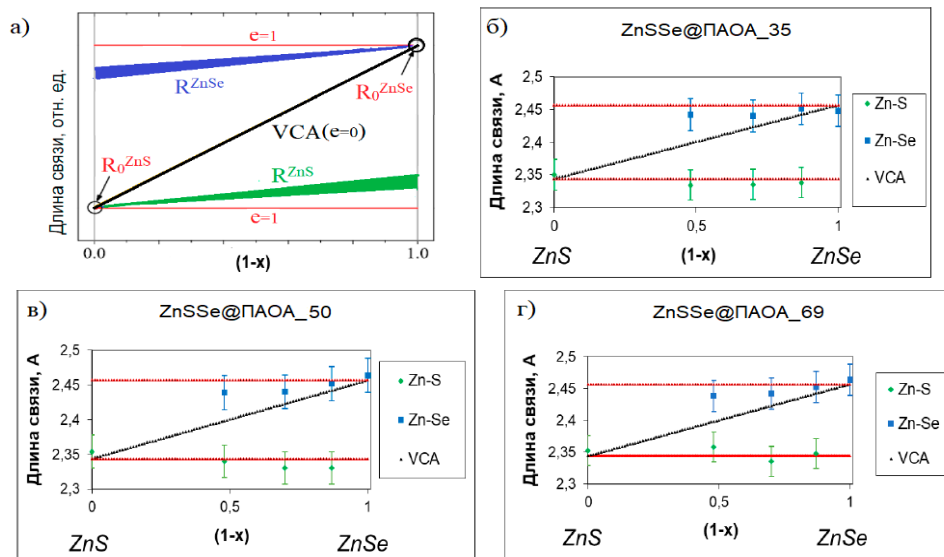


Рис. 7. Изменение длин связей Zn-S и Zn-Se в зависимости от состава ZnS_xSe_{1-x} . Данные представлены в виде «Z»-диаграммы, где горизонтальные красные линии соответствуют значениям длин связей в чистых ZnS и ZnSe, а диагональ соответствует их композиционно усредненным значениям согласно модели VCA. а) – теоретически рассчитанные кривые б), в), г) – экспериментальные зависимости для образцов, напыленных на матрицы со средним диаметром пор, соответственно 35, 50 и 69 нм.

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.

Глава пятая посвящена результатам исследований оптических свойств нанокompозитов ZnS_xSe_{1-x} @ПАОА.

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 край поглощения был построен в энергетических координатах (Рис. 8а).

Зависимость ширины запрещенной зоны $E_g(x)$ для образцов TP ZnS_xSe_{1-x} , как напыленных на гладкую стеклянную подложку, так и для композитов может быть выражена при помощи соотношения [2]:

$$E_g(x) = xE_g^{ZnS} + (1-x)E_g^{ZnSe} - bx(1-x) \quad (2)$$

где b – коэффициент, определяющий отклонение оптической ширины запрещенной зоны у TP от средневзвешенного значения по составу (от правила Вегарда), будет равен $\sim 0,63 \pm 0,05$ эВ, что хорошо согласуется с литературными данными для наноструктур [1,2].

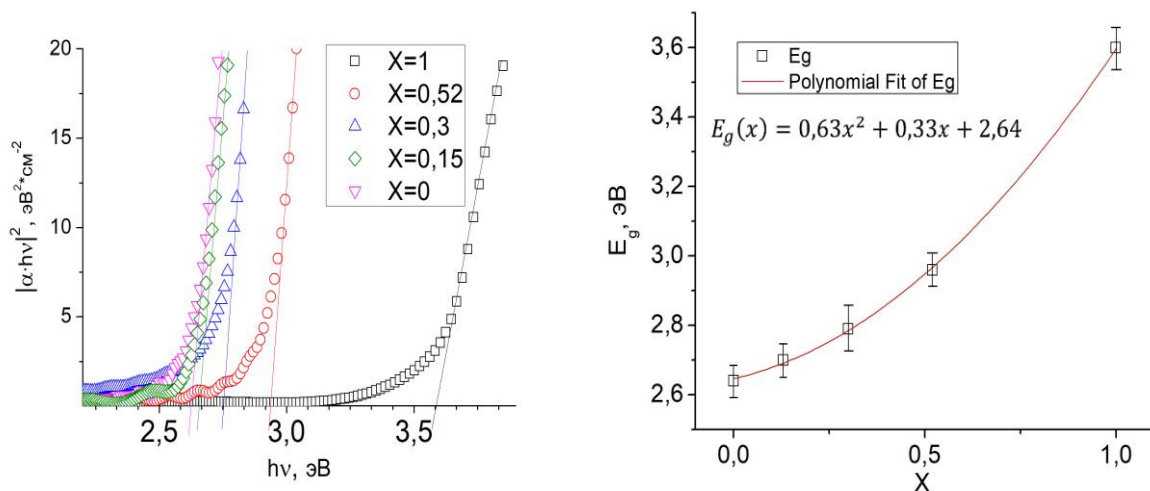


Рис.8. Край собственного поглощения образцов в зависимости от состава в энергетической шкале $(\alpha \cdot hv)^2$ от hv (а) и зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава для TP ZnS_xSe_{1-x} , напыленных на различные подложки (б).

На Рис. 9. представлены спектры поглощения образцов нанокompозитов ZnS_xSe_{1-x} , напыленных на матрицы с различными параметрами пористой структуры в сравнении со спектрами поглощения тонких пленок, синтезированных напылением на гладкую стеклянную подложку. На спектрах поглощения образцов нанокompозитов при комнатной температуре наблюдаются достаточно узкие пики на краю собственного поглощения полупроводников, которые относятся к оптическим переходам с образованием экситонов. При этом на спектрах тонких пленок, полученных на гладкой стеклянной подложке, экситонные пики не

наблюдаются. Появление экситонных пиков на спектрах поглощения нанокompозитов объясняется эффектом диэлектрического усиления экситонов [13,14]. Полученные структуры обладают стабильными экситонами при комнатной температуре с энергиями связи экситона, лежащими в диапазоне от 130 до 250 мэВ. Посредством варьирования состава и, как следствие, диэлектрической постоянной материала полупроводника прямо продемонстрирован эффект диэлектрического усиления экситонов.

Влияние диэлектрического окружения на энергию связи экситона в исследуемых структурах растет с увеличением x в ZnS_xSe_{1-x} , что связано с увеличением отношения

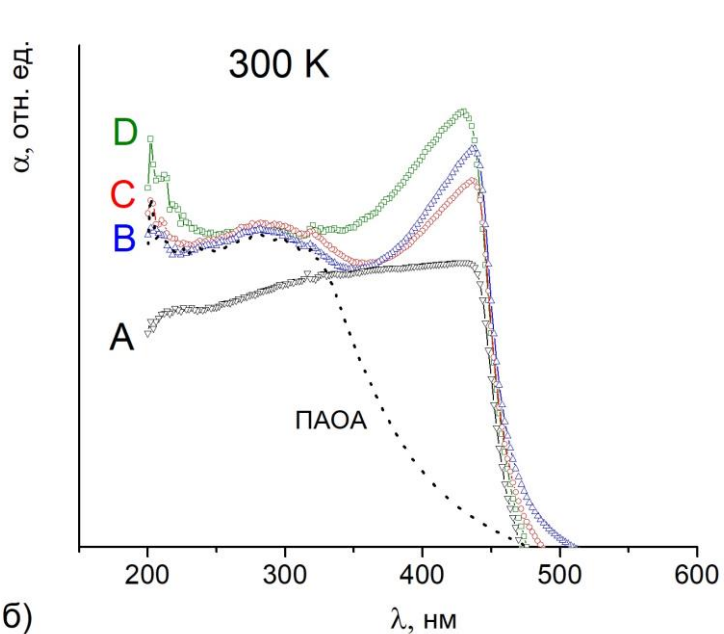


Рис. 9. Спектры поглощения образцов нанокompозитов ZnS_xSe_{1-x} , напыленных на ПАОА с различными значениями средних радиусов пор ($\langle r \rangle = 35 - (D), 50 - (C), 69 \text{ нм} - (B)$), в сравнении с тонкими пленками на гладкой стеклянной подложке – (A).

Увеличение энергии связи экситона с уменьшением размеров наночастиц объясняется возрастанием вклада влияния диэлектрического окружения, обладающего меньшей диэлектрической проницаемостью, на кулоновское поле электрона и дырки.

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.

диэлектрических постоянных полупроводника и диэлектрической матрицы (ϵ_s/ϵ_i) и согласуется с теоретическими расчетами, проведенными в рамках приближения эффективной массы [15]. При этом эффект квантового ограничения в исследуемых структурах мал, и голубой сдвиг составляет не более 10 мэВ вследствие значительного превышения размерами наночастиц боровского радиуса экситона.

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 по теме диссертации

(Работы [1-4] опубликованы в периодических изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации)

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.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. Чукавин А.И. Исследование локальной атомной и электронной структуры нанокompозитов 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.

9. 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. 2014 г. С. 136-137.

10. 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 Moscow State University, 2014.

11. 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.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

Цитируемая литература

1. 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.
2. 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, 38, 860 (2007)
3. A. L. Patterson. / The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. // Phys. Rev. – 1939. – V.56. – P.978.
4. Newville M. // J. Synchrotron Rad. International Union of Crystallography. – 2001. – 8, №2. – P. 96–100.
5. Ravel B., Newville M. // J. Synchrotron Rad. – 2005. – 12, № 4. – P.537–541.
6. Rehr J.J., Ankudinov a. L. New developments in the theory and interpretation of X-ray spectra based on fast parallel calculations // J. Synchrotron Rad. 2002. Vol. 10, № 1. P. 43–45.
7. Chichagov A.V. et al. // MINCRYST - Kristallografiya, – 1990. – 35, №3. – P.610-616.
8. 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.
9. R.G. Valeev. 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.
10. J.L. Martins, A. Zunger. Phys. Rev. B, – 1984 – 30 (10). – P. 6217.
11. The Influence of Compositional Disorder on Electrical and Optical Properties of ZnS_xSe_{1-x} Single Crystals. / R. Mach, P. Flogel, L. G. Suslina, A. G. Areshkin, J. Maeger, and G. Voigt // Phys. Stat. Sol. (B). – 1982. – V. 109. – P. 607.
12. Основы фотоники полупроводниковых кристаллов и наноструктур. Учебно-методическое пособие. / Ф. В. Агекян // - С.-Пб.: Санкт-Петербургский Государственный Университет, 2007. – 130 с.
13. Л. В. Келдыш. Кулоновское взаимодействие в тонких пленках полупроводников и полуметаллов. // Письма в ЖЭТФ. – 1979. Т.29, В.11. – С.716-719.
14. С.А. Гаврилов. Оптические свойства экситонов в квантовых нитях полупроводник(CdS) – диэлектрик. // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – Т.70., В.3. – С.216-220.
15. 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.