

УДК 535.37,537.31,549.31

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПЛЕНОК ZnS:Cu(Mn);Cl НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2019 г. Р. Г. Валеев^{1,3,*}, А. Н. Бельтюков¹, А. И. Чукавин¹, В. М. Ветошкин¹,
А. Л. Тригуб², А. С. Алалыкин³, В. В. Кривенцов⁴

¹Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

²РНИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

⁴Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: rishatvaleev@mail.ru

Представлены рентгеноэлектронные, XANES- и EXAFS-исследования электронной и локальной атомной структуры нанопленок ZnS:Cu(Mn);Cl, полученных методом вакуумно-термического осаждения на поверхность пористого анодного оксида алюминия. Выявлено отсутствие влияния диаметра пор подложки на локальную атомную структуру и фазовый состав полученных покрытий.

DOI: 10.1134/S0367676519020297

ВВЕДЕНИЕ

Люминофоры на основе сульфида цинка, легированного медью и солегированного марганцем и хлором, нашли широкое применение в коммерческих электролюминесцентных дисплеях для отображения текстовой и графической информации [1]. Данные люминофоры используются как в порошковых, так и тонкопленочных устройствах, но обладают главным одинаковым недостатком: их функциональные характеристики, такие как яркость и контрастность свечения, ухудшаются при интенсивном использовании. Для их сохранения приходится увеличивать напряжение или частоту электрического поля, что в конечном итоге приводит к электрическому пробою слоя люминофора и выходу устройства из строя. В порошковых люминофорах это обусловлено интенсивным накоплением влаги из атмосферы, а в пленочных — экстремальными условиями работы в режиме предпробойной люминесценции [2].

Данная проблема может быть решена применением люминофоров, обладающих высокоразвитой излучающей поверхностью [3], что позволит уменьшить напряжение и частоту возбуждающего поля и уйти от экстремальных режимов работы. Ранее нами было предложено реализовать данный подход использованием в качестве подложки пористого оксида алюминия, и уже получены электролюминесцентные источники света на базе сульфида цинка, легированного медью или марганцем [4]. Для дальнейшего повышения

функциональных характеристик, а также более точной настройки длины волны излучения требуется разработка простых подходов для одновременного легирования сульфида цинка несколькими элементами, являющимися центрами окраски. Одним из методов решения данной задачи является вакуумно-термическое осаждение слоя люминофора на базе сульфида цинка с одновременным легированием ионами меди, марганца и хлора. При этом важным условием является формирование требуемого фазового состава люминофора, а именно, наличие фаз Cu₂S и MnS [1], что может быть исследовано такими методами, как рентгеноэлектронная спектроскопия и спектроскопия тонкой структуры ближней области края рентгеновского поглощения (англ. аббревиатура XANES – X-Ray Absorption Near Edge Structure).

Кроме того, в настоящее время активно разрабатываются прозрачные источники видимого излучения, подход к созданию которых на основе тонких пленок пористого оксида алюминия впервые описан в данной работе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пористый оксид алюминия с высокоупорядоченной структурой пор синтезировали методом анодного окисления алюминиевой пластины толщиной 0.5 мм (Goodfellow, 99.999%) при напряжениях 25, 40 и 80 В в двухэлектродной электрохимической ячейке прижимного типа. Источником напряжения служил управляемый блок

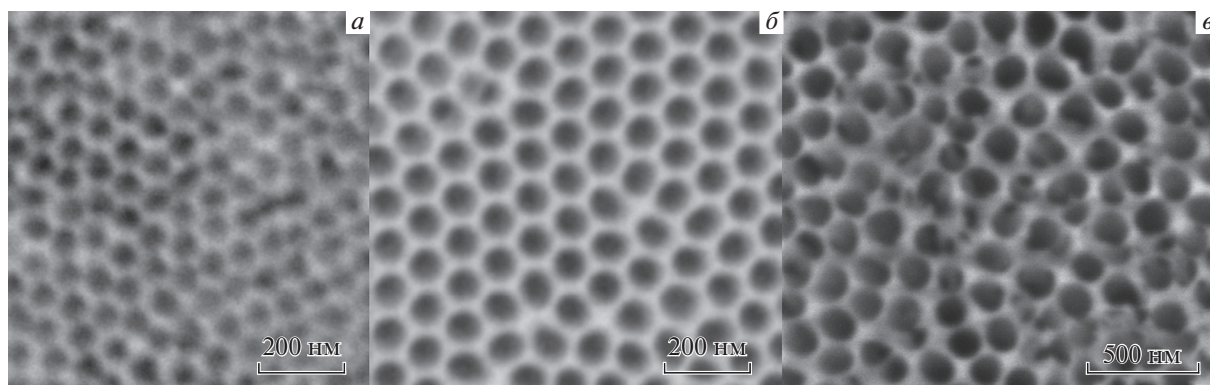


Рис. 1. Изображения сканирующей электронной микроскопии матриц пористого оксида алюминия с диаметрами пор 40 (а), 80 (б) и 140 (в) нм.

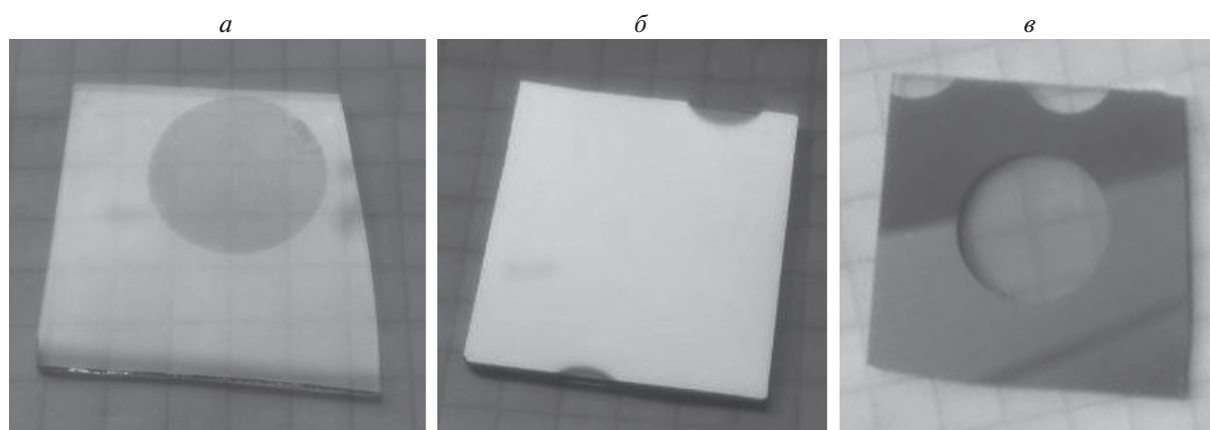


Рис. 2. Стадии подготовки пленок пористого оксида алюминия на поверхности стекла со слоем ИТО; а – магнетронное напыление пленки SiO₂; б – термическое напыление пленки Al; в – электрохимическое анодирование пленки Al с образованием пористого Al₂O₃.

питания АК ИП 1134-300-5, все анодные кривые записывались. Анодирование при напряжении 25 В проводили в 0.3 М растворе H₂SO₄; при напряжениях 40 и 80 В – в 0.3 М растворе (COOH)₂. Затем, для увеличения диаметра и максимального уменьшения межпорных стенок, поры матриц-подложек растравливали в 5% растворе H₃PO₄ 20, 60 и 120 мин соответственно для образцов 25, 40 и 80 В. Таким образом были получены подложки пористого оксида алюминия (ПОА) со средними диаметрами пор 40, 80 и 140 нм (рис. 1).

Также были изготовлены пленки пористого оксида алюминия на подложках ИТО/стекло. Ранее как нами, так и другими авторами [5, 6] предпринимались попытки синтеза таких пленок, но возникала проблема отслаивания пленок ПОА вместе с ИТО из-за попадания раствора электролита под пленку алюминия через дефекты. Для решения проблемы нами была предложена следующая схема получения анодных пленок.

На коммерческую пленку ИТО на стеклянной подложке размером 2.5 × 2.5 см методом ВЧ-магнетронного напыления наносился тонкий (не более 100 нм) слой кварца (рис. 2а). В дальнейшем он являлся преградой для проникновения раствора электролита к слою ИТО и сохранял его целостность при анодировании. Пленки алюминия толщиной 1 мкм напылялись на слой кварца из вольфрамового спирального испарителя с резистивным нагревом (рис. 2б), анодировались при напряжениях 25 и 40 В (рис. 2в) и растравливались 20 и 60 мин соответственно (рис. 3).

СЭМ-изображения образцов ПОА, представленные на рис. 1 и рис. 3, получены на сканирующем электронном микроскопе FEI Inspect S50 (ЦКП Удмуртского государственного университета).

Покрyтия ZnS, легированные ионами Cu²⁺, Mn²⁺ и Cl⁻, напылялись на высокоразвитую поверхность матриц подложек ПОА и гладкую поверхность стеклянных подложек методом терми-

ческого испарения в сверхвысоковакуумной камере напыления установки, созданной на базе сверхвысоковакуумного поста УСУ-4 (ЭЗАН, Черногловка) [7]. Порошки испаряемых материалов (ZnS, CuCl, MnS) насыпались в тигли косвенного нагрева из пиролитического нитрида бора. Было проведено два цикла напыления образцов: в первом были получены покрытия ZnS, легированного Cu и Cl, во втором – легированного Cu, Mn и Cl.

В первом случае температура испарения хлорида меди, являющегося источником ионов Cu^{2+} и Cl^- , составляла 245°C , во втором – 250°C . Сульфид марганца во втором цикле напыления испаряли при температуре 1250°C . В обоих случаях температура испарения ZnS поддерживалась равной 800°C . Температура подложек при осаждении поддерживалась равной 200°C .

Образцы маркировались следующим образом: (тип подложки)_(средний диаметр пор матрицы)_(легирующие примеси). Тип подложки: glass – стекло, ААО – пористый оксид алюминия, ААО+glass – пористый оксид алюминия на стекле; диаметр пор матрицы – 40, 80 и 140 нм; легирующие примеси – (Cu;Cl), (Cu,Mn;Cl).

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводились на рентгеноэлектронном спектрометре SPECS с использованием AlK_α -излучения ($E = 1486.5$ эВ). Обработка спектров и расчет химического состава производились с помощью пакета программ CasaXPS [8].

XANES-исследования проводились на станции “Структурное материаловедение” Курчатовского центра синхротронного излучения [9]. Были получены спектры рентгеновского поглощения на K -краях Zn ($E_K = 9659$ эВ), Cu ($E_K = 8979$ эВ) и Mn ($E_K = 6539$ эВ). Обработка спектров производилась с помощью пакета программ Iffit [10] в диапазоне величин k от 3 до 12 \AA^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4а–4д представлены рентгеноэлектронные спектры $\text{Zn}2p_{3/2}$, $\text{S}2p$, $\text{Cl}2p$, $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{Mn}2p$ образцов glass_Cu;Cl (кривая 1) и glass_Cu,Mn;Cl (кривая 2) после травления поверхности ионами аргона в камере спектрометра с энергией 2.5 кэВ и плотностью ионного тока $30 \text{ мкА} \cdot \text{см}^2$ в течение 1 мин. Предполагается, что свойства поверхности сплошных пленок на стекле и на пористом оксиде алюминия не имеют больших различий вследствие формирования сплошной пленки после заполнения материалом пор матрицы. Небольшие отклонения положения максимумов спектров $\text{Zn}2p_{3/2}$, $\text{S}2p$ и $\text{Cl}2p$ связаны с различием эффекта зарядки при съемке спектров.

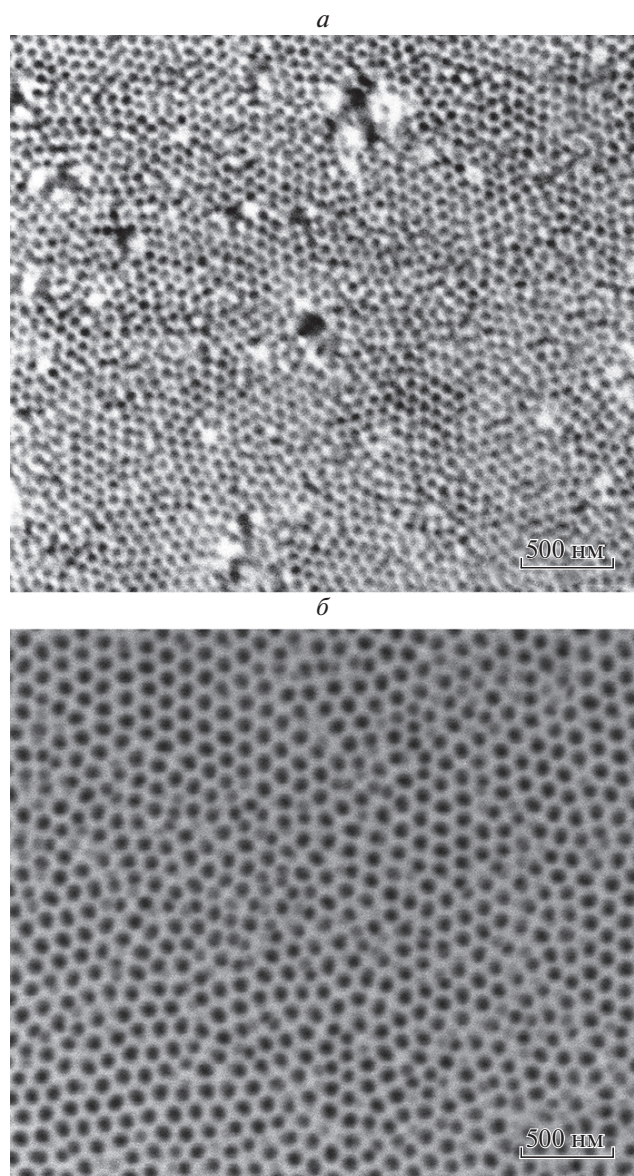


Рис. 3. Изображения сканирующей электронной микроскопии пленок пористого оксида алюминия на подложке стекло+ITO с диаметрами пор 40 (а), 80 (б) нм.

По виду спектров $\text{Zn}2p_{3/2}$ (рис. 4а), основываясь на ранее полученных результатах для ZnS, чистого и легированного Cu или Mn [4], а также справочных данных [11], можно сделать вывод о его связи с серой. Меньшая интенсивность спектра $\text{Zn}2p_{3/2}$ для образца glass_Cu,Mn;Cl связана с меньшей концентрацией цинка в пленках.

На спектре $\text{S}2p$ (рис. 4б) для образца glass_Cu,Mn;Cl наблюдается более явное его расщепление, что связано с наличием соединения серы с цинком и марганцем, поскольку легирование ионами марганца проводилось испарением сульфида. Вероятно часть материала при испарении не

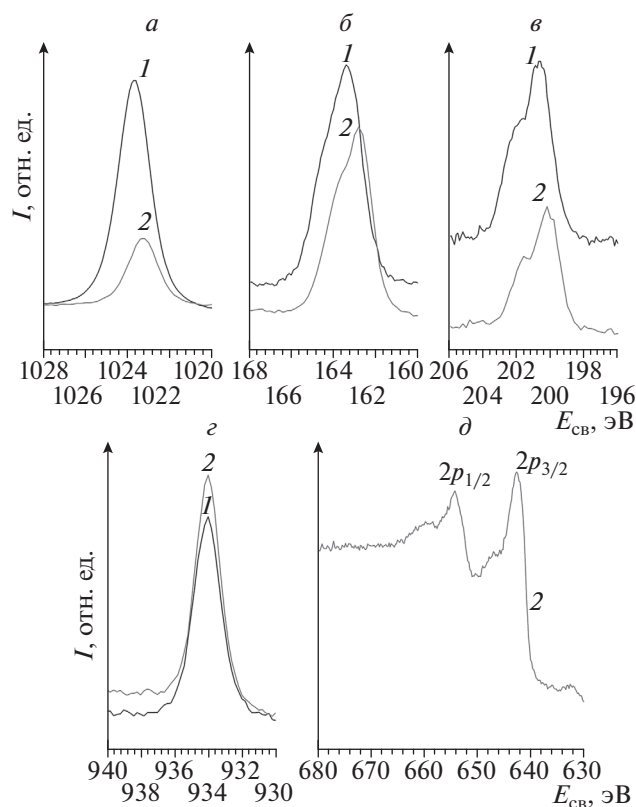


Рис. 4. РФЭС-спектры Zn2p_{3/2} (а), S2p (б), Cl2p (в), Cu2p_{3/2} (г) и Mn2p (д) образцов glass_Cu;Cl (кривая 1) и glass_Cu,Mn;Cl (кривая 2) после травления поверхности ионами аргона в камере спектрометра с энергией 2.5 кэВ и плотностью ионного тока 30 мкА · см² в течение 1 мин.

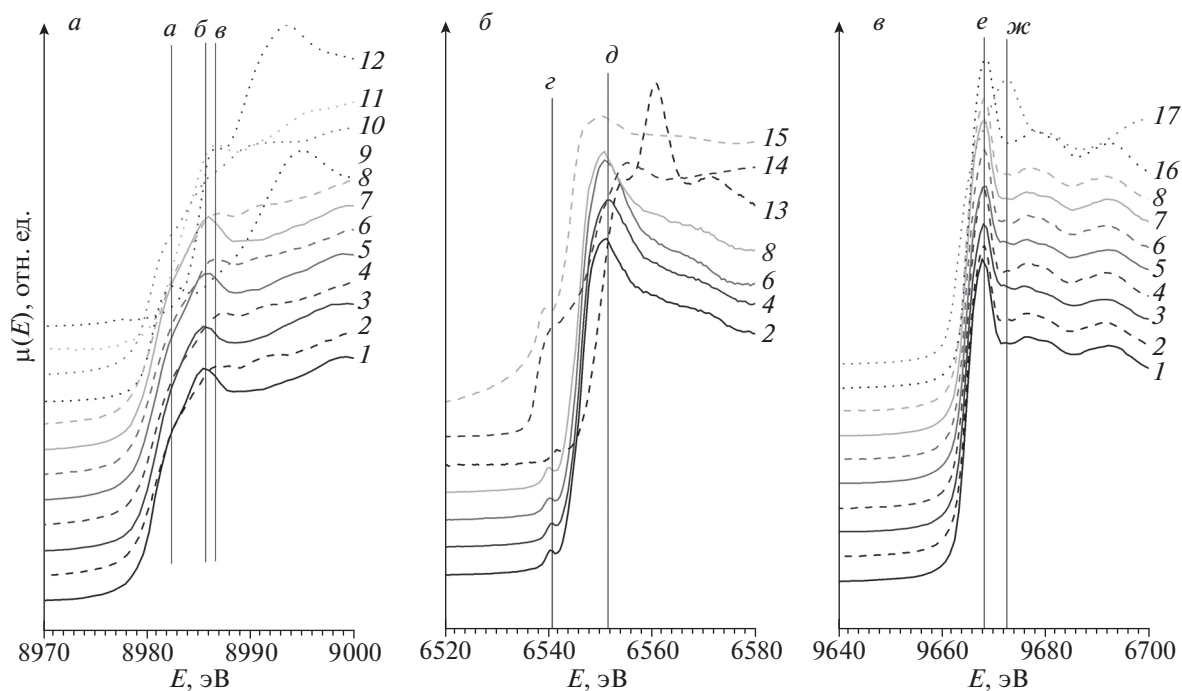


Рис. 5. XANES-спектры на K-краях поглощения Cu (а), Mn (б) и Zn (в) образцов ААО_40_Cu;Cl (кривая 1), ААО_40_Cu,Mn;Cl (кривая 2), ААО_80_Cu;Cl (кривая 3), ААО_80_Cu,Mn;Cl (кривая 4), ААО_140_Cu;Cl (кривая 5), ААО_140_Cu,Mn;Cl (кривая 6), glass_Cu;Cl (кривая 7), glass_Cu,Mn;Cl (кривая 8). Для сравнения приведены спектры Cu (кривая 9), Cu₂S (кривая 10), CuS (кривая 11), CuCl₂ (кривая 12), Mn (кривая 13), MnS (кривая 14), MnCl₂ (кривая 15), ZnS (кривая 16) и Zn (кривая 17).

успевала диссоциировать на марганец и серу и осаждалась в фазе MnS.

Спектр Cl2p (рис. 4в) практически одинаков для образцов glass_Cu;Cl и glass_Cu,Mn;Cl. Поскольку природа химической связи хлора с медью и марганцем идентична, по данным РФЭС нельзя однозначно сказать с атомами какого элемента он связан.

Положения и вид спектров Cu2p_{3/2} и Mn2p (рис. 4г, 4д) показывают их связь с серой или хлором, а наличие сателлитов “встряски” слева от основных максимумов 2p_{1/2} и 2p_{3/2} марганца однозначно указывает на отсутствие несвязанных ионов Mn⁰.

По стандартной методике [12] с использованием площади под пиками РФЭ-спектров соответствующих элементов были рассчитаны их концентрации (табл. 1).

Анализируя числовые значения, представленные в табл. 1, и обобщая с данными XANES (рис. 5а), для образцов, легированных Cu;Cl можно сделать вывод о том, что весь хлор, содержащийся в пленках, связан с атомами меди, образуя соединение CuCl₂ (перегиб “в” на рис. 5а). Излишек меди приводит к образованию соединений CuS (перегиб “а” на рис. 5а и Cu₂S (перегиб “б” на рис. 5а).

Что касается образцов, легированных Cu,Mn;Cl, то здесь для атомов меди наблюдается ситуация, аналогичная для образцов Cu;Cl, с тем отличием, что марганец вследствие более высокой активности в реакциях восстановления образует не только сульфид MnS (перегиб “з” на рис. 5б), но и хлорид MnCl₂ (перегиб “д” на рис. 5б).

Zn образует соединение ZnS (перегиб “е” на рис. 5в), а его излишек, скорее всего, концентрируется в междоузлиях кристаллической решетки ZnS, но имеет частичные связи с атомами S узлов решетки, поскольку фаза чистого Zn (перегиб “ж” на рис. 5в) не обнаружено ни РФЭС-, ни XAFS-методами.

На фурье-трансформантах EXAFS-спектров Cu (рис. 6а) наблюдаются 2 максимума первой координационной сферы, соответствующие соединениям CuS ($R_{\text{Cu-S}} = 2.19 \text{ \AA}$, максимум “а”) и Cu₂S ($R_{\text{Cu-S}} = 2.45 \text{ \AA}$, максимум “б”) и CuCl₂ ($R_{\text{Cu-Cl}} = 2.34 \text{ \AA}$, максимум “в”). К сожалению, разделение вкладов от Cu₂S и CuCl₂ представляет собой довольно трудоемкую задачу и планируется сделать в дальнейшем. На фурье-трансформантах EXAFS-спектров Mn (рис. 6б) также можно выделить 2 максимума первой координационной сферы, соответствующие соединениям MnCl₂ ($R_{\text{Mn-Cl}} = 2.20 \text{ \AA}$, максимум “в”) и MnS ($R_{\text{Mn-S}} = 2.42 \text{ \AA}$, максимум “з”). В случае Zn (рис. 6в) наблюдается как первая координационная сфера ZnS ($R_{\text{Zn-S}} =$

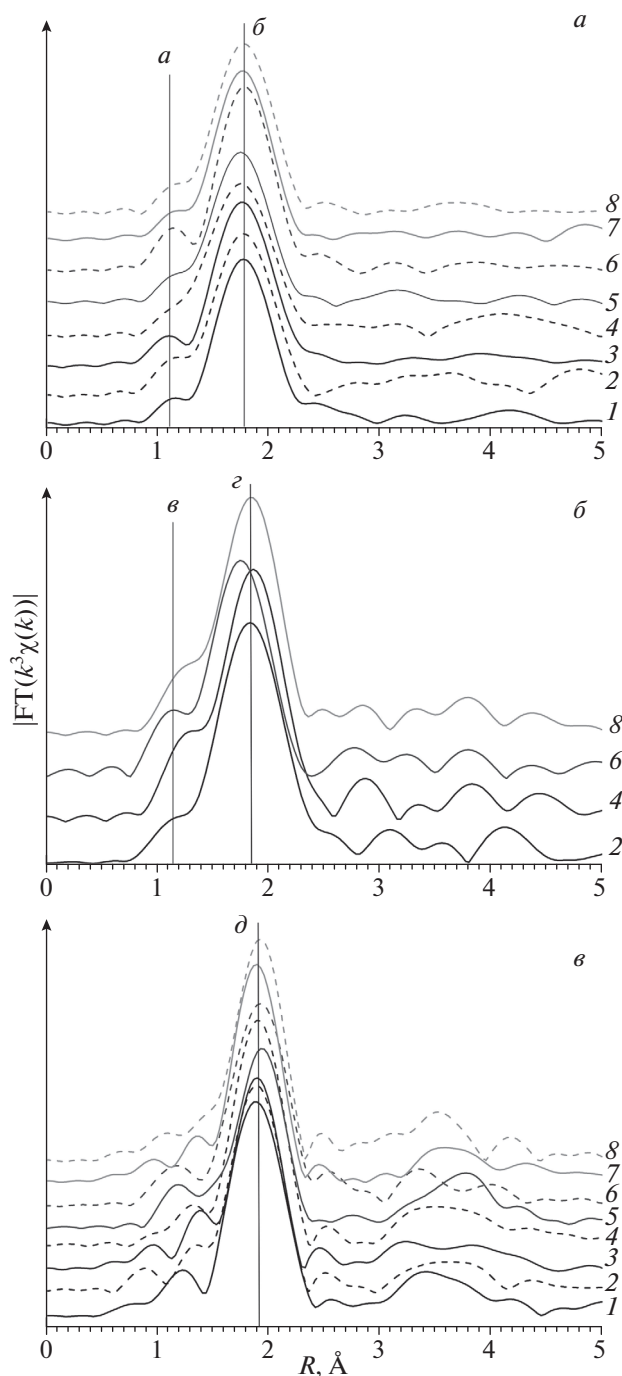


Рис. 6. Фурье-трансформанты спектров EXAFS на K -краях поглощения Cu (а), Mn (б) и Zn (в) образцов ААО_40_Cu;Cl (кривая 1), ААО_40_Cu,Mn;Cl (кривая 2), ААО_80_Cu;Cl (кривая 3), ААО_80_Cu,Mn;Cl (кривая 4), ААО_140_Cu;Cl (кривая 5), ААО_140_Cu,Mn;Cl (кривая 6), glass_Cu;Cl (кривая 7), glass_Cu,Mn;Cl (кривая 8). Коррекция на фазы и амплитуды обратного рассеяния не проводилась.

Таблица 1. Концентрации химических элементов в образцах glass_Cu;Cl и glass_Cu,Mn;Cl по данным РФЭС-спектроскопии

Образец	$C_{Zn}, \%$	$C_S, \%$	$C_{Cu}, \%$	$C_{Mn}, \%$	$C_{Cl}, \%$
glass_Cu;Cl	47.3	34.3	7.4	—	11.0
glass_Cu,Mn;Cl	21.1	38.1	11.4	20.2	9.2

Анализируя представленные данные, можно заключить, что особенного влияния диаметров пор матриц на характеристики химических связей (по данным XANES) и локальное атомное строение (по данным EXAFS) не наблюдается.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 16-48-180303. Измерение части спектров выполнено с использованием оборудования ЦКП “СЦСТИ” на базе ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН, поддержанного Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Materials for Solid State Lighting and Displays* / Ed. Kitai A. John Wiley & Sons Ltd, 2016. 360 p.
2. Прикладная люминесценция / Ред. Фок М.М.: Советское радио, 1974. 416 с.
3. *Yang Y., Huang J.M., Liu S.Y., Shen J.C.* // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. P. 131.
4. *Валеев Р.Г., Тригуб А.Л., Бельтюков и др.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2019. № 2. С. 1.
5. *Valeev R.G., Petukhov D.I., Kriventsov V.V.* // Phys. Proc. 2016. V. 84. P. 415.
6. *Liu S., Xiong Z., Zhu C. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2014. V. 9. P. 159.
7. *Бельтюков А.Н., Валеев Р.Г., Чукавин А.И.* // Тез. докл. Школы ПИЯФ “ФКС-2016”. Санкт-Петербург, 2016. С. 212.
8. *Fairley N.* Casa XPS Manual // Casa Software. USA. 2010. P. 176.
9. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Ya.V.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95.
10. *Ravel B., Newville M.* // J. Synchr. Rad. 2005. V. 12. P. 537.
11. *Нефедов В.И.* // Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справ. М.: Химия, 1984. 150 с.
12. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ред. Бриггс Д., Сих М.П. М.: Мир, 1987. 600 с.