

УДК 546.22.24:538.9

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ ZnS : Cu(Mn) НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

© 2019 г. Р. Г. Валеев<sup>1</sup> \*, А. Л. Тригуб<sup>2</sup>, А. Н. Бельтюков<sup>1</sup>, Д. И. Петухов<sup>3</sup>,  
И. А. Елькин<sup>1</sup>, В. В. Сташкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт УрО РАН, 426000 Ижевск, Россия

<sup>2</sup>НИЦ “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

\*E-mail: rishatvaleev@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2018 г.

После доработки 14.04.2018 г.

Принята к публикации 14.04.2018 г.

Представлены результаты исследований методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, EXAFS- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии наноструктурированных покрытий ZnS : Cu(Mn), полученных термическим осаждением на поверхность пористых матриц анодного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях сверхвысокого вакуума. Проведено сравнение с результатами, полученными для пленок на стеклянных подложках. Осаждение проводилось в процессе независимого испарения порошка ZnS, металлического Cu и порошка MnS при различных температурах испарения источников примесных ионов. Впервые показано, что на поверхности пористой матрицы формируются пористые наноструктурированные пленки ZnS : Cu(Mn), структура которых зависит от параметров пористой структуры матриц.

**Ключевые слова:** структура, EXAFS-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, пористый оксид алюминия.

**DOI:** 10.1134/S0207352819020173

### ВВЕДЕНИЕ

Светоизлучающие электролюминесцентные панели на основе порошков и тонких пленок цинк-сульфидных электролюминофоров нашли широкое применение в основном в устройствах символьного отображения информации, панели подсветки рекламных конструкций. Современные методы нанесения материалов, такие как электрохимическое осаждение, струйная печать люминесцентными чернилами (ink printing), осаждение из химических паров, всевозможные варианты вакуумно-термического осаждения, позволяют формировать электролюминесцентные слои практически на любой поверхности [1–4]. Сегодня активно изучают люминофоры на основе 0D (квантовые точки, свободные и стабилизированные нанокластеры), 1D (нанонити, наностержни, нанотрубки, наноленты, вискеры), 2D (тонкие пленки до нескольких сотен нанометров, гетероструктуры, пленки Ленгмюра–Блоджетт), 3D (наночастицы, в том числе в оболочке, трехмерные самоорганизованные массивы нанообъектов) объектов [5]. Особый интерес представляют пленки электролюминофоров, полученные на

наноструктурированных поверхностях, обладающих периодической структурой наноразмерных пор [6]. В зависимости от условий осаждения, диаметра пор, расстояний между их центрами, а также толщины стенки между отдельными порами методом термического осаждения можно синтезировать наноструктуры различной морфологии [7].

В настоящей работе методом термического осаждения на матрицы пористого анодного оксида алюминия с диаметрами пор 40 и 80 нм и толщиной межпорной стенки 20 нм синтезированы пористые пленки сульфида цинка, легированного ионами меди и марганца с концентрациями Cu 1 и 2 ат. % и Mn 6 и 12 ат. %. Исследованы структура и характер химических связей полученных пленок.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Осаждение пленок проводили на установке собственной конструкции [8], созданной на базе сверхвысоковакуумной камеры УСУ-4 (ЭЗАН, Черноголовка, Россия), дополнительно осна-

щенной камерой загрузки подложек и камерой напыления с тремя термоиспарительными источниками Кнудсена для молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ-типа). Держатели подложек с образцами в пределах установки перемещают с помощью магнитного манипулятора. Вакуумная откачка полностью безмасляная, осуществляется с использованием спирального, турбомолекулярного и магниторазрядного насосов. Управление системой откачки и процессами напыления автоматизировано. Толщину получаемых покрытий в процессе осаждения контролировали кварцевым измерителем толщины КИТ (“Росакадемприбор”, Брянск, Россия). В камере напыления держатели подложек с образцами устанавливаются на вращаемый диск из нержавеющей стали. Имеется возможность нагрева подложек до температуры 250°C для обезгаживания или осаждения покрытий при повышенных температурах. Осаждение проводилось в вакуумных условиях не хуже  $10^{-6}$  Па.

Испарение осуществлялось из ячеек Кнудсена МЛЭ-типа, оснащенных тиглями из пиролитического нитрида бора. Порошки ZnS и MnS, а также гранулы Cu помещали в тигли. Они испарялись при температурах 725–750, 1200 и 1230°C (пленки с концентрациями Mn 6 и 12 ат. %), 900 и 930°C (пленки с концентрациями меди 1 и 2 ат. %) соответственно. Температуру испарения сульфида цинка варьировали для поддержания постоянной скорости роста пленки  $\sim 75$  Å/мин, напыление проводилось в течение 1 ч. Таким образом, толщина полученных покрытий составила 450–500 нм. Температура подложек при напылении была равна 200°C.

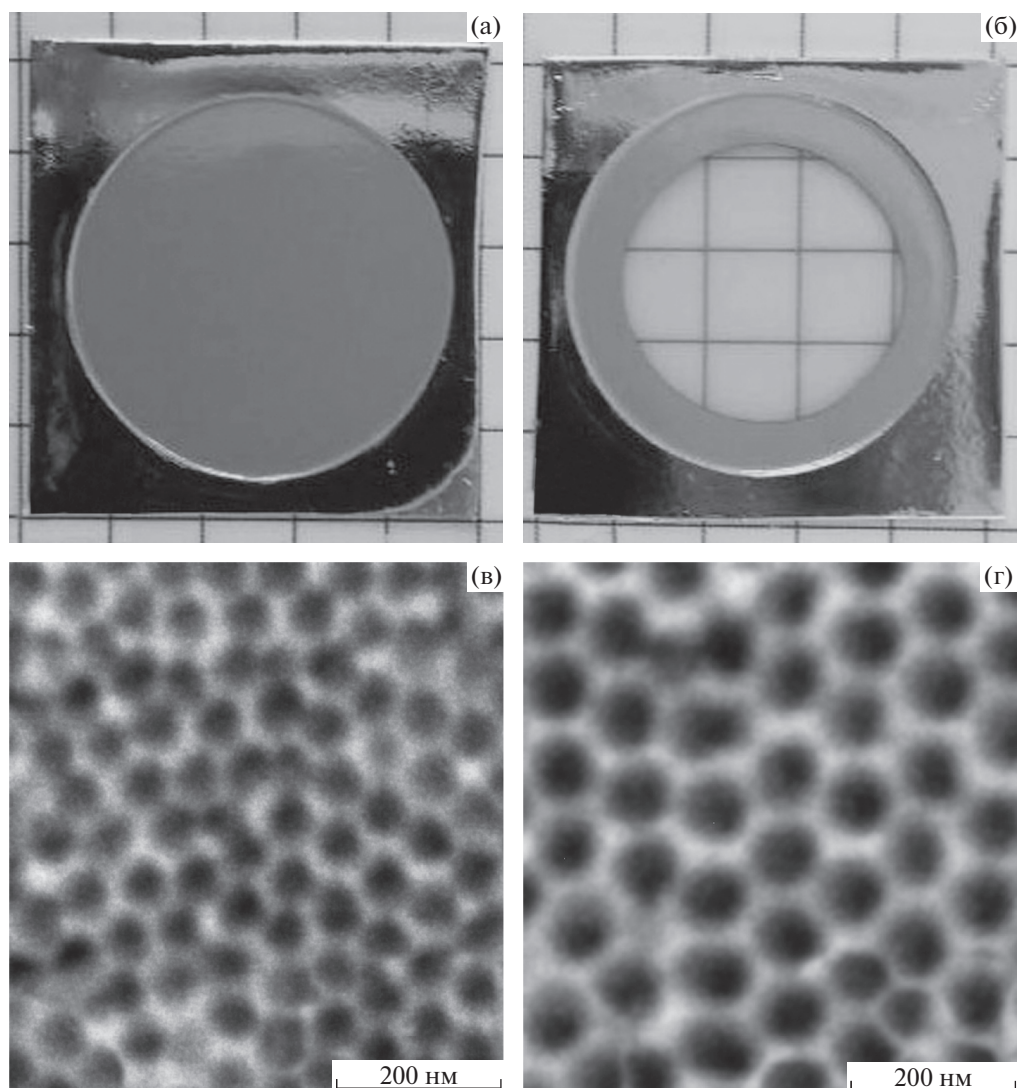
Осаждение осуществлялось на подложки пористого анодного оксида алюминия (ПАОА), стекла, а также стекла с прозрачно-проводящим слоем оксида индия–олово (indium tin oxide – ИТО). Подложки пористого оксида алюминия с диаметрами пор 40 и 80 нм и толщиной стенок между порами 20 нм готовили методом анодного окисления алюминиевых пластин (99.99%) толщиной 0.5 мм и размером 25 × 25 мм. Синтез проводили двухстадийным методом в электрохимической ячейке прижимного типа с диаметром отверстия 20 мм при фиксированных значениях напряжения 25 и 40 В. Время протекания второй стадии анодирования подбирали таким образом, чтобы толщина пленок ПАОА составила  $300 \pm 10$  и  $3000 \pm 100$  нм (рис. 1а, 1б). Затем поры матриц растравливали в течение 20 и 60 мин, соответственно, для увеличения среднего диаметра пор до 40 и 80 нм (рис. 1в, 1г). У образцов с толщиной ПАОА 3000 нм селективно стравливали алюминиевую основу для получения прозрачной мембраны. Барьерный слой, формирующийся у границы раздела Al–ПАОА не удаляли, осаждение полупроводника осуществлялось на верхнюю поверхность мембраны.

Для исследования электролюминесценции на образцы, полученные на стекле со слоем ИТО и на ПАОА без удаления Al, методом ВЧ-магнетронного напыления осаждали слои кварца и ИТО толщиной 200 и 300 нм соответственно. Образцы маркировали в соответствии с температурой тигля с источником легирующего элемента  $T = 900, 930, 1200, 1230^\circ\text{C}$ , диаметром пор матриц  $D = 40$  и  $80$  нм, типом легирующего элемента  $Me = \text{Cu}$  и Mn и маркировкой подложки  $S = \text{SiO}_2, \text{SiO}_2\text{-ИТО}, \text{АОА/Al}, \text{АОА}; Me\_T@S\_D$ . Например, маркировка  $\text{Cu\_900@АОА\_40}$  обозначает, что покрытие ZnS : Cu осаждалось на матрицу ПАОА с удаленным алюминием с диаметром пор 40 нм при температуре тигля с источником легирующего элемента Cu 900°C.

Рентгенодифракционные исследования проводили с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 (оборудование ЦКП ФТИ УрО РАН “Центр исследования поверхности и физико-химических методов анализа”),  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение, диапазон углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $140^\circ$ , шаг  $0.05^\circ$ . Накопление сигнала в одной точке осуществлялось в течение 1.5 с. Химический состав образцов и характер химических связей определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью рентгеноэлектронного спектрометра SPECS (оборудование ЦКП ФТИ УрО РАН “Центр исследования поверхности и физико-химических методов анализа”) в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора 15 эВ с использованием  $\text{MgK}_\alpha$ -излучения ( $E_{\text{ph}} = 1253.6$  эВ). Спектры снимали как непосредственно с поверхности, так и после травления ионами аргона в камере спектрометра с энергией 4 кэВ и плотностью ионного тока  $30$  мкА/см<sup>2</sup> в течение 1 и 5 мин. Скорость травления составляла 1–1.2 нм/мин. Химическое состояние элементов идентифицировали с использованием справочных данных [9]. Химический состав образцов рассчитывали из экспериментальных данных РФЭС с помощью пакета программ CasaXPS [10].

Изображения поверхности образцов и их сканов были получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в микроскопе Supra 50 VP instrument (LEO), оснащенный системой энергодисперсионного химического рентгеновского микроанализа Oxford INCA Energy+ при ускоряющем напряжении 21 кВ и увеличении 150000.

EXAFS-спектры измеряли на  $K$ -крае Zn ( $E_K = 9659$  эВ для металла) на станции “Структурное материаловедение” Курчатовского источника синхротронного излучения [11]. Энергия электронного пучка накопительного кольца составляла 2.35 ГэВ при токе 80–100 мА. Спектр рентгеновского поглощения регистрировали по выходу флуоресцентного излучения с помощью лавин-

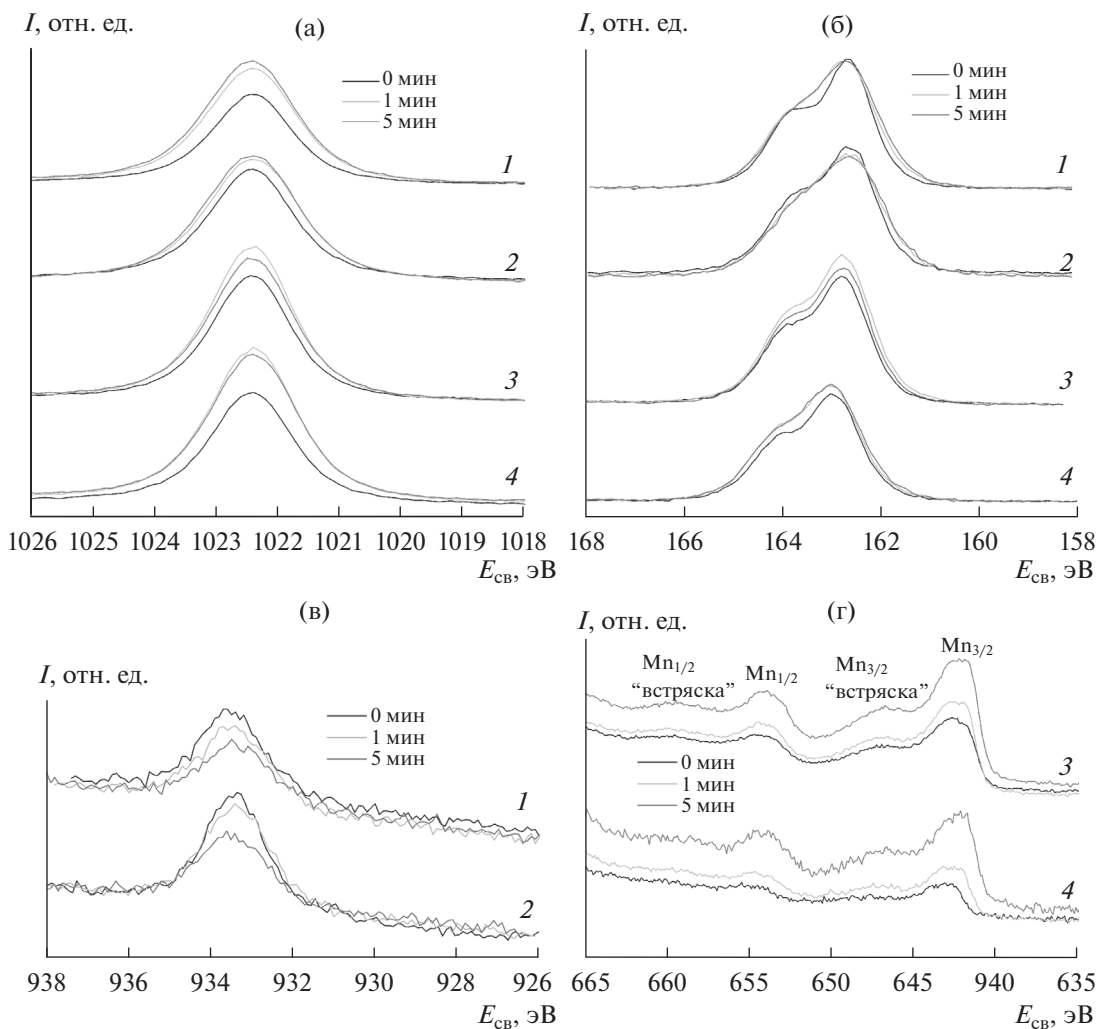


**Рис. 1.** Фотографии исходного (а) и с удаленным травлением алюминием (б) образцов ПАОА и РЭМ-изображения поверхности матриц со средним диаметром пор 40 (в) и 80 нм (г).

ного фотодиода производства FMB OXFORD. Спектры поглощения обрабатывали с использованием пакета программ Iffit-1.2.11 [12]. После выполнения стандартных процедур выделения фона, нормировки и выделения атомного поглощения  $\mu_0$  проводили фурье-преобразование EXAFS-функции  $\mu$  в интервале значений волнового вектора фотоэлектрона  $3-12 \text{ \AA}^{-1}$  для спектров, измеренных на  $K$ -крае Zn с весовой функцией  $k^3$ . В качестве исходной модели использовали кристаллическую структуру сфалерита. Амплитудный множитель  $S_0^2$  был фиксирован при значении 0.96 во всех расчетах. Координационные числа, равные 4, 12 и 12 для первой, второй и третьей координационных сфер, соответственно, также были зафиксированы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.** Характер химических связей исследовали с целью выявления химического взаимодействия между ионами примеси и серы, образование химической связи между которыми может приводить как к образованию отдельной фазы, так и сохранению фазового состава при замещении примесью атомов цинка. Также возможна сегрегация атомов примеси на поверхности образца с образованием кластеров. На рис. 2 представлены фотоэлектронные спектры  $Zn2p_{3/2}$ ,  $S2p$ ,  $Cu2p$  и  $Mn2p$  пленок, полученных осаждением на поверхность стеклянных подложек. Предполагалось, что свойства поверхности сплошных пленок на стекле и на пористом оксиде алюминия не имеют больших различий вследствие формирования



**Рис. 2.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры  $Zn2p_{3/2}$  (а),  $S2p$  (б),  $Cu2p$  (в) и  $Mn2p$  (г) пленок, полученных осаждением на поверхность стеклянных подложек: 1 –  $Cu\_900@SiO_2$ ; 2 –  $Cu\_920@SiO_2$ ; 3 –  $Mn\_1200@SiO_2$ ; 4 –  $Mn\_1230@SiO_2$ . Указано время травления.

сплошной пленки после заполнения материалом пор матрицы. Как оказалось в дальнейшем, на ПАОА формируются пористые покрытия, но поскольку площадь электронного пучка составляет не менее  $1\text{ мм}^2$ , это не оказывает существенного влияния на спектры. Были получены спектры как исходных поверхностей образцов, так и после травления в камере спектрометра в течение 1 и 5 мин.

Положения максимумов Zn и Cu соответствуют их связи с серой, а высота максимумов спектров цинка коррелирует с содержанием меди в пленках: поскольку поверхность оказывается обогащенной медью, концентрация цинка меньше. После травления интенсивность спектров меди уменьшается, а цинка – увеличивается. Скорее всего, это связано с сегрегацией атомов меди на поверхности, но по всему объему пленки одновалентная медь ( $Cu^+$ ) связывается с серой, и обра-

зуется соединение  $Cu_2S$ . Совместный анализ орбитальных линий меди доказывает ее отсутствие в чистом виде ( $Cu^0$ ).

Положения максимумов Zn и Mn соответствуют их связи с серой. Все пленки обогащены серой, так как легирование марганцем проходило путем осаждения сульфида марганца. В то же время высота максимумов спектров цинка коррелирует с содержанием марганца в пленках. После травления интенсивность спектров марганца увеличивается. Скорее всего, это связано с тем, что при осаждении сначала закрывался затвор испарителя, из которого осаждалось соединение с легирующим элементом. Наличие сателлита “встряски” с большей энергией связи справа от основных линий  $2p_{1/2}$  и  $2p_{3/2}$  доказывает двухвалентность ионов марганца ( $Mn^{2+}$ ), т.е. после оса-

**Таблица 1.** Концентрации Zn, S, Cu и Mn в образцах Cu\_900\_SiO<sub>2</sub>, Cu\_930\_SiO<sub>2</sub>, Mn\_1200\_SiO<sub>2</sub> и Mn\_1230\_SiO<sub>2</sub>

Образец	C <sub>Cu</sub> , ат. %	C <sub>Mn</sub> , ат. %	C <sub>S</sub> , ат. %	C <sub>Zn</sub> , ат. %
Cu_900_SiO <sub>2</sub> (0 мин)	1.6(5)	–	50.2(5)	48.2(5)
Cu_900_SiO <sub>2</sub> (1 мин)	0.8(5)	–	50.3(5)	48.9(5)
Cu_900_SiO <sub>2</sub> (5 мин)	0.7(5)	–	63.7(5)	35.6(5)
Cu_930_SiO <sub>2</sub> (0 мин)	2.4(5)	–	47.6(5)	50.0(5)
Cu_930_SiO <sub>2</sub> (1 мин)	2.4(5)	–	47.0(5)	50.6(5)
Cu_930_SiO <sub>2</sub> (5 мин)	1.4(5)	–	47.0(5)	51.6(5)
Mn_1230_SiO <sub>2</sub> (0 мин)	–	10.8(5)	54.7(5)	34.5(5)
Mn_1230_SiO <sub>2</sub> (1 мин)	–	12.6(5)	55(5)	32.4(5)
Mn_1230_SiO <sub>2</sub> (5 мин)	–	16.3(5)	55.5(5)	28.2(5)
Mn_1200_SiO <sub>2</sub> (0 мин)	–	1.6(5)	52.3(5)	46.2(5)
Mn_1200_SiO <sub>2</sub> (1 мин)	–	2.7(5)	51.9(5)	45.4(5)
Mn_1200_SiO <sub>2</sub> (5 мин)	–	5.9(5)	52.3(5)	41.8(5)

Примечание. В скобках указано время травления.

ждения формируется соединение MnS, а Mn в чистом виде отсутствует.

По спектрам согласно методике, описанной в [13], были рассчитаны концентрации элементов в образцах, которые представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что с увеличением времени травления концентрация меди уменьшается, что закономерно, поскольку, как уже было указано ранее, медь активно сегрегирует к поверхности пленки. Также закономерно концентрационное поведение образца Cu\_900\_SiO<sub>2</sub>, на поверхности которого и после травления в течение 1 мин концентрация меди коррелирует с концентрацией цинка. Данные о переобогащении серой после 5 мин травления связаны, скорее всего, со статистической ошибкой эксперимента. В случае образца Cu\_930\_SiO<sub>2</sub> наблюдается переобогащение цинком вследствие влияния условий осаждения пленки, которые могут отличаться от условий осаждения образцов Cu\_900, поскольку идеальный контроль температуры от эксперимента к эксперименту невозможен. Несущественное повышение температуры подложки, не более чем на 10°C, приводит к повторному испарению серы из подложки обратно в камеру напыления. Заметим, что другие методы исследования, такие как рентгеновская дифракция и EXAFS-спектроскопия, существенных изменений структуры в зависимости от количества меди не выявили, что закономерно, поскольку РФЭС – сугубо поверхностный метод.

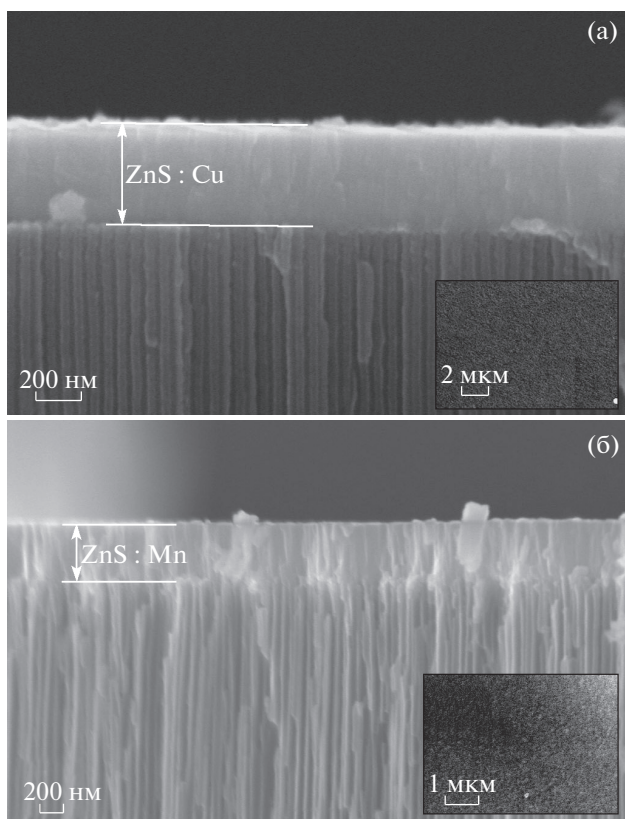
Что касается марганца, его содержание в образцах в целом коррелирует с содержанием серы и цинка. Увеличение концентрации Mn по глубине образцов связано, вероятно, с тем, что затвор

испарителя с MnS закрывали раньше, чем затвор испарителя с ZnS.

Средние концентрации меди в образцах, полученных при температурах тигля с источником Cu 900 и 930°C, составили 1 и 2 ат. % соответственно, а средние концентрации марганца в образцах, полученных при температурах тигля с источником Mn 1200 и 1230°C, – 6 и 12 ат. % соответственно.

**Растровая электронная микроскопия.** РЭМ-изображения образцов, осажденных на ПАОА с диаметрами пор 40 и 80 нм, представлены на рис. 3. Врезки иллюстрируют морфологию поверхности. Проведенные ранее исследования показали, что сульфид цинка проникает в поры на глубину до 1 мкм, но не заполняет их, формируя на поверхности матрицы пленку [14]. При использованных режимах напыления толщина этих пленок достигает 600 нм, что подтверждается данными оптической спектроскопии. Видно, что пленка преимущественно формируется на стенках пор. На матрицах с диаметром пор 40 нм она имеет слабо выраженную пористую структуру. На образцах с диаметром пор 80 нм формируются пористые пленки сульфида цинка, диаметр этих пор практически равен диаметру пор матрицы. Особенно это видно в случае образца Mn\_1230@АОА\_80.

**Рентгеновская дифракция.** Получаемые пленки кристаллизуются преимущественно в кубической фазе (рис. 4а). Однако слева от максимума, соответствующего отражению от плоскости (111) кубической сингонии, наблюдается максимум, характерный для отражения от плоскости (100) гексагональной сингонии. Тем не менее, наиболее интенсивный в гексагональной сингонии максимум 101 отсутствует на дифрактограммах образцов Cu\_930@АОА/Al\_40 (кривая 1) и

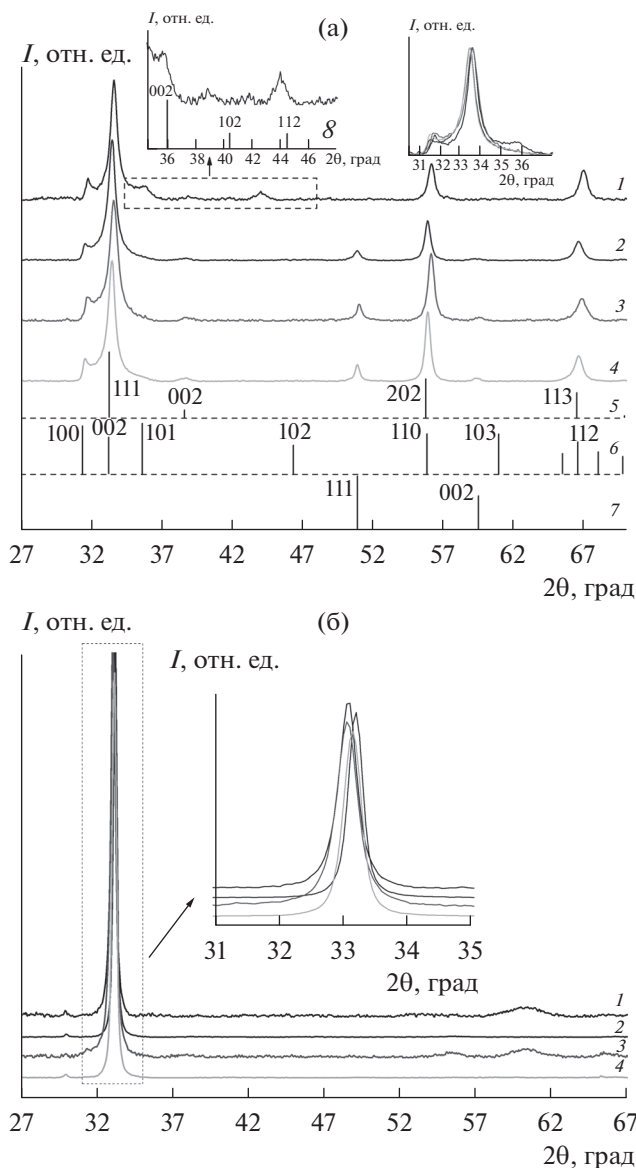


**Рис. 3.** РЭМ-изображения сколов образцов Cu\_900@AOA\_40 (а) и Mn\_1230@AOA\_80 (б). На вставках – изображения поверхности.

Cu\_930@AOA/Al\_80 (кривая 4). Вероятно, отдельная гексагональная фаза не выделяется при большем количестве меди. В случае образца Cu\_900@AOA/Al\_40 (кривая 1) максимум 101 гексагональной фазы, вероятно, сливается с максимумом 002 Cu<sub>2</sub>S, в случае образца Cu\_900@AOA/Al\_80 (кривая 3) наблюдается слабоинтенсивный пик.

При вакуумном термическом осаждении рост пленки в первую очередь начинается на дефектах. Поверхность анодного оксида алюминия вследствие своей пористости обладает регулярной дефектной структурой, и зарождение кристаллитов может наблюдаться одновременно на всей поверхности. При срастании кристаллитов в процессе дальнейшего осаждения может образоваться прослойка с нарушенным порядком упаковки. Так как структуры сфалерита и вюрцита являются политипами, можно предположить, что образуемые прослойки представляют гексагональную структуру, с чем и связано появление рефлекса 100 гексагональной сингонии на дифрактограмме.

На поверхности образцов Cu\_930@AOA/Al\_40, Cu\_930@AOA/Al\_80 и Cu\_900@AOA/Al\_80 присутствует фаза металлической меди. Появление фазы чистой меди обусловлено энергетически более выгодным образованием ZnS по сравнению с



**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы образцов, легированных Cu (а) и Mn (б): 1 – Cu\_900@AOA/Al\_40 (Mn\_1200@AOA/Al\_40); 2 – Cu\_930@AOA/Al\_40 (Mn\_1230@AOA/Al\_40); 3 – Cu\_900@AOA/Al\_80 (Mn\_1200@AOA/Al\_80); 4 – Cu\_930@AOA/Al\_80 (Mn\_1230@AOA/Al\_80), 5 – штрихграмма ZnS (сфалерит, JCPDS № 00-110-0043); 6 – штрихграмма ZnS (вюрцит, JCPDS № 00-110-1051); 7 – штрихграмма Cu (JCPDS № 00-901-2954); 8 – штрихграмма Cu<sub>2</sub>S (JCPDS № 00-900-0742). На вставках – дифрактограммы области максимума 111 ZnS (сфалерит).

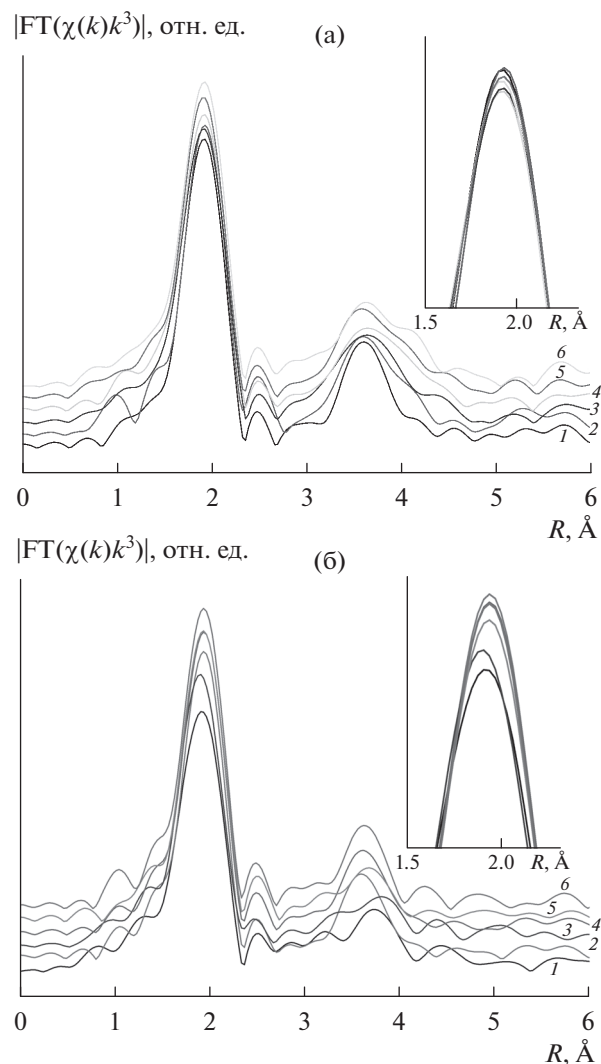
соединениями меди и серы. Так, стандартная энтальпия образования для ZnS составляет –205.4 кДж/моль, для CuS –53.14 кДж/моль и для Cu<sub>2</sub>S –79.5 кДж/моль. При данном методе осаждения пленки получаются с избытком цинка, что для связи с медью серы может быть недостаточно. Следует отметить, что согласно приве-

денным ранее результатам РФЭС в приповерхностных слоях медь может быть полностью связана с серой, а кластеры меди могут образовываться на границе раздела полупроводник–матрица. На поверхности образца Cu<sub>900</sub>@AOA/Al<sub>40</sub> фаза чистой меди отсутствует, но появляется соединение меди с серой. Стехиометрический состав соединения Cu<sub>x</sub>S<sub>y</sub> определить не удается, однако по результатам фазового анализа наиболее близким по положению рефлексов является CuS<sub>2</sub> (кубическая решетка, пр. гр.  $Ra\bar{3}$ ). Данный образец отличается минимальными размерами пор и низкой скоростью осаждения меди. В условиях замкнутого пространства пор при формировании наноструктур сегрегация атомов меди к поверхности ограничивается, и вероятность их взаимодействия с серой повышается. Однако на поверхности образца Cu<sub>930</sub>@AOA/Al<sub>40</sub>, полученного на такой же матрице, фаза Cu<sub>x</sub>S<sub>y</sub> отсутствует. Вероятно, повышение скорости осаждения меди приводит к быстрому формированию металлических кластеров, химическая активность которых значительно ниже. Изменение концентрации меди в структурах приводит к изменению межплоскостных расстояний независимо от формирования фазы чистой меди или Cu<sub>x</sub>S<sub>y</sub> (врезка справа сверху на рис. 4а). С увеличением концентрации меди межплоскостные расстояния увеличиваются. Такое поведение может быть связано с внедрением атомов меди в межузельные пустоты. В случае замещения атомов цинка атомами меди межплоскостные расстояния уменьшались бы, так как ковалентный радиус меди меньше, чем ковалентный радиус цинка.

При осаждении с марганцем (рис. 4б) сульфид цинка кристаллизуется исключительно в кубической фазе с ярко выраженной текстурой в плоскости (111). При увеличении концентрации марганца происходит уменьшение межплоскостных расстояний. Такое поведение может быть связано с замещением цинка марганцем в узлах кубической решетки сульфида цинка. Этот результат не противоречит данным РФЭС, которые показывают, что марганец связан с серой. Вероятно, что избыточная сера концентрируется в междоузлиях решетки ZnS, что может быть показано методом EXAFS-спектроскопии.

**EXAFS-спектроскопия.** На рис. 5 представлены фурье-трансформанты EXAFS-спектров образцов, легированных медью и марганцем. Параметры локального атомного окружения, полученные фурье-подгонкой, представлены в табл. 2.

Фурье-трансформанты различны для различных образцов, легированных медью (рис. 5а). Анализ пиков, соответствующих распределению серы вокруг атомов цинка в первой координационной сфере, показывает увеличенное содержа-



**Рис. 5.** Фурье-трансформанты EXAFS-спектров для образцов, легированных Cu (а) и Mn (б):  
 1 – Cu<sub>900</sub>@SiO<sub>2</sub> (Mn<sub>1200</sub>@AOA<sub>40</sub>);  
 2 – Cu<sub>920</sub>@SiO<sub>2</sub> (Mn<sub>1230</sub>@AOA<sub>40</sub>);  
 3 – Cu<sub>930</sub>@AOA<sub>40</sub> (Mn<sub>1200</sub>@AOA<sub>80</sub>);  
 4 – Cu<sub>900</sub>@AOA<sub>40</sub> (Mn<sub>1230</sub>@AOA<sub>80</sub>);  
 5 – Cu<sub>900</sub>@AOA<sub>80</sub> (Mn<sub>1200</sub>@SiO<sub>2</sub>);  
 6 – Cu<sub>930</sub>@AOA<sub>80</sub> (Mn<sub>1230</sub>@SiO<sub>2</sub>). Графики во врезке представлены в одном масштабе по оси Y.

ние серы в образцах, полученных осаждением на стекло (Cu<sub>900</sub>\_SiO<sub>2</sub> и Cu<sub>930</sub>\_SiO<sub>2</sub>). В случае образца с содержанием меди 1% это не противоречит данным РФЭС. В образце с 2% Cu концентрация серы, по данным РФЭС, меньше. Но в образце Cu<sub>930</sub>\_SiO<sub>2</sub> амплитуда третьего пика, также соответствующего распределению серы вокруг атомов цинка, но уже в третьей координационной сфере, ниже, а количество атомов серы в третьей сфере почти в три раза больше (12), чем в первой (4). То есть с учетом влияния дальнего порядка данные РФЭС для образца Cu<sub>930</sub>\_SiO<sub>2</sub> подтверждаются.

**Таблица 2.** Межатомные расстояния и среднеквадратичные отклонения атомов локального атомного окружения Zn в первой–третьей координационных сферах для образцов, легированных Cu и Mn (ошибка определения  $R_1 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $R_2$  и  $R_3 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ,  $\sigma_1^2 \pm 0.001 \text{ \AA}^2$ ,  $\sigma_2^2$  и  $\sigma_3^2 \pm 0.002 \text{ \AA}^2$ , подстрочный индекс 1 соответствует Zn–S, 2 – Zn–Zn, 3 – Zn–S)

Образец	$R_1, \text{ \AA}$	$\sigma_1^2, \text{ \AA}^2$	$R_2, \text{ \AA}$	$\sigma_2^2, \text{ \AA}^2$	$R_3, \text{ \AA}$	$\sigma_3^2, \text{ \AA}^2$
Кристалл ZnS	2.34		3.82		4.48	
Cu_930@AOA_40	2.34	0.006	3.84	0.017	4.45	0.020
Cu_900@AOA_40	2.34	0.006	3.85	0.015	4.46	0.019
Cu_900@AOA_80	2.33	0.006	3.82	0.017	4.44	0.020
Cu_930@AOA_80	2.33	0.006	3.83	0.018	4.44	0.019
Cu_900_SiO <sub>2</sub>	2.34	0.006	3.83	0.017	4.43	0.030
Cu_930_SiO <sub>2</sub>	2.34	0.006	3.84	0.016	4.43	0.020
Mn_1230@AOA_40	2.34	0.006	3.84	0.020	4.40	0.045
Mn_1230@AOA_80	2.34	0.006	3.84	0.020	4.39	0.047
Mn_1200@AOA_40	2.34	0.007	3.83	0.024	4.46	0.052
Mn_1200@AOA_80	2.33	0.007	3.84	0.023	4.41	0.033
Mn_1200_SiO <sub>2</sub>	2.34	0.006	3.84	0.025	4.29	0.051
Mn_1230_SiO <sub>2</sub>	2.34	0.006	3.85	0.022	4.46	0.051

Что касается образцов, полученных осаждением на пористый оксид алюминия, то амплитуды их фурье-трансформант ниже, чем для пленок на стекле, но заметнее вклад третьей координационной сферы. Межатомные расстояния во всех координационных сферах в пределах ошибок (табл. 2) соответствуют кристаллографическим данным для всех образцов, но имеется тенденция к увеличению радиуса второй координационной сферы у образцов Cu\_930@AOA/Al\_40 и Cu\_900@AOA/Al\_40 по сравнению с образцами Cu\_930@AOA/Al\_80 и Cu\_930@AOA/Al\_80.

Фурье-трансформанты спектров образцов, легированных марганцем, также различны для различных образцов. Амплитуда пика, соответствующего первой координационной сфере (Zn–S), зависит от концентрации марганца: для образцов, полученных при температуре испарения MnS 1200°C, она существенно меньше, независимо от типа подложки. Это закономерно, поскольку концентрация добавочной серы, которая появляется из-за осаждения MnS, меньше, чем в случае образцов, полученных при температуре испарения MnS 1230°C. Этот результат коррелирует с данными РФЭС. Но в зависимости от диаметра пор картина неоднозначная. Так, в случае образца Mn\_1200@AOA\_80 амплитуда пика первой координационной сферы больше, чем в случае образца Mn\_1200@AOA\_40. Для образцов Mn\_1230@AOA\_80 и Mn\_1230@AOA\_40 ситуация обратная. Возможно, это связано с их морфологией: по результатам РЭМ-исследований пленка, образованная на поверхности матрицы оксида алюминия с диаметром пор 80 нм, име-

ет большую пористость и практически повторяет морфологию поверхности матрицы. Межатомные расстояния, в отличие от образцов, легированных медью, соответствуют кристаллографическим значениям только в первой и второй координационных сферах, тогда как межатомные расстояния в третьей координационной сфере уменьшены (табл. 2). Это связано с тем, что размер атома марганца меньше, чем цинка. При его встраивании в решетку ZnS параметр решетки уменьшается, что приводит к уменьшению межатомного расстояния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термического осаждения на матрицы пористого анодного оксида алюминия с диаметрами пор 40 и 80 нм и толщиной межпорной стенки 20 нм впервые синтезированы пористые пленки сульфида цинка, легированного ионами меди и марганца с концентрациями Cu 1 и 2 ат. % и Mn 6 и 12 ат. % при температурах тиглей с источниками меди (гранула металлической меди) 900 и 930°C и марганца (сульфид марганца II) 1200 и 1230°C соответственно. На поверхности ПАОА формируются нанопористые пленки, наследующие положение пор матрицы. Показано, что Zn и Cu связаны с S, образуются ZnS и Cu<sub>2</sub>S соответственно. Фаза чистой меди отсутствует на поверхности образцов, но по данным рентгеновской дифракции она присутствует: возможно, кластеры меди формируются на границе раздела пленка–подложка. В случае образцов, легированных Mn, отдельная фаза MnS не наблюдается, что говорит о встраивании ионов Mn в решетку ZnS.



## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 15-19-10002) с использованием оборудования ЦКП “Центр исследования поверхности и физико-химических методов анализа” при Физико-техническом институте Уральского отделения Российской академии наук и на уникальном оборудовании Курчатовского центра синхротронного излучения, поддерживаемого Минобрнауки РФ (проект RFMEFI61917X0007).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toyama T., Hama T., Adachi D.* // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. P. 055203.
2. *McCloy J.S., Potter B.G.* // *Opt. Mater. Express*. 2013. V. 3. P. 1273.
3. *Hikavyu A., Neyts K., Stuyven G. et al.* // *J. SID*. 2002. V. 10. № 3. P. 255.
4. *Krasnov A.N., Hofstra P.G., McCullough M.T.* // *J. Vac. Sci. Tech. A*. 2000. V. 18. P. 671.
5. *Fang X., Zhai T., Gautam U.K. et al.* // *Progress Mater. Sci*. 2011. V. 56. P. 175.
6. *Валеев Р.Г., Петухов Д.И., Чукавин А.И., Бельтюков А.Н.* // *ФТП*. 2016. Т. 50. Вып. 2. С. 269.
7. *Valeev R., Beltiukov A., Mukhgalin V., Zakirova R.* // *Mater. Res. Express*. 2016. V. 3. P. 015902.
8. *Бельтюков А.Н., Валеев Р.Г., Чукавин А.И.* // Тез. докл. Школы ПИЯФ “ФКС-2016”. Санкт-Петербург, 2016. С. 212.
9. *Нефедов В.И.* // Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справ. М.: Химия, 1884. С. 150.
10. *Fairley N.* // *Casa XPS Manual*. Casa Software. USA, 2010. P. 176.
11. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Ya.V.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2009. V. 603. P. 95.
12. *Ravel B., Newville M.* // *J. Synchr. Rad.* 2005. V. 12. P. 537.
13. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ред. Бриггс Д., Сих М.П. М.: Мир, 1987. 600 с.
14. *Valeev R., Romanov E., Beltukov A. et al.* // *Phys. Stat. Sol. C*. 2012. V. 9. P. 1462.

## Nanostructured ZnS : Cu(Mn) Coatings on the Surface of Porous Anodic Alumina for Optical Applications

R. G. Valeev, A. L. Trigub, A. N. Beltiukov, D. I. Petukhov, I. A. El'kin, V. V. Stashkova

Results of X-ray diffraction, electron microscopy, EXAFS, and X-ray photoelectron spectroscopy studies of nanostructured ZnS : Cu(Mn) coatings obtained by ultrahigh vacuum thermal deposition onto the surface of anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous matrices are presented. A comparison with data obtained for films on glass substrates is made. Deposition has been carried out during an independent evaporation of ZnS powder, metallic Cu, and MnS powder at various evaporation temperatures of sources of impurity ions. For the first time, porous nanostructured ZnS : Cu(Mn) films are shown to be formed on the surface of a porous matrix, the structure of which depends on the parameters of the porous structure of the matrices.

**Keywords:** structure, EXAFS spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, porous anodic alumina.