

УДК 546.22:538.9

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УПОРЯДОЧЕННЫХ МАССИВОВ НАНОТОЧЕК ZnSe

© 2010 г. Р. Г. Валеев^{1,2}, А. Н. Деев¹, Э. А. Романов², В. В. Кривенцов³, А. Н. Бельтюков^{1,2}, Н. А. Мезенцев⁴, А. А. Елисеев⁵, К. С. Напольский⁵

¹Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

²Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

³Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

⁵ФНМ Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Поступила в редакцию 14.12.2009 г.

Представлен новый подход к синтезу упорядоченных массивов наноточек ZnSe путем термического напыления материала на матрицы пористого оксида алюминия с упорядоченным расположением каналов. Структура наноточек исследована методами просвечивающей электронной микроскопии и EXAFS-спектроскопии. Получены данные о геометрических размерах наноточек в массиве, а также параметры локальной атомной структуры, такие как межатомные расстояния, координационные числа, в сравнении с данными для пленки ZnSe, синтезированной на гладкой поверхности непористого Al₂O₃.

ВВЕДЕНИЕ

Особое место в развитии нанoeлектронных и оптоэлектронных систем отводится наноструктурированным поверхностям, в том числе массивам упорядоченных наноточек полупроводников, изолированных друг от друга слоями диэлектрика или широкозонного полупроводника. В настоящее время массивы коррелированных точек полупроводника являются наиболее перспективными кандидатами для изготовления на их основе устройств квантовой логики и квантовых компьютеров. Более того, благодаря эффективной оптической эмиссии и высокому квантовому выходу, эти системы могут рассматриваться как основа для высокоэффективных элементов устройств отображения информации, солнечных элементов, источников или детекторов видимого излучения [1].

С химической точки зрения, перспективным для получения упорядоченных массивов наноструктур является подход, связанный с самоорганизацией. Совместно с нанесением материала напылением через темплат, этот подход позволяет получать широкий спектр высокоупорядоченных наноструктур. Предлагаемый в настоящей работе метод основан на заполнении полупроводником наноразмерных упорядоченно расположенных пор анодированного оксида алюминия (ААО – Anodic Aluminum Oxide) с помощью термического напыления. Структуру таких пленок можно представить в виде гексагональной упаковки цилиндрических пор, расположенных строго перпендикулярно плоскости пленки.

Уникальная пористая структура, параметры которой, такие как диаметр (от 3 до 160 нм), длина (от 0.1 до 10 мкм) и расстояние между соседними порами (от 3 до 300 нм), можно варьировать в процессе синтеза, позволяет использовать высокоупорядоченные пленки пористого Al₂O₃ в качестве темплат-материала для синтеза упорядоченных массивов наночастиц с контролируемым диаметром и высокой геометрической анизотропией [2–7]. В данной работе этот метод используется для получения массивов упорядоченных наноточек ZnSe и приводятся результаты исследования их структуры методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и EXAFS-спектроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Получение образцов. Пленки оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор синтезировали по методике двухстадийного анодного окисления [8, 9]. В качестве исходного материала была использована алюминиевая пластина толщиной 0.5 мм (Goodfellow, 99.999%). С целью увеличения размера кристаллитов алюминия и достижения лучшей упорядоченности пор алюминиевые подложки были отожжены на воздухе в течение 10 ч при 500°C в муфельной печи, а затем отполированы до зеркального блеска алмазной пастой. Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием источника постоянного тока Б5-50 ($V = 0–299$ В, $I = 0–299$ мА). Вспомогательным электродом служила Pt-проволока.

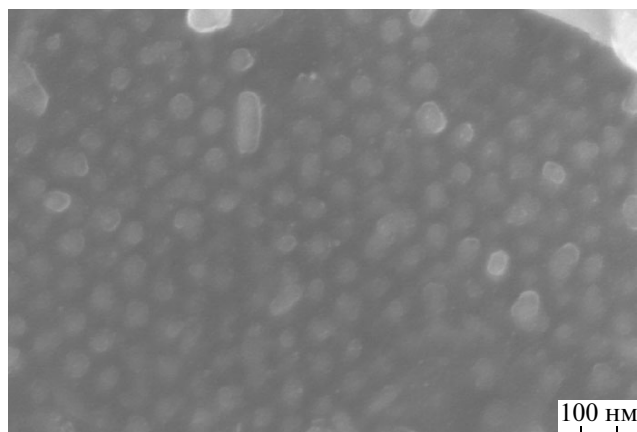


Рис. 1. РЭМ-изображение массива наноточек селенида цинка.

Электролит, температура которого поддерживалась в диапазоне от 2 до 4°C, во время процесса анодизации прокачивался через ячейку перистальтическим насосом.

Образовавшуюся на поверхности Al оксидную пленку селективно растворяли в смеси 20 г/л CrO_3 и 35 мл/л H_3PO_4 при 70°C. В результате были получены Al-подложки с упорядоченной шероховатостью поверхности, которые подвергали повторному анодному окислению в тех же условиях в течение 24 ч. Для отделения пленки от подложки Al селективно растворяли в 10-процентном растворе Br_2 в CH_3OH . Затем пленки промывали метанолом и высушивали на воздухе. Удаление барьерного слоя осуществляли травлением пленки в 5-процентном растворе H_3PO_4 при 60°C в течение 5 мин.

Селенид цинка осаждался на пористую поверхность ААО методом дискретного термического испарения поликристаллического материала в условиях высокого (10^{-5} Па) вакуума [10]. Одновременно для использования в качестве тестового объекта проводилось напыление пленок ZnSe на гладкую поверхность поликора. Для дальнейших исследований методом РЭМ матрица оксида алюминия стравливалась в 5-процентном растворе H_3PO_4 , для EXAFS-исследований использовались исходные образцы.

РЭМ-исследования. Изображение поверхности образца, синтезированного напылением на матрицу ААО, получено в растровом электронном микроскопе Supra 50 VP (LEO), оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа Oxford INCA Energy+.

EXAFS-исследования. Локальная атомная структура пленок была изучена методом протяженных тонких структур спектров рентгеновского поглощения (EXAFS-спектроскопия) в режиме выхода флу-

оресценции в Сибирском центре синхротронного излучения, Новосибирск. В качестве источника рентгеновского излучения использовалось ускорительное кольцо ВЭПП-3 с энергией электронного пучка 2 ГэВ при среднем токе 80 мА. Для монохроматизации излучения использовался кристалл Si(111). EXAFS-спектры были получены на *K*-краях Zn ($E_K = 9659$ эВ, диапазон сканирования по энергии 12550–13500 эВ, шаг 1.5 эВ) и Se ($E_K = 12658$ эВ, диапазон сканирования по энергии 9550–10450 эВ, шаг 1.5 эВ).

Предварительная обработка EXAFS-спектров проводилась по стандартной методике [11, 12]. Функции радиального распределения атомов были рассчитаны из нормированных осциллирующих частей $k^3\chi(k)$ при использовании обратного фурье-преобразования в интервалах в *k*-пространстве 3–13.0 $\text{\AA}^{-1}$ и 3.5–13.5 $\text{\AA}^{-1}$ для Zn*K*- и Se*K*-краев соответственно.

Использование процедуры подгонки, реализованное в программе Viper, позволило определить межатомное расстояние и координационное число для первой координационной сферы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено РЭМ-изображение массива наноточек селенида цинка. Видно, что наноточки диаметром около 50 нм имеют гексагональное расположение с пространственной периодичностью около 100 нм. Расположение точек и их диаметр аналогичны диаметру и расположению каналов в пленках ААО, что указывает на репликацию селенидом цинка структуры оксида алюминия. При этом высота наноточек практически одинакова.

На рис. 2 представлены нормированные осциллирующие части спектров поглощения на *K*-краях Zn и Se в виде функции $k^3\chi(k)$ и их фурье-образы для селенида цинка, осажденного в порах матрицы и на гладкой поверхности Al_2O_3 . В результате проведения процедуры фурье-подгонки были рассчитаны межатомные расстояния и координационные числа для первых координационных сфер локального атомного окружения атомов Zn и Se. Результаты расчетов сведены в таблицу.

При нормальных условиях селенид цинка имеет кубическую структуру типа цинковой обманки, в которой атомы Zn и Se имеют по четыре атома Se и Zn, соответственно, в ближайшем окружении. В нашем случае для ZnSe, полученного на пористой и гладкой поверхностях подложек, изменений межатомных расстояний не наблюдается, тогда как координационное число в селениде цинка, темплатированном в матрицу, увеличивается. Кроме того, по форме фурье-образов и в соответствии с табличны-

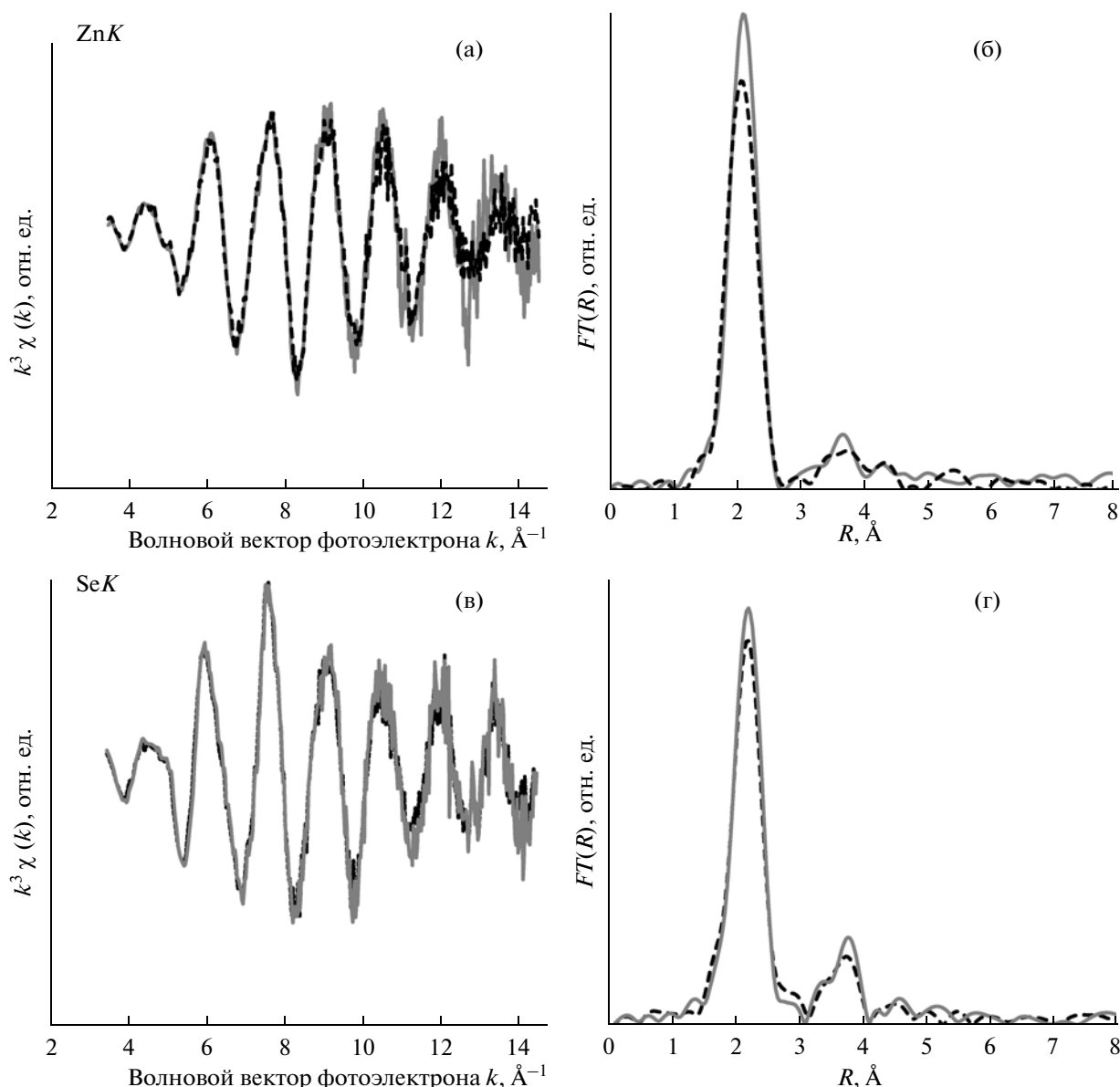


Рис. 2. Нормированные осциллирующие части EXAFS-спектров поглощения пленок (а, в) и их фурье-образы (б, г). Сплошная серая линия — селенид цинка на пористом Al_2O_3 , пунктирная линия — пленка на гладкой поверхности Al_2O_3 .

ми данными можно заключить, что наблюдается перераспределение атомов Zn и Se между первой и второй координационными сферами для гладких пленок и для селенида цинка на пористой матрице Al_2O_3 . В гладкой пленке первая координационная сфера содержит больше атомов цинка и меньше селена, тогда как при осаждении в порах — больше селена. Для селенида цинка, полученного на пористом оксиде алюминия, наблюдается обратная ситуация. Это может быть связано с тем, что формирование соединения селенида цинка на поверхности подложки идет параллельно с диссоциацией молекул,

происходящей при реиспарении от нагретой до 150°C подложки.

У двухкомпонентного пара в замкнутом или квазизамкнутом объеме (в порах и каналах матрицы ААО) вероятность взаимодействия компонентов пара с образованием химического соединения выше за счет большей вероятности возможных столкновений и времени нахождения одного компонента вблизи второго. То есть с плоской свободной поверхности селен реиспаряется легче, чем с развитой поверхности пористой матрицы. Поэтому содержание селена в селениде цинка, полученном в каналах пористой матрицы, больше, чем в пленке на глад-

Параметры первой координационной сферы селенида цинка, полученного на пористой и гладкой поверхностях Al_2O_3 , в сравнении с известными кристаллографическими данными: R — радиус координационной сферы, N — координационное число

Пары атомов	На пористом Al_2O_3		На гладком Al_2O_3		Кристаллический ZnSe	
	$R, \text{\AA}$	N	$R, \text{\AA}$	N	$R, \text{\AA}$	N
Zn—Se	2.46(1)	3.4(2)	2.46(1)	2.9(2)	2.45	4
Se—Zn	2.45(1)	4.0(2)	2.45(1)	3.7(2)	2.45	4

кой подложке, что также подтверждается данными анализа стехиометрического состава.

Работа выполнена в рамках проектов Программы фундаментальных исследований Президиума РАН по направлению № 27 и 20 (№ 09-П-2-1026) и РФФИ (09-03-01012_а, 10-03-01005_а, 10-03-01209_а, 08-03-92502-НЦНИЛ_а), гранта Президента РФ (проект № МК-369.2010.2), контракта с Роснаукой № 02.740.11.0543.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuan J.H., He F.Y., Sun D.C., Xia X.H. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 1841.
2. Kurtz E., Shen J., Schmidt M. et al. // Thin Solid Films. 2000. V. 367. P. 68.
3. Lee S., Merz J.L., Furdyna J.K. // J. Cryst. Growth. 1998. V. 184—185. P. 228.
4. Jeong M.-C., Oh B.-Y., Ham M.-H., Myoung J.-M. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 202105.
5. Bao J., Zimmer M.A., Capasso F. et al. // Nano Lett. 2006. V. 6. P. 1719.
6. Hwang D.-K., Kang S.-H., Lim J.-H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 222101.
7. Ryu Y.R., Lee T.S., Lubguban J.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 153504.
8. Masuda H., Satoh M. // Jpn. J. Appl. Phys. Part 2. 1996. V. 35. P. L126.
9. Shingubara S., Okino O., Sayama Y. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Part 1. 1997. V. 36. P. 7791.
10. Валеев Р.Г., Крылов П.Н., Романов Э.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 1. С. 41.
11. Кочубей Д.И. EXAFS-спектроскопия в катализе. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1992. 145 с.
12. Klementiev K.V. Code VIPER for Windows (freeware: http://www.desy.de/_klmn/viper.html)

Synthesis and Structure Investigations of Ordered Nanodots Massives of ZnSe

R. G. Valeev, A. N. Deev, E. A. Romanov, V. V. Kriventsov, A. N. Bel'tyukov,
N. A. Mezentssev, A. A. Eliseev, K. S. Napol'ski

We report a novel approach to preparation of ZnSe nanodots arrays by physical vapor deposition on porous aluminum oxide templates with channels. The structure of nanodots arrays was investigated by Scanning Electron Microscopy and EXAFS-spectroscopy. The geometry of nanodots and local atomic structure parameters (the interatomic distances and coordination numbers of Zn and Se) atoms were determined.