

УДК 54.06

О МЕХАНИЗМЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР В УСЛОВИЯХ СВЕРХНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

А. П. Беляев², В. П. Рубец¹, В. В. Антипов¹, Н. С. Бордей²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
Санкт-Петербург, Россия

Alexei.Belyaev@pharminnotech.com, Belyaev@lti-gti.ru

PACS 61; 61.46.-w

Сообщается о результатах исследования процессов нуклеации при синтезе бинарных соединений A₂B₆ из паровой фазы на подложку, охлаждаемую жидким азотом. Приводятся кривые конденсации, электронограммы, микрофотографии поверхности и функции распределения ансамбля островков – зародышей на разных стадиях роста наноразмерной системы. Результаты интерпретируются моделью типа Странского – Крастанова, модифицированной для избыточной химической энергии.

Ключевые слова: наночастицы, криохимический синтез, нуклеация, модель Странского–Крастанова, соединения A₂B₆, структурные исследования.

1. Введение

Нетривиальные условия синтеза, моделируемые сверхнизкими температурами, в последние годы вызывают все возрастающий интерес химиков. Интерес обусловлен целым рядом причин. Главная из них заключается в том, что исследования при низких температурах оказываются связанными с наноразмерными системами. Для подобных систем уже не применимы развитые ранее закономерности, а выявление закономерностей влияния размера на физико-химические свойства [1, 2] и реакционную способность представляет одну из фундаментальных задач современной химии.

Исследования наноразмерных систем заставили обратить внимание на механизмы их зарождения, реализующие в ряде случаев самоорганизацию наноструктур [3]. Для того чтобы осознано управлять подобного рода самоорганизацией необходимо знать движущую силу процесса зарождения. Целью настоящей работы было выявление движущей силы зарождения ансамбля наноразмерных островков бинарных соединений A₂B₆, реализующегося при синтезе из паровой фазы на подложке, охлажденной до низкой температуры (вплоть до 77 К).

2. Экспериментальная часть

Бинарные соединения A₂B₆ (CdTe и CdS), выбранные в качестве модельных объектов в силу их перспективности для опто- и микроэлектроники, синтезировались путем вакуумного испарения порошка из специального кварцевого реактора методом квазизамкнутого объема [4]. В качестве подложки использовались листочки искусственной слюды фторфлогопит. Температура подложки варьировалась от 77 К до 700 К. Вакуум поддерживался на уровне ~ 10–3 Па.

Структурные исследования проводились на электронном микроскопе ПЭМ-100 (исследования морфологии поверхности, получение информации о функциях распределения ансамбля островков в пространстве размеров) и электронографе ЭМР-100 (исследования кристаллического совершенства модельных объектов). Измерение толщины пленок с целью получения информации для построения диаграмм конденсации модельных объектов, осуществлялось на интерферометре МИИ-5.

3. Результаты эксперимента

Исследования модельных объектов включали в себя электронную микроскопию, электронографию и геометрические измерения ансамбля островков на разных стадиях его формирования, в том числе после его слияния в сплошную пленку.

На рис. 1 представлена диаграмма конденсации теллурида кадмия, соответствующая всей области исследованных температур. Правая часть рисунка описывает конденсацию при низких температурах. Здесь диаграмма конденсации достаточно ярко структурирована: содержит минимумы и максимумы. В температурных областях, соответствующих минимумам, скорость роста уменьшалась на несколько порядков. Пленки, выращенные в соответствующих режимах, отличались высоким кристаллическим совершенством (рис. 2а и б). В областях, соответствующих максимумам диаграммы конденсации, кристаллическое совершенство выращенных пленок ухудшалось (рис. 2в). Однако и здесь скорости роста пленок были ниже, чем при синтезе на нагретую подложку.

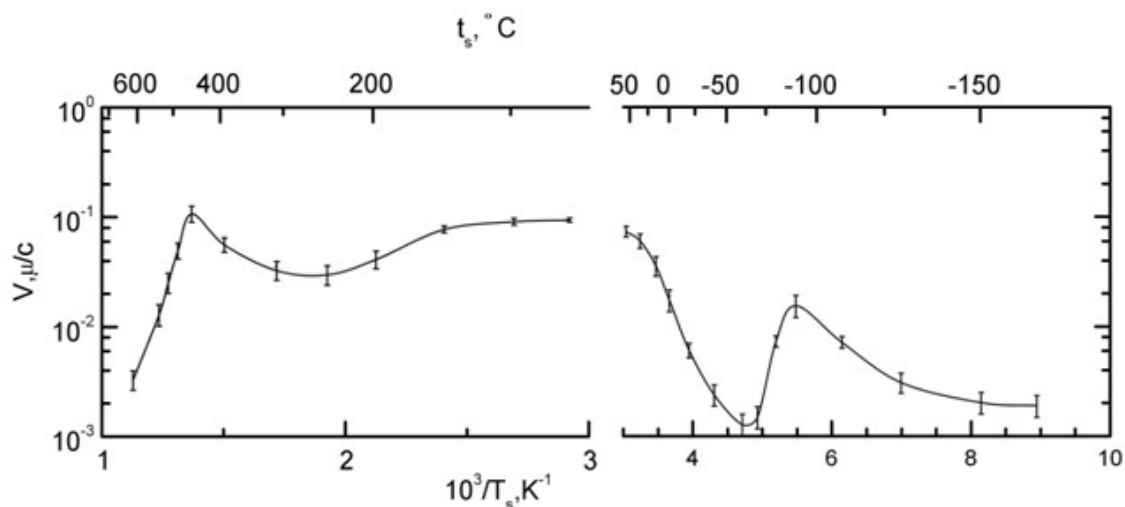


Рис. 1. Диаграмма конденсации теллурида кадмия при плотности падающего потока $\Psi = 10^{21} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$

В области высоких температур (левая часть рис. 1) диаграмма конденсации теряет структурированный характер и здесь скорости роста всегда больше, чем при синтезе на охлажденную подложку, даже при формировании эпитаксиальных пленок.

Вид диаграммы конденсации, представленный на рис. 1, является универсальным. Он подробно обсуждался в [5].

На рис. 3. представлены микрофотографии поверхности подложки на разных стадиях формирования ансамбля островков теллурида и сульфида кадмия. Начальную стадию (рис. 3а) отражает ансамбль с характерным размером островков ~ 50 нм, относительно редко расположенных на подложке. На более поздних стадиях заселенность подложки островками возрастала, но их характерный размер сохранялся (рис. 3б, в, г).

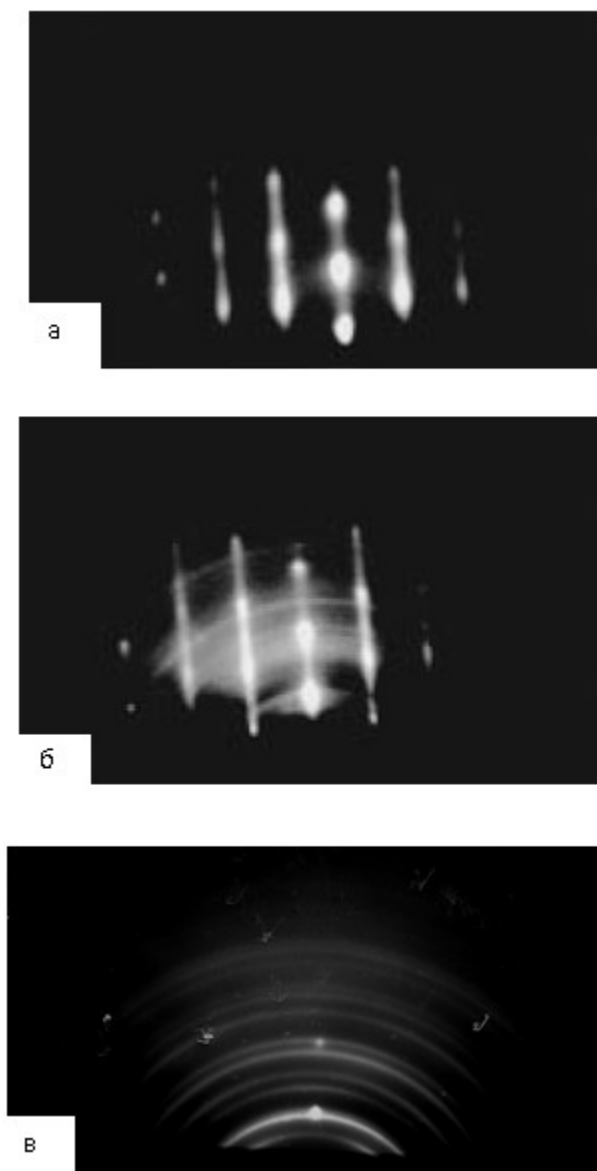


РИС. 2. Электронограмма пленки теллурида кадмия, синтезированной на подложке из слюды фторфлогопит при температуре T_s и плотности падающего потока $\Psi = 10^{21} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$: *а* — $T_s = 208 \text{ К}$; *б* — $T_s = 123 \text{ К}$; *в* — $T_s = 180 \text{ К}$

Характерный размер островков зависел от природы конденсируемого вещества. Для сульфида кадмия он возрастал почти до $\sim 100 \text{ нм}$ (рис. 3д).

Распределение ансамбля островков в пространстве размеров описывалось функцией распределения δ -образного вида, которая в процессе синтеза почти не изменялась (рис. 4). Кривая 1 на рис. 4 соответствует микрофотографии на рис. 3а; кривая 2 — рис. 3б; кривая 3 — рис. 3в. Функция распределения островков сульфида кадмия и характер ее поведения в процессе синтеза ни чем не отличались от описанного за исключением характерного размера островков. Он для сульфида кадмия возрастал до $\sim 100 \text{ нм}$.

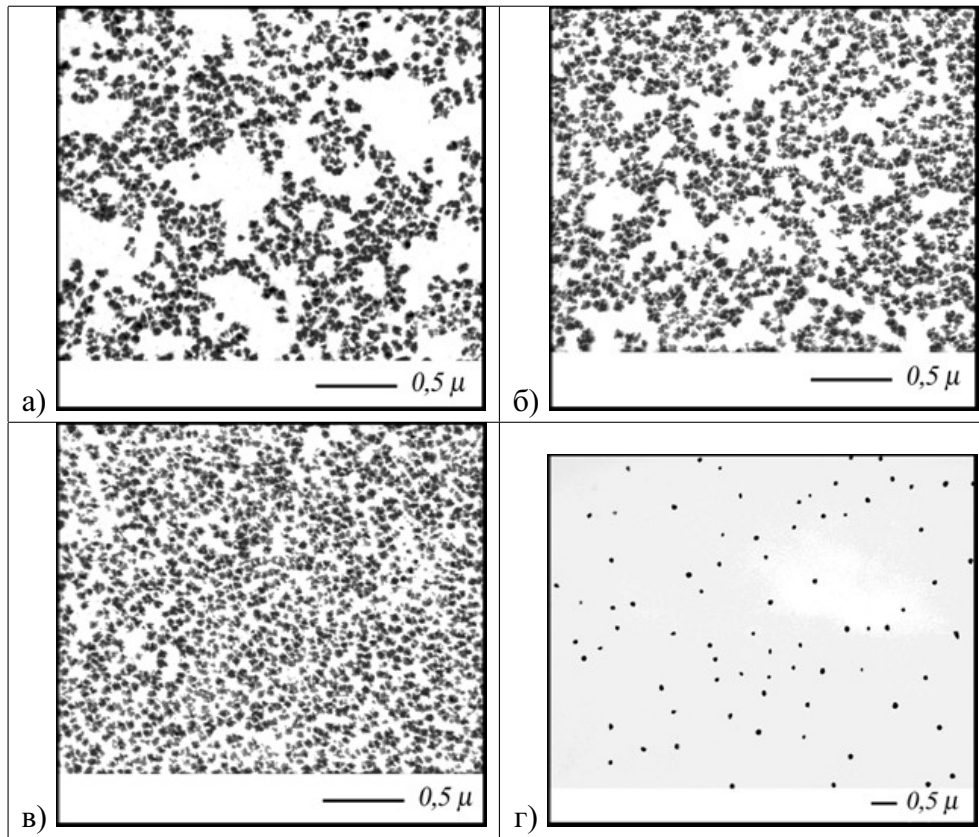


РИС. 3. Микрофотографии поверхности пленки теллурида кадмия (а, б, в) и сульфида кадмия (з) на разных стадиях роста при температуре подложки T_s : а–в: $T_s = 208$ К; з — $T_s = 145$ К. Рис. 3а и з соответствуют 1-ой стадии.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Первой стадией формирования конденсированной пленки принято считать адсорбцию. В обсуждаемом эксперименте адсорбируются моноатомные молекулы кадмия и двухатомные молекулы теллура или серы (в зависимости от синтезируемого соединения). После адсорбции частицы вовлекаются в фазовый переход. Среднее время вовлечения в фазовый переход t_p при скорости присоединения частиц к новой фазе $I_a \sim 10^{20} \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$ и поверхностной концентрации адсорбированных частиц $n \sim 10^{17} \text{ м}^{-2}$ равно $t_p \sim n/I_a \sim 10^{-3} \text{ с}$ [6].

Одновременно с вовлечением в фазовый переход адсорбированные молекулы вступают в химическую реакцию [7]:



или



Среднее время вовлечения t_r в реакцию можно оценить в рамках решеточной модели:

$$t_r \sim (D_a n)^{-1} \exp(E_c/RT), \quad (3)$$

где E_c — энергия активации химической реакции; D_a — коэффициент диффузии частиц по подложке; T — температура подложки; R — универсальная газовая постоянная.

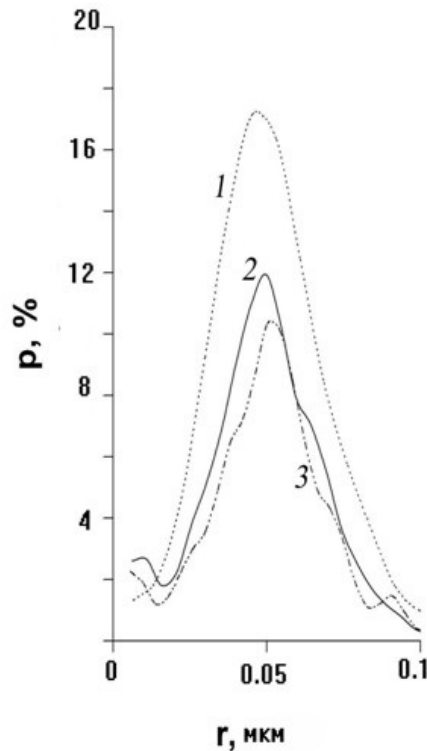


РИС. 4. Функции распределения островков в пространстве размеров на разных стадиях роста при синтезе пленки теллурида кадмия на подложке из слюды фторфлогопит при температуре $T_s = 208$ К. Кривая 1 соответствует микрофотографии на рис. 3а; кривая 2 — рис. 3б; кривая 3 — рис. 3в.

Для реакций с энергией активации $E_c \sim 17$ кДж/моль, надо полагать, характерной для реакций (1), (2) [8], при $T = 200$ К и $n \sim 10^{17}$ м $^{-2}$, при $D_a \sim 10^{-12}$ м 2 с $^{-1}$ получим $t_r \sim 0,2$ с.

Оценки t_p и t_r свидетельствуют, что для того чтобы отдельные молекулы адсорбата оказались вовлеченными в фазовый переход или вступили в химическую реакцию требуется существенное время. Однако отдельные молекулы при адсорбции на охлажденной подложке рассеивают избыточную энергию за время порядка $\sim 10^{13}$ с, т.е. за время которое значительно меньше как среднего времени вовлечения в фазовый переход, так и среднего времени вступления в химическую реакцию. Следовательно, несмотря на то, что свободная энергия бинарного соединения A_2B_6 ниже, чем свободная энергия составляющих, образование монослоя адсорбированных молекул на подложке не повлечет за собой ни фазового перехода, ни химической реакции. Слой окажется в метастабильном состоянии, а за мономолекулярной адсорбцией последует адсорбция полимолекулярная.

Молекулы, адсорбирующиеся во втором и последующих слоях, будут рассеивать избыточную энергию существенно медленнее, чем молекулы, непосредственно контактировавшие с охлажденной подложкой. Между адсорбирующимися молекулами и подложкой образуется плохо проводящий слой адсорбата, характер изменения, температуры которого описывается нестационарным уравнением теплопроводности [9]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial (i \cdot r)^2}, \quad (4)$$

где $\chi = \frac{\kappa}{c_p \cdot \rho}$ — температуропроводность; κ — теплопроводность; c_p — изобарная удельная теплоемкость; ρ — плотность; r — расстояние между ближайшими слоями адсорбата; i — число слоев в адсорбате.

Уравнение (4) при начальных условиях выражаемых δ -функцией позволяет легко оценить характерное время изменения температуры в i -м слое τ . Для этого достаточно воспользоваться средним квадратом распространения температуры $\langle (i \cdot r)^2 \rangle$:

$$\langle (i \cdot r)^2 \rangle = 2\chi \cdot \tau. \quad (5)$$

Откуда:

$$\tau = \frac{\langle (i \cdot r)^2 \rangle}{2\chi}. \quad (6)$$

Результат (6) наглядно демонстрирует, что характерное время рассеяния избыточной тепловой энергии молекулами адсорбата τ возрастает от слоя к слою. В тот момент, когда оно сравняется со средним временем вовлечения в химическую реакцию t_r , в i -м слое возникнут условия для релаксации и из него сформируется ансамбль наноразмерных островков. Если для оценки значения i , рассматривать полимолекулярный слой адсорбата как тяжелый многоатомный газ с $\chi \sim 10^{-11} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, молекулы вступят в химическую реакцию при $i = 100$.

Образование ансамбля островков уменьшает энергию системы за счет уменьшения объемной химической составляющей, но вместе с тем увеличивает ее за счет образования дополнительной поверхности. Однако, в ряде работ, например [3], было показано, что в подобных островках может произойти перенормировка удельной поверхностной энергии из-за кривизны поверхности, и тогда формирование трехмерных островков не очень большого объема (до $\sim 10^6$ атомов) становится предпочтительным. Подобное δ -образное распределение островков по размерам, наблюдалось нами в обсуждаемом эксперименте (рис. 4).

Реакции образования бинарных соединений А2В6 из молекул типа (1), (2) протекают с выделением большого количества теплоты (например, для CdS $\Delta H_{f,298,15}^0 = -165,1$ кДж/моль). Островки разогреваются до высокой температуры и проваливаются сквозь многослойный адсорбат. На своем пути островки «поедают» адсорбированные под ними атомы и молекулы нижних слоев и их размер оказывается зависящим от природы конденсируемого вещества. Зависимость следует из зависимости числа слоев адсорбата в момент релаксации от природы конденсируемого вещества. Реакции веществ разной природы характеризуются разными энергиями активации и, следовательно, характеризуются разными средними временами t_r .

Для оценки справедливости утверждения воспользуемся теплотами образования. Можно полагать, что соотношение между энергиями активации двух реакций будет близко к соотношению между теплотами образования продуктов соответствующих реакций.

Для CdS $\Delta H_{f,298,15}^0 = -165,1$ кДж/моль, а для CdTe $\Delta H_{f,298,15}^0 = -100,3$ кДж/моль [8]; соотношении близко к двум. Примерно так же, как показал эксперимент, соотносятся между собой характерные размеры популяции островков сульфида и теллурида кадмия.

Релаксация системы за счет уменьшения химической энергии в i -м слое не затрагивает остальные слои. Полимолекулярный, химически напряженный слой адсорбата сохраняется, но в нем оказываются вкрапленными трехмерные островки твердой фазы. Если на этой стадии прервать синтез, то адсорбат десорбируется и получится ансамбль островков небольшого размера относительно редко расположенных на подложке (рис. 3а).

Если же продолжить синтез, то на полимолекулярном слое адсорбата вновь сформируется i -й слой, атомы и молекулы которого способны вступить в химическую реакцию, произойдет новая релаксация и возникнет новая популяция трехмерных островков примерно того же размера, но расположенных уже значительно плотнее на подложке (рис. 3б). Процесс будет повторяться до тех пор, пока популяция островков не сольется в сплошную пленку. После ее возникновения все повторится заново: сформируется новый полимолекулярный химически напряженный слой адсорбата, произойдет периодическая релаксация с уменьшением химической энергии в некотором i -м слое и, наконец, сформируется новый слой пленки и т.д.

Предлагаемая модель объясняет всю совокупность выявленных экспериментальных фактов. Кроме δ -образного распределения и малого характерного размера островков она объясняет причину низкой скорости роста пленки при низких температурах (рис. 1). Сказывается температура поверхности полимолекулярного слоя адсорбата. Ее значение достаточно для десорбции конденсирующихся из паровой фазы атомов и молекул, но не достаточно для возникновения ассоциатов, препятствующих десорбции согласно классической модели [10]. Образование ассоциатов связано с относительно медленным процессом — диффузией, а десорбция происходит в результате колебательного движения адсорбированных частиц вдоль направления сил притяжения. Период таких колебаний составляет величину порядка $\sim 10^{-13}$ с.

Механизм зарождения, предложенный настоящей моделью, близок модели Странского — Крастанова [11]. И там и тут зарождение происходит на энергетически напряженном слое, и там и тут релаксация избыточной энергии происходит за счет образования трехмерных островков. Но есть и отличия. Главные из них заключаются в природе напряженного слоя и энергии. Если в модели Странского — Крастанова энергетически напряженный слой представляет собой тонкую твердую пленку, то в обсуждаемой модели это полимолекулярный слой адсорбата; если в первой модели при релаксации уменьшается упругая энергия, то во второй уменьшается энергия химическая.

5. Заключение

Экспериментальные данные, характеризующие эволюцию ансамбля наноразмерных островков при криохимическом синтезе бинарных соединений A_2B_6 из паровой фазы, удовлетворительно описываются моделью нуклеации трехмерных островков образующихся на поверхности химически напряженного слоя полимолекулярного адсорбата. Движущей силой процесса зарождения является избыточная химическая энергия, уменьшающаяся при нуклеации за счет вступления молекул поверхностного слоя в химическую реакцию.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №12-03-00711-а).

Литература

- [1] Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общей химии. — 1997. — Т. 67, № 12. — С. 1959–1964.
- [2] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Особенности процесса фазообразования в нанокompозитах // Журн. общей химии. — 2010. — Т. 80, № 3. — С. 326–328.
- [3] Леденцов Н.Н., Устинов В.М. и др. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // ФТП — 1998. — Т. 32, № 4. — С. 385–409.
- [4] Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 — Л: ЛГУ, 1978. — 381 с.

- [5] Беляев А.П., Рубец В.П., Калинин И.П., Нуждин М.Ю. Эффекты упорядочения ансамбля дисперсных частиц в слабом поле упругих напряжений подложки при конденсации из паровой фазы в резко неравновесных условиях // Журнал физической химии. — 2003. — Т. 77, № 10. — С. 1883–1888.
- [6] Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок // УФН — 1998. — Т. 168, № 10. — С. 1083–1116.
- [7] Kukushkin S.A., Osipov A.V. Kinetics of thin film nucleation from multi-component Vapor // J. Phys. Solids. — 1995. — V. 56, No. 6. — P. 831–838.
- [8] Physics and Chemistry of II – VI Compounds / Edited by M. Alen end J.S. Prener. — New York: General Electric Research and Development Center Schenectady, 1967. — 587 p.
- [9] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Теория упругости. Т. VII. — М: Наука, 1987. — 246 с.
- [10] Handbook of Thin Film Technology edited by I. Leon Maissel and Reinhard Glang. — McGraw Hill Hook Company, V.I, 1970. — 662 p.
- [11] Кукушкин С.А., Осипов А.В., Шмитт Ф., Хесс П. Зарождение когерентных островков при росте Странского–Крастанова, индуцированное упругими напряжениями // ФТП — 2002. — Т. 36, № 10. — С. 1177–1185.