Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 11, с. 734 – 738

Анализ закономерностей формирования нанокристаллов сульфидов металлов, синтезированных с применением технологии Ленгмюра–Блоджетт

С. А. Бацанов[1], *А. К. Гутаковский*

Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 15 апреля 2019 г.
После переработки 15 апреля 2019 г.
Принята к публикации 18 апреля 2019 г.

Нанокристаллы сульфидов металлов (CdS, ZnS, CdZnS, CuS и PbS) формировались при взаимодействии газообразного сероводорода с пленками Ленгмюра–Блоджетт бегенатов металлов. Для удаления органической матрицы пленки Ленгмюра–Блоджетт подвергались отжигу при температурах 130–350 °C. На всех этапах синтеза морфология и структура двумерных массивов нанокристаллов исследовались с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, и эти экспериментальные данные использовались для качественного описания особенностей формирования и трансформации структуры и морфологии нанокристаллов в рамках существующих классических и неклассических механизмов.

DOI: 10.1134/S0370274X19110031

В настоящее время основным методом синтеза полупроводниковых нанокристаллов (НК) с заданными размерами и пространственным распределением является метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в сочетании с литографическими методами. В то же время существует альтернативный, сравнительно простой и менее затратный метод получения подобных структур, основанный на технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Этот метод позволяет формировать двумерные массивы НК с контролируемой пространственной плотностью распределения НК на поверхности любой подложки [1–3]. В наших предыдущих работах [4–6] представлен экспериментальный материал о структурно-морфологических особенностях НК, сформированных с применением технологии ЛБ: CuS, PbS, ZnS, CdS, CdZnS и оксидов: ZnO. Все эти полупроводниковые НК являются перспективным материалом для применения в качестве активных сред в устройствах оптоэлектроники и фотовольтаики [7–9], а также могут быть использованы в качестве флуоресцентных маркеров в биологических приложениях [10]. Существует множество работ по исследованию электронных и оптических свойств НК сульфидов металлов [11–13]. В то же время для реализации практических приложений подобных материалов решающее значение имеет анализ основных закономерностей формирования структуры и морфологии НК.

Существует два основных подхода, используемых для описания процессов роста НК: классический и неклассический. Классический механизм [14] – кристалл растет путем добавления из среды новых структурных единиц (рис. 1b), хорошо описывает рост кристаллов малорастворимых веществ из разбавленных растворов. Этот подход не позволяет объяснить образование НК с нетипичной анизотропной формой.

В работах [15, 16], посвященных образованию НК на первом этапе синтеза, а именно – образованию НК в полярных слоях пленки ЛБ были сделаны попытки описания этого процесса с использованием классической теории Лифшица–Слезова (ЛС) в приближении “двумерной” диффузии. Также было показано, что для описания процесса укрупнения НК на втором этапе синтеза, при термическом отжиге (предположительно основополагающий механизм роста – изотермическая перегонка) использование классической теории ЛС является грубым приближением, так как эта теория справедлива лишь для очень малой объемной концентрации структурных элементов, формирующих НК.

Неклассический подход, обсуждаемый в литературе, постулирует возможность добавления крупных, по сравнению со структурными единицами среды, строительных элементов к растущему кристал-

[1])e-mail: batsanov.stepan@mail.ru

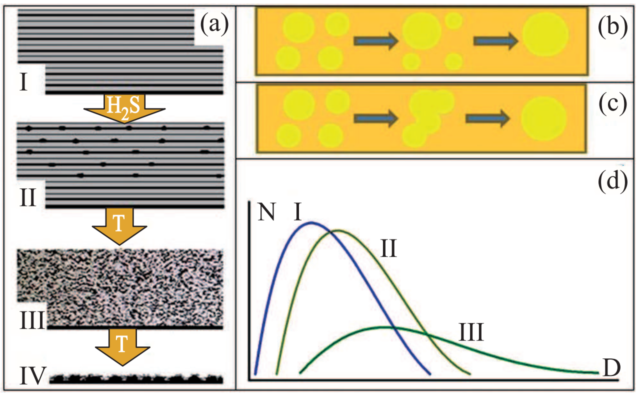

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Схема синтеза I. Нанесение слоев бегената металла II. Сульфидирование пленки III–IV. Отжиг пленки. (b) – Схема процесса изотермической перегонки. (c) – Схема процесса коагуляции с последующей рекристаллизацией. (d) – Схематичное изображение гистограмм распределения по размерам: до отжига (I) и характерных после отжига (II и III)

лу [17–18]. При этом, рост кристаллов происходит за счет упорядочения и сращивания целых блоков твердой фазы (рис. 1c). Существование такого механизма укрупнения НК подтверждается данными *in situ* электронной микроскопии высокого разрешения [19]. Важно отметить, что этот механизм не противоречит классическим моделям роста, а дополняет их [20].

В настоящей работе на основе ранее проведенных нами исследований выполнен систематизированный анализ основных закономерностей формирования структуры и морфологии НК. Рассмотрена применимость классического и неклассического подхода для описания процессов их роста.

Метод ЛБ подробно описан в работе [1]. Этот метод позволяет наносить на различные твердые поверхности пленки строго контролируемой толщины от долей до сотен нанометров [2, 3]. Формирование двумерных массивов НК с применением технологии ЛБ включало в себя следующие этапы (рис. 1a).

I. Нанесение слоев бегената металла $C_{21}H_{43}COO$–Me (Me = Cd, Zn, Cu, Pb) точно контролируемой толщины (от 1 до нескольких десятков монослоев (МС)) на подложку. Для ВРЭМ (Высокоразрешающая Просвечивающая Электронная Микроскопия) исследований в качестве подложки использовалась аморфная углеродная пленка толщиной 10 нм на медной или золотой сеточке с отверстиями диаметром 50 мкм, на которую наносилось от 1 до 20 МС (3–60 нм).

II. Сульфидирование нанесенных слоев бегената металла под воздействием газообразного H_2S, приводящее к формированию НК CdS, CdZnS, ZnS, CuS и PbS в полярных слоях пленки ЛБ. Реакция сульфидирования: $Me(C_{21}H_{43}COO)_2 + H_2S = MeS + 2C_{21}H_{43}COOH$.

Процесс сульфидирования проводился при давлении 50–100 торр и температуре 25–30 °C. Время сульфидирования зависело от толщины пленки и составляло 1–2 ч.

III–IV. Удаление органической матрицы путем отжига пленки, либо в вакууме 10^{-3} торр, либо в атмосфере азота, аргона или аммиака. Температура отжига варьировалась в диапазоне 130–350 °C, время отжига составляло 2–3 ч.

ВРЭМ исследования атомной структуры и морфологии НК на поверхности тонкой углеродной пленки проводились на высокоразрешающих электронных микроскопах JEM-4000EX (JEOL) при ускоряющем напряжении 400 кВ и Titan 80-300 (FEI) при ускоряющем напряжении 300 кВ. Первый из них обладает разрешающей способностью "по точкам" 0.16 нм. У второго пространственное разрешение составляет 0.09 и 0.14 нм в режимах ВРЭМ и СПЭМ (сканирующая просвечивающая электронная микроскопия), соответственно.

Стадия сульфидирования. На рисунке 2 показаны ВРЭМ и СПЭМ изображения НК PbS в пленках ЛБ толщиной 4, 8 и 14 МС до отжига. Из анализа этих изображений можно сделать заключение о том, что средний размер НК не зависит от толщины исходной пленки бегената свинца и составляет 3 ± 1 нм. На СПЭМ изображении (рис. 2b) отчетливо визуализируется кристаллическая решетка и огранка частиц, что свидетельствует об образовании именно НК. Аналогичные результаты были получены нами ранее и для других сульфидов металлов (CdS, CuS). Таким образом, однозначно подтверждается факт образования НК еще до отжига пленки ЛБ.

Из анализа изображений на рис. 2 также следует, что плотность распределения НК по поверхности подложки (Ns) в пленках толщиной 4 МС составляет примерно $3 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$, возрастает до $4 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ в пленках толщиной 8 МС и далее не меняется при увеличении количества МС до 14-ти. Аналогичное поведение значений Ns было обнаружено нами и для НК CdS и CuS: величина (Ns) возрастает от $3 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ до $5 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ с увеличением количества МС от 2-х до 8-ми и остается неизменной при дальнейшем увеличении толщины вплоть до 14 МС. По данным оптического контроля процесса сульфидирования методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) [21], весь металл в пленках ЛБ переходит в соответствующий сульфид. По нашему мнению, постоянство значений Ns в пленках толщиной более 8-ми МС

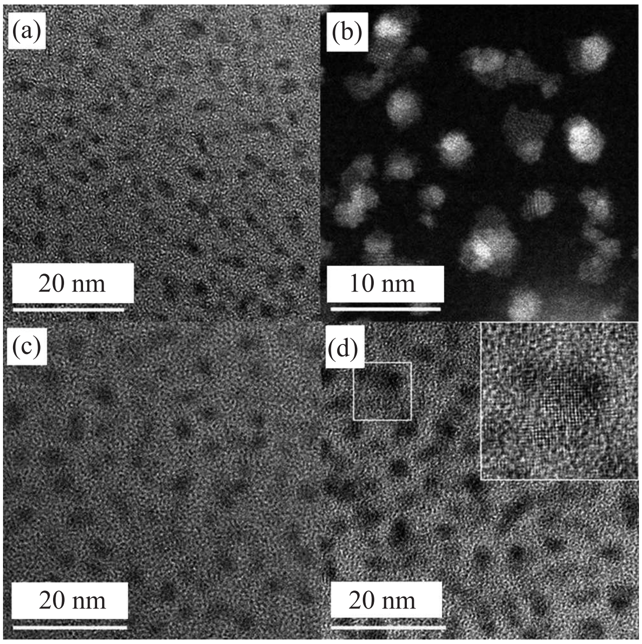

Рис. 2. ВРЭМ (a), (c), (d) и СПЭМ (b) изображения нанокристаллов PbS до отжига с толщинами исходной пленки ЛБ 4 (a), (b), 8 (c) и 14 (d) МС

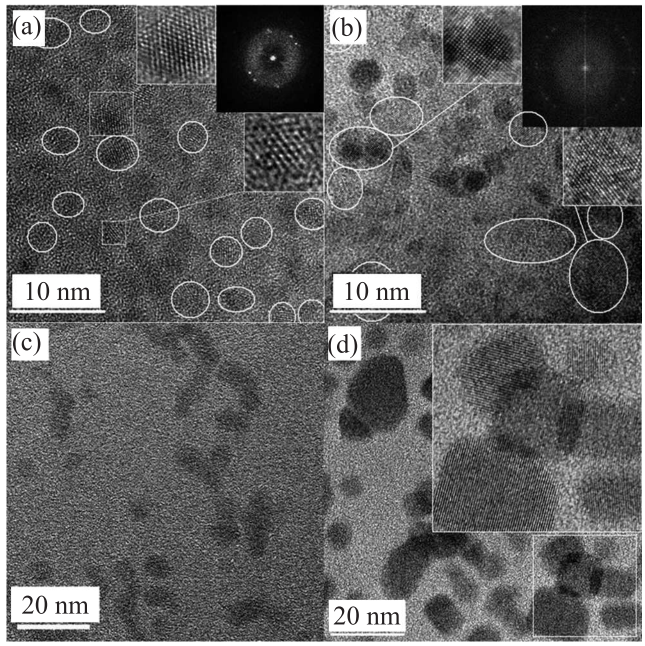

Рис. 3. ВРЭМ-изображения НК CdS (a), (b), CuS (c) и PbS (d) после отжига в вакууме (a), в атмосфере аммиака (b) и в атмосфере аргона (c), (d). Температура отжига составляла 200 °C (a), (b), (c) и 130 °C (d). (b) – Овалами выделены наиболее крупные НК. На вставках к рисункам приведены увеличенные изображения отдельных НК и соответствующие Фурье спектры

связано с тем, что, начиная с определенной толщины, не все молекулы сульфидов металлов участвуют в формировании НК. Приведенные выше факты позволяют утверждать, что для описания ростовых процессов на данном этапе синтеза применим только классический подход. Происходит распределение диффузионно-доступных молекул MeS в полярных слоях пленки ЛБ по имеющимся НК или образование из них новых НК.

Стадия отжига необходима для удаления органической матрицы за счет термодесорбции бегеновой кислоты, температура плавления которой составляет $\sim 87\,^{\circ}$C. При температурах выше $87\,^{\circ}$C нанокристаллы, образовавшиеся на первом этапе находятся в расплаве бегеновой кислоты, т.е. наша система является органозолем, поскольку для ее описания применим формализм коллоидной науки. Движущей силой роста НК в такой среде является снижение избыточной поверхностной энергии дисперсной фазы (т.е. НК), которое реализуется либо за счет переноса материала от меньших НК к большим (классический механизм), либо за счет коагуляции более мелких НК (неклассический механизм).

На рисунке 3 приведены характерные ВРЭМ изображения НК после отжига.

Согласно нашим экспериментальным данным отжиг пленок с нанокристаллами CdS, CuS и PbS приводит к увеличению размеров нанокристаллов в 1.5–3 раза и уменьшению их плотности распределения на поверхности углеродной подложки в 1–3 раза (рис. 3). На рисунке 1d представлено схематичное изображение гистограмм распределения НК по размерам: до отжига (I) и двух характерных сценариев эволюции распределения НК по размерам после отжига для НК CdS (II) и CuS и PbS (III). Существенная асимметрия распределения НК по размерам в область больших размеров (рис. 1d) является следствием образования крупных НК за счет коагуляции (сращивания) более мелких НК (неклассический механизм).

Прямые подтверждения неклассического механизма укрупнения НК следуют из ВРЭМ изображений, представленных на рис. 4. Морфология и структура НК на этом рисунке подтверждают возможность как строго ориентированного (рис. 4a), так и частично ориентированного сращивания первичных монокристаллических наночастиц. При строго ориентированном сращивании формируется бездефектный монокристалл с минимальной поверхностной энергией (рис. 4a). При частично ориентированном сращивании возникают границы сопряжения между разно ориентированными зернами (рис. 4b–

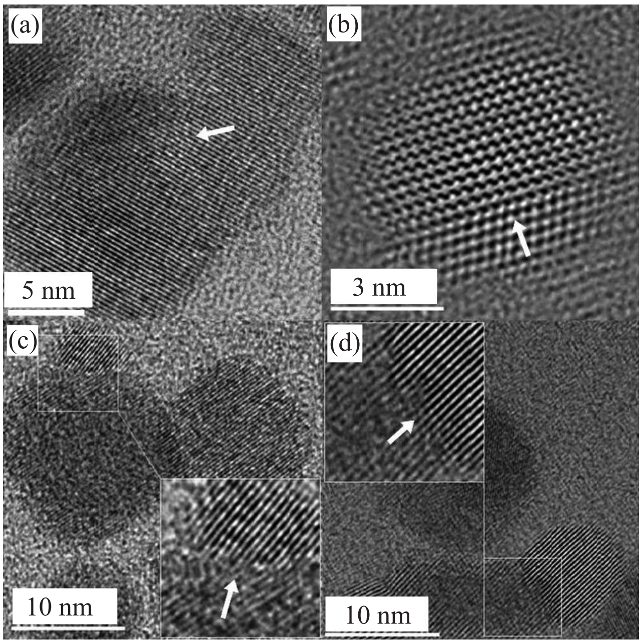

Рис. 4. ВРЭМ-изображения границ сопряжения (отмечены стрелками) в НК при строго ориентированном сращивании (a) и частично ориентированном сращивании (b), (c), (d). Нанокристаллы PbS (a, c, d) и CuS (b). Белыми квадратами отмечены участки, соответствующие увеличенным фрагментам на вставках

d). На рисунке 4b – это двойниковая граница, на рис. 4c, d – это межзеренные дислокационные границы. При данном типе агрегации поверхностная энергия НК тоже уменьшается, но не максимальным образом из-за добавки энергии границ сопряжения.

Следует отметить, что при отжиге в атмосфере аммиака (рис. 3b) коагуляция НК CdS проявляется гораздо существенней, чем при отжиге в вакууме (рис. 3a). Можно предположить, что аммиак приводит к более полному удалению продуктов термической десорбции молекул бегеновой кислоты (остаточных парафинов) с поверхности НК, что облегчает процесс коалесценции мелких НК и формирование более крупных НК. Подобные факты хорошо известны в рамках коллоидной химии: адсорбция молекул на коллоидных частицах приводит к гидрофилизации поверхности дисперсной фазы, которая сохраняет морфологическую устойчивость [22]. Наше предположение подтверждается результатами работы [23], посвященной исследованию морфологии НК CdS методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Таким образом, механизм роста НК качественно можно описать следующим образом (рис. 1a): пленки бегената металла (I) сульфидируются с образованием сульфида этого металла и в результате "двумерной диффузии" в полярных слоях матрицы бегеновой кислоты из образовавшегося материала формируются НК (II). При отжиге, в процессе термодесорбции дисперсной среды органозоля (III–IV), происходят следующие сопровождающие друг друга процессы:

• распределение молекул MeS – "свободного материала" по имеющимся НК и образование из него новых НК;

• изотермическая перегонка (Оствальдовское созревание) – укрупнение за счет поглощения более крупными НК материала из мелких НК, с сохранением энерго-выгодной формы;

• формирование НК за счет коагуляции – играет существенную роль для НК CuS и PbS. При этом возможно как строго ориентированное (когерентное), так и частично ориентированное (квази-когерентное) сращивание.

Анализ закономерностей процессов роста НК сульфидов металлов, синтезированных с применением технологии ЛБ, позволяет заключить, что классический механизм роста не исключается, но учитывается в приближении, не допускающем даже качественных оценок, ввиду отсутствия необходимых экспериментальных и справочных данных. При этом реализация неклассического механизма роста подтверждается прямыми данными ВРЭМ.

Автор выражает благодарность к.х.н. Л. Л. Свешниковой за проведение экспериментов по синтезу и член-корр. РАН В. В. Гусарову за ценные консультации.

Исследования проводились на оборудовании Центра Коллективного Пользования "Наноструктуры" при поддержке Российского научного фонда (проект # 19-72-30023).

1. М. В. Ковальчук, В. В. Клечковская, Л. А. Фейгин, Природа **11**, 11 (2003).
2. Л. М. Блинов, Успехи химии **52**, 1263 (1983).
3. Л. М. Блинов, Успехи физических наук **155**, 433 (1988).
4. A. G. Milekhin, L. L. Sveshnikova, S. M. Repinsky, A. K. Gutakovsky, and M. Friedrich Zahn, Thin Solid Films F **422**, 200 (2002).
5. A. K. Gutakovsky, L. L. Sveshnikova, S. A. Batsanov, and N. A. Eryukov, Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing **50**, 304 (2014).
6. S. A. Batsanov and A. K. Gutakovsky, Nanotechnologies in Russia **12**, 357 (2017).
7. J. M. Dona and J. Herrero, Thin Solid Films **268**, 5 (1995).
8. J. Torres and G. Gordillo, Thin Solid Films **207**, 231 (1992).

9. R. Sarkar, A. K. Shaw, S. S. Narayanan, C. Rothe, S. Hintschich, A. Monkman, and S. K. Pal, Opt. Mater. **29**, 1310 (2007).
10. S. J. Rosenthal, J. C. Chang, O. Kovtun, J. R. McBride, and I. D. Tomlinson, Chemistry & Biology **18**, 10 (2011).
11. Zh. Jialong, D. Kai, and Ch. Yimin, J. Lumin. **67**, 332 (1996).
12. А. И. Екимов, А. А. Онущенко, Физика и техника полупроводников **16**, 1215 (1992).
13. A. G. Milekhin, L. L. Sveshnikova, T. A. Duda, N. A. Yeryukov, E. E. Rodyakina, A. K. Gutakovskii, S. A. Batsanov, A. V. Latyshev, and D. R. T. Zahn, Physica E **75**, 210 (2016).
14. W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Franc, Philos. Trans. Royal Soc. ser. A **243**, 299 (1951).
15. A. Nabok, I. Iwantono, A. Ray, I. Larkin, and T. J. Richardson, Phys. D: Appl. Phys. **35**, 1512 (2002).
16. A. G. Milekhin, N. A. Yeryukov, L. L. Sveshnikova, T. A. Duda, D. Yu. Protasov, A. K. Gutakovskii, S. A. Batsanov, N. V. Surovtsev, S. V. Adichtchev, C. Himcinschi, V. Dzhagan, F. Haidu, and D. R. T. Zahn, J. Vac. Sci. Technol. B **31**, 04D109 (2013).
17. М. Фольмер, *Кинетика образования новой фазы*, пер. с нем., под ред. К. М. Горбуновой, А. А. Чернова, Наука, М. (1986), 208 с.
18. O. V. Almjasheva and V. V. Gusarov, Nanosystems: Phys., Chem., Mathem. **5**, 405 (2014).
19. H. Colfen, L. Qi, Y. Mastai, and L. Borger, Cryst. Growth & Des. **2**, 191 (2002).
20. V. K. Ivanov, P. P. Fedorov, A. E. Baranchikov, and V. V. Osiko, Russ. Chem. Rev. **83**, 1204 (2014).
21. С. М. Репинский, Л. Л. Свешникова, Ю. И. Хапов, Журнал физической химии **72**, 825 (1998).
22. X. Fan, F. G. Luis, M. X, R. H. Chelsea, F. D. Matthew, and G. C. Sylvain, Materials **8**, 1858 (2015).
23. Е. А. Багаев, К. С. Журавлев, Л. Л. Свешникова, Д. В. Щеглов, Физика и техника полупроводников **42**, 718 (2008).