

05;06;10;12

О ВОССТАНОВЛЕНИИ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДОСЕЛЕНИДА КАДМИЯ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© А.А.Липовский, И.Д.Литвин, А.А.Ситникова

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 23 февраля 1995 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования полупроводниковых микрокристаллов, сформированных в силикатной стеклянной матрице, разработанный алгоритм восстановления истинной функции распределения микрочастиц по размерам на основе данных электронной микроскопии и результаты обработки полученной при измерениях информации по этому алгоритму.

В последние годы значительное внимание исследователей, работающих в области как фундаментальной, так и прикладной физики, привлекают среды, содержащие квантоворазмерные включения, — полупроводниковые кристаллы, частицы металлов и др. [1-3]. Существенной характеристикой подобных сред является функция распределения микрочастиц по размерам, определяющая, например, положение и форму края спектра оптического поглощения. Как было показано в [4], функция распределения для частиц, формирующихся в результате переконденсационного роста, асимптотически стремится к зависимости вида

$$P(u) = \frac{3^4 e}{2^{5/3}} \cdot \frac{u^2 \exp\left(-\frac{1}{1-2/3u}\right)}{(u+3)^{7/2}(3/2-u)^{1/3}} \quad \text{для } u < 3/2,$$

$$P(u) = 0 \quad \text{для } u > 3/2. \quad (1)$$

Здесь $u = R/R_k$, R_k — критический радиус, при котором частица находится в равновесии с твердым раствором. При $u < 1$ идет процесс растворения частицы, при $u > 1$ частица увеличивается в размерах. Значение критического радиуса в зависимости от времени изменяется с изменением пересыщения раствора Δ как $R_k = \alpha/\Delta$, α — коэффициент, связанный с межфазным поверхностным натяжением.

Авторами [4] предполагалось, что в процессе роста частиц коэффициент α остается постоянным. Однако в случае формирования в

стеклянной матрице микрокристаллов сероселенида кадмия в процессе их роста происходит трансформация кристаллической структуры частиц от кубической к гексагональной [5]. Это не может не повлиять на процесс перехода функции распределения к ее асимптотическому виду, поскольку изменение кристаллической структуры растущих кристаллов неизбежно должно сопровождаться изменением межфазного поверхностного натяжения, связанного с термодинамическими потенциалами. В пределе больших времен отжига функция распределения будет, скорее всего, по-прежнему описываться соотношением (1), однако упомянутый фазовый переход вполне может привести к нарушению монотонности стремления функции распределения к виду (1); не исключены и прохождение функции распределения через зависимости, существенно отличающиеся друг от друга по дисперсии, и даже временное появление дополнительных максимумов на кривой распределения частиц по размерам. Таким образом, возникает задача экспериментального определения функции распределения.

Стандартным методом исследования наноразмерных кристаллов в стеклах является просвечивающая электронная микроскопия, позволяющая получить изображения проекций микрочастиц на плоскость наблюдения и, после соответствующей обработки, функции распределения этих проекций по размерам, площади и т. п. Однако полученные функции будут адекватно описывать искомое распределение лишь в случае сферических микрочастиц. Если форма микрочастиц отличается от сферической, то появляется необходимость дополнительной математической обработки результатов микроскопии.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования полупроводниковых микрокристаллов, сформированных в силикатной стеклянной матрице, разработанный алгоритм восстановления истинной функции распределения и результаты обработки, полученной при измерениях информации по этому алгоритму.

Образцы боросиликатных стекол, допированные при изготовлении 0.1 ат. % Cd-S-Se, отжигались при температуре, несколько превышающей температуру стеклования T_G . В результате происходил распад пересыщенного твердого раствора, в объеме стекла выпадали зародыши микрокристаллов. Рост этих зародышей сопровождался изменением спектров поглощения и люминесценции образцов. Для иллюстрации на рис. 1 представлены спектры катодолюминесценции, измеренные для образцов стекол N1433 и N1471, разница времен отжига которых составляет 9 ч. Сдвиг спектров свидетельствует о влиянии квантоворазмерного эффекта, связанного с формированием в стеклах ансамблей микрокристаллов с различным средним размером. Исследование стекол с помощью просвечивающего электронного микроскопа также подтверждает наличие в стеклах микрокристаллов, отличающихся по размерам для этих двух образцов. Обработка микрофотографий, полученных при электронно-микроскопических исследованиях, позволила получить функции распределения по минимальному и максимальному размерам для проекций микрокристаллов. Соответствующие гистограммы представлены на рис. 2, а, б. Видно, что для каждого из образцов гистограммы распределений по минимальному и максимальному размерам существенно различаются, так же как и средние значения максимального и минимального диаметров. Это сви-

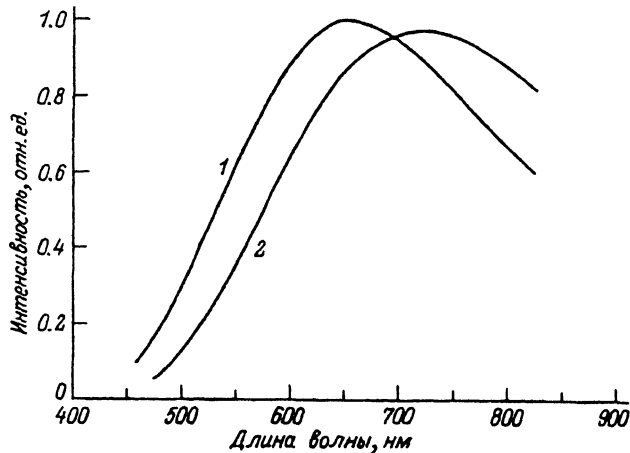


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции образцов стекла, отожженных в течение 16 (1) и 24 ч (2).

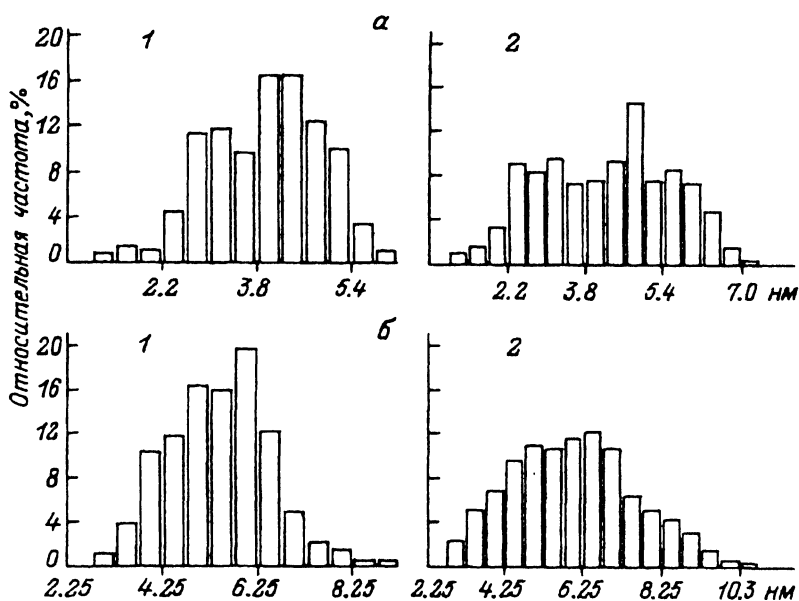


Рис. 2. Гистограммы распределений проекций микрокристаллитов по максимальному (а) и минимальному (б) размерам для образцов с 16- (1) и 24-часовым отжигом (2).

детельствует о несферичности кристаллитов. Несферичность также хорошо иллюстрируется рис. 3, а, на котором представлены результаты компьютерного оконтуривания фрагмента полученной с помощью просвечивающего электронного микроскопа фотографии образца 1471. Вероятно, отступление от сферической формы кристаллитов связано с тем, что при переходе от кубических к гексагональным микрокристаллам начинает проявляться различие скоростей роста вдоль различных кристаллографических направлений.

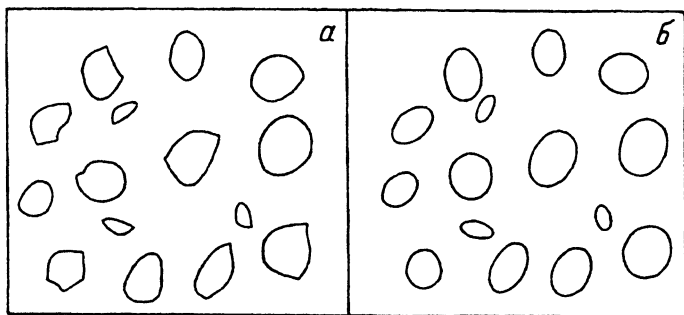


Рис. 3. Контурные изображения полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа изображений микрокристаллов (фрагмент оконтуренной микрофотографии) (а) и фрагмент проекции используемой модельной структуры на плоскость наблюдения (б).

Анализ гистограмм рис. 2 также позволяет сделать вывод о том, что в результате термообработки существенно увеличилась не только эллиптичность микрокристаллов, но и дисперсия функции распределения (в 1.4 раз).

Таким образом, можно утверждать, что функции распределения по размерам и формы микрокристаллов для образцов с различной термообработкой существенно различаются. Для получения информации об истинном распределении микрокристаллов по размерам необходимо восстановить истинную функцию распределения на основе имеющихся данных для проекций. Эта задача может быть решена точно, если известен тип формы кристаллитов (например, они имеют форму куба, октаэдра, эллипсоида и т. п.). В таком случае при расчетах необходимо связать функции распределения минимального и максимального размера проекций ансамбля случайным образом ориентированных в пространстве тел заданного типа с истинной функцией распределения и восстановить ее.

Для рассматриваемой экспериментальной ситуации для моделирования микрокристаллов были выбраны случайным образом ориентированные в пространстве вытянутые эллипсоиды вращения, имеющие различный размер и эллиптичность. Такой выбор обусловлен возникновением выделенного направления при фазовом переходе от кубической к гексагональной модификации сульфидоселенида кадмия. Фрагмент использованной модельной структуры представлен на рис. 3, б. В качестве параметров, описывающих подобный эллипсоид, целесообразно выбрать его эллиптичность ε и геометрический параметр эллипсоида δ , определяющий его объем $V = \pi\delta^3/6$, $\delta = \sqrt[3]{a^2b}$, где a , b — малая и большая оси эллипсоида соответственно, таким образом, δ — диаметр сферы эквивалентного объема. Значение V определяет количество атомов, эквивалентных в микрокристалле, и, следовательно, квантовозразмерные эффекты.

Параметры δ и ε для эллипсоида, ось которого наклонена к плоскости проецирования под углом ϕ , можно связать с максимальным D_1 и минимальным D_2 диаметром проекции эллипсоида на плоскость

$$D_1 = \delta\varepsilon^{-2/3} \sqrt{1 - (1 - \varepsilon^2) \cos^2 \phi},$$

$$D_2 = \delta \varepsilon^{1/3}. \quad (2)$$

Таким образом, для пересчета функции распределения надо перейти от системы координат (D_1, D_2, ϕ) к системе координат $(\delta, \varepsilon, \phi)$. При этом задача сводится к вычислению функции распределения $Q(\mathbf{y})$, $\mathbf{y} = (\delta, \varepsilon, \phi)$ на основе известной функции распределения $P(\mathbf{x})$, $\mathbf{x} = (D_1, D_2, \phi)$. Все переменные, входящие в базис \mathbf{x} или в базис \mathbf{y} , взаимно не зависимы, а наборы \mathbf{x} и \mathbf{y} — полные, поскольку функции $P(\mathbf{x})$ и $Q(\mathbf{y})$ не зависят от каких-либо других параметров. Если известна функциональная связь $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{y})$, производные $\partial x_i / \partial y_i$ ограничены и непрерывны по всему фазовому пространству и модуль якобиана преобразования J не обращается в нуль

$$|J(\mathbf{y})| = \left| \det \left\{ \frac{\partial x_i}{\partial y_i} \right\} \right| > 0, \quad (3)$$

то преобразование $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{y}$ везде однозначно. В этом случае

$$\int_X P(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int_Y Q(\mathbf{y}) d\mathbf{y} = 1,$$

интегрирование ведется по разрешенным объемам фазового пространства, ввиду однозначности связи между базисами $\mathbf{x}(\mathbf{y}) \in X$, если $\mathbf{y} \in Y$.

Рассмотрим произвольную функцию $f(\mathbf{x})$, ограниченную и непрерывную во всей области изменения \mathbf{x} , в этом случае ее среднее значение \bar{f} будет определяться как

$$\bar{f} = \int_X f(\mathbf{x}) P(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int_Y f(\mathbf{x}(\mathbf{y})) P(\mathbf{x}(\mathbf{y})) |J(\mathbf{y})| d\mathbf{y},$$

поскольку вероятности P и Q описывают одну и ту же систему, связь базисов дается соотношениями (2) и якобиан перехода может быть вычислен.

С другой стороны, функцию f можно сразу усреднить по набору переменных \mathbf{y}

$$\bar{f} = \int_Y f(\mathbf{y}) Q(\mathbf{y}) d\mathbf{y}.$$

Отсюда следует, что

$$\int_Y f(\mathbf{y}) \left[P(\mathbf{x}(\mathbf{y})) |J(\mathbf{y})| - Q(\mathbf{y}) \right] d\mathbf{y} = 0.$$

Так как функция f выбрана непрерывной и ограниченной, то

$$P(\mathbf{x}(\mathbf{y})) |J(\mathbf{y})| - Q(\mathbf{y}) = 0.$$

Функции распределения по каждой из независимых переменных

$$P_1(D_1(\mathbf{y}))P_2(D_2(\mathbf{y}))P_3(\phi)|J(\mathbf{y})| = Q(\delta, \varepsilon, \phi). \quad (4)$$

Так как микрокристаллы в матрице стекла ориентированы случайным образом, то равенство можно усреднить по углу ϕ . Для получения распределения $Q(\delta)$ функция распределения $Q(\delta, \varepsilon, \phi)$ должна быть усреднена по переменным ϕ и ε

$$Q_1(\delta) = \int_0^{\pi/2} d\phi \int_0^1 P_1(D_1(\delta, \varepsilon, \phi))P_2(D_2(\delta, \varepsilon, \phi))P_3(\phi)|J(\delta, \varepsilon, \phi)| d\varepsilon,$$

при этом следует подставить выражения для D_1 , D_2 из (2), в соответствии с (3) якобиан перехода можно записать в виде

$$|J(\delta, \varepsilon, \phi)| = \frac{\delta\varepsilon^{-4/3} \sin^2 \phi}{\sqrt{1 - (1 - \varepsilon^2) \cos^2 \phi}}. \quad (5)$$

Аналогично может быть вычислено и распределение $Q_2(\varepsilon)$

$$Q_2(\varepsilon) = \int_0^{\pi/2} d\phi \int_0^{\infty} P_1(D_1(\delta, \varepsilon, \phi))P_2(D_2(\delta, \varepsilon, \phi))P_3(\phi)|J(\delta, \varepsilon, \phi)| d\delta.$$

Так как вероятность P_Ω попадания оси эллипсоида (микрокристалла) в элемент телесного угла $P_\Omega \sim d\Omega$, $d\Omega = \sin \phi d\phi d\varphi$, а распределение по азимутальному углу φ равновероятно, $P_\varphi = \text{const}$, то $P_3(\phi) = \sin \phi$. Таким образом, искомые вероятности $Q_1(\delta)$ и $Q_2(\varepsilon)$ легко могут быть вычислены.

Заметим, что получаемые распределения будут нормированы, однако при расчетах нормы необходимо принимать во внимание то, что при интегрировании по D_1 и D_2 разрешенная область фазового пространства — область значений $D_1 > D_2$

$$\int_0^{\infty} Q_1(\delta) d\delta = 1, \quad \int_0^1 Q_2(\varepsilon) d\varepsilon = 1, \quad \text{но} \quad \int_0^{\infty} dD_1 \int_0^{D_1} P_1(D_1) P_2(D_2) dD_2 = 1.$$

Следует отметить, что разработанный алгоритм расчетов является достаточно универсальным и может быть использован в случае микрочастиц, имеющих различные формы. Исходными для расчетов могут быть данные о распределении любых независимых характеристик проекций (например, площадей и эксцентриситетов в случае эллипсоидов). При этом изменятся только формулы связи и якобиан перехода, а методика вычислений останется неизменной.

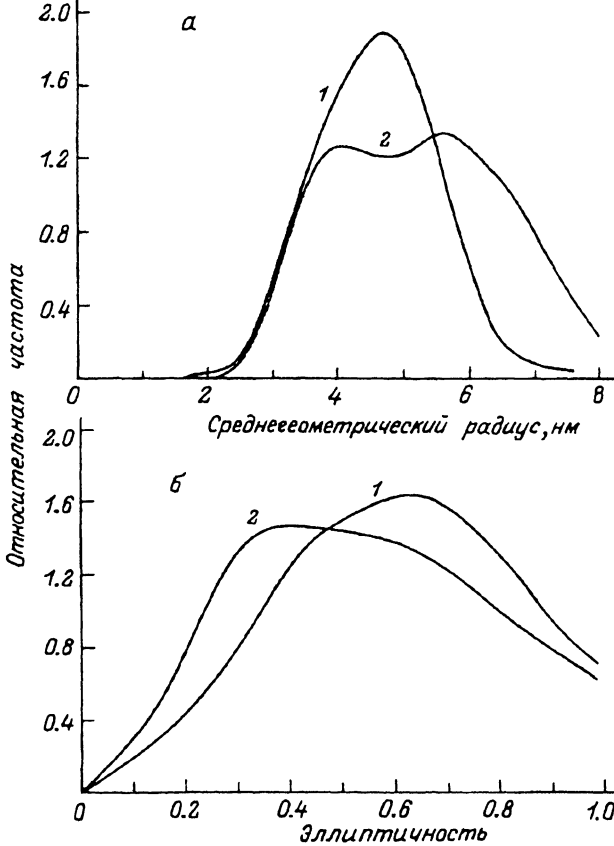


Рис. 4. Восстановленные функции распределения микрокристаллов по геометрическому параметру δ (а) и по эксцентриситету ϵ (б).
 1 — образец с 16-часовым отжигом, 2 — с 24-часовым отжигом.

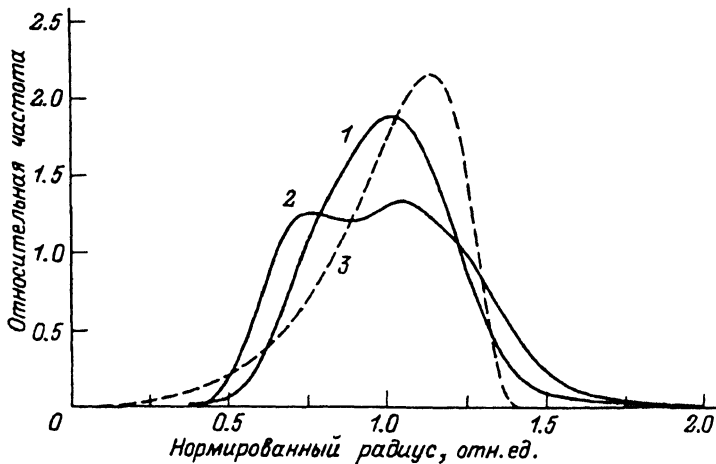


Рис. 5. Функции распределения микрокристаллов по геометрическому параметру δ , нормированному на свое среднее значение для каждого из образцов.
 1 — образец с 16-часовым отжигом, 2 — образец с 24-часовым отжигом, 3 — функция Лифшица-Слезова [4].

Результаты соответствующих численных расчетов функций распределения $Q_1(\delta)$ и $Q_2(\epsilon)$ для образцов 1433 и 1471 представлены на рис. 4. На рис. 5 представлены функции $Q_1(\delta)$ для каждого из образцов, аргумент δ нормирован на свое среднее значение. На этом же рисунке приведено распределение Лифшица–Слезова(1). Видно, что реальное распределение достаточно сильно отличается от ожидаемого в соответствии с теорией [4]. На исследованном этапе отжига различия возрастали с увеличением длительности отжига. Скорее всего, это связано с влиянием на процесс перекоонденсационного роста фазового перехода микрокристаллов из кубической в гексагональную модификацию.

В заключение авторы благодарят Д.В. Шанцева за помощь при проведении численных расчетов и В.А. Соловьева за помощь в измерениях катодолюминесценции.

Работа выполнена в рамках программы “Физика твердотельных наноструктур”, проект № 1-036.

Список литературы

- [1] *Borelli N.F., Hall D.W., Holland H.J., Smith D.W.* // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 61. P. 5339–5409.
- [2] *Vogel E.M., Weber M.J., Krol D.M.* // Phys. and Chem. of Glasses. 1991. Vol. 32. P. 231–253.
- [3] *Екимов А.И., Онущенко А.А.* // ФТП. 1982. Т. 16. С. 393–396.
- [4] *Лифшиц И.М., Слезов В.В.* // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. Вып. 1. С. 479–492.
- [5] *Parsons P.D., Tu An, Wu Y.-J., Lewis M.* // J. Opt. Soc. Amer. 1989. Vol. B9. P. 818–823.
