

Формирование нитевидных нанокристаллов сульфида кадмия методом вакуумного испарения и конденсации в квазизамкнутом объеме

© А.П. Беляев*, В.В. Антипов+, В.П. Рубец+

* Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, 197376 Санкт-Петербург, Россия

+ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Alexei.Belyaev@pharminnotech.com

(Получена 8 июля 2015 г. Принята к печати 14 июля 2015 г.)

Сообщается о структурных и технологических исследованиях процессов формирования нитевидных нанокристаллов сульфида кадмия, синтезируемых в квазизамкнутом объеме методом вакуумного испарения и конденсации. Продемонстрировано соответствие выявленных процессов классической модели: пар–жидкость–кристалл. Приводятся микрофотографии объектов на разных стадиях формирования.

Одномерные структуры, такие как нитевидные нанокристаллы, нанопроволоки, наностержни и т. д., в последние десятилетия привлекают значительное внимание исследователей в связи с их многообещающими приложениями в электронике, фотонике, в системах преобразования и хранения энергии, в медицине и фармакологии, для моделирования взаимодействия с биомолекулами и живыми клетками. Среди наноструктур заметное место занимают одномерные наноструктуры, выращенные перпендикулярно поверхности подложки. Такие наноструктуры называются нитевидными нанокристаллами (ННК). Первая работа по их росту датируется 1964 г. [1]. За ней последовал бурный рост числа публикаций. В 70-е годы в нашей стране прогресс был связан прежде всего с работами Гиваргизова [2]. Затем интерес к данной теме несколько угас, но с тем, чтобы возобновиться в XXI веке, но уже на качественно ином уровне [3–8].

Современные ростовые технологии синтеза ННК включают различные варианты газовой эпитаксии [9–12], химическую высоковакуумную эпитаксию [13,14], молекулярно-пучковую эпитаксию [15,16], магнетронное осаждение [17,18] и некоторые другие прецизионные методы, связанные с использованием дорогостоящего оборудования. Далее сообщается о возможности управляемого синтеза ННК соединений $A^{IV}B^{VI}$, перспективных для солнечной энергетики, достаточно простым методом — методом квазизамкнутого объема [19].

Исследовались процессы формирования ансамбля ННК, сульфида кадмия на подложке из SiC. Согласно методике, порошок бинарного соединения (1) помещался в снабженный резистивным нагревателем (2) специальный кварцевый реактор, имеющий форму чернильницы „непроливайки“ (3). Подложка (4) размещалась на подложкодержателе (5), оборудованном независимым резистивным нагревателем (6). Реактор и подложкодержатель почти плотно совмещались друг с другом (контакт за счет собственного веса), система помещалась в вакуум 10^{-3} Па, и осуществлялся

нагрев реактора и подложки. Нагрев осуществлялся в 2 этапа. Вначале температура реактора устанавливалась $T_i = 933$ К, а температура подложки $T_s = 1023$ К. Система выдерживалась 2 мин, а затем температура подложки понижалась до $T_s = 923$ К и производился синтез в течение 10–30 мин. На первом этапе синтеза (время синтеза порядка 5 мин) на подложке формировалась пленка с металлической проводимостью. Об этом свидетельствовали электрические исследования пленки. Удельная проводимость пленки, полученной на начальной стадии, составляла величину $\approx 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Затем первичная пленка модифицировалась в ансамбль капель (рис. 2), из которого формировался

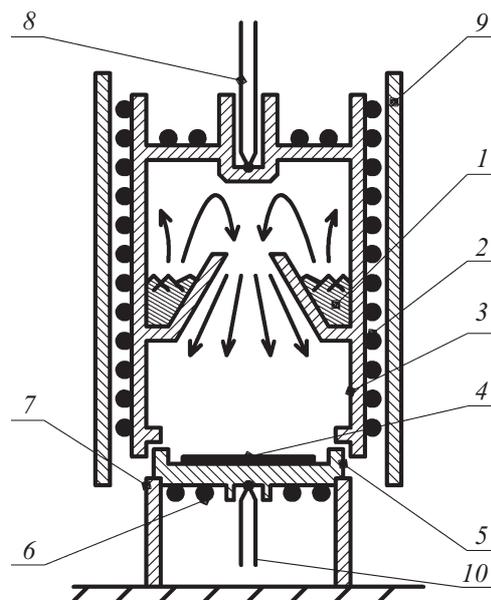


Рис. 1. Технологическая схема синтеза ННК: 1 — порошок бинарного соединения; 2, 6 — резистивные нагреватели; 3 — кварцевый тор; 4 — подложка; 5 — подложкодержатель; 7, 9 — экраны; 8, 10 — термодары.

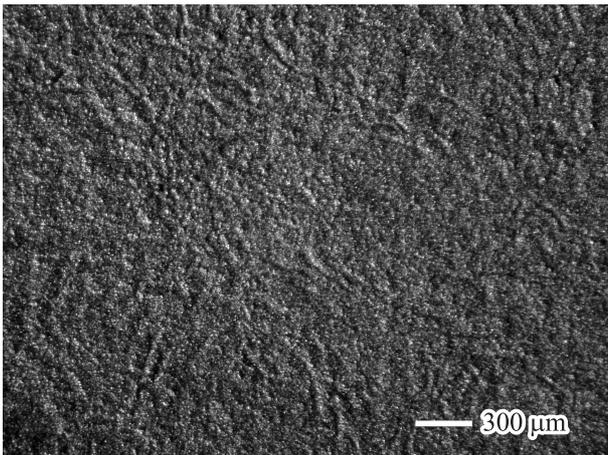


Рис. 2. Изображение ансамбля капель на поверхности подложки.

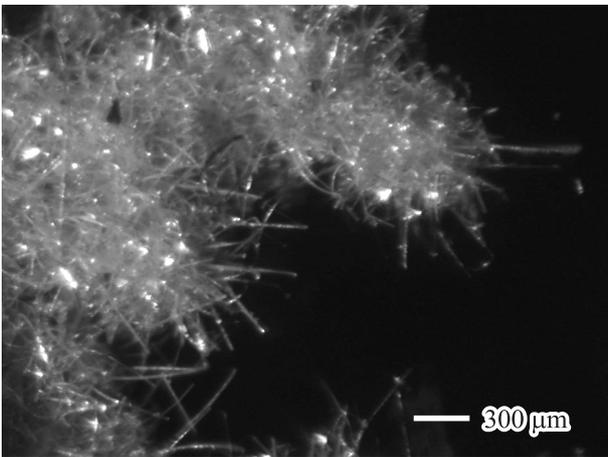


Рис. 3. Изображение ансамбля ННК, синтезированного при температуре подложки $T_s = 923$ К. Время синтеза 30 мин.



Рис. 4. Изображение отдельных ННК, синтезированных при температуре подложки $T_s = 923$ К. Время синтеза 30 мин. Справа на микрофотографии — измерительное средство, раскрытое на величину 300 мкм.

ансамбль ННК. На рис. 3 представлено изображение ансамбля ННК, соответствующее времени синтеза 30 мин, а на рис. 4 — микрография одиночных ННК, на некоторых из которых можно видеть каплеобразное окончание.

Характерные размеры ННК можно было варьировать, изменяя режимы синтеза. Можно было получать ННК с диаметром от 10 нм до единиц микрон и с длиной в десятки мм. Скорость роста и длина ННК возрастала с увеличением диаметра металлических капель.

Выявленные особенности процесса формирования ансамбля ННК полностью соответствуют модельным представлениям классического механизма ПЖК (пар–жидкость–кристалл) Гиваргизова–Чернова [2]. Согласно модели, процесс формирования ННК начинается с образования ансамбля металлических капель катализатора. В обсуждаемом эксперименте он образовывался из кадмия, молекулы которого конденсировались на подложке сразу после понижения ее температуры ниже температуры реактора. На этой стадии в квазизамкнутом объеме происходит постепенное повышение пересыщения молекулярного пара над подложкой. Пар сульфида кадмия содержит моноатомные молекулы кадмия и бинарные молекулы серы [20]. Условия для конденсации кадмия возникают раньше (ср. температуры плавления кадмия $T_m = 594$ К и серы $T_m = 392$ К), он конденсируется первым, а поскольку его температура плавления ниже температуры подложки и он не смачивает подложку, на подложке формируется ансамбль капель (рис. 2). Ранее подобный механизм наблюдал Мамутиин при выращивании InN на поверхности Al_2O_3 методом молекулярно-пучковой эпитаксии с магнетронным источником плазмы [21].

Затем, согласно модели Гиваргизова–Чернова, на подложке производится осаждение полупроводникового материала. В результате осаждения пар попадает в каплю, где образует пересыщенный жидкий раствор, из которого на поверхности подложки под каплей выпадают кристаллы, формирующие ННК.

В нашем случае в каплю попадают молекулы пара серы, где они вступают в реакцию с кадмием и образуют пересыщенный жидкий раствор. Из раствора выпадают кристаллы сульфида кадмия, и под каплей формируется ННК. Расход кадмия в капле компенсируется поступлением кадмия из паровой фазы.

Соответствие наблюдаемого механизма роста модели Гиваргизова–Чернова дополнительно подтверждается выявленной зависимостью скорости роста и длины ННК от его диаметра.

Таким образом, преимущественный рост кристаллов под каплей обусловлен процессами десорбции молекул пара с поверхности, незакрытой каплями. Отдельные молекулы просто не успевают вступить в химическую реакцию друг с другом, поскольку среднее время их вовлечения в фазовый переход ($\sim 10^{-3}$ с) много меньше времени вовлечения в химическую реакцию ($\sim 10^{-2}$ с) [22–24].

Список литературы

- [1] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4** (5), 89 (1964).
- [2] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1977).
- [3] T. Yang, E. Wang, F. Wang, K. Chou, X. Hou. *Scientific Reports*, **5**, 9690 (2015).
- [4] D. Yang, D. Kim, S.H. Ko, A.P. Pisano, Z. Li, I. Park. *Adv. Mater.*, **2** (7) 1207 (2015).
- [5] C. Shuai, Y. Cao, C. Gao, P. Feng, T. Xiao, S. Peng. *BioMed Res. Int.* **2015**, 379294 (2015).
- [6] S. Baylan, G. Richter, M. Beregovsky, D. Amram, E. Rabkin. *Acta Mater.*, **82** (1) 145 (2015).
- [7] C.-H. Chu, M.-K. Huang, G.-F. Wu, C.-L. Chu, S.-H. Hsu, G.-L. Luo. *Int. J. Nanotechnology*, **12** (1–2), 74 (2015).
- [8] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. *ФТП*, **43** (12), 1585 (2009).
- [9] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Hara-guchi, M. Koguchi. *J. Appl. Phys.*, **77**, 447 (1995).
- [10] Y. Cui, C.M. Lieber. *Science*, **91**, 851 (2001).
- [11] W. Seifert, M. Borgstrom, K. Deppert, K.A. Dick, J. Johansson, M.W. Larsson, T. Martensson, N. Skold, C.P.T. Svensson, B.A. Wacaser, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. *J. Cryst. Growth*, **272**, 211 (2004).
- [12] L.C. Chuang, M. Moewe, S. Crankshaw, C. Chase, N.P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 043115 (2007).
- [13] A.I. Persson, L.E. Froberg, S. Jeppesen, M.T. Bjork, L. Samuelson. *J. Appl. Phys.*, **101**, 034313 (2007).
- [14] L.E. Fröberg, W. Seifert, J. Johansson. *Phys. Rev. B*, **76**, 153401 (2007).
- [15] B. Fuhrmann, H.S. Leipner, H.-R. Hoche, L. Shubert, P. Werner, U. Gösele. *Nano Lett.*, **5**, 2524 (2005).
- [16] R.K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco, H. Lüth. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 123117 (2007).
- [17] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. *J. Cryst. Growth*, **289**, 31 (2006).
- [18] И.П. Сошников, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Б.Т. Барченко, А.В. Вертеха, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. *Письма ЖТФ*, **32** (12), 28 (2006).
- [19] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов. *ФТП*, **40**, 790 (2006).
- [20] *Physics and Chemistry of II–VI Compounds*, ed. by M. Aven, J.S. Prener (N. Y., 1967).
- [21] В.В. Мамутин. *Письма ЖТФ*, **25** (18), 55 (1999).
- [22] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов. *ФТП*, **45**, 1348 (2011).
- [23] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов. *ФТП*, **47**, 15 (2013).
- [24] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *УФН*, **168**, 1083 (1998).

Редактор А.Н. Смирнов

The formation of filamentous nanocrystals of cadmium sulfide by the method of vacuum evaporation and condensation in the quasi quasi-closed volume

A.P. Belyaev*, V.V. Antipov⁺, V.P. Rubets⁺

* Saint Petersburg State
Chemicopharmaceutical Academy,
197376 St. Petersburg, Russia

⁺ Saint Petersburg State Technological Institute
(Technical University),
190013 St. Petersburg, Russia

Abstract It is reported about structural and technological studies of processes of formation of filamentous nanocrystals of cadmium sulfide, synthesized in quasi-closed volume by the method of vacuum evaporation and condensation. It is shown correspondence of revealed processes of classical model vapor–liquid–crystal. It is presented microphotographs of samples at the different stages of formation.