

## Влияние природы конденсируемого вещества на формирование популяции островков при криохимическом синтезе из паровой фазы

© А.П. Беляев\*<sup>¶</sup>, В.П. Рубец\*, В.В. Антипов<sup>+</sup>

<sup>+</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),  
190013 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 11 мая 2012 г. Принята к печати 21 мая 2012 г.)

Сообщается о результатах структурных исследований механизмов зарождения островков сульфида и теллурида кадмия на подложке, охлажденной до низких температур (вплоть до 77 К). Приводятся функция распределения, микрофотографии и электронограммы. Выявлена корреляция между размером островков и теплотой образования вещества. Результаты интерпретируются моделью зарождения трехмерных островков в полимолекулярном слое адсорбата за счет релаксации его химической энергии.

Качественный прорыв в создании гетероструктур с пространственным ограничением заряда во всех трех измерениях (квантовых точек) связан с использованием эффектов самоорганизации полупроводниковых наноструктур в гетероэпитаксиальных полупроводниковых системах [1]. Для реализации самоорганизации обычно используется гетероэпитаксиальный режим роста Странского–Крастанова. Однако спонтанное зарождение трехмерных когерентных островков после образования смачивающего слоя сопровождается хаотичным взаиморасположением квантовых точек [2], поэтому проблема получения пространственно упорядоченных массивов однородных квантовых точек остается по-прежнему актуальной.

В [3] сообщалось о выявлении нового механизма зарождения ансамбля наноструктур при криохимическом синтезе теллурида кадмия, реализуемом на подложке, охлаждаемой жидким азотом. Отличительной чертой механизма является зарождение на „химически“, а не упруго напряженном слое, как предполагает режим Странского–Крастанова.

Настоящая работа является продолжением исследований механизма формирования ансамбля наноразмерных островков при криохимическом синтезе из паровой фазы. В качестве модельного объекта выбран сульфид кадмия, оптические свойства которого зависят от размера наночастиц, благодаря чему он представляет интерес для разработки различных приложений на его основе. Модельные объекты синтезировались путем вакуумного испарения порошка CdS из специального кварцевого реактора при температуре 953 К с последующей конденсацией на подложку из искусственной слюды фторфлогопит. Температура подложки варьировалась от 77 до 300 К. Вакуум поддерживался на уровне  $\sim 10^{-3}$  Па. Структурные исследования проводились на электронном микроскопе ПЭМ-100 и электронографе ЭМР-100.

Исследовались диаграмма конденсации, морфология и дифракция электронов, синтезируемых систем на разных стадиях формирования. Результаты исследований сопо-

ставлялись с соответствующими данными, полученными при изучении процессов конденсации теллурида кадмия.

Диаграмма конденсации CdS качественно имела вид, подобный диаграмме CdTe [3]. Ее отличительной чертой являлось наличие минимумов. Пленки, выращенные в режимах, соответствующих минимальным скоростям роста, обладали высоким кристаллическим совершенством. На рис. 1 представлена электронограмма такой пленки, а на рис. 2, *a* микрофотография ее поверхности на начальной стадии роста. Популяция островков на поверхности описывается  $\delta$ -образной функцией распределения (рис. 3) с характерным размером  $r \approx 110$  нм. На более поздних стадиях заселенность подложки островками возрастала, а их характерный размер сохранялся.

Результаты, отражающие формирование CdS, коррелируют с данными, полученными ранее при исследовании теллурида кадмия [3]. Ансамбль островков CdTe также на начальной стадии (рис. 2, *b*) характеризовался  $\delta$ -видной функцией распределения, которая в процессе эволюции пленки практически не изменялась. Однако если характерный размер островков CdTe соответствовал  $r \approx 50$  нм, то при синтезе CdS он был более чем вдвое больше ( $r \approx 110$  нм).

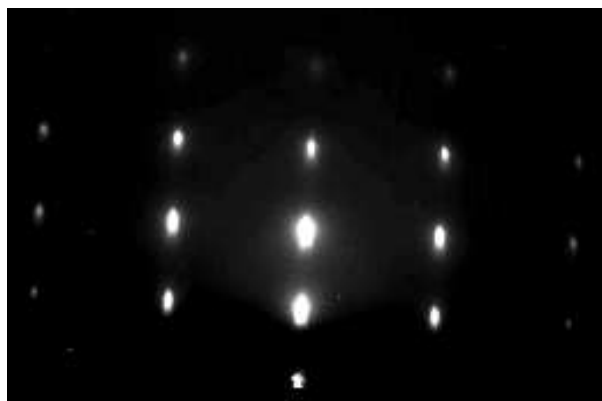
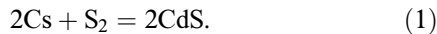


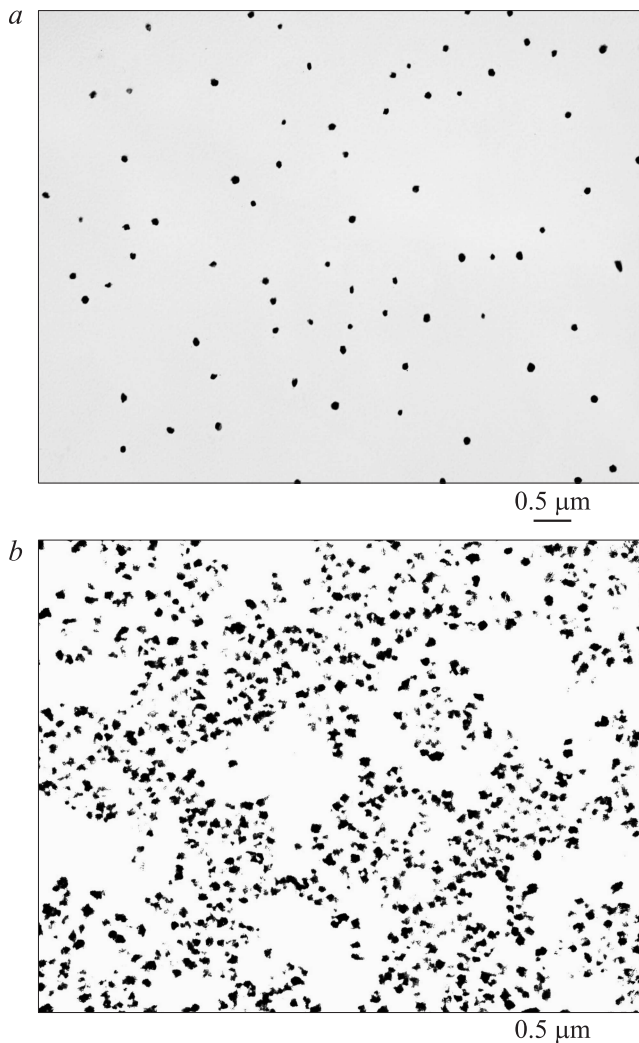
Рис. 1. Электронограмма пленки сульфида кадмия, синтезированной на подложке из слюды фторфлогопит при температуре подложки  $T_s = 145$  К.

<sup>¶</sup> E-mail: Alexei.Belyaev@pharminnotech.com; Belyaev@liti-gti.ru

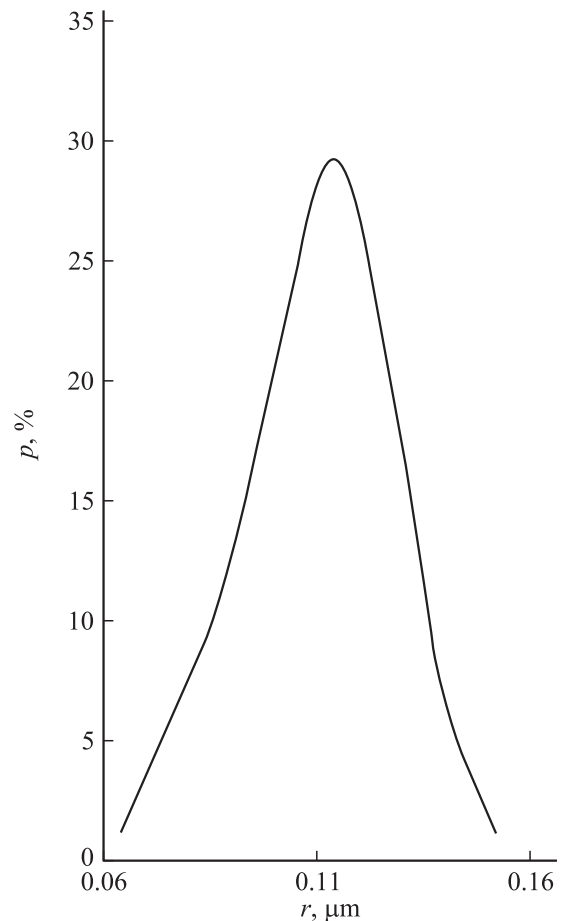
Результаты эксперимента непротиворечиво объясняются моделью гетероэпитаксии из полимолекулярного слоя адсорбата. Согласно модели, росту предшествует формирование полимолекулярного слоя. Слой возникает из молекул компонентов пара, который при сублимации сульфида содержит только одноатомные молекулы кадмия Cd и двухатомные молекулы серы S<sub>2</sub> [4]. При конденсации молекул они очень быстро рассеивают свою избыточную энергию ( $\sim 10^{-13}$  с) и поэтому не успевают вступить в химическую реакцию:



Для осуществления реакции требуется энергия — энергия активации, ее получение при низких температурах мало вероятно и взаимодействия не происходит. Однако химический потенциал сульфида кадмия ниже, чем сумма химических потенциалов молекул кадмия и серы. Поэтому мономолекулярный слой адсорбата ока-



**Рис. 2.** Микрофотографии поверхности подложки на ранней стадии формирования пленки сульфида кадмия (а), температура подложки  $T_s = 145$  К, и теллурида кадмия (б), температура подложки  $T_s = 208$  К.



**Рис. 3.** Функция распределения островков в пространстве размеров при синтезе пленки сульфида кадмия на подложке из слюды фторфлогопит при температуре  $T_s = 145$  К.

зывается в метастабильном состоянии, для обозначения которого, по аналогии с „упругим перенапряжением“ [5], используется термин „химически напряженный“.

Следующий слой адсорбата образуется уже на слое молекул, слое с низкой теплопроводностью [6], вследствие чего его молекулы будут рассеивать избыточную энергию существенно медленнее. Еще медленнее будут рассеивать энергию молекулы последующих слоев. Рассеяние энергии от слоя к слою будет происходить все медленнее и медленнее, и наконец в каком-то  $i$ -м слое реакция (1) становится возможной и из  $i$ -го слоя возникают трехмерные островки твердой фазы. Реакция между кадмием и серой протекает с выделением большого количества теплоты ( $\Delta H_{f,298.15}^0 = -39.5$  ккал/моль), островки разогреваются до высокой температуры и проваливаются сквозь многослойный адсорбат на подложку. На своем пути они „поедают“ адсорбированные под ними молекулы нижних слоев. Размер островков на подложке оказывается зависимым от количества слоев в полимолекулярном слое адсорбата. В свою очередь количество слоев адсорбата на момент релаксации химической энергии, согласно модели, должно зависеть от природы конденсируемого вещества. Реакции веществ

разной природы характеризуются разными энергиями активации. Для их оценки воспользуемся теплотами образования. Можно полагать, что соотношение между энергиями активации двух реакций будет близко к соотношению между теплотами образования продуктов соответствующих реакций.

Для CdS  $\Delta H_{f,298.15}^0 = -39.5$  ккал/моль, а для CdTe  $\Delta H_{f,298.15}^0 = -24.0$  ккал/моль [4]; соотношение между ними близко к двум. Примерно так же, как показал эксперимент, соотносятся между собой характерные размеры популяции островков сульфида и теллурида кадмия, что является дополнительным свидетельством в пользу модели гетероэпитаксии из полимолекулярного слоя адсорбата.

Островки после „поедания“ адсорбированных под ними молекул нижних слоев сильно разогреваются ( $\Delta H_{f,298.15}^0 = -39.5$  ккал/моль). Время рассеяния их избыточной энергии, составляет наносекунды [3]. Его вполне достаточно, чтобы за счет распространения солитонов, инициируемых дислокациями несоответствия решеток островка и подложки, произошла ориентация островка в потенциальном поле подложки — солитонная гетероэпитаксия, которая является ответственной за кристаллическое совершенство пленок и за минимумы на кривой конденсации [7,8].

Таким образом, можно констатировать: экспериментальные данные, характеризующие формирование ориентированных пленок сульфида и теллурида кадмия при низких температурах, адекватно описываются моделью, предполагающей зарождение из полимолекулярного слоя адсорбата при релаксации химической энергии „химически напряженного слоя“, а ориентированный рост — за счет распространения солитонов, инициируемых дислокациями несоответствия решеток островка и подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00711-а).

## Список литературы

- [1] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП, **32**, 385 (1998).
- [2] В.В. Стрельчук, А.С. Николенко, П.М. Литвин, В.П. Кладько, А.И. Гудыменко, М.Я. Валах, З.Ф. Красильник, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков. ФТП, **46**, 665 (2012).
- [3] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов. ФТП, **45**, 1348 (2011).
- [4] *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, ed. by M. Aven, J.S. Prener. (N.Y., 1967).
- [5] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, F. Schmitt, P. Hess. ФТП, **36**, 1177 (2002).
- [6] А.А. Селезнев, А.Ю. Алейников, П.В. Ермаков, Н.С. Ганчук, С.Н. Ганчук, R.E. Jones. ФТП, **54**, 436 (2012).
- [7] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТП, **36**, 1461 (1994).
- [8] А.П. Беляев, В.П. Рубец. ФТП, **35**, 294 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

## Influence of the nature of condensate substance on the formation of population of the islands at the cryochemical synthesis from vapor phase

A.P. Belyaev\*, V.P. Rubets<sup>+</sup>, V.V. Antipov<sup>+</sup>

<sup>+</sup> St. Petersburg State Technological Institute (Technical University),  
190013 St. Petersburg, Russia

\* St. Petersburg State Chemical-Pharmaceutical Academy,  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Results of structural investigations of mechanisms of formation of the islands of cadmium sulfide and cadmium telluride on the substratum, cooled to the temperatures right to 77 K are presented. It is shown diagram of condensation, distribution function, microphotographs and electron diffraction patterns. It is revealed correlation between size of the islands and the heat of formation of the substance. The results rationalized in terms of the modes of formation 3D islands in the polymolecular layer of adsorbate due to relaxation of its chemical energy.