

©1994 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РОСТА НАНОКРИСТАЛЛОВ CdS В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ И В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ SiO₂ НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ФАЗОВОГО РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА

*С.А.Гуревич, А.И.Екимов, И.А.Кудрявцев, О.Г.Люблинская,
А.В.Осинский, А.С.Усиков, Н.Н.Фалеев*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 25 ноября 1993 г. Принята к печати 7 декабря 1993 г.)

Проведены исследования закономерностей роста полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек) CdS в аморфных средах — в силикатных стеклах и в тонких пленках SiO₂. Стекла и пленки первоначально были легированы компонентами полупроводникового материала, после чего рост кристаллов CdS осуществлялся в процессе отжига образцов при различных температурах на воздухе и в атмосфере водорода. Средние размеры образовавшихся кристаллов определялись по ширине линий рентгеновской дифракции, а также по спектральному сдвигу края фундаментального оптического поглощения и составляли $1 \div 20$ нм. Характер экспериментальных зависимостей среднего размера от времени отжига показывает, что в соответствии с теорией фазового распада рост кристаллов происходит последовательно стадии образования зародышей и диффузионного роста. По зависимостям среднего радиуса зародышей от температуры отжига определены температуры растворимости CdS в материале матрицы. В работе также показано сильное влияние состава атмосферы отжига на процессы роста и оптические свойства нанокристаллов CdS в тонких пленках SiO₂.

Введение

В последнее время большое внимание уделяется изучению оптических свойств прозрачных сред, в которых диспергированы мельчайшие полупроводниковые кристаллы, размеры которых составляют несколько нанометров. Интерес к таким средам обусловлен, как известно, тем, что по сравнению с объемными полупроводниками электронный спектр носителей заряда в нанокристаллах существенно изменяется благодаря эффектам размерного квантования и кулоновского взаимодействия между электронами и дырками [1]. В идеальном случае спектр оптического поглощения (излучения) среды, содержащей полупроводниковые нанокристаллы, состоит из набора узких линий,

положение которых зависит от размера частиц, кристаллической и зонной структуры полупроводникового материала [2]. Однако практически, при достаточно малых временах внутризонной релаксации возбужденных носителей заряда [3], а также в результате взаимодействия носителей с фононами при конечных температурах [4] линии в спектрах оказываются однородно уширенными. Оптические свойства рассматриваемых сред в значительной мере определяются также свойствами материала, в котором находятся полупроводниковые нанокристаллы, состоянием границы раздела полупроводник-среда, зависящим от дисперсии частиц по размерам, характерной для данного образца. Отметим, что в условиях сильного размерного квантования распределение частиц по размерам является одним из важных факторов, приводящих дополнительно к неоднородному уширению линий в спектрах оптического поглощения [5]. Поэтому для экспериментального исследования фундаментальных оптических свойств полупроводниковых нанокристаллов очень важно найти способы получения образцов с минимальной дисперсией частиц по размерам.

Среди различных методов получения материалов, содержащих полупроводниковые нанокристаллы, наиболее распространенный, имеющий также наибольшее значение для практических применений, состоит в следующем. Первоначально компоненты полупроводника вводятся в материал твердотельной (аморфной) матрицы в виде примеси, после чего рост кристаллов в матрице осуществляется в процессе термического отжига [6]. В основе такого метода лежит процесс фазового распада изначально пересыщенного твердого раствора [7]. Хорошо известно, что в процессе фазового распада можно выделить три стадии — зародышеобразование, диффузионный рост в условиях пересыщения и, наконец, завершающей стадией процесса является коалесценция. Отметим, что согласно имеющимся теоретическим представлениям для первой стадии роста характерна наименьшая ширина функции распределения частиц по размерам, а для последней — наибольшая [7]. В то время как рост кристаллов на стадии коалесценции наблюдался во многих экспериментальных работах (см., например, [8]), нам известна только одна работа [9], в которой упоминается о стадии зародышеобразования, и не известны сообщения о наблюдении стадии диффузионного роста при выращивании полупроводниковых нанокристаллов в твердотельной матрице.

В данной работе мы впервые провели систематические исследования закономерностей роста нанокристаллов CdS в силикатном стекле (полученном по методике, описанной в [6]), а также в тонких пленках SiO₂ (полученных методом высокочастотного распыления [10]). Показана возможность выращивания полупроводниковых нанокристаллов в стеклообразных матрицах на первых двух стадиях фазового распада, что должно обеспечить наиболее узкую функцию распределения частиц по размерам. Кроме этого, в работе показано сильное влияние состава атмосферы отжига на процесс роста и оптические свойства частиц CdS в тонких пленках SiO₂. Наблюдаемые изменения оптических свойств связаны с зависимостью состояния поверхности нанокристаллов от состава атмосферы отжига.

1. Изготовление экспериментальных образцов

Для получения тонких пленок SiO_2 , содержащих компоненты полупроводникового материала CdS , использовался метод высокочастотного магнетронного распыления в инертной атмосфере [10]. Особенность этого метода состоит в том, что нанесение пленок осуществлялось в процессе последовательного прохождения подложки над двумя планарными магнетронами, при этом на одном из магнетронов в условиях ВЧ разряда происходило распыление мишени из кварца, на другом — мишени из CdS . Таким образом, нанесение материала на подложку осуществлялось послойно, с чередованием очень тонких, менее одного монослоя, слоев SiO_2 и CdS . Требуемое содержание CdS в пленке задавалось путем соответствующего выбора мощности разряда и скорости распыления на магнетроне с мишенью из CdS при постоянной скорости распыления мишени из SiO_2 . В полученных образцах концентрация CdS составляла от 1 до 10%. Как отмечалось ранее в [10], использование независимого источника для нанесения CdS позволяет получать стехиометрическое соотношение компонент Cd и S в пленке, что весьма трудно получить при использовании в качестве источника составной мишени, как это делалось в большинстве предыдущих работ [11]. Пленки наносились на подложки из плавленного оптического кварца или кремния, которые предварительно очищались с помощью химической обработки. Толщина пленок была около 2 мкм.

Силикатные стекла, активированные CdS , изготавливались по известной технологии варки стекол, описанной в работе [6]. Концентрация CdS составляла примерно 0.1% и определялась предельной растворимостью полупроводника в стекле при температуре варки. Толщины исследуемых образцов составляли $100 \div 150$ мкм.

В полученных пленках SiO_2 , также как в объемных образцах стекол, выращивание нанокристаллов CdS осуществлялось в процессе термического отжига. Термообработка проводилась в атмосфере воздуха или водорода в диапазоне температур от 550 до 1050 °С. При этом времена термообработки составляли от 10 до 50 ч. Кратковременная термообработка в течение менее 1 мин осуществлялась в импульсной печи, нагретом галогенными лампами. Минимальные времена отжига определялись скоростью разогрева держателя образца, которая была порядка 200 град/с.

2. Методика исследования

Приготовленные, но неотожженные пленки SiO_2 и образцы силикатных стекол, содержащие компоненты полупроводникового материала CdS , по существу представляют собой пересыщенный твердый раствор, который при достаточно низких температурах (близких к комнатной) находится в метастабильном состоянии. При повышении температуры выше порога подвижности атомов растворенного вещества в матрице система стремится к равновесию и происходит фазовый распад пересыщенного твердого раствора. На первой стадии фазового распада имеет место флуктуационное образование небольших по размеру скоплений новой фазы — зародышей [12]. При этом из-за энергетически невыгодного эффекта образования поверхности раздела фаз

устойчивыми оказываются только зародыши, размер которых превышает некоторый, называемый критическим. Размер критического зародыша зависит от величины поверхностного натяжения на межфазной границе, концентрации растворенной фазы и температуры отжига. В определенном интервале температур скорость образования зародышей может значительно превосходить скорость их дальнейшего роста. Существенно, что на стадии зародышеобразования вероятность флуктуационного появления крупных частиц, размер которых заметно превышает критический, невелика. Таким образом, на первой стадии средний размер образовавшихся устойчивых частиц практически равен критическому и не меняется, а происходит только увеличение их количества. На второй стадии, наоборот, количество частиц не меняется, а происходит увеличение их размеров за счет подвода вещества из матрицы в результате диффузии. В этом случае, согласно [7], средний радиус частиц (R) изменяется со временем (t) в соответствии с выражением

$$R(t) = \left(2D \frac{C_0 - C_e}{C_p - C_e} t \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где C_0 — концентрация полупроводниковой фазы в матрице в начальный момент времени при $t = 0$, C_e — концентрация полупроводниковой фазы в матрице при $t = \infty$ (равновесная концентрация), C_p — концентрация фазы в частице, D — коэффициент диффузии. На стадии диффузного роста происходит существенное уменьшение пересыщения, и система переходит к завершающей стадии фазового распада, называемой коалесценцией. В процессе коалесценции, как известно, рост крупных частиц с размером больше критического происходит за счет растворения мелких частиц, размер которых меньше критического. При этом количество частиц уменьшается пропорционально $1/t$, а зависимость среднего радиуса частиц от времени отжига описывается формулой Лифшица–Слезова [13]

$$R(t) = \left(\frac{4\sigma D}{9} t \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения на межфазной границе.

Таким образом, изучая зависимость среднего радиуса частиц от времени отжига при постоянной температуре, по характеру зависимости можно выделить различные стадии процесса фазового распада.

Для определения среднего размера частиц CdS, образовавшихся в процессе отжига активированных пленок SiO₂ и образцов силикатного стекла, в полученных образцах измерялись угловые спектры дифракции рентгеновского излучения. Согласно [11], средний радиус частиц может быть определен из измерения полуширины угловых рефлексов Брэгга в спектрах рентгеновской дифракции с помощью выражения

$$R = \frac{\lambda}{2\Delta\theta \cos\theta}, \quad (3)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, $\Delta\theta$ — полуширина дифракционного пика, θ — угол Брэгга.

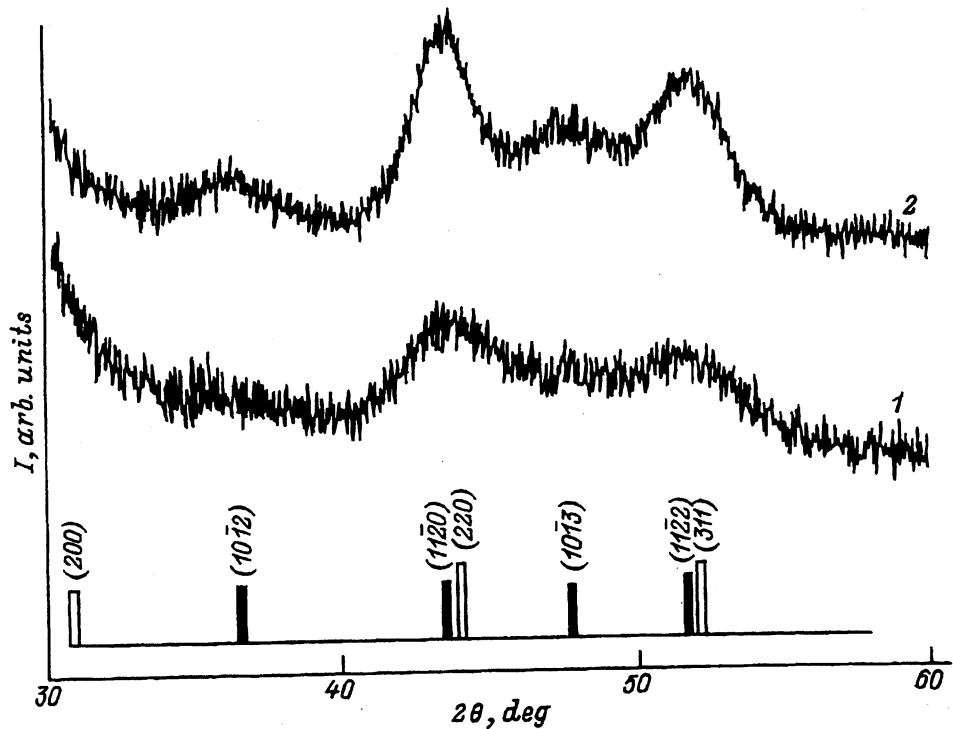


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции ($\theta - 2\theta$) пленок SiO_2 , активированных CdS с концентрацией 8%, отожженных при 800°C в течение 2 (1) и 24 ч (2). R, нм: 1 — 2.6, 2 — 3.2.

На рис. 1 в качестве примера приведены спектры рентгеновской дифракции для двух образцов — пленок SiO_2 с исходной концентрацией CdS 8%, отожженных на воздухе при температуре 800°C в течение 2 и 24 ч. В этих спектрах отчетливо наблюдаются рефлексы, характерные для кристаллов CdS. На рисунке вертикальные метки показывают табличные значения углов брэгговской дифракции для гексагональной (темные метки) и кубической (светлые метки) модификаций CdS. Высота меток соответствует ожидаемой интенсивности линий. Сопоставление наблюдаемых спектров с табличными позволяет сделать вывод о том, что при малых временах отжига (кривая 1) структура образующихся кристаллов CdS близка к кубической. После более длительного отжига (кривая 2) начинает доминировать гексагональная фаза. Структурный переход от кубической к гексагональной фазе при выращивании нанокристаллов CdS в твердотельной матрице наблюдался также в работе [14]. Детали этого процесса недостаточно ясны и, по-видимому, заслуживают отдельного исследования. Отметим, однако, что выражение (3) может использоваться для определения размеров полупроводниковых частиц независимо от их кристаллической модификации. Размеры (средние радиусы) кристаллов, вычисленные по спектрам, представленным на рис. 1, составили 2.6 нм для первого образца и 3.2 нм для второго.

Средний размер частиц определялся также из спектров фундаментального оптического поглощения. Как известно, размерное квантование носителей заряда в полупроводниках приводит к коротковолновому сдвигу края поглощения относительно его положения в объемном полупроводнике [1]. Для кристаллов достаточно малого размера этот сдвиг равен сумме энергий размерного квантования электрона и дырки, находящихся в основном состоянии. В общем случае установление связи между размером частиц и величиной сдвига края поглощения является достаточно сложной задачей [2]. Однако в эксперименте, сопоставляя измеренные величины сдвига края поглощения с результатами измерения ширины линий рентгеновской дифракции, можно для данного полупроводникового материала установить универсальную зависимость сдвига края поглощения от размеров частиц [8]. Эта универсальная зависимость использовалась для определения размеров частиц по спектрам оптического поглощения. Отметим, что разница в зонной структуре CdS гексагональной и кубической модификаций заключается в том, что для гексагональной фазы кристаллическое поле снимает вырождение в валентной зоне, сдвигая уровни размерного квантования легких и тяжелых дырок. Это расщепление невелико и составляет всего несколько мэВ. При этом даже небольшие отклонения от монодисперсного распределения кристаллов по размерам, а также эффекты однородного уширения линий приводят к спектральному размытию соответствующих полос в спектрах оптического поглощения. Поэтому определение кристаллической структуры нанокристаллов по спектрам оптического поглощения не представляется возможным.

3. Исследование процессов роста кристаллов CdS при отжиге в атмосфере воздуха

На рис. 2 приведены спектры оптической плотности пленок SiO_2 с исходной концентрацией CdS $\approx 8\%$, измеренные до и после проведения различных по длительности процессов отжига в атмосфере воздуха

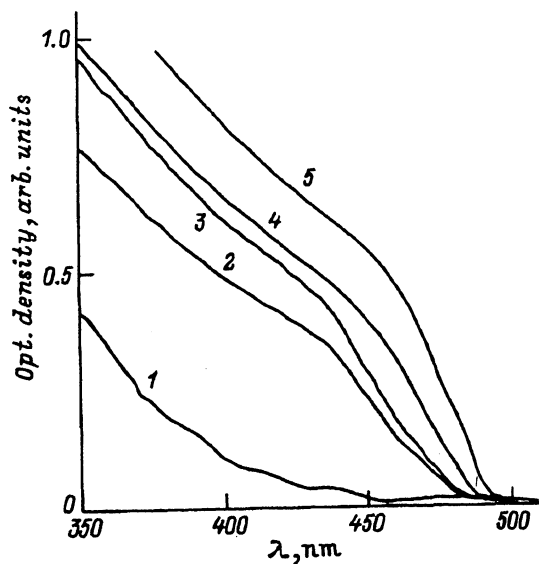


Рис. 2. Спектры оптической плотности пленок SiO_2 , легированных CdS с концентрацией 8%. 1 — нетермообработанный образец; 2-5 — образцы, отожженные при 950°C ; время отжига: 2 — 1 мин, 3 — 20 мин, 4 — 1 ч, 5 — 4 ч.

при температуре 950 °С. Кривая 1 на рис. 2 соответствует неотожженной пленке. В этом случае вид спектра поглощения, по-видимому, обусловлен образованием в неотожженной пленке кластеров CdS очень маленького размера. В отожженных пленках (кривые 2-5) отчетливо наблюдается краевое поглощение света, что свидетельствует об образовании более крупных кристаллов CdS. Как видно из рис. 2, спектральное положение края оптического поглощения не меняется в течение первых 20 мин отжига (кривые 2,3), после чего край поглощения начинает сдвигаться в длинноволновую область (кривые 4,5), что означает увеличение среднего размера образовавшихся частиц. Отметим, что для образца, отожженного в течение 4 ч (кривая 5), положение края поглощения мало отличается от положения края в объемных кристаллах CdS. Из рис. 2 видно, что по сравнению с неотожженным образцом (кривая 1) оптическая плотность пленок в области краевого поглощения быстро возрастает в течение первых 20 мин отжига (кривые 2,3) и затем продолжает более медленно расти в течение последующих 4 ч отжига (кривые 4,5). Для образцов, спектры которых представлены кривыми 2-5 на рис. 2, радиусы образовавшихся частиц CdS, определенные методом рентгеновской дифракции и по положению края оптического поглощения, составили 2,8, 2,8, 3,3 и 5,8 нм соответственно.

Если сдвиг края поглощения связан с изменением размеров нанокристаллов, то по величине оптической плотности на крае поглощения можно судить о количестве поглощающих частиц. Действительно, согласно [2], в условиях сильного размерного квантования сила осциллятора для каждого перехода не зависит от размера частицы. Поэтому при достаточно малых размерах кристаллов увеличение поглощения в образце может быть связано только с увеличением числа поглощающих частиц. Однако по мере увеличения размеров кристаллов, когда расстояние между отдельными уровнями размерного квантования становится сравнимым с величиной уширения линий, вклады от различных полос поглощения начинают перекрываться. В этом случае оптическая плотность образцов будет незначительно возрастать с увеличением размера кристаллов при постоянном количестве частиц. Именно такая ситуация, по-видимому, и имеет место в описанном выше эксперименте (рис. 2) после 20 мин отжига. Подчеркнем еще раз, что рост размеров частиц при постоянном их количестве является характерной чертой диффузионной стадии фазового распада.

Отметим также, что в предельном случае, когда частицы имеют большой размер, и происходит сильное перекрытие уровней, оптическое поглощение будет возрастать пропорционально объему кристаллов. Если при этом объем кристаллов будет расти пропорционально времени отжига, $V \sim t$, а количество частиц N будет уменьшаться как $N \sim 1/t$, то, очевидно, поглощение, $\alpha \sim NV$, останется неизменным. Такая ситуация может реализоваться на стадии коалесценции. Таким образом, наблюдаемое на рис. 2 сравнительно небольшое изменение оптической плотности образцов, вообще говоря, не позволяет однозначно различать стадии диффузионного роста и коалесценции.

Для того чтобы выделить различные стадии процесса фазового распада пересыщенных твердых растворов CdS в пленках SiO₂ и в объемных образцах силикатного стекла, были построены экспериментальные зависимости среднего радиуса частиц от времени термообработки при различных температурах отжига (рис. 3-5). На рис. 3 приведены такие зависимости для нанокристаллов CdS, выращенных в силикатном сте-

Рис. 3. Зависимость среднего радиуса нанокристаллов CdS в силикатном стекле от времени термообработки в атмосфере воздуха.

Концентрация CdS 0.1%. Температура отжига, °C: 1 — 550, 2 — 610, 3 — 670, 4 — 725, 5 — 770.

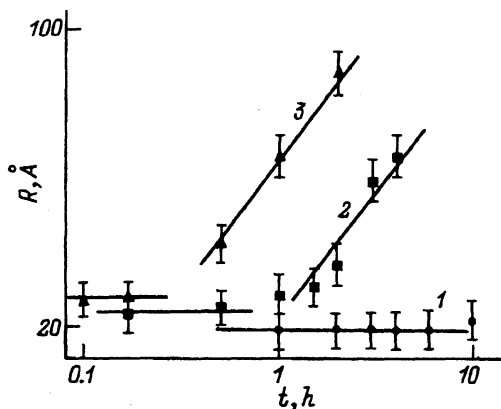
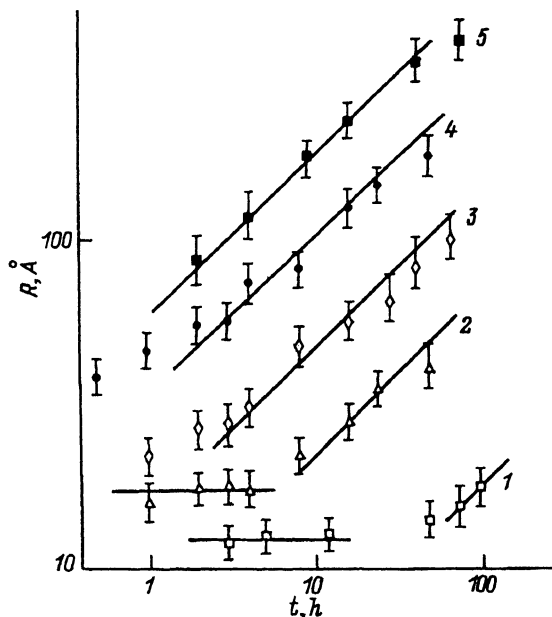
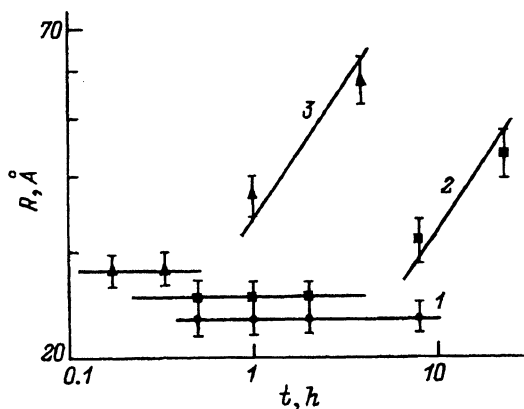


Рис. 4. Зависимость среднего радиуса нанокристаллов CdS в пленках SiO₂ от времени термообработки в атмосфере воздуха.

Концентрация CdS 1%. Температура отжига, °C: 1 — 900, 2 — 1000, 3 — 1050.

Рис. 5. Зависимость среднего радиуса нанокристаллов CdS в пленках SiO₂ от времени термообработки в атмосфере воздуха.

Концентрация CdS 8%. Температура отжига, °C: 1 — 700, 2 — 800, 3 — 950.



кле. Как видно из рис. 3, на двух кривых, соответствующих наименьшим температурам термообработки, 550 и 610 °С, при малых временах отжига наблюдаются плоские участки, на которых средний радиус частиц практически на претерпевает изменений. Эти участки естественно связать со стадией зародышеобразования. При увеличении температуры отжига длительность этих участков, как и следует из теории [7], уменьшается, а средний радиус зародышей (критический радиус) растет. Как видно из приведенных зависимостей, последующий рост нанокристаллов независимо от температуры отжига хорошо описывается законом $R \sim t^{1/2}$ (сплошные прямые), что, как отмечалось выше, соответствуют диффузионному росту частиц в условиях пересыщения. На кривых, соответствующих температурам отжига 670, 725 и 770 °С, временного интервала с постоянным средним радиусом не наблюдается, поскольку продолжительность стадии зародышеобразования при таких температурах оказывается меньше минимальных длительностей термообработки.

Аналогичные зависимости среднего радиуса частиц от времени наблюдались и для нанокристаллов CdS, выращенных в пленках SiO₂ при различных температурах термообработки. Эти зависимости, полученные для образцов с концентрацией полупроводниковой фазы 1 и 8%, приведены на рис. 4 и 5 соответственно. На зависимостях, также как в случае силикатных стекол, легированных CdS, наблюдался начальный участок, на котором радиус частиц остается постоянным. Увеличение температуры термообработки приводит к увеличению среднего радиуса зародышей и сокращению продолжительности фазы зародышеобразования. Рост размеров частиц, также как и для нанокристаллов CdS в силикатной матрице, происходит по закону $R \sim t^{1/2}$. Из сравнения рис. 4 и 5 видно, что при увеличении концентрации полупроводниковой компоненты температуры отжига, необходимые для образования сопоставимых по размеру частиц CdS, оказываются значительно более низкими.

Таким образом, из приведенных рисунков видно, что как для силикатного стекла, так и для пленок SiO₂ в широком диапазоне концентрации полупроводниковой фазы и температур отжига при малых временах термообработки наблюдается первая стадия фазового распада, на которой происходит флуктуационное образование устойчивых зародышей. Дальнейший рост частиц осуществляется по диффузионному механизму за счет подвода растворенного вещества из матрицы, что соответствует второй стадии фазового распада.

Как отмечалось выше, величина среднего радиуса нанокристаллов на стадии зародышеобразования зависит от температуры термообработки, а также от концентрации полупроводниковой фазы. Согласно [7], величины среднего радиуса частиц R и критического радиуса R^* на первой стадии практически совпадают. Поэтому для описания зависимости $R(T)$ можно воспользоваться зависимостью $R^*(T)$, полученной в работе [15]:

$$R^*(T) = \frac{2\sigma V_m}{\Delta H} \left(\frac{T_0}{T_0 - T} \right), \quad (4)$$

где σ — поверхностное натяжение, V_m — средний удельный объем частиц, ΔH — средняя удельная энтальпия, T_0 — равновесная температура. Отсюда видно, что зависимость обратного радиуса от темпе-

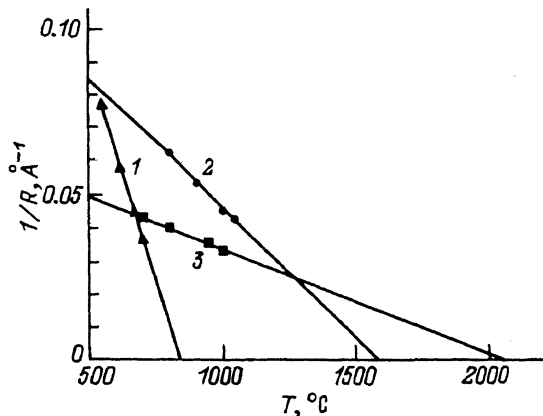


Рис. 6. Зависимости обратного среднего радиуса зародышей от температуры термообработки для силикатного стекла с концентрацией CdS 0.1% (1) и для пленок SiO₂ с концентрацией CdS 1% (2) и 8% (3).

ратуры термообработки должна быть линейной. Точка пересечения этой прямой с осью абсцисс позволяет определить равновесную температуру. Такие зависимости для силикатного стекла с концентрацией CdS 0.1% и для пленок SiO₂ с концентрацией полупроводниковой фазы 1 и 8% приведены на рис. 6. Как и ожидалось, зависимости линейны, при этом равновесная температура возрастает при увеличении концентрации полупроводниковой фазы. Соответствующие значения равновесных температур для образцов из силикатного стекла и для пленок SiO₂ оказались равными 900, 1650 и 2100 $^{\circ}\text{C}$.

4. Исследование влияния состава атмосферы отжига на формирование и оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов

До сих пор мы рассматривали процессы выращивания полупроводниковых кристаллов в силикатных стеклах и тонких пленках SiO₂, которые происходят в результате отжига в атмосфере воздуха. При выращивании кристаллов в тонких пленках можно ожидать, что характер процессов роста будет определяться также составом атмосферы отжига. Влияние атмосферы отжига может осуществляться за счет образования новых химических связей при взаимодействии атомов газа с атомами и (или) молекулярными комплексами, составляющими пленку. Кроме того, от состава атмосферы отжига может зависеть скорость уплотнения пленки [16], что будет влиять на скорость образования зародышей и на величины коэффициентов диффузии полупроводниковых компонент в матрице. Влияние атмосферы отжига будет ощутимым, если в материале пленки диффузионная длина атомов газа из окружающей атмосферы соизмерима с толщиной пленки. Известно, что в тонких пленках SiO₂ большим коэффициентом диффузии обладает водород, в то же время водород является сильным восстановителем. Приведенные соображения послужили отправной точкой для проведения исследований процессов роста нанокристаллов CdS при отжиге в атмосфере водорода.

Рассмотрим динамику роста частиц сульфида кадмия в пленках SiO₂ при термообработке в атмосферах воздуха и водорода. На рис. 7 приведены зависимости среднего радиуса нанокристаллов CdS от времени термообработки, полученные при отжиге образцов в атмосфере

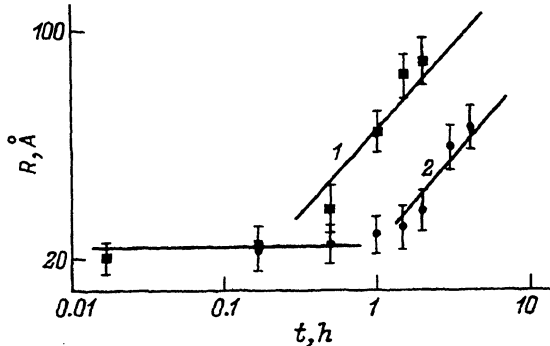
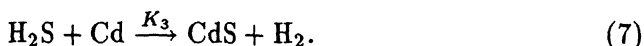


Рис. 7. Зависимость среднего радиуса частиц от времени термообработки при температуре $T = 1000^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода (1) и воздуха (2).

водорода (кривая 1) и воздуха (кривая 2) при температуре 1000°C . Концентрация полупроводниковой фазы в пленке SiO_2 в обоих случаях составляла 1%. Из рисунка видно, что на кривых 1 и 2, также как и на ранее рассмотренных кривых рис. 3–5, наблюдается участок, где размер кристаллов не зависит от времени, что характерно для стадии зародышеобразования. На втором участке средний радиус кристаллов возрастает, а экспериментальные точки хорошо укладываются на зависимость $R \sim t^{1/2}$, что позволяет сделать вывод о диффузионном механизме роста частиц в обоих случаях. Отметим, что величина критического радиуса зародышей не зависит от атмосферы отжига. Таким образом, эффект отжига в атмосфере водорода заключается в сокращении длительности стадии зародышеобразования по сравнению с отжигом в атмосфере воздуха. Как показали эксперименты, влияние атмосферы водорода начинает сказываться при температурах отжига выше 900°C .

Можно предположить несколько возможных объяснений полученных экспериментальных результатов. Предположим, что при отжиге в атмосфере водорода образование фазы CdS в пленке SiO_2 происходит через образование химических соединений кадмия и серы с водородом. Насколько вероятно прохождение такого рода реакций по сравнению с прямой реакцией образования CdS из Cd и S , можно выяснить, сравнив для обоих случаев константы равновесия реакций. Для определения констант равновесия реакций воспользуемся известной методикой [17]. Запишем вначале наиболее вероятные реакции синтеза CdS в атмосфере водорода:



Реакция синтеза CdS без участия водорода такова:



В (5)–(8) K_i — константы равновесия соответствующих реакций. При расчетах констант равновесия $K_1 \div K_4$ предполагалось, что исходные компоненты Cd и S находятся в кристаллическом состоянии. Однако если рассматривать другие начальные состояния, то результаты

Температура отжига, °С	$K_1 \cdot 10^8$	$K_2 \cdot 10^{-2}$	$K_3 \cdot 10^{-4}$	$K_4 \cdot 10^{-7}$
875	1.74	9.7	3.3	3.1
925	8.4	8.8	—	2.63
975	35.5	8.0	2.92	2.27
1025	134	7.35	—	1.48

расчетов принципиальным образом не изменятся. Значение констант равновесия, рассчитанные в диапазоне температур, используемых при отжиге, приведены в таблице. Из таблицы видно, что $K_1 \ll 1$, т.е. реакция (5) с образованием CdH практически не идет. Образование CdS по реакциям (6), (7) с участием водорода и по «прямой» реакции (8) с точки зрения равновесной термодинамики эквивалентно, поскольку $K_2 \cdot K_3 \approx K_4$. Таким образом, рассмотренный механизм не может объяснить наблюдавшееся ускорение зародышеобразования при отжиге в водороде.

Можно также предложить другое объяснение меньшей продолжительности стадии зародышеобразования, наблюдавшейся при отжиге образцов в атмосфере водорода. Известно, что пленки, получаемые с помощью технологии ионно-плазменного распыления в атмосфере аргона, могут содержать до 10% Ar (в нашем случае атомная концентрация Ar составляла $5 \div 8\%$). При выращивании нанокристаллов в пленках SiO₂ центрами зародышеобразования, по всей вероятности, являются флуктуации плотности, связанные с присутствием атомов аргона. Поскольку во время термообработки пленки уплотняются (одновременно уменьшается концентрация аргона), происходит уменьшение вероятности, а следовательно, и интенсивности зародышеобразования. В наших экспериментах об уплотнении пленок можно было судить по уменьшению полуширины пика в спектре рентгеновской дифракции, который был обусловлен ближним порядком в SiO₂. Более того, в случае термообработки в атмосфере воздуха (кислорода) процесс уплотнения пленок SiO₂ происходит, как известно, быстрее, чем при термообработке в водороде [16]. Это, по-видимому, и приводит к более быстрому прохождению стадии зародышеобразования при выращивании частиц в атмосфере водорода.

Помимо влияния отжига в атмосфере водорода на скорость роста частиц, нами был обнаружен эффект пассивации поверхности нанокристаллов CdS, приводящий к увеличению квантового выхода люминесценции. В эксперименте образцы пленок SiO₂, легированных CdS до концентрации 8%, предварительно отжигались на воздухе для формирования нанокристаллов CdS с большим (15 нм) и малым (4 нм) средними радиусами. Затем каждый из образцов разрезался на две части и одна из частей дополнительно обрабатывалась в атмосфере водорода при температуре 800 °С с течением 15 мин. Температура отжига выбиралась достаточно низкой, чтобы за время дополнительной термообработки в водороде размер частиц не изменялся. В то же время температура отжига была достаточно высокой для того, чтобы водород мог диффундировать на всю толщину пленки SiO₂. Спектры люминесцен-

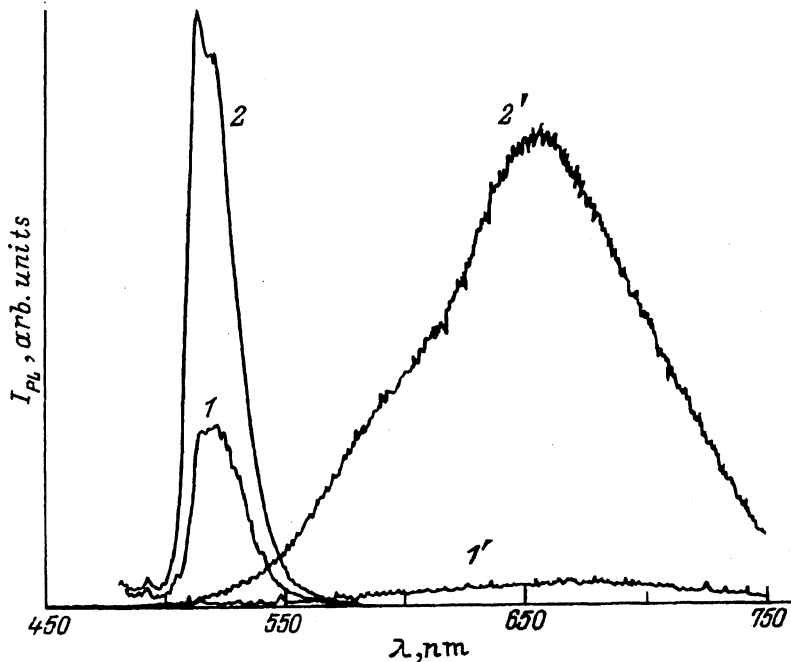


Рис. 8. Спектры люминесценции пленок SiO_2 с концентрацией CdS 8% при непрерывном возбуждении излучением с длиной волны $\lambda = 430$ нм.

$T = 77$ К. 1, 1' — образцы термообработаны на воздухе; 2, 2' — образцы термообработаны на воздухе и дополнительно в атмосфере водорода. Средний радиус нанокристаллов R , нм: 1, 2 — 15; 1', 2' — 4.

ции образцов, отожженных только на воздухе, а также дополнительно отожженных в водороде, приведены на рис. 8. В спектрах люминесценции образцов с размером нанокристаллов 15 нм доминируют переходы донор-зона ($D-h$), в то время как в образцах с размером нанокристаллов 4 нм основная полоса соответствует переходу донор-акцептор ($D-A$) [18]. Как хорошо видно из рисунка, после дополнительного отжига в атмосфере водорода происходит значительное увеличение сигнала люминесценции I_{PL} . Так, для образца с нанокристаллами меньшего размера после отжига в водороде сигнал увеличился примерно в 25 раз, тогда как для образца с нанокристаллами большего размера — примерно в 3 раза. Наблюдаемое возрастание интенсивности люминесценции нанокристаллов, на наш взгляд, подтверждает пассивирующее действие водорода, которое, как и ожидалось, должно увеличиваться по мере увеличения отношения поверхность/объем, т.е. при уменьшении размеров нанокристаллов.

Закключение

Таким образом, мы показали, что в результате анализа экспериментальных зависимостей среднего радиуса образовавшихся кристаллов от времени отжига при фиксированной температуре можно надежно разделить различные стадии процесса фазового распада. Это открывает возможность получения полупроводниковых нанокристаллов

на стадии образования зародышей, когда ожидаемая функция распределения частиц по размерам имеет минимальную ширину. Отметим также, что, как показано в работе, средний размер зародышей может варьироваться в достаточно широких пределах в зависимости от температуры отжига и от начальной концентрации полупроводника в матрице. Наблюдавшаяся зависимость интенсивности люминесценции нанокристаллов CdS от состава атмосферы отжига показывает также возможность управлять состоянием поверхности полупроводниковых частиц, что может оказаться полезным при исследовании оптических свойств квантовых точек.

Проведение данной работы было поддержано Фондом фундаментальных исследований Российской Федерации.

Список литературы

- [1] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. ФТП, **16**, 1209 (1982).
- [2] Г.Б. Григорян, Э.М. Казарян, Ал.Л. Эфрос, Т.В. Язева. ФТТ, **32**, 1772 (1990).
- [3] Ю.В. Вандышев, В.С. Днепровский, В.И. Климов. ЖЭТФ, **101**, 270 (1992).
- [4] V. Esch, K. Kang, B. Fluegel, Y.Z. Hu, G. Khitrova, H.M. Gibbs, S.W. Koch, N. Peyghambarian. Int. J. Nonlinear Opt. Phys., **1**, N 1, 25 (1992).
- [5] N. Peyghambarian, B. Fluegel, D. Hulin, A. Migus, M. Joffre, A. Antonetti, S.W. Koch, M. Linberg. IEEE J. Quant. Electron., **25**, 2516 (1989).
- [6] В.В. Голубков, А.И. Екимов, А.А. Онущенко, В.А. Цехомский. ФХС, **7**, 397 (1981).
- [7] R. Kampmann, R. Wagner. Decomposition of alloys: the early stages, 91. Oxford (1983).
- [8] А.И. Екимов, А.Л. Эфрос, А.А. Онущенко. Sol. St. Commun., **56**, 921 (1985).
- [9] V.H.A. Muller, U. Lembke, U. Woggon, I. Ruckmann. J. Non-Cryst. Sol., **144**, 240 (1992).
- [10] С.А. Гуревич, А.И. Екимов, И.А. Кудрявцев, А.В. Осинский, В.И. Скопина, Д.И. Чепик. ФТП, **26**, 102 (1992).
- [11] K. Tsunetomo, H. Nasu, H. Kitayama, A. Kawabuchi, Y. Osaka, K. Takiyama. Japan. J. Phys., **28**, 1928 (1989).
- [12] Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ, **12**, 525 (1942).
- [13] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ, **35**, 479 (1958).
- [14] L.E. Brus. Nanostruct. Mater., **1**, 71 (1992).
- [15] В.П. Коверда, В.Н. Скоков, В.П. Скрипков. Кристаллография, **27**, 358 (1982).
- [16] E.M. Nicollian, I.R. Brews. MOS Physics and Technology. N.Y.: I. Wiley (1982).
- [17] F. Daniels, R.A. Alberty. Physical Chemistry. John Wiley and Sons Ins. (1975).
- [18] А.И. Екимов, М.Г. Иванов, И.А. Кудрявцев, Ал.Л. Эфрос. ФТТ, **31**, 192 (1989).

Редактор Л.В. Шаронова