

Возможности ВРЭМ в анализе атомного строения и механизмов формирования нанокристаллов сульфидов металлов, полученных с применением технологии Ленгмюра-Блоджетт

С. А. Бацанов, А. К. Гутаковский

Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, 630090, ул. пр. акад. Лаврентьева, 13

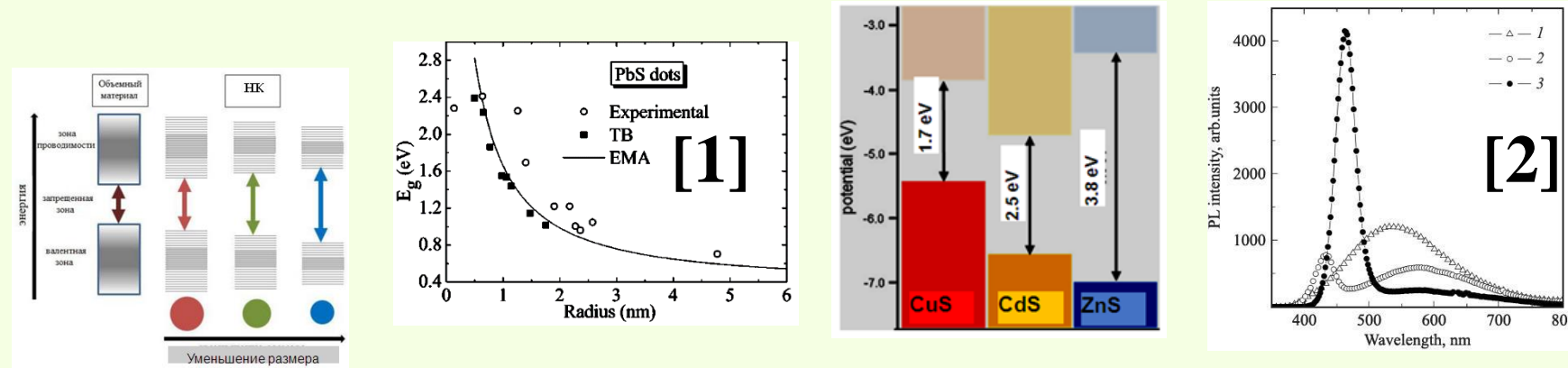


Введение

Квантово-размерный эффект в нанокристаллах:

В настоящее время достигнут существенный прогресс в синтезе и исследованиях монодисперсных нанокристаллов (НК), однако, по-прежнему, актуальна задача их получения с контролируруемыми размерами, пространственным распределением и кристаллической структурой

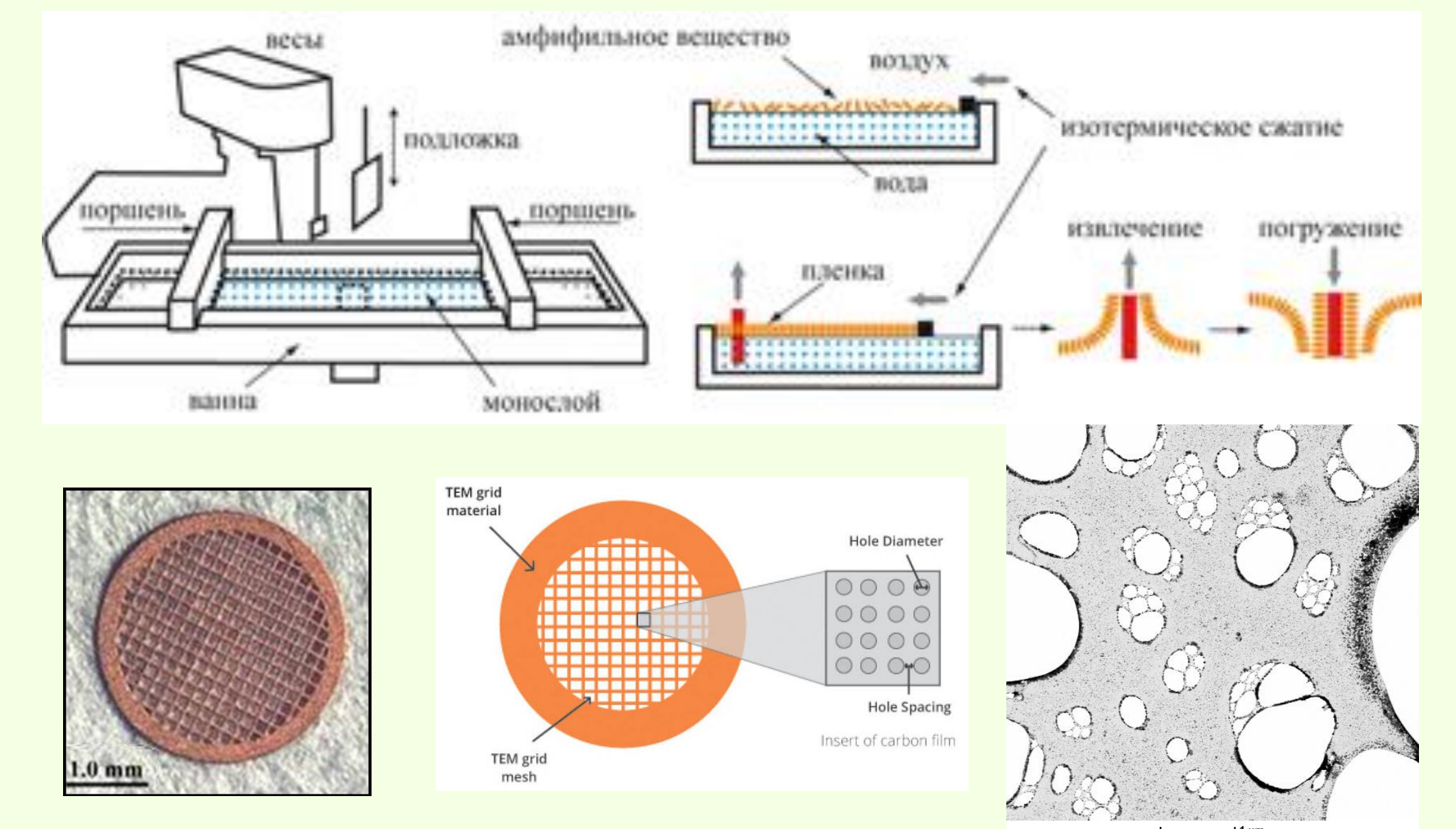
Для достижения возможностей прогнозируемого синтеза подобных материалов решающее значение имеет выявление факторов влияния на параметры итоговых продуктов синтеза, на основе анализа основных закономерностей и механизмов формирования. **Насколько может помочь ВРЭМ в решении данной задачи для исследуемой системы?**



Спектры фотолюминесценции при комнатной температуре структур с нанокристаллами CdS: 1- в матрице плёнки Ленгмюра-Блоджетт, 2- после отжига в вакууме, 3- после отжига в атмосфере аммиака

Метод Ленгмюра-Блоджетт – последовательный перенос монослоев молекул ПАВ (бегената металла $C_{21}H_{43}COO-Me$, (Me - Cd, Zn, Cu, Pb)) с поверхности водного раствора на твердую подложку

Объекты исследования
Плётки ЛБ наносились, сульфидировались и отжигались (рис.1) непосредственно на стандартных ЭМ сеточках покрытых углеродной аморфной пористой плёнкой



Исследования проводилось на электронных микроскопах Titan 80-300 (FEI) и JEM-4000EX (JEOL). ВРЭМ и СПЭМ являются адекватными методами получения прямых данных о кристаллической структуре и латеральном размере подобных объектов.

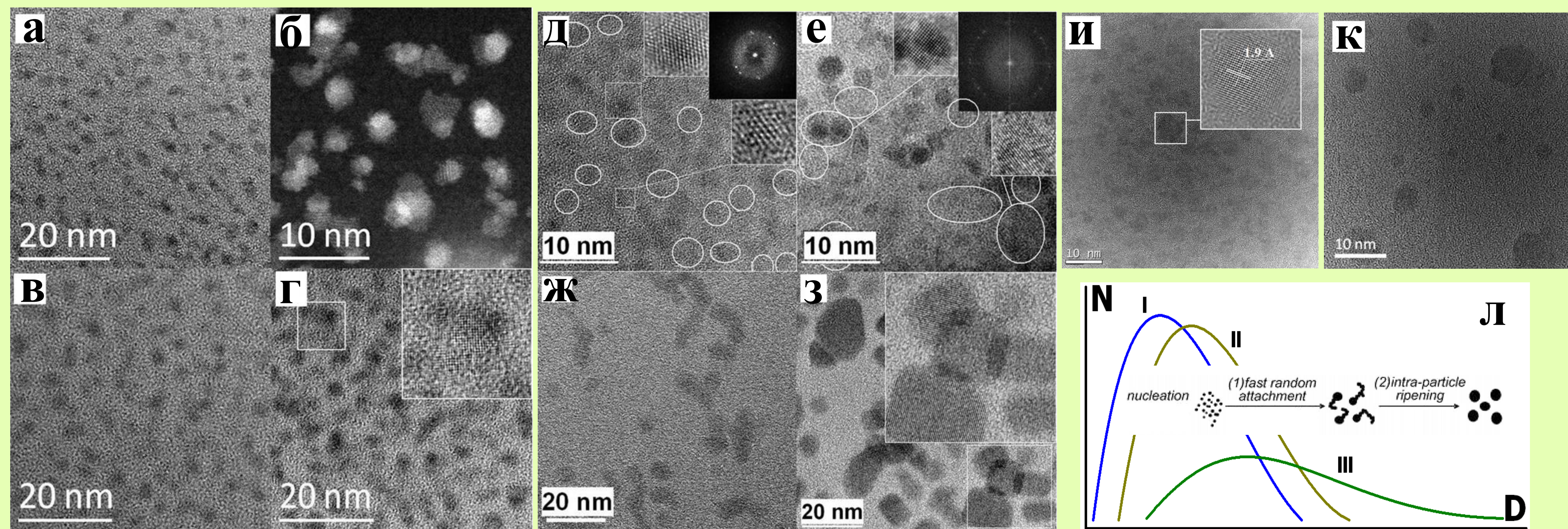
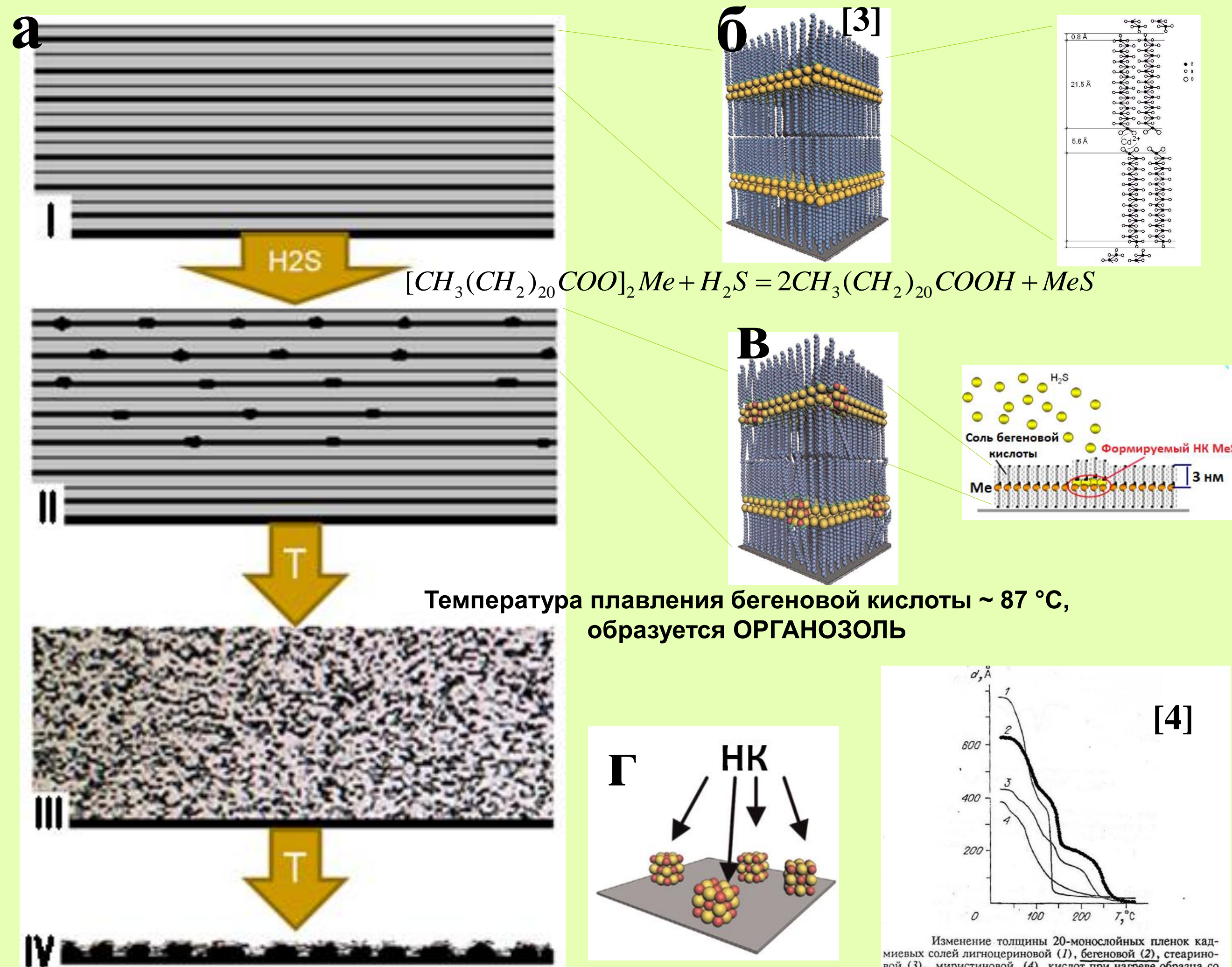


Рис.3. ВРЭМ изображения НК до отжига (а-г) (б - СПЭМ) и после отжига при 200 С (д-к*) и функции распределения НК по размерам (л) до (I) и после отжига (II и III). CdS – д, е (NH₃); (14 мс) CdZnS – и, к (350 С); (14 мс) CuS – ж; (14 мс) PbS – а-г, з (130 С) (2, 8, 14 мс);

Агрегативная устойчивость уменьшается с ростом температуры отжига (рис.4б, 3ж) и концентрации НК (рис.4в, 3з)

Агрегативная устойчивость коллоидных систем обуславливается термодинамическими и кинетическими факторами. Термодинамические факторы, действие которых направлено на снижение поверхностного натяжения и увеличение энтропии, уменьшают вероятность эффективных соударений между частицами, создают потенциальные барьеры. Кинетические факторы снижают скорость столкновения частиц и связаны в основном с гидродинамическими свойствами систем. Для реальных систем наиболее характерны смешанные факторы.

Рис.1. Этапы синтеза. Общая схема (а). После нанесения плёнки ЛБ (I-б), после сульфидирования (II-в), отжиг - термодесорбция (III-IV-г)

Механизмы роста (Движущей силой роста выступает снижение избыточной поверхностной энергии дисперсной фазы по двум возможным сценариям)
•Классический механизм – присоединение мономеров – структурных единиц среды – молекул сульфида металла. (Оствальдовское созревание, OR; изотермическая перегонка)
•Анализ многочисленных экспериментальных данных указывает на механизм формирования кристаллов, который постулирует возможность добавления крупных, по сравнению со структурными единицами среды, строительных элементов к растущему кристаллу. Важно отметить, что этот механизм не противоречит классическим моделям роста, а дополняет их. [5]

При отжиге, в процессе термодесорбции органики, происходят следующие сопровождающие друг друга процессы:

- распределение молекул MeS (свободного материала) по имеющимся НК и образованию из него новых НК;
- изотермическая перегонка (Оствальдовское созревание) – укрупнение за счет поглощения более крупными НК материала мелких НК, с сохранением энерго-выгодной формы; (рис.2б)
- формирование крупных НК за счет коалесценции (коагуляции, агрегации) мелких НК. (рис.2в)

При этом, возможно, как строго ориентированное (когерентное), так и частично ориентированное (квази когерентное) сращивание, ОА (рис.5). Такие агрегаты при определённых температуре и времени отжига рекристаллизуются, принимая энерго-выгодные формы, IPR.

ВРЭМ исследования подтверждают проявление как механизма изотермической перегонки (частицы правильной формы с ровным краем) так и ориентированного сращивания (частицы неправильной формы с резким краем). При квази когерентном механизме сращивания формируются НК неправильной формы, содержащие либо двойниковые, либо малоугловые границы с зернограницными дислокациями (рис.5).

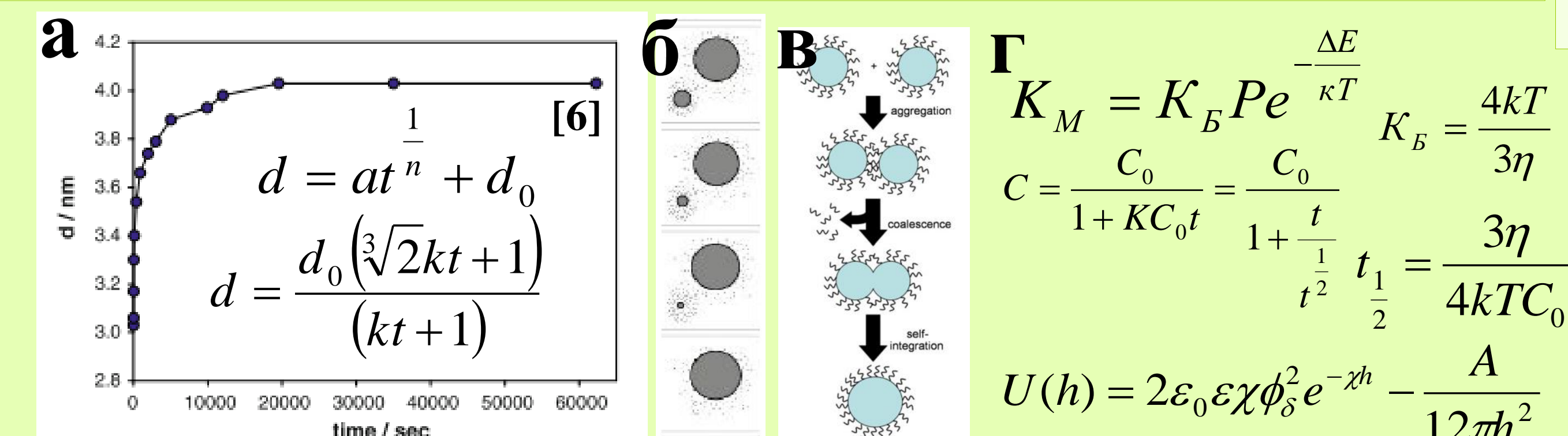


Рис.2. Изменение размера НК с течением времени, d(t) (а). Схема механизмов Оствальдовского созревания (б) и ориентированного сращивания (в). Коэффициенты медленной и быстрой коагуляции, зависимость концентрации НК от времени C(t), энергия взаимодействующих частиц по ДЛФО (г)

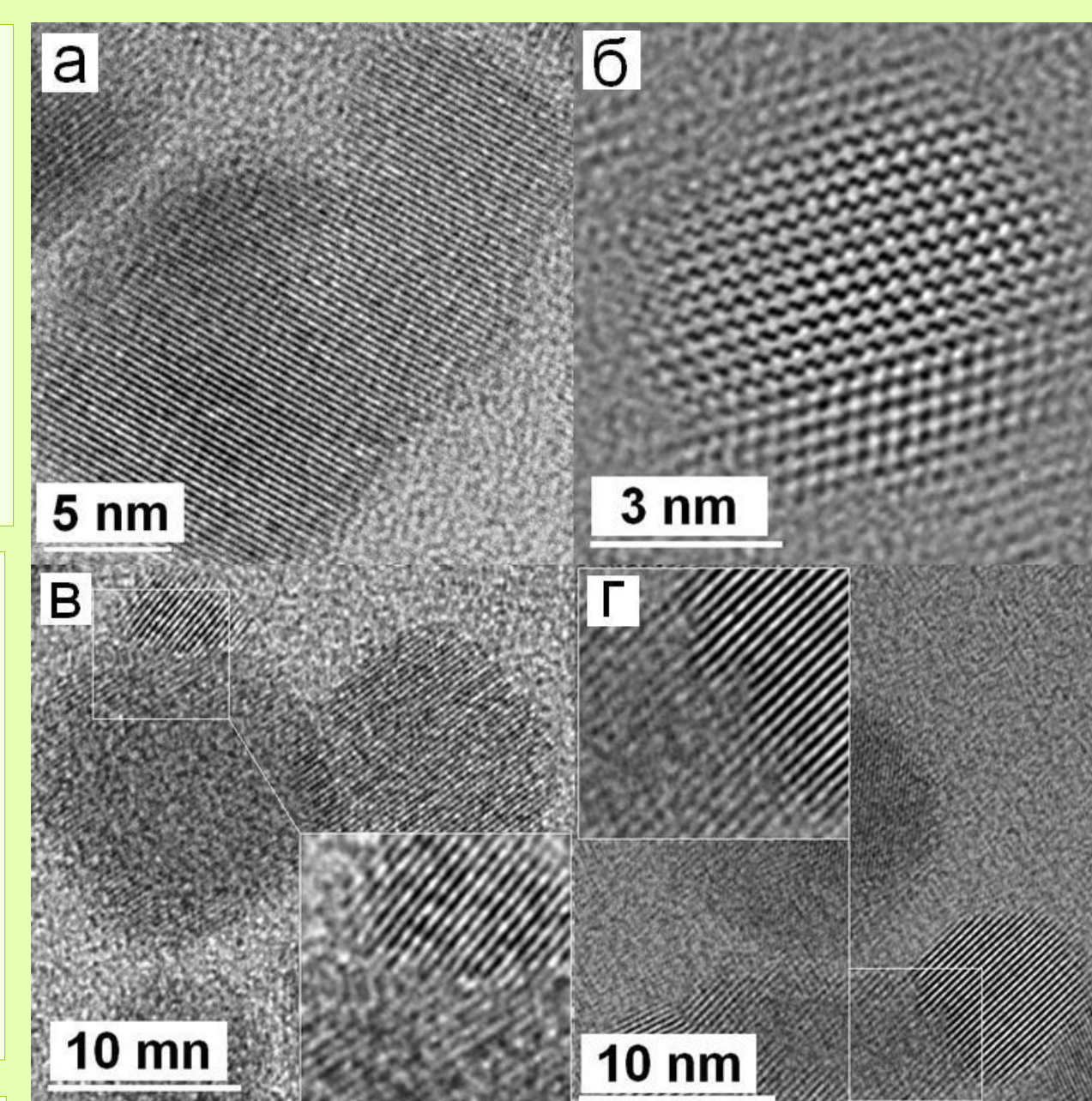


Рис.5. ВРЭМ изображения НК имеющих признаки ориентированного сращивания. Когерентного (а) и квази когерентного (б-г)

Помимо доступных для вариации параметров (температуры отжига и толщины исходной плёнки) многие дополнительные факторы влияют на характеристики итоговых продуктов синтеза. Учёт степени влияния каждого из этих факторов требует дополнительных исследований. - Влияние плёнки-подложки - Влияние сложного процесса термодесорбции расплава на зависимость от температуры параметры диффузии и растворимости материалов сульфидов металлов в расплаве - Природа конкретного сульфида металла определяет толщину и плотность органического адсорбционного слоя (AL) на НК при используемых температурах, его прочность и растворимость (рис.4в, г) - Атмосфера отжига (неорганический адсорбционный слой, окисление) (рис.3д, е, 4а). - Взаимодействия между НК, описанные в теории Дерягина Ландау Фервея Овербека (рис.2г). - Вязкость.

Ввиду отсутствия промежуточных экспериментальных данных (как, например, на рис.2а) из-за специфики эксперимента, под имеющиеся экспериментальные значения средних размеров до и после отжига можно «подогнать» любой механизм, варьируя подгоночные параметры (температуры, диффузии и поверхностной энергии материалов НК). Степень проявления конкретного механизма роста при различных условиях синтеза неясна.

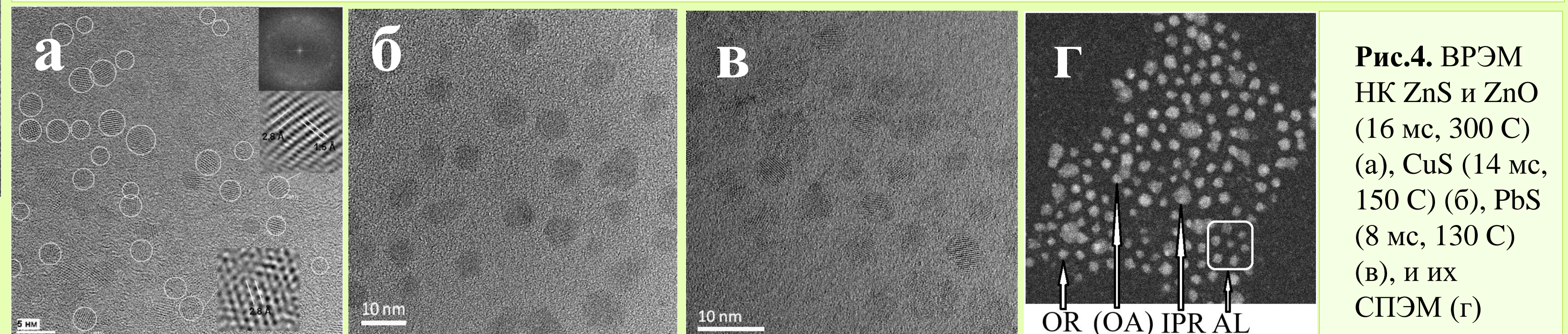


Рис.4. ВРЭМ НК ZnS и ZnO (16 мс, 300 С) (а), CuS (14 мс, 150 С) (б), PbS (8 мс, 130 С) (в), и их СПЭМ (г)

Выводы

- ВРЭМ исследования массивов НК подтверждают факт уменьшения агрегативной устойчивости с повышением температуры и концентрации дисперсной фазы; помимо этих присутствуют и другие факторы, влияющие на рост НК
- Данный метод анализа прямо или косвенно обнаруживает проявление в процессе синтеза НК каждого из описанных механизмов роста, однако затруднительно определить степень их проявления при конкретных условиях синтеза

Литература

1. Giovanni Pellegrini, Giovanni Mattei, and Paolo Mazzoldi Finite depth square well model: Applicability and limitations J of Applied Physics 97, 073706 (2005)
2. Багасв Е.А., Журавлёв К.С., Свешникова Л.Л., Щеголов Д.В. Изменение оптических свойств нанокластеров CdS, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт, при пассивации в аммиаке // Физика и техника полупроводников. - 2008.-том 42. вып. 6.- С 718-725
3. A.G.Milekhin, L.L.Sveshnikova, T.A.Duda, N.A.Yeryukov, E.E.Rodyakina, A.K.Gutakovskii, S.A.Batsanov, A.V.Latyshev, D.R.T.Zahn; Surface-enhanced Raman spectroscopy of semiconductor nanostructures. Physica E, 75 (2016), pp. 210–222
4. В.Н. Кручинин, С.М. Репинский, Л.Л. Свешникова/ Процессы термодесорбции ленгмюровских слоёв алифатических кислот и солей, журнал структурной химии, 1993 г., том 34, № 6, с. 123-130
5. Ivanov, V.K.; Fedorov, P.P.; Baranchikov, A.E.; Osiko, V.V. Russ. Chem. Rev. 2014, 83, 1204-1222
6. Katherine M. Mullaugh; George W. Luther III Growth kinetics and long-term stability of CdS nanoparticles in aqueous solution under ambient conditions J Nanopart Res (2011) 13:393–404