

06

## Структурные свойства наночастиц твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$

© В.Г. Средин<sup>1</sup>, В.Н. Никифоров<sup>1,2</sup>, В.И. Загарских<sup>1</sup><sup>1</sup> Военная академия РВСН им. Петра Великого, Балашиха  
Московской область<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
E-mail: sredinvg@rambler.ru*Поступило в Редакцию 24 ноября 2016 г.*

Показано, что наночастицы твердого раствора  $Cd_xHg_{1-x}Te$  могут быть получены методом шарового помола, но их наличие маскируется частицами более крупного размера. Методами лазерной корреляционной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии изучены их структура и распределение частиц по размерам. Получено экспериментальное подтверждение наличия композиционного разупорядочения структуры твердого раствора.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.23.45271.16583

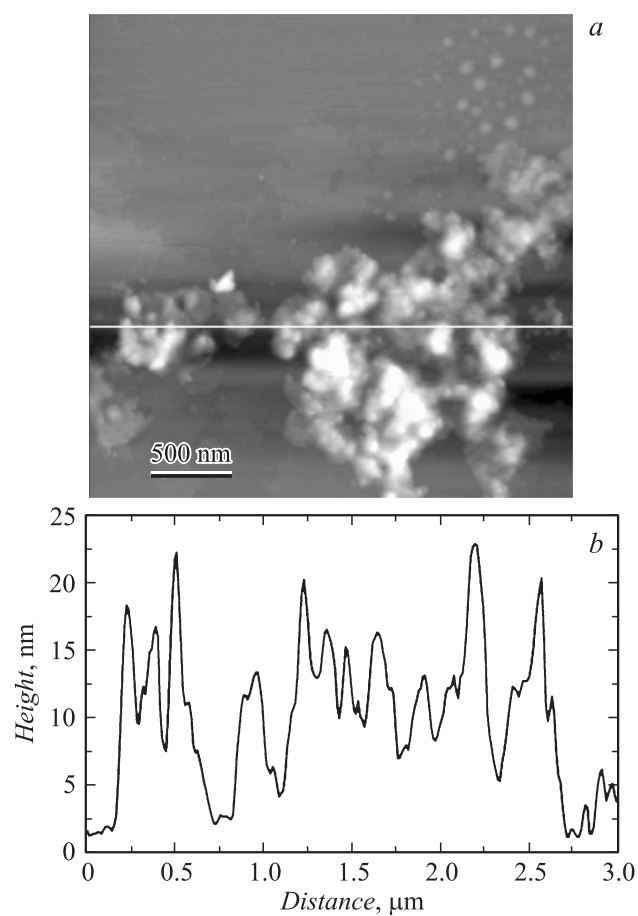
Псевдобинарные твердые растворы с изовалентным замещением  $Cd_xHg_{1-x}Te$  известны уже более 50 лет, синтез именно этого полупроводникового материала впервые был осуществлен в условиях невесомости (эксперимент проведен на орбитальной станции „Салют 6“, 1983 г.). За это время были разработаны разнообразные способы получения данного полупроводникового материала в различных формах: объемных монокристаллов, поликристаллических пленок, эпитаксиальных слоев. С помощью эпитаксиальных технологий на основе  $Cd_xHg_{1-x}Te$  были изготовлены и исследованы структуры с двумерными электронными состояниями, включая квантовые ямы и сверхрешетки. Гораздо меньше изучена наноструктурная форма этого твердого раствора: наночастицы и квантовые точки. В последнее время появились сообщения о том, что квантовые точки ряда полупроводников, в том числе и твердого раствора  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , перспективны в качестве люминесцентных меток для медицинской диагностики, а также в качестве материала для фотопреобразователей солнечной энергии нового поколения [1–3]. В работах, посвященных этому направлению, наночастицы синтезируют

вались химическими методами с использованием металлоорганических соединений. Были получены частицы размером 3–5 nm, причем они представляли собой наногетероструктуры. Так, в [4] сообщалось о синтезе пяти составов  $Cd_xHg_{1-x}Te$  с  $x$  от 0.15 до 0.85, при этом образцы представляли собой ядро из твердого раствора, окруженное стабилизирующим покрытием, обогащенным ионами либо Cd, либо Hg (quasi core/shell nano-crystals). Для медицинских приложений такие наночастицы дополнительно покрывались белковой оболочкой.

Нами была предпринята попытка получения однородных по составу наночастиц  $Cd_xHg_{1-x}Te$  без создания на них стабилизирующих покрытий путем шарового помола однородных монокристаллов  $Cd_xHg_{1-x}Te$  [5]. Цель настоящей работы состоит в исследовании структуры этих наночастиц и ее связи со структурой исходного объемного материала. Основной проблемой, связанной с используемым методом получения, является присутствие в конечном продукте фракций различного размера, отличающихся по величине друг от друга на порядки, и, как следствие, относительно малый выход наночастиц.

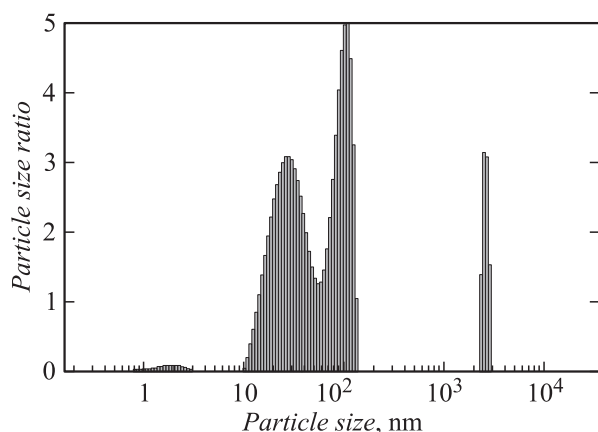
Исходный материал представлял собой однородный по составу монокристалл  $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$  массой около 0.7 g. Его дробление осуществлялось в два этапа, на первом этапе в шаровой мельнице в течение 45–50 min. Крупные фракции (500  $\mu m$  и более) раздробленного материала извлекались механически. Более мелкие, осевшие на стенках камеры и шариках вымывались дистиллированной водой с последующей сушкой. На втором этапе дробленный состав подвергался ударно-волновому воздействию в камере сохранения в водной среде. После просушки дополнительно измельченный состав подвергался рассеву на вибрационном сите, где выделялась фракция размером 10–20  $\mu m$ , в которой должны были содержаться и наночастицы. Полученные таким образом частицы материала склонны к агломерации, что свидетельствует о высоком значении их удельной поверхностной энергии, вследствие чего частицы формируются в плотные группы. Типичный вид таких скоплений представлен на рис. 1. Как видно из рисунка, в состав групп входят частицы размером от 3 до 20 nm.

Для проведения дальнейшей сепарации полученного материала по размерам некоторое количество его, прошедшее вибрационный рассев, было суспендировано в 4 ml чистой для химического анализа воды. При этом часть материала выпала в осадок, а другая образовала поверхностную пленку. Из центральной части было извлечено 0.5 ml



**Рис. 1.** *a* — изображение группы наночастиц  $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$  на поверхности размером  $3 \times 3 \mu\text{m}$ , полученное с помощью атомного силового микроскопа, *b* — профиль поверхности вдоль светлой линии.

суспензии и разбавлено до 3.5 ml водой. Проба в дальнейшем подвергалась центрифугированию при скорости 10 000 rpm в течение 5 min и обезгаживанию путем откачки форвакуумным насосом. Полученный на финальной стадии материал использовался для проведения иссле-



**Рис. 2.** Распределение наночастиц  $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ , полученных методом шарового помолла, по размерам по данным исследования корреляционного рассеяния света.

дования распределения наночастиц по размерам методом лазерной корреляционной спектроскопии.

Для этих целей использовался лазерный спектрометр динамического рассеяния света КУРС-3. Метод основан на эффекте динамического рассеяния когерентного излучения в мелкодисперсной среде, взвешенной в жидкости или газе с известными характеристиками. В данном методе путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света определяется коэффициент диффузии, а по его величине в приближении модели Стокса–Эйнштейна для рассеивающих частиц рассчитываются их характерные размеры, чаще всего радиус в предположении о сферической форме частиц. В действительности данный метод позволяет установить эффективный гидродинамический радиус, который несколько отличается от реального. Результаты спектральных исследований выделенной в итоге фракции представлены на рис. 2 и таблице.

Приведенные спектры обладают полной воспроизводимостью. Гистограмма и численные данные, представленные в таблице, получены в едином цикле измерений и являются их непосредственным результатом. В первом столбце таблицы представлены средние значения измерен-

Распределение наночастиц  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  по размерам, полученное методом лазерной корреляционной спектроскопии

Средний диаметр, nm	Рассеяние фракцией, %	Массовая доля фракции, %
2691.82	9.18	0.1
99.03	40.44	12.87
29.66	49.08	57.84
1.68	1.3	29.1

ных диаметров рассеивающих объектов, в последующих столбцах — интенсивность рассеяния света соответствующей фракцией наночастиц и относительное содержание наночастиц соответствующего размера в исследуемой пробе. Информация в каждой строке таблицы соответствует отдельной фракции наночастиц гистограммы. Как показали измерения, основная масса частиц имеет размер 1.68 nm (29.1 wt.%) и 25.6 nm (57.84 wt.%). Отметим, что первый из указанных размеров соответствует всего двум периодам решетки  $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ . Бимодальность распределения частиц размером более 10 nm (рис. 2) отмечалась и для ряда других систем наночастиц [6,7].

Важными характеристиками наночастиц являются степень упорядоченности их внутренней структуры, вид реальной поверхности, их форма и размеры, причем при синтезе наночастиц полупроводниковых соединений из элементарных компонентов их структура может отличаться от всех известных форм симметрии кристаллической решетки соответствующего объемного материала [8]. Нами предполагалось, что при дроблении монокристалла образующиеся наночастицы должны сохранять структуру исходного твердого раствора с некоторыми искажениями в результате механической деформации. Действительно, предварительные результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают это предположение, и полученные наночастицы обладают кубической симметрией. При этом вид дифрактограмм наночастиц существенно отличается от вида дифрактограммы монокристалла, из которого наночастицы были получены. Она содержит линии, относящиеся к трем различным фракциям наночастиц, обладающих структурой сфалерита:  $\text{HgTe}$  (параметр решетки  $a = 6.46000 \text{ \AA}$ ), наночастиц твердого раствора  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  с  $a = 6.46544 \text{ \AA}$  (соответствует параметру решетки

объемного монокристалла с составом  $x \approx 0.2$ ). Для третьей фракции  $a = 6.46900 \text{ \AA}$  превышает постоянную решетки  $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$  и по значению соответствует составу с  $x \approx 0.5$  для объемных монокристаллов. Пики для наноструктурированного материала значительно уширены по сравнению с пиками для массивного монокристалла, что характерно для наночастиц [8,9].

Мы считаем, что обнаруженный нами эффект связан с композиционным беспорядком, присущим всем твердым растворам полупроводников с изовалентным замещением: катионы (в нашем случае) случайным образом замещают регулярные узлы катионной подрешетки так, что номинальное соотношение между ними ( $x = 0.2$ ) выполняется в среднем для всей системы с локальными отклонениями от стехиометрического состава твердого раствора в малых по объему областях. При дроблении монокристалла отдельные наночастицы образуются и такими нестандартными областями, причем с тем большей вероятностью, чем меньше размер наночастиц. Поэтому мы предполагаем, что наличие наночастиц теллурида ртути, изначально отсутствующего в исходном объемном материале, связано с фракцией наночастиц размером  $1.68 \text{ nm}$ . При этом относительный избыток ионов Cd, которые оказались „лишними“ при образовании локальных областей HgTe, должны формировать наночастицы, в которых состав твердого раствора смещен в сторону  $x > 0.2$ . Это предположение коррелирует с наличием в дифрактограммах наночастиц с  $a = 6.46900 \text{ \AA}$ , которые, по-видимому, также принадлежат фракции с размером  $1.68 \text{ nm}$ .

В соответствии с нашим предположением в наночастицах твердого раствора  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  с большим содержанием теллурида кадмия по аналогии должна присутствовать и его фракция. Очевидно, что обнаруженный эффект отклонения состава наночастиц твердого раствора, полученных дроблением монокристаллической фазы, от его номинального значения  $x$  должен наблюдаться для наночастиц любых твердых растворов замещения, полученных методом дезинтеграции

Отметим, что экспериментально существование композиционного беспорядка в решетке твердых растворов полупроводников  $A^{II}B^{VI}$  было обнаружено ранее при исследовании экситонных спектров отражения, в которых разупорядочение решетки проявлялось в искривлении спектральной линии основного состояния экситона [10], а также в неоднородном ее уширении [11].

Таким образом, показано, что методом шарового помола можно получить наночастицы твердого раствора  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ , обладающие

симметрией объемного материала, однако их наличие маскируется присутствием частиц более крупного размера.

Авторы выражают глубокую признательность В.Л. Берковицу и его сотрудникам за помощь в проведении исследований и полезное обсуждение полученных результатов.

## Список литературы

- [1] *Feteiha M., Ameen M.* // J. Power Energy Eng. 2013. № 1. P. 67–72.
- [2] *Kershaw S.V., Burt M.G., Harrison M.T.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 1694–1698.
- [3] *Разумов В.Ф.* // УФН. 2016. Т. 186. № 12. С. 1368–1386.
- [4] *Cai W.J., Jiang L.M., Yi D.M.* et al. // Langmuir. 2013. V. 29. Iss. 12. P. 4119–4127.
- [5] *Средин В.Г., Никифоров В.Н., Загарских В.И.* // Тр. XXIV Междунар. науч.-техн. конф. и школы по фотоэлектронике и приборам ночного видения. М., 2016. С. 387–389.
- [6] *Nikiforov V.N., Oxengendler B.L., Sredin V.G.* et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 291. P. 012009.
- [7] *Булычев Н.А., Казарян М.А., Никифоров В.Н.* и др. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 9. С. 105–110.
- [8] *Ворох А.С., Ремпель А.А.* // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 1. С. 143–148.
- [9] *Набережнов А.А., Петрунин А.А., Совестнов А.Е.* и др. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 24. С. 89–94.
- [10] *Суслина Л.Г., Поздняков И.В., Средин В.Г.* и др. // Физическая электроника. 1972. № 5. С. 33–35.
- [11] *Areshkin A.G., Suslina L.G., Fedorov D.L.* // Phys. Status Solidi B. 1989. V. 154. Iss. 2. P. 609–621.