

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР ТЕЛЛУРА МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

© 2022 г. Г. Н. Кожемякин^{1,*}, Ю. С. Белов², В. В. Артемов¹, М. К. Труфанова³, И. С. Волчков¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Калужский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга, Россия

³ Луганский государственный университет им. Владимира Даля, Луганск, Украина

*E-mail: genakozhemyakin@mail.ru

Поступила в редакцию 08.12.2021 г.

После доработки 08.12.2021 г.

Принята к публикации 10.12.2021 г.

Наноструктуры теллура получены на стеклоглеродных подложках методом термического испарения в атмосфере аргона. Компьютерная обработка электронных микрофотографий позволила определить размеры и форму частиц Те. Установлено, что конденсация Те в течение 10, 20 и 30 с на стеклоглеродных подложках обеспечила формирование частиц двух типов: сферической формы и в виде нанопроволок размером от 10 до 600 нм. Увеличение времени конденсации Те до 30 с способствовало увеличению количества нанопроволок в 500 раз и сферических микрочастиц в 5 раз.

DOI: 10.31857/S0023476122030122

ВВЕДЕНИЕ

Оригинальные свойства теллура стимулируют интерес к изучению его получения и поведения его нанообъектов. Известно, что Те кристаллизуется в гексагональной кристаллической структуре [1, 2]. В твердом состоянии Те состоит из длинных спиральных параллельных цепочечных молекул [3–5]. Связь между атомами в цепочках ковалентная, а между цепочками – Ван-дер-Ваальсова. Это способствует анизотропии кристаллов Те и их легкой раскалываемости параллельно осям цепочек. Те является полупроводником *p*-типа с шириной запрещенной зоны 0.35 эВ при комнатной температуре [6, 7].

Практический интерес к Те как к материалу для фотоники способствовал разработке методов получения его наноструктур. Следует отметить химические методы, обеспечивающие получение микро- и наночастиц Те различной конфигурации. Пленки Те со сформированными на их поверхности нанопроволоками получали из газовой фазы в условиях термохимической активации и молекулярно-лучевой эпитаксии [8, 9]. Селективным синтезом гидротермального процесса в присутствии поливинилпирролидона в течение 4 ч были получены монокристаллические нанопроволоки Те диаметром 4–9 нм, продемонстрировавшие люминесценцию в области голубой и фиолетовой длин волн [10, 11]. Увеличение времени такого синтеза до 24 ч обеспечило получение микролент шириной до 800 нм и длиной не-

сколько десятков микрометров. Методами химического осаждения из паровой фазы синтезированы наноленты Те шириной от 50 до 300 нм с использованием порошка теллурида алюминия и воды [12]. Испарением мишени Те чистотой 99.9% импульсным лазером с длиной волны 532 нм при мощности одного импульса 80 мДж были получены наночастицы Те размером от 10 до 300 нм на подложке монокристаллического кремния [13]. Измерена фототермальная конверсия солнечного излучения наночастицами Те, достигающая 85%. Эти частицы проявляли также плазмонный эффект в диапазоне длин волн от ультрафиолетового до инфракрасного. Благодаря диспропорционированию теллурида натрия в водном аммиаке при температуре около 180°C формировали нанотрубки Те [14]. Для получения наночастиц Те размером от 25 до 80 нм при комнатной температуре разработан химический метод с использованием теллурида натрия в смеси кислот при комнатной температуре [15]. Большинство наночастиц Те имели гексагональную структуру. В полученной смеси наночастиц кроме Те присутствовали частицы меди и углерода. Нанопроволоки Те игольчатого типа диаметром от десятков до сотен нанометров были получены синтезом низкотемпературной сольватермальной реакции [16]. Увеличение длительности синтеза способствовало формированию из нанопроволок Те структур “цветочного” типа. В этих структурах Те обнаружена люминесценция в диапазоне голубого и фиолетового длин

волн. Расчеты зонной структуры указывают на проявление у Te свойств топологических изоляторов при определенных условиях их формирования [17]. Изучение наноструктур Te свидетельствует о перспективности их применения для создания приборов фотоники. Однако известными методами получают наноструктуры Te с сопутствующими примесями, которые отрицательно влияют на фотоэлектрические свойства. В этой связи представляет интерес развитие методов получения наночастиц Te, обеспечивающих минимальное содержание неконтролируемых примесей.

В данной работе изучены условия формирования наноструктур Te термическим испарением в атмосфере аргона. Для определения размеров и формы наночастиц Te применяли метод компьютерного анализа микрофотографий, полученных под сканирующим электронным микроскопом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы Te осаждали на стеклоглеродные подложки методом термического испарения в среде высокочистого аргона. В кварцевый тигель, установленный в нагревателе вакуумной камеры, помещали поликристаллический Te чистотой 99.9999% массой ~1 г. Вследствие летучести Te при температурах ниже температуры его плавления 449.5°C и нормальном давлении его нагрев проводили в атмосфере высокочистого аргона при избыточном давлении 1.2×10^5 Па. После достижения температуры плавления Te испарение проводили при более низком давлении 0.7×10^5 Па. Для получения наночастиц Te на нескольких подложках при идентичных температурных условиях испарения кварцевый тигель с расплавом был закрыт танталовой крышкой, имеющей одно отверстие диаметром 5 мм на расстоянии 15 мм от его центра. Это позволило обеспечить направленный поток атомов Te диаметром ~5 мм. На вращающемся штоке был закреплен танталовый диск с четырьмя отверстиями диаметром 5 мм, который устанавливался на расстоянии 20 мм выше танталовой крышки. Над каждым отверстием на верхней поверхности диска фиксировали три подложки из стеклоглерода марки СУ 2000 и одну кварцевую. Поворот диска на 90° обеспечивал установку каждой подложки над отверстием с испаряющимся Te. Температура подложек составляла ~95°C. Начало испарения Te определяли по изменению прозрачности кварцевой подложки, которая фиксировалась первой над отверстием в танталовой крышке тигля.

На трех стеклоглеродных подложках в течение 10, 20 и 30 с проводили конденсацию частиц Te. Область формирования наночастиц на подложке имела форму круга диаметром 5 мм. После этого образцы с частицами Te на стеклоглерод-

ных подложках охлаждали до комнатной температуры.

Распределение nano- и микрочастиц Te на стеклоглеродных подложках и измерение концентрационного профиля образцов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) в электронном сканирующем микроскопе JSM 7401F. Рентгеноструктурный анализ наноструктур Te проводили с помощью дифрактометра Miniflex 600 (Rigaku, Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. Расшифровку дифрактограмм выполняли с помощью программы HighScore Plus с кристаллографической базой данных ICSD. С помощью метода интеллектуального анализа изображений изучали особенности формирования наноструктур Te.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испарение расплава Te в атмосфере высокочистого аргона в течение 10, 20 и 30 с обеспечило формирование частиц Te размером от 17 до 600 нм. Отметим, что при конденсации в течение 10 с наблюдались сферические nano- и микрочастицы Te (рис. 1а). В этих условиях конденсации микрочастицы состояли из нескольких сферических наночастиц. Одновременно со сферическими наночастицами в этих условиях формировались нанопроволоки Te длиной до 200 нм. Однако при времени конденсации 20 с наблюдалось формирование нанопроволок Te диаметром до 90 нм и длиной до 400 нм, а также крупных частиц размером ~1 мкм, состоящих из объединившихся сферических nano- и микрочастиц Te (рис. 1б). Увеличение времени конденсации до 30 с способствовало увеличению количества и размеров нанопроволок и сферических микрочастиц Te с формированием “цветочного” изображения (рис. 1в), ранее установленного при получении микрочастиц Te методом низкотемпературной двухфазной сольвотермической реакции [14]. При времени осаждения Te 30 с наблюдались микрочастицы гексагональной формы, подобной элементарной ячейки Te размером до 650 нм (рис. 1в–1д).

Методом рентгеновской дифракции удалось выявить Te (карточка ICDD 01–085–0559) только на образце со временем конденсации 30 с (рис. 1в) вследствие высокой аморфности стеклоглеродной подложки и малого содержания наноструктур Te на ее поверхности. Дифракционная картина этого образца (рис. 2) имеет пять пиков при $2\theta = 24^\circ, 26^\circ, 43.8^\circ, 54^\circ$ и 77.8° , которые соответствуют индексам (100), (002), (101), (004) и (110) кристаллической структуры теллура и графита. Причем только первый пик Te превысил дифракционное отражение графита, что может свидетельствовать о преимущественной ориентации

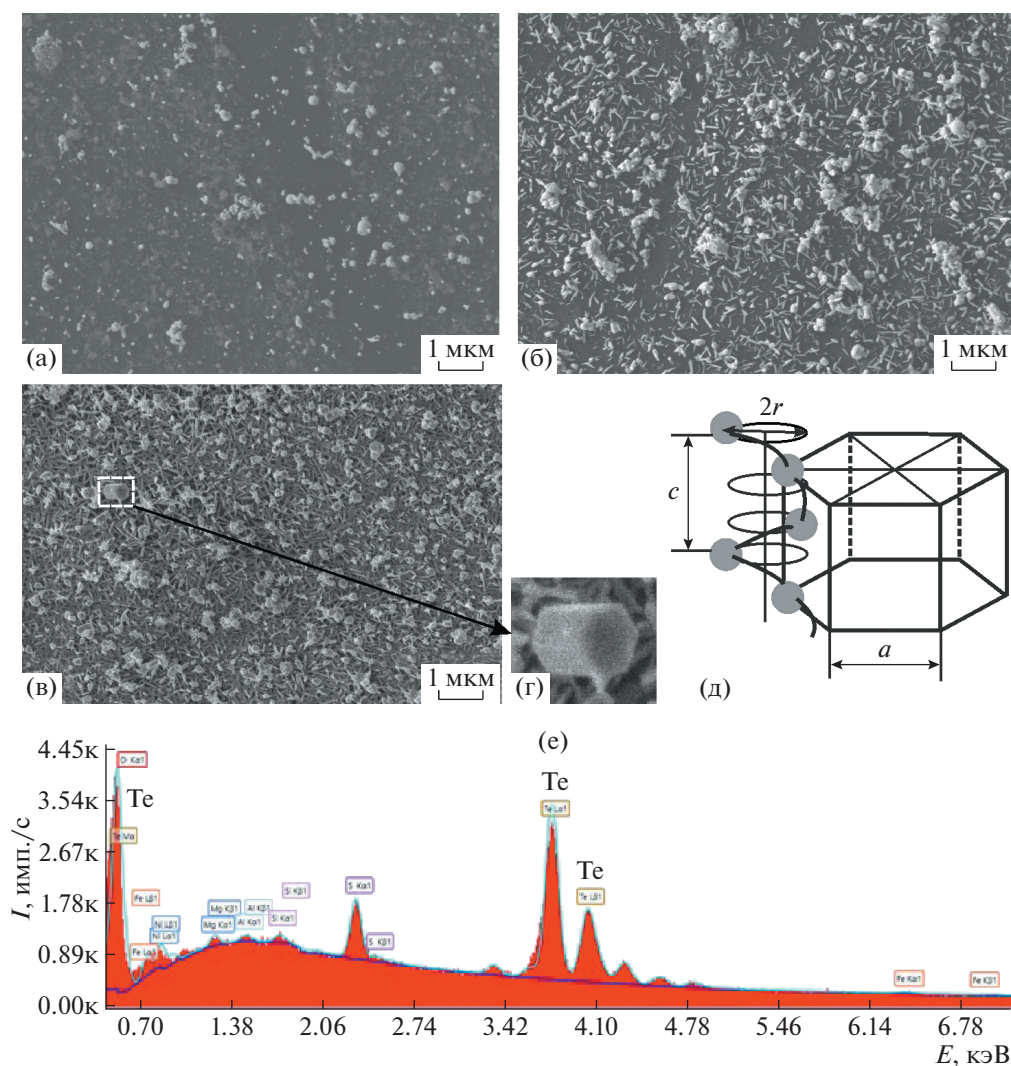


Рис. 1. Изображения частиц Те на стеклоуглеродной подложке, полученные при времени конденсации: а – 10, б – 20, в – 30 с, г – гексагональная структура частицы Те, д – изображение элементарной ячейки Те, е – ЭДС-спектр распределения элементов. Над пиками указаны линии излучения химических элементов.

(100) структур теллура при их различной ориентации, показанной на рис. 1. Однако высокая степень аморфности подложки из стеклоуглерода и малая концентрация наночастиц, а также близкие углы отражения стеклоуглерода с углами Те не позволили выявить другие кристаллографические ориентации, которые были обнаружены при измерениях на подложках из мусковита и сапфира [9], а также в специальном полимерном растворителе [16]. В [18] полагают, что в структуре стеклоуглерода атомы углерода образуют перекрестные связывающие графитоподобные слои различной ориентации. Значительная ширина пиков графита на рис. 2 свидетельствует о графитоподобной (карточка ICDD 03–065–6212) структуре стеклоуглерода, близкой к аморфной.

Результаты измерения концентрации элементов на поверхности стеклоуглеродной подложки

при времени конденсации 30 с методом ЭДС свидетельствуют о наличии Те с концентрацией ~ 0.54 ат. % (рис. 1е).

Для определения характерных особенностей формообразования конденсированных частиц Те применили компьютерную обработку изображений. Предварительно проведены адаптивное удаление шума и повышение контрастности микрофотографий. Адаптивное снижение цифрового шума выполняли с применением медианного фильтра и размытия по Гауссу. Это позволило получить контрастные границы частиц Те на обработанных таким образом микрофотографиях (рис. 3б). Размер и плотность частиц Те определяли по их количеству на микрофотографиях каждого образца.

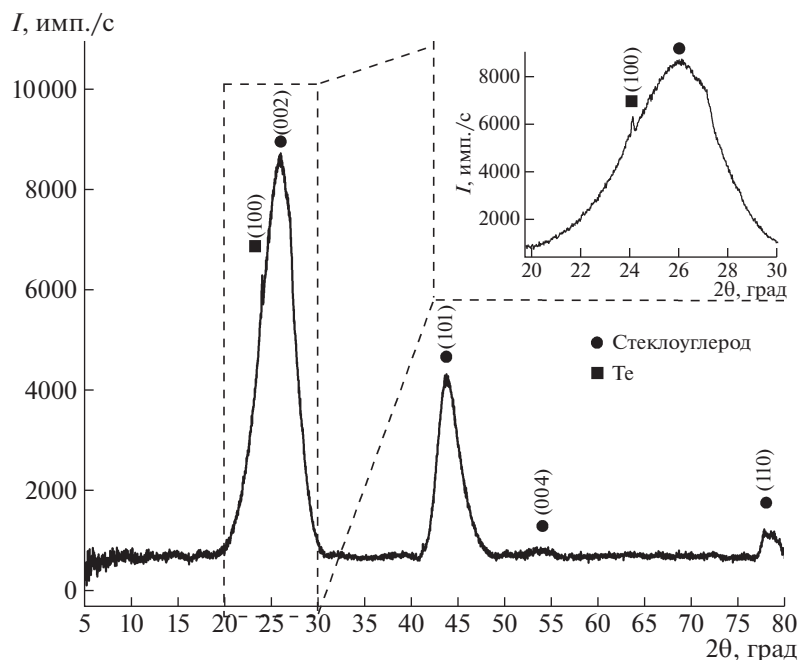


Рис. 2. Дифрактограмма микро- и нанокристаллов Те на подложке стеклоуглерода, полученных при времени конденсации 30 с.

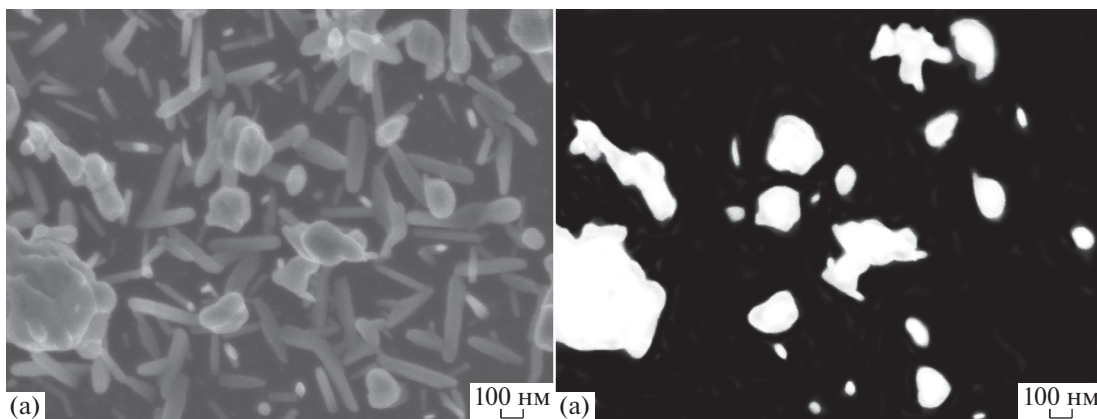


Рис. 3. Изображения частиц Те на стеклоуглеродной подложке, полученные при времени конденсации 20 с: а – СЭМ-изображения частиц Те, б – изображение частиц Те после удаления шума, повышения контрастности и выделения участков с характерными микрочастицами.

Компьютерная обработка микрофотографий позволила определить количественные параметры полученных nano- и микроструктур Те. При времени конденсации 10 с на стеклоуглеродных подложках формировались nano- и микрочастицы Те в основном сферической формы размером 10–400 нм (рис. 4а, 4б). В этих условиях конденсации плотность nano- и микрочастиц Те сферической формы составила $S_n = 32.8 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ и $S_m = 14.1 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ соответственно. Наряду со сферическими частицами при времени конденса-

ции 10 с была определена плотность нанопроволок $S_{nw} = 1.4 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ при их диаметре от 20 и до 100 нм и длине до 400 нм (табл. 1).

Увеличение времени конденсации Те до 20 с обеспечило возрастание количества сферических частиц и крупных микрочастиц различной формы размером до 4 мкм. Между сферическими частицами формировались nano- и микропроволоки различной ориентации длиной до 400 нм диаметром около 80 и 110 нм соответственно. При этом наблюдалось уменьшение плотности nano-

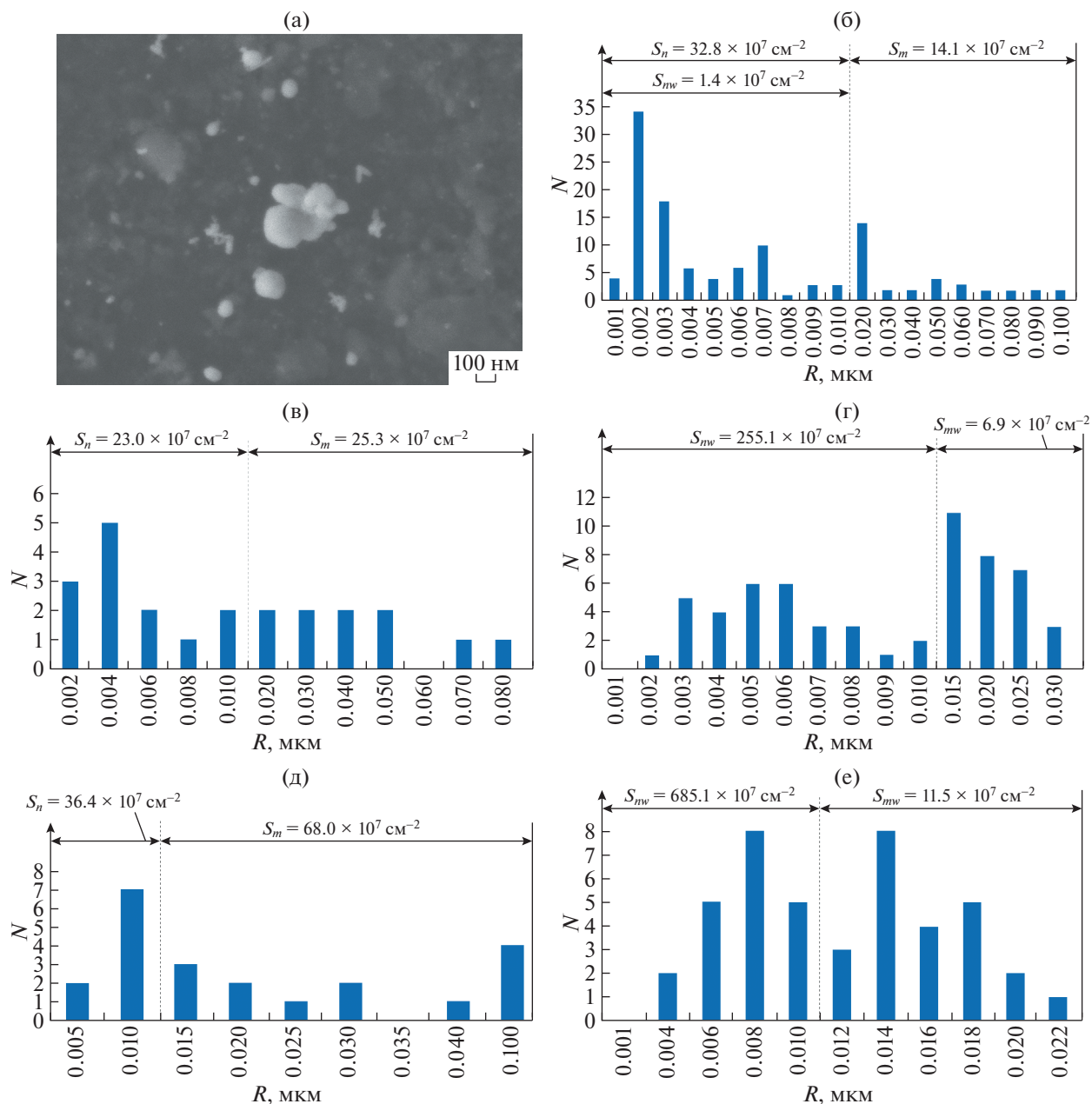


Рис. 4. СЭМ-изображение частиц Те, полученных при времени конденсации 10 с (а). Зависимости количества частиц Те (N) от их размеров (R) на микрофотографиях с учетом плотности распределения наночастиц (S_n) и микрочастиц (S_m) при времени конденсации: б – 10, в, г – 20, д, е – 30 с.

частиц на 30% при увеличении в 2 раза плотности микрочастиц (рис. 4в, 4г). При данном времени конденсации Те увеличилось количество нанопроволок в 180 раз и образовались микропроволоки.

Дальнейшее увеличение времени конденсации Те до 30 с способствовало значительному увеличению количества сферических нано- и микрочастиц, а также нано- и микропроволок (рис. 4д, 4е). Причем размеры нанопроволок не-

значительно отличались от их размеров, полученных при времени конденсации 20 с. Вероятно, формирование одновременно сферических наночастиц и нанопроволок может быть результатом особенности физико-химического взаимодействия осевших на стеклоуглеродную подложку атомов Те, что определяет их форму.

Отметим, что увеличение времени конденсации до 30 с способствовало увеличению количества и размеров частиц Те: сферических микроча-

Таблица 1. Плотность нано- и микрочастиц Те, осажденных на стеклоуглеродных подложках

Время конденсации, с	Сферические частицы		Проволоки	
	Наночастицы $S_n, 10^7 \text{ см}^{-2}$	Микрочастицы $S_m, 10^7 \text{ см}^{-2}$	Нанопроволоки $S_{nw}, 10^7 \text{ см}^{-2}$	Микропроволоки $S_{mw}, 10^7 \text{ см}^{-2}$
10	32.8	14.1	1.4	
20	23.0	25.3	255.1	6.9
30	36.4	68.0	685.1	11.5

стиц в 5 раз при незначительном (11%) увеличении наночастиц; нанопроволок в 500 раз, а микропроволок – в 2 раза.

держке Министерства образования и науки России (проект RFMEFI62119X0035).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нано- и микроструктуры Те размером от 10 до 600 нм получены методом термического испарения в атмосфере аргона. Показано, что при конденсации Те в течение 10–30 с на стеклоуглеродных подложках формируются нано- и микрочастицы Те сферической формы и в виде нанопроволок. Методом рентгеновской дифракции выявлена преимущественная ориентация (100) частиц Те на стеклоуглеродной подложке. Структура стеклоуглеродной подложки близка к аморфной. Компьютерная обработка электронных микрофотографий позволила установить, что при времени конденсации 10 с на стеклоуглеродных подложках формировались нано- и микрочастицы Те сферической формы размером 10–400 нм, а также нанопроволоки длиной до 400 нм. Увеличение времени конденсации Те до 20 с обеспечило возрастание в 2 раза количества сферических микрочастиц размером до 4 мкм и нанопроволок в 180 раз. При этом времени конденсации наблюдалось также уменьшение плотности наночастиц на 30% при увеличении в 2 раза плотности микрочастиц. Время конденсации Те 30 с способствовало увеличению количества сферических наночастиц на 11%, микрочастиц в 5 раз, нанопроволок в 500 раз, а микропроволок в 2 раза. Результаты данной работы продемонстрировали возможность получения методом термического испарения в атмосфере аргона на стеклоуглеродных подложках наноструктур теллура сферической формы и в виде нанопроволок.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при под-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.
2. Tanaka Sh. // *Oyo Buturi*. 1971. V. 40. P. 594.
3. Лебедь А.Б., Набойченко С.С., Шунин В.А. Производство селена и теллура на ОАО “Уралэлектромедь”: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 112 с.
4. Gromnitskaya E.L., Yagafarov O.F., Stalgorova O.V. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. P. 165503.
5. Voloshina E., Rosciszewski K., Paulus B. // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. P. 045113.
6. Anzin V.B., Eremets M.I., Kosichkin Y.V. et al. // *Phys. Status Solidi. A*. 1977. V. 42. P. 385.
7. Junginger H.-G. // *Solid State Commun.* 1967. V. 5. P. 509.
8. Михайлов В.И., Буташин А.В., Каневский В.М. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования*. 2011. № 6. С. 97.
9. Муслимов А.Э., Буташин А.В., Михайлов В.И. и др. // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 4. С. 616.
10. Qian H.-Sh., Yu Sh.-H., Gong J.-Y. et al. // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 3830.
11. Lan W.-J., Yu Sh.-H., Qian H.-Sh. et al. // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 3409.
12. Geng B.Y., Lin Y., Peng X.S. et al. // *Nanotechnology*. 2003. V. 14. P. 983.
13. Ma Ch., Yan J., Huang Y. et al. // *Sci. Adv.* 2018. V. 4. P. 9894.
14. Mo M.S., Zeng J.H., Liu X.M. et al. // *Adv. Mater.* 2002. V. 14. P. 1658.
15. Kurimella V.R., Kumar K.R., Sanasi P.D. // *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 4. P. 209.
16. Wang S., Guan W., Ma D. et al. // *Cryst. Eng. Commun.* 2009. V. 12. P. 166.
17. Hirayama M., Okugawa R., Ishibashi Sh. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 114. P. 206401.
18. Noda T., Inagaki M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1964. V. 37. № 10. P. 1534.