

03,11,12

## Структурные и фазовые особенности наночастиц селенида цинка, полученных лазерным испарением

© А.М. Мурзакаев, В.В. Осипов, В.В. Платонов

Институт электрофизики УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: amurzak@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 мая 2022 г.

В окончательной редакции 10 мая 2022 г.

Принята к публикации 14 мая 2022 г.

Сообщается о первом получении слабоагломерированных нанопорошков селенида цинка путем испарения в аргоне мишени соответствующего химического состава с помощью волоконного иттербиевого лазера. Наночастицы имеют форму многогранников и, реже, сфер со средним размером 18 нм. По данным рентгенофазового анализа, полученные нанопорошки содержат две фазы: стабильную кубическую фазу (сфалерит, 40 wt.%) и метастабильную гексагональную фазу (вюрцит, 60 wt.%). Анализ данных, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, показал, что большая часть наночастиц имеет структурные дефекты. Из-за сверхстехиометрии в наночастицах образуются дефекты кристаллической структуры типа кристаллографического сдвига. Обнаружены фазы Магнели и дефекты Уодсли, а также различного рода гетерогенности внутри частиц.

**Ключевые слова:** лазерное испарение, селенид цинка, наночастицы, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, дефекты, фазовый состав, кристаллографический сдвиг, фаза Магнели, дефекты Уодсли.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53318.375

### 1. Введение

Селенид цинка ZnSe является типичным представителем полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$  и относится к сложным полупроводникам. Первый лазер на ZnSe, легированном *d*-элементами, был создан в 1996 г. [1], и с этого момента интерес к этому материалу не угасает [2,3]. Подобные лазеры являются перспективными для контроля загрязнений окружающей среды, в медицине и других приложениях. Кроме лазерных технологий важные направления использования ZnSe связаны с созданием высокоэффективных сцинтилляционных детекторов, применяемых в ядерной физике, биологии, медицине и в других областях. При нормальных условиях ZnSe существует в кубической фазе со структурой сфалерита  $F\bar{4}3m$  и в гексагональной фазе со структурой вюрцита  $P6_3mc$  [4–7]. Для краткости эти фазы соответственно обозначают как *s*-ZnSe и *w*-ZnSe. Чистые кристаллы *w*-ZnSe [8] и *s*-ZnSe [9] были получены с *n*- и *p*-типом проводимости. Тип проводимости зависит от способа их получения, наличия легирующих примесей и концентрации собственных избыточных компонентов. При избытке Zn кристаллы обладают проводимостью *n*-типа, а при избытке Se — *p*-типа. Известно, что для кристаллов ZnSe, выращенных из расплава, характерно наличие избыточного селена [10]. Одним из

перспективных направлений является создание керамических активных элементов из нанопорошков ZnSe. Полученные различными методами порошки из этого материала привлекли большое внимание благодаря их научному и технологическому значению [11–20]. Метод лазерного синтеза, заключающийся в испарении мишени соответствующего химического состава лазерным излучением с интенсивностью  $\sim 1 \text{ MW/cm}^2$  и высокой средней мощностью и в последующей конденсации пара в потоке несущего газа, позволяет получать слабоагломерированные наночастицы со средним размером порядка 10 нм [21,22]. В этом случае формирование наночастиц происходит при охлаждении лазерного факела за короткое время  $\sim 1 \text{ ms}$ , что сопровождается вихревым перемешиванием пара и образующихся наночастиц с потоком буферного газа. Можно сказать, что условия образования наночастиц являются неравновесными и могут отличаться друг от друга в разных местах лазерного факела. В этой связи важно знать характеристики получаемых наночастиц, что позволит оценить возможность их применения для различных технологий.

В настоящей работе приведены результаты исследования морфологии, структурных и фазовых особенностей полученного с помощью волоконного иттербиевого лазера нанопорошка ZnSe, как на уровне отдельных наночастиц, так и нанопорошка в целом.

## 2. Материалы, методы получения и исследований

### 2.1. Методика получения наночастиц

Для получения нанопорошков использовалась экспериментальная установка [22,23], доработанная в части сбора нанопорошка. Испарение мишеней производилось с помощью сфокусированного излучения волоконного иттербиевого лазера ЛС-07Н. Для снижения разбрызгивания из кратера микронных капель расплава фокусное расстояние линзы было увеличено до 600 mm, а лазер работал в импульсно-периодическом режиме. Длительность прямоугольных импульсов излучения и период их следования составляли 120 и 240  $\mu$ s. При мощности импульсов 600 W интенсивность излучения на мишени была 0.18 MW/cm<sup>2</sup>. Мишень вращалась и перемещалась как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении, чтобы обеспечить равномерное испарение. Получение нанопорошка производилось в аргоне, который подавался в установку из баллона с объемным расходом  $\approx 3.7$  m<sup>3</sup>/h. Давление газа в испарительной камере было примерно равно давлению воздуха в атмосфере. Образовавшиеся наночастицы, а также микронные и субмикронные капли расплава и осколки мишени с потоком аргона из испарительной камеры переносились в циклоны для улавливания частиц крупной фракции. Далее поток аэрозоля пропусклся через рукавный фильтр, где оседало подавляющее число наночастиц. После дополнительной очистки газ выбрасывался в атмосферу. Сбор нанопорошка из рукавного фильтра производился за счет вибрации фильтровального рукава.

Сырьем для мишеней служили микропорошок ZnSe с содержанием основного вещества 99.9 wt.%. Одноосным прессом порошки прессовались в цилиндрические компакты, которые спекались в токе H<sub>2</sub> при температуре 930°C.

### 2.2. Методы анализа наночастиц

При проведении исследований использовались нанопорошки ZnSe без какой-либо обработки с целью получения керамики. Их удельная поверхность измерялась с помощью БЭТ-метода с использованием прибора TriStar 3000 V6.03 A. Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре D8 DISCOVER в излучении Cu ( $K_{\alpha 1,2}$ ,  $\lambda = 1.542$  Å) с использованием программы TOPAS 3. Элементный анализ нанопорошков проводился эмиссионно-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) на спектрометре Optima 2100.

Морфология и фазовый состав наночастиц изучались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), дифракции электронов выделенной области (ДЭВО) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на приборе JEM 2100.

Разрешение прибора по точкам составляло 0.19 nm, а по линиям — 0.14 nm. Изображение было зафиксировано камерой Gatan. Калибровку увеличения ПЭМ и определение постоянной прибора для измерений дифракции электронов проводили с использованием фольги из золота. Обработка и анализ изображений выполнялись с использованием программы Gatan Digital Micrograph, которая позволяла откалибровать изображения, а также применять маски и фильтры для выполнения преобразований Фурье, как всей картины, так и выбранных областей этой картины, выполнять измерения и сохранять данные в различных форматах. Маски Фурье помогают удалить нежелательный шум или улучшить периодические элементы изображения. Значения межплоскостных расстояний различных фаз образцов были взяты из файла с данными порошковой дифракции (PDF — powder diffraction files).

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Удельная поверхность, химический анализ и рентгенофазовый анализ

Производительность получения нанопорошка составила 100 g/h. Удельная поверхность нанопорошка, найденная методом БЭТ, оказалась равной 47 m<sup>2</sup>/g.

Результаты анализов химического состава исходного микропорошка, приготовленной мишени и полученного нанопорошка представлены в табл. 1. Согласно результатам анализов, исходный порошок селенида цинка содержит в себе небольшой избыток селена. В исходной мишени и в нанопорошке содержание атомов Zn и Se в пределах относительной ошибки измерений 3% практически совпадает с составом исходного микропорошка ZnSe.

В табл. 2 приведены результаты рентгенофазового анализа мишени до испарения и полученного из нее нанопорошка. В исходной мишени ZnSe в основном имеет стабильную кубическую кристаллическую решетку s-ZnSe, метастабильная гексагональная фаза (w-ZnSe) присутствует только в виде следов (1 wt.%). В полученном нанопорошке содержание метастабильной фазы

**Таблица 1.** Химический состав исходного микропорошка, мишени и полученного из нее нанопорошка. Относительная погрешность определения содержания элементов — 3%

Образец	Атомное содержание элементов, at.%		Брутто-формула
	Zn	Se	
Исходный микропорошок ZnSe	46.8	53.2	ZnSe <sub>1.14</sub>
Мишень ZnSe	46.9	53.1	ZnSe <sub>1.13</sub>
Нанопорошок ZnSe	47.2	52.8	ZnSe <sub>1.12</sub>

**Таблица 2.** Результаты рентгенофазового анализа мишени ZnSe и полученного из нее нанопорошка: постоянные решетки, размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и процентное содержание фаз

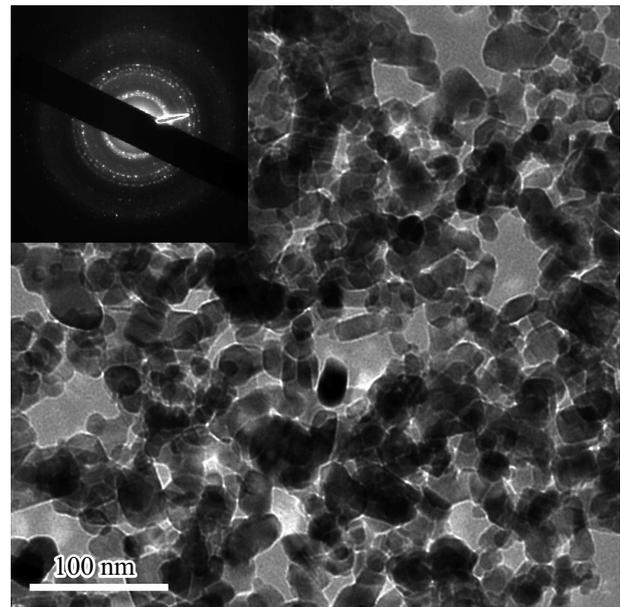
Образец	<i>s</i> -ZnSe ( <i>F</i> $\bar{4}3m$ , PDF № 00-037-1463, $a = 5.6688 \text{ \AA}$ )			<i>w</i> -ZnSe ( <i>P</i> $6_3mc$ , PDF № 01-089-2940, $a = 3.996 \text{ \AA}$ , $c = 6.626 \text{ \AA}$ )		
	Параметры решетки, $\text{\AA}$	ОКР, ОКР, nm	Содержание, wt.%	Параметры решетки, $\text{\AA}$	ОКР, ОКР, nm	Содержание, wt.%
Мишень ZnSe	$a = 5.6696$	$> 200$	99	$a = 3.950$ , $c = 6.640$	–	1
Нанопорошок ZnSe	$a = 5.6690$	21	40	$a = 3.999$ , $c = 6.579$	17	60

увеличивается до 60 wt.%, а содержание стабильной фазы *s*-ZnSe соответственно снижается. Определенные параметры гексагональной кристаллической решетки ZnSe как в мишени, так и в нанопорошке отличаются от литературных данных, что свидетельствует о наличии в ней дефектов, в том числе, связанных с отклонениями от стехиометрии ZnSe. Последнее коррелирует с данными элементного анализа об избыточном содержании селена в мишени и в полученном из нее нанопорошке.

Образование метастабильной кристаллической решетки у получаемых с помощью мощного лазера наночастиц наблюдается не впервые. Например, при использовании CO<sub>2</sub> или волоконного иттербиевого лазера формирование метастабильной (моноклинной) фазы у наночастиц оксида иттрия в [21,22] связывают с быстрым охлаждением образующихся в лазерном факеле наночастиц в течение времени менее 1 ms. Гексагональная фаза у наночастиц ZnSe, скорее всего, образуется по этой же причине. Эти соображения согласуются с тем, что наночастицы ZnSe, полученные в воздухе с помощью фемтосекундного лазера, имеют только гексагональную кристаллическую решетку и не содержат кубической фазы [20]. Отсутствие кубической фазы в нанопорошках, полученных фемтосекундным лазером, по-видимому, обусловлено еще более быстрым, чем в нашем случае, охлаждением пара и наночастиц в лазерном факеле. Стоит отметить, что механизмы абляции мишени квазинепрерывным иттербиевым лазером и фемтосекундным лазером, а также условия охлаждения наночастиц в лазерном факеле, существенно отличаются друг от друга. В случае иттербиевого лазера вещество из мишени удаляется в основном в виде пара из ванны жидкого расплава в кратере во время воздействия излучения с интенсивностью  $\sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ . Напротив, при воздействии фемтосекундного лазерного импульса с интенсивностью  $\sim 10^{12} \text{ W/cm}^2$  удаление вещества происходит уже после его окончания в виде смеси пара и капель расплава.

### 3.2. Морфология наночастиц

На рис. 1 показана типичная фотография наночастиц ZnSe, полученная с помощью ПЭМ. Нанопоро-

**Рис. 1.** Типичное светлопольное изображение наночастиц ZnSe, на вставке — электронограмма наночастиц ZnSe.

шок состоит как из отдельных наночастиц, так и из наночастиц, объединенных в агрегаты. Частицы имеют размеры от 2 до 70 nm. Большинство наночастиц имеют форму правильных и неправильных многогранников, что отличает их от полученных лазером наночастиц тугоплавких оксидов, имеющих, как правило, форму, близкую к сферической [21,22]. Редко, но встречаются наночастицы с огранкой гексагональной формы. Некоторые крупные частицы имеют полосатый вид, что может свидетельствовать о наличии двойникования в них. Из картин ПЭМВР (рис. 2) видно, что и на поверхности, и внутри частиц образцов имеются как квазисферические аморфные (выделено окружностью 1), так и кристаллические (выделено окружностью 2) наночастицы близкого размера (2–5 nm). Распределение наночастиц по размерам было построено путем измерения 2000 частиц, каждая из которых измерялась в двух направлениях и результаты измерений усреднялись. Форма функции распределения наночастиц ZnSe по размерам близка к логнормальному распределению (рис. 3, кривая 1),

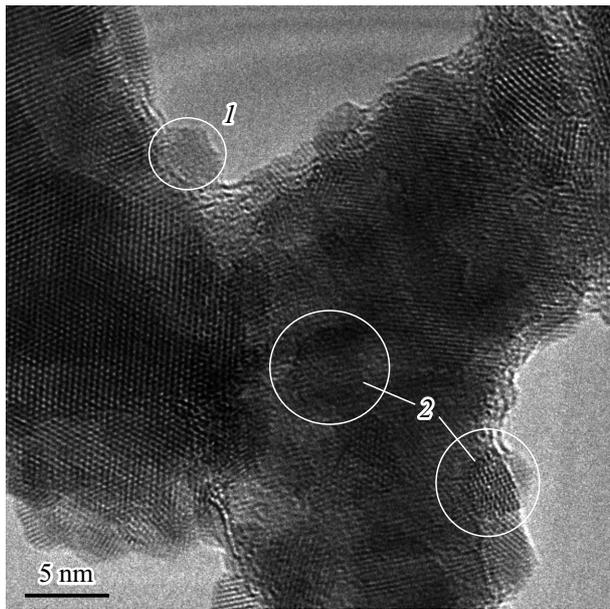


Рис. 2. Аморфные (1) и кристаллические (2) наночастицы ZnSe.

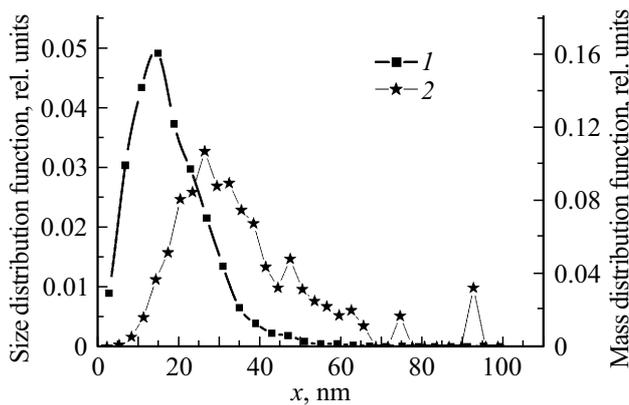


Рис. 3. Распределение наночастиц ZnSe по размерам (1) и массе (2).

средний арифметический размер наночастиц оказался равен 18 nm. В то же время распределение наночастиц по массам оказалось сильно сдвинуто в сторону больших размеров (рис. 3, кривая 2), причем заметный вклад вносит масса наночастиц с размерами более 60 nm, которые присутствуют в единичном количестве. Соответственно, суммарная масса наночастиц с размером более 30 nm составила 62 wt.% от веса всех частиц.

### 3.3. Анализ электронограмм

Исследование наночастиц ZnSe методом ДЭВО, в отличие от рентгенофазового анализа, позволяет изучать их кристаллическое строение в пределах поля зрения микроскопа с размером чуть более 100 nm, где умещается только несколько десятков частиц. На

рис. 1 представлена фотография наночастиц, а на вставке на рис. 1 показана картина электронной дифракции. Электронограммы наночастиц состоят из колец и пятен за счет вкладов наноразмерных кристаллов. Дифракционные картины выбранных областей подтвердили кристаллическую структуру наночастиц, которая была идентифицирована как гексагональная структура  $w$ -ZnSe с параметрами элементарной ячейки  $a = b = 0.39$  nm,  $c = 0.65$  nm. Некоторые точки можно было идентифицировать как кубическую структуру  $c$ -ZnSe с параметром элементарной ячейки  $a = 0.56$  nm. На некоторых электронограммах выделенных областей кроме основных расшифрованных дифракционных колец и точек были выявлены дополнительные точки очень слабой интенсивности. Межплоскостные расстояния, рассчитанные по этим пятнам, в пределах погрешности измерений соответствуют структуре селена. Практически на всех электронограммах на фоне основных ярких рефлексов имеется слабозаметное гало.

### 3.4. Анализ картин ПЭМВР

Были проведены детальные исследования структуры и фазового состава большого числа отдельных наночастиц ZnSe различных размеров. Для определения кристаллической структуры отдельных наночастиц и участков наночастиц в прямом пространстве проведен анализ ПЭМВР изображений по следующей схеме. 1) Рассчитывается быстрое преобразование Фурье (БПФ) всей картины или выделенного участка ПЭМВР-изображения, эквивалентное электронной дифракции. Двумерный спектр БПФ выделенного центрального участка картины прямого разрешения кристаллической решетки частицы приведен на вставке на рис. 4.

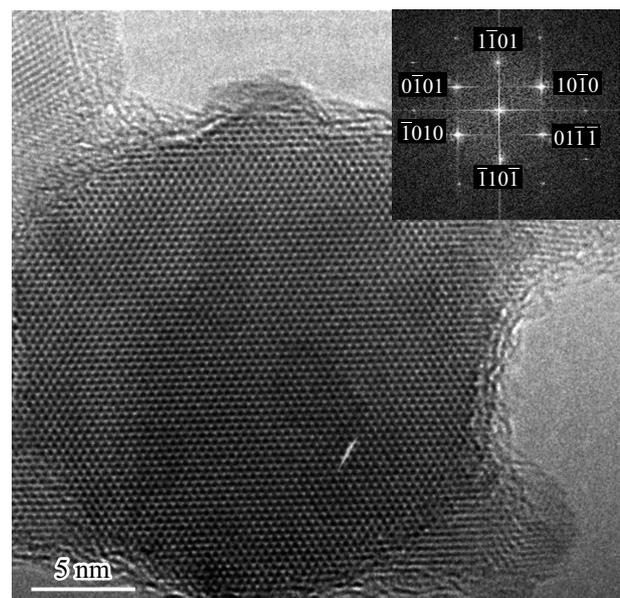
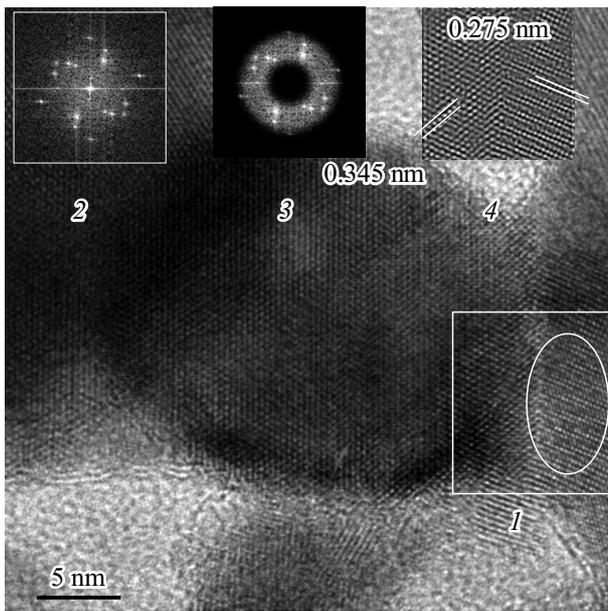


Рис. 4. ПЭМВР-изображения наночастиц ZnSe, на вставке — БПФ выделенной области.



**Рис. 5.** ПЭМВР-изображения наночастиц ZnSe, на вставках: 1 — анализируемый участок, 2 — БПФ выделенного участка, 3 — маска, 4 — участки содержащие ZnSe и Se.

2) Далее, производится анализ БПФ и определяются межплоскостные расстояния. 3) Полученные значения межплоскостных расстояний сравниваются с базой данных, и делается вывод о фазовом составе наночастицы.

ПЭМВР-снимки показали, что практически все частицы являются кристаллическими. Имеются отдельные аморфные частицы размером меньше 3–4 нм. На поверхности более крупных наночастиц также имеется слабо заметная аморфная прослойка. Результаты анализа картин с атомным разрешением отдельных наночастиц ZnSe можно условно разделить на несколько групп, которые будут обсуждаться ниже.

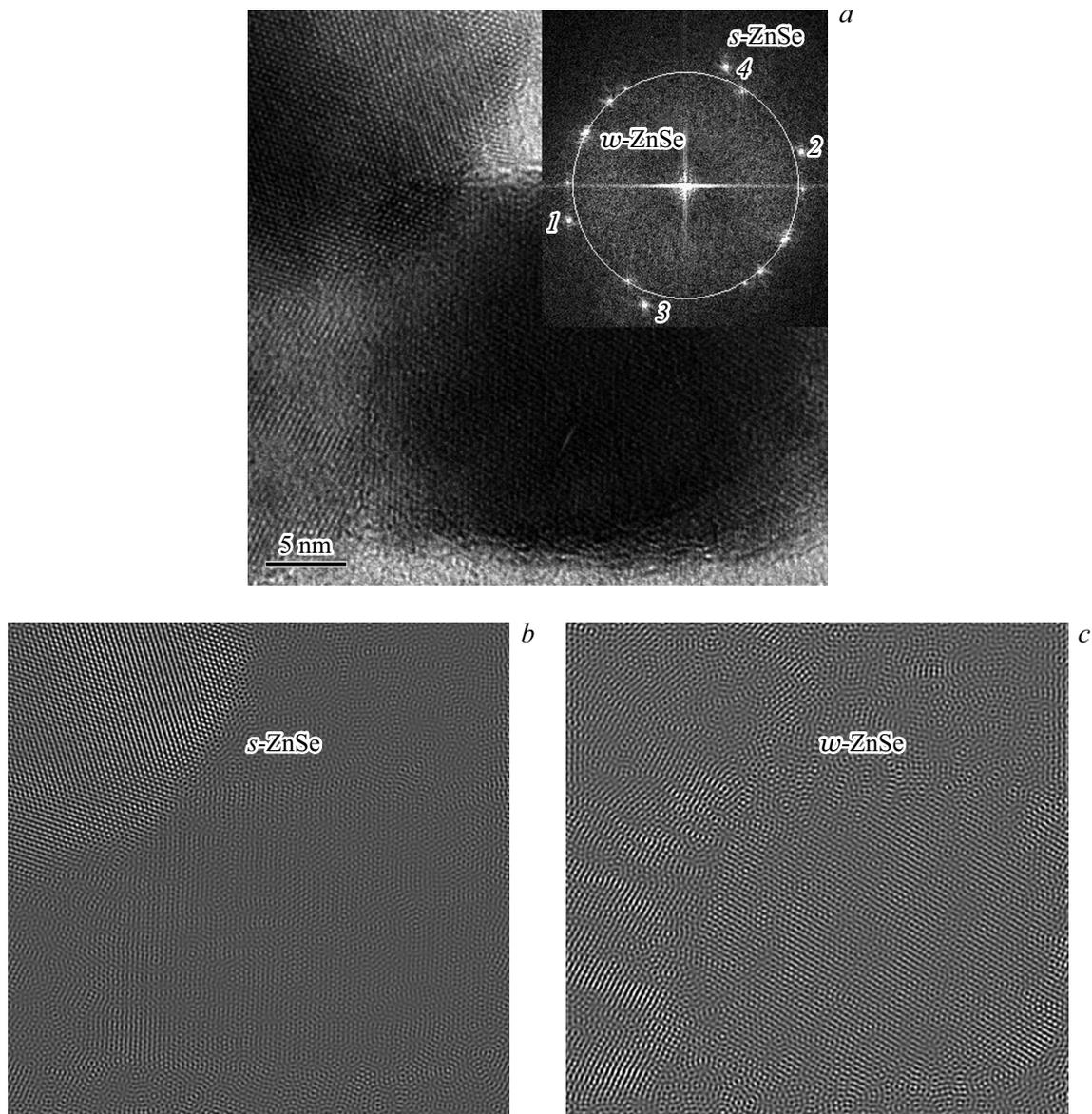
На рис. 4 показано типичное ПЭМВР-изображение наночастицы ZnSe не очень гладкой сферической формы. Диаметр наночастицы около 25 нм. В картине БПФ — „электронной дифракции“ выделенной области — наблюдалась четкая шестикратная симметрия. Кристаллическая структура наночастицы ZnSe путем анализа расстояний и углов между точками была идентифицирована как *w*-ZnSe (см. вставку на рис. 4).

Представленные на рис. 5 результаты получены после анализа выделенного квадратом участка 1 общей картины. Картина БПФ выделенной области показана на вставке 2. После нанесения кольцевых масок на картину БПФ (вставка 3) и обратного преобразования Фурье (ОПФ) (вставка 4) получили картину расположения фазы *w*-ZnSe с межплоскостным расстоянием  $d_{100} = 0.345$  нм и моноклинной фазы Se с  $d_{014} = 0.275$  нм. На участке 1 область, содержащая чистый селен, выделена овалом.

На рис. 6, а показано ПЭМВР изображение наночастиц ZnSe. Образец БПФ, который соответствует всей картине, показан на вставке на рис. 6, а и подтверждает кристаллический характер частиц. Результаты, полученные после расшифровки картины БПФ, подтверждают наличие стабильной кубической структуры *s*-ZnSe с межплоскостным расстоянием  $d_{111} = 0.327$  нм и метастабильной гексагональной структуры *w*-ZnSe с  $d_{100} = 0.343$  нм. После нанесения кольцевых масок на картину БПФ (точки 1, 2, 3, 4) и ОПФ была получена картина расположения кубической фазы (рис. 6, б). После нанесения кольцевых масок на картину БПФ (выделенную кругом белого цвета) и ОПФ была получена картина расположения гексагональной фазы (рис. 6, с).

На рис. 7, а показано ПЭМВР-изображение наночастиц ZnSe. Образец БПФ, который соответствует всей картине, показан на вставке на рис. 7, а. Особое внимание привлекли самые яркие и широкие точки 1 и 2. Результат, полученный после расшифровки картины БПФ этих точек, соответствует межплоскостному расстоянию 0.333 нм. Такая величина межплоскостного расстояния отсутствует в файле с данными порошковой дифракции (PDF — powder diffraction files). Был проведен дополнительный анализ этих точек наложением диаметрально противоположных точечных масок. Инвертируя, получим картину этой фазы в виде параллельных полос. На рис. 7, а часть этой фазы выделена прямоугольником белого цвета. Дополнительно величины межплоскостных расстояний были получены из профилей интенсивности (рис. 7, б). Оказалось, что межплоскостные расстояния, определенные по профилю интенсивности, не совпадают с величиной межплоскостного расстояния, изначально определенной из расшифровки БПФ от точек 1 и 2. Расстояние между первым и вторым слоем,  $d = 0.343$  нм, соответствует *w*-ZnSe с  $d_{100} = 0.343$  нм. Расстояние между вторым и третьим слоем,  $d = 0.273$  нм, соответствует Se. Расстояния между слоями с третьего по восьмой,  $d = 0.343$  нм, соответствуют *w*-ZnSe, а расстояние между восьмым и девятым слоями,  $d = 0.274$  нм, соответствует Se. В сумме десять первых слоев имеют толщину 3.279 нм. Среднее межплоскостное расстояние  $3.279 \text{ нм} / 10 = 0.3279$  нм. Среди измеренных 30 первых межплоскостных расстояний наряду с большим количеством межплоскостных расстояний, соответствующих *w*-ZnSe с  $d_{100} = 0.343$  нм, имеются межплоскостные расстояния величиной  $d = 0.273$  нм, соответствующие Se. Среднее межплоскостное расстояние для 20 слоев  $6.627 \text{ нм} / 20 = 0.3314$  нм, а для 30 слоев —  $9.975 \text{ нм} / 30 = 0.3325$  нм. Получается, что частица имеет структуру *w*-ZnSe с встроенными плоскостями чистого Se.

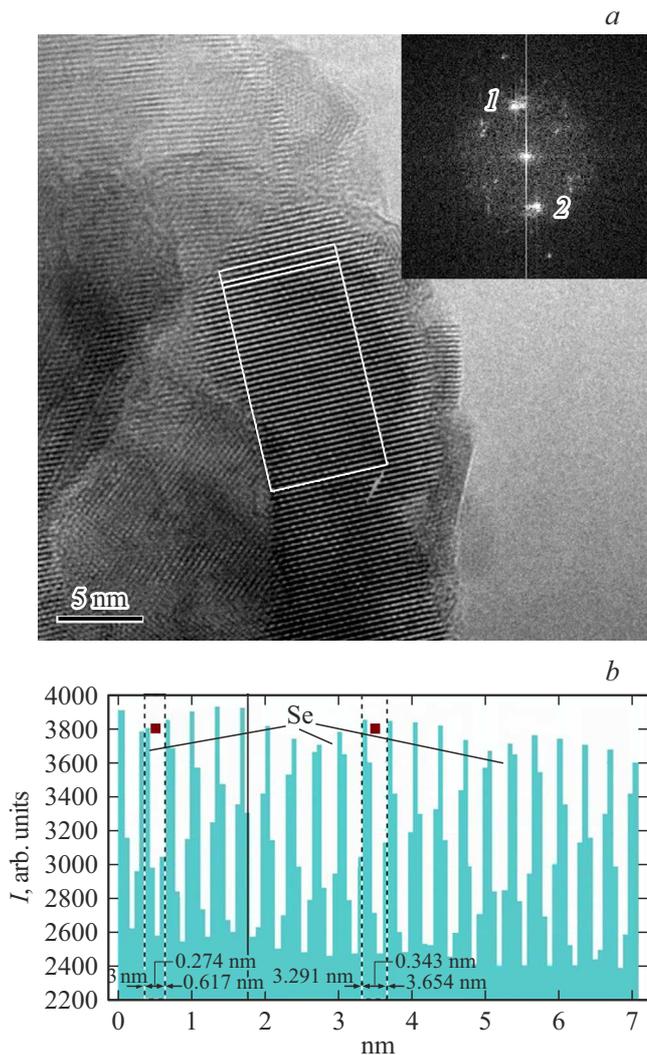
Для совершенного кристалла расстояния между такими отдельными полосами должно быть строго одинаковым. Эта дефектная структура очень сильно похожа на структуру нестехиометрических оксидов. При дефиците (недостатке) кислорода структурные принципы образования фаз некоторых оксидов были сформулированы



**Рис. 6.** ПЭМВР изображения наночастиц ZnSe (*a*, на вставке — БПФ, „электронограмма наночастиц“ ZnSe), частица с кубической фазой (*b*), частицы с гексагональной фазой (*c*).

в работах Магнели и др. [24], Уодсли [25] и других исследователей [26,27], в которых был предложен термин „кристаллографический сдвиг“ (КС), означающий гипотетическую операцию, ведущую к возникновению дефектов определенного типа. Оксиды с дефицитом кислорода состоят из областей с идеальной структурой стехиометрического оксида с разделением плоскостями кристаллографического сдвига (КС-плоскостями), которые представляют собой тонкие „пластинчатые“ области кристалла с иной структурой и составом. Имеющийся во всем кристалле дефицит кислорода „концентрирован“ в этих КС-плоскостях. По аналогии с этим, мы тоже можем утверждать, что наночастицы ZnSe имеют структуру *w*-ZnSe с  $d_{100} = 0.343$  nm и дополнительными КС-плоскостями Se.

Структуры кристаллографического сдвига обычно исследовали методами рентгеновской дифракции [22–24]. Но в случае наночастиц этот метод из-за уширения линий становится менее чувствительным. Дифракционные методы (рентгеновская, нейтронная, электронная дифракция), используемые в кристаллографических исследованиях, дают усредненную картину структуры кристаллов. При изучении кристаллов высокой чистоты или содержащих относительно мало дефектов усредненная картина (структура) является близкой к истинной структуре. Однако для случая нестехиометрических и дефектных кристаллов усредненная структура может давать очень плохое и даже неправильное представление о действительной структуре в области нахождения дефекта. Это доказывает необходимость применения экс-



**Рис. 7.** *a* — ПЭМВР изображения наночастиц ZnSe, на вставке — БПФ всей картины, *b* — профиль интенсивности участка частицы.

периментальных методов, чувствительных к локальной структуре.

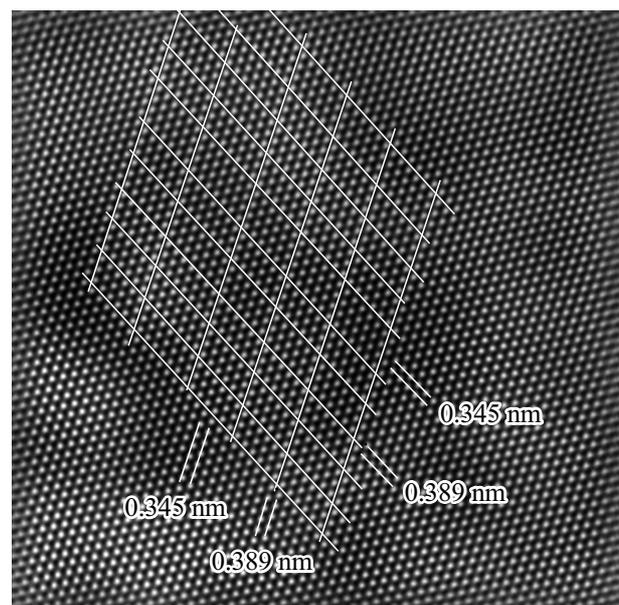
Электронная микроскопия высокого разрешения обычно ограничивалась определением параметров решетки и пространственных групп для кристаллов очень малого размера, а также изучением дислокаций и дефектов упаковки. Однако при изучении структуры КС-плоскостей метод прямого изображения решетки оказался чрезвычайно плодотворным. Такие изображения обычно имеют вид „бахромы“ или параллельных полос, которые соответствуют положению атомов, обладающих наиболее сильной отражающей способностью. Для совершенного кристалла расстояния между отдельными полосами должны быть строго одинаковыми, однако если встречается КС-плоскость, то на соответствующем изображении наблюдается нерегулярность в расположении полос. Таким образом, пара полос расположенных друг относительно друга с другой величиной межплос-

костного расстояния, чем в нормальной области кристалла, означает плоскость сдвига. Этот метод, безусловно, очень полезен при изучении дефектов в структурах сдвига.

Анализ большого количества картин ПЭМВР наночастиц показал, что большинство наночастиц имеют такого рода дефектную структуру. В большинстве исследованных наночастиц ZnSe КС-плоскости в твердом растворе сохраняются, но расположены в структуре хаотически. Т.е. эти наночастицы имеют дефекты Уодсли с хаотически распределенными плоскостями кристаллического сдвига среди нормальной упаковки. Среди наночастиц ZnSe были обнаружены также фазы Магнели различного состава (регулярное чередование КС-плоскости и нормальной упаковки, как на рис. 8).

В некоторых наночастицах ZnSe структуры кристаллографического сдвига образуют два взаимно пересекающихся набора плоскостей. В результате области с совершенной структурой представляют собой не бесконечные слои, а блоки. Такие „блочные“ структуры, называемые также структурами двойного сдвига, сохраняют длину, ширину и способ соединения блоков, характерные для нестехиометрической структуры ZnSe (рис. 8). Сложность блочных фаз резко возрастает, если в построении участвуют вместо блоков единого размера блоки двух или трех различных размеров, сочленяющиеся в определенном порядке.

Принципиально возможно существование структур, построенных с помощью трех наборов КС-плоскостей и, следовательно, блоков структуры, имеющих конечный и малый размер во всех трех измерениях. Эти три набора КС-плоскостей могут быть взаимно ортогональными или расположены под разными углами в зависимости от кри-



**Рис. 8.** ПЭМВР картина структуры двойного сдвига, характерная для нестехиометрической структуры ZnSe.

сталлической структуры исследуемых образцов. Для их выявления (получения их картин) необходимо образцы наклонять на углы больше  $60^\circ$ . Однако сочленения такого типа пока нам не удалось выявить из-за особенностей конструкции объективной линзы ультравысокого разрешения ПЭМВР, допускающей угол наклона образцов не больше  $20^\circ$ . С этой точки зрения, необходимо более подробное исследование наночастиц ZnSe методами микроскопии высокого разрешения на „металлографическом“ просвечивающем электронном микроскопе. Возможно, они помогут выявить структурные особенности образования наночастиц.

Итак, твердые растворы ZnSe с избытком Se в действительности на микроуровне обладают гетерогенной структурой. Прямыми экспериментальными доказательствами такой микрогетерогенности являются наличие фаз Магнели и дефектов Уодсли. Это яркие примеры микрогетерогенности, поскольку они отличаются как по структуре, так и по составу от остальных областей твердого раствора, в котором они содержатся. Образование данных дефектов кристаллической структуры у наночастиц ZnSe, полученных с помощью лазера, может быть связано с резко неравновесными условиями их образования. В частности, с очень быстрым охлаждением пара и образующихся наночастиц в лазерном факеле при его распространении в аргон, которое сопровождается их вихревым перемешиванием.

#### 4. Выводы

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Впервые с помощью волоконного иттербиевого лазера получен нанопорошок ZnSe, содержащий слабоагломерированные частицы в форме многогранников с размерами 2–70 nm. Их средний арифметический размер составил  $\sim 18$  nm. По результатам рентгенофазового анализа, нанопорошки имеют кубическую (40 wt.%) и гексагональную (60 wt.%) кристаллические фазы ZnSe. Методом дифракции электронов выделенной области была обнаружена фаза селена в очень малом количестве, которую не удалось обнаружить с помощью рентгенофазового анализа.

2. Соотношение между содержанием атомов цинка и селена в полученных нанопорошках ZnSe практически не отличается от аналогичного соотношения в исходной мишени благодаря конгруэнтному испарению этого материала.

3. Полученные методом лазерной абляции наночастицы образуются в процессе очень быстрого охлаждения и конденсации пара при его вихревом перемешивании с потоком буферного газа. В полученном при этих условиях нанопорошке образуются аморфные наночастицы размером до 5 nm, а более крупные имеют кристаллическое строение. Анализ ПЭМВР показал, что на уровне микро- и наномасштаба в частицах имеются

неоднородности по химическому составу и различные дефекты кристаллического строения, которые не удается исследовать с помощью рентгенофазового анализа. Из-за сверхстехиометрии (избытка) селена в наночастицах образуются дефекты кристаллической структуры типа кристаллографического сдвига. Обнаружены фазы Магнели (регулярное чередование плоскости кристаллографического сдвига и нормальной упаковки) и дефекты Уодсли (хаотически распределенные плоскости кристаллографического сдвига среди нормальной упаковки), а также различного рода гетерогенности внутри наночастиц.

#### Благодарности

Авторы благодарят В.А. Шитова (ИЭФ УрО РАН) и А.В. Абрамова (Физико-технологический институт УрФУ) за изготовление мишеней для испарения, Д.Г. Лиценко (Физико-технологический институт УрФУ) за выполнение элементного анализа образцов мишеней и нанопорошков, Т.М. Демину (ИЭФ УрО РАН) за структурные исследования, А.И. Медведева (ИЭФ УрО РАН) за проведение РФА. ПЭМ и ПЭМВР исследования, рентгенофазовый анализ и анализ удельной поверхности проводились на оборудовании ЦКП ИЭФ УрО РАН.

#### Финансирование работы

Настоящая работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 22-29-20039.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] R.H. Page, L.D. De Loach, K.I. Shaffers, F.D. Patel, R.J. Beach, S.A. Payne, W.F. Krupke, A. Burger. Recent developments in  $\text{Cr}^{2+}$ -doped II–VI compound lasers. In: *Advanced Solid-State Lasers, 1996 Technical Digest*. Optical Society of America, Washington DC (1996). P. 246.
- [2] S.B. Mirov, V.V. Fedorov, D.V. Martyshkin, I.S. Moskalev, M.S. Mirov, V.P. Gapontsev. *Opt. Mater. Express* **1**, 5, 898 (2011).
- [3] K.N. Firsov, T.M. Gavrishchuk, V.B. Ikonnikov, S.Y. Kazantsev, I.G. Kononov, T.V. Kotereva, N.A. Timofeeva. *Laser Phys. Lett.* **13**, 5, 055002 (2016).
- [4] Физика и химия соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  / Под ред. М. Авена, Д.С. Пренера. Мир, М. (1970). 624 с.
- [5] М.П. Кулаков, В.Д. Кулаковский, И.Б. Савченко, А.В. Фадеев. *ФТТ* **18**, 909 (1976).
- [6] L.T. Steinberger. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **7**, 1–4, 7 (1983).
- [7] S.D. Scott, H.L. Barnes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 11, 1275 (1972).
- [8] J.F. Wang, A. Omino, M. Isshiki. *J. Cryst. Growth* **229**, 1, 69 (2001).
- [9] T.S. Kim, Y.J. Shin, T.S. Jeong, C.T. Choi, P.Y. Yu, K.J. Hong. *J. Korean Phys. Soc.* **38**, 1, 47 (2001).

- [10] T. Khanh, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, R. Avetisov, A. Davydov, V. Chegnov, V. Antonov, S. Kobeleva, N. Zhavoronkov, I. Avetisov. *J. Cryst. Growth* **457**, 331 (2017).
- [11] J.R. Macdonald, S.J. Beecher, A. Lancaster, P.A. Berry, K.L. Schepler, S.B. Mirov, A.K. Kar. *Opt. Express* **22**, 6, 7052 (2014).
- [12] S. Vasilyev, I. Moskalev, M. Mirov, V. Smolsky, S. Mirov, V. Gapontsev. *Laser Tech. J.* **13**, 4, 24 (2016).
- [13] A.B. Panda, S. Acharya, S. Efrima, Y. Golan, Y. Golan. *Langmuir* **23**, 2, 765 (2007).
- [14] W. Zhou, R. Liu, D. Tang, X. Wang, H. Fan, A. Pan, Q. Zhang, Q. Wan, B. Zou. *Nanotechnology* **24**, 5, 055201 (2013).
- [15] H. Li, B. Wang, L.J. Li. *J. Alloy. Compd.* **506**, 1, 327 (2010).
- [16] B. Feng, J. Cao, D. Han, S. Yang, J. Yang. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **26**, 5, 3206 (2015).
- [17] J.H. Bang, K.S. Suslick. *Adv. Mater.* **22**, 10, 1039 (2010).
- [18] E. Mosquera, N. Carvajal. *Mater. Lett.* **129**, 8 (2014).
- [19] K.V. Anikin, N.N. Melnik, A.V. Simakin, G.A. Shafeyev, V.V. Voronov, A.G. Vitukhnovsky. *Chem. Phys. Lett.* **366**, 3–4, 357 (2002).
- [20] H.I. Wang, W.T. Tang, L.W. Liao, P.S. Tseng, C.W. Luo, C.S. Yang, T. Kobayashi. *J. Nanomater.* **2012**, Article ID 278364 (2012).
- [21] V.V. Osipov, V.V. Platonov, V.V. Lisenkov. In: *Handbook of Nanoparticles* / Ed. M. Aliofkhaezai. Springer International Publishing, Cham (2016). P. 633.
- [22] В.В. Осипов, В.В. Платонов, В.В. Лисенков, Е.В. Тихонов. *Физика и химия обработки материалов* **5**, 5 (2021).
- [23] V.V. Osipov, V.V. Platonov, V.V. Lisenkov, E.V. Tikhonov, A.V. Podkin. *Appl. Phys. A* **124**, 1, article 3 (2018).
- [24] J.S. Andersson, B. Collén, U. Kuylensstierna, A. Magnéli. *Acta Chem. Scand.* **11**, 1641 (1957).
- [25] A.D. Wadsley. In: *Non-Stoichiometric Compounds* / Ed. L. Mandelcorn. Academic Press, N.Y. (1964). P. 98.
- [26] J.S. Anderson, B.G. Hyde. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 8, 1393 (1967).
- [27] L.A. Bursill, B.G. Hyde. *Prog. Solid State Chem.* **7**, 177 (1972).

*Редактор Е.Ю. Флегонтова*