

*На правах рукописи*

*Тимонина Анна Владимировна*

**Получение и исследование свойств материалов на основе  
нанокристаллов соединений  $A^{II}B^{VI}$**

Специальность 05.27.06

технология и оборудование для производства полупроводников, материалов  
и приборов электронной техники

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук**

Москва 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении  
науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)  
Лаборатория физико-химических основ кристаллизации

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент  
**Колесников Николай Николаевич**  
заведующий лабораторией физико-химических  
основ кристаллизации (ЛФХОК) ИФТТ РАН

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Емельченко Геннадий Анатольевич**  
заведующий лабораторией кристаллизации из  
высокотемпературных растворов (ЛКВР) ИФТТ  
РАН

кандидат технических наук,  
**Гуржиянц Павел Артемович,**  
старший научный сотрудник компании «Сафител»

Ведущая организация: **Открытое акционерное общество «Научно-  
производственное предприятие «Квант»**

Защита диссертации состоится «19» июня 2014 г. в 14.30 на заседании  
диссертационного совета Д 212.132.06 в Национальном исследовательском  
технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва,  
Крымский вал, д. 3, ауд. 212.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Автореферат разослан «15» мая 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:  
доктор физико-математических наук  
доцент

В.Г. Костишин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность исследования

Развитие ИК оптики, полупроводниковой электроники, технологий полупроводникового приборостроения влечет необходимость создания новых материалов, в частности, на основе халькогенидов металлов, в которых широкий диапазон прозрачности сочетается с высокими термомеханическими и физико-химическими параметрами.

Традиционно в этих областях применяются кристаллические материалы, не всегда удовлетворяющие заданным параметрами, изготовление которых требует достаточно больших затрат и выполнения сложных технологических операций.

С развитием нанотехнологий открываются новые возможности получения и использования объемных материалов на основе нанокристаллов II-VI, которые по ряду характеристик не уступают монокристаллам этих соединений.

За последние годы стали известны интересные результаты по синтезу и некоторым свойствам наночастиц и нановолокон широкозонных полупроводников. Однако частицы, изготовленные методами, представленными в литературном обзоре, либо достаточно крупны (микронные размеры), либо требуют дальнейшей обработки и очистки, либо сами механизмы их получения сложны. Форма частиц не всегда близка к сферической, что ограничивает их применение при производстве материалов на их основе. Актуальность и перспективность этих исследований поддерживается огромным интересом к нанотехнологиям и наноматериалам.

В настоящее время объемные кристаллы широкозонных полупроводников CdSe и CdTe используются в качестве элементов инфракрасной оптики (окна, линзы, призмы), ИК поляризаторов (CdSe, CdS), электрооптических модуляторов (CdTe), преобразователей частоты (CdSe), детекторов ионизирующего излучения (CdTe, CdZnTe). В некоторых областях применения переход от массивных монокристаллов к наноразмерным структурам может привести к миниатюризации устройств, увеличению КПД и/или к снижению стоимости в связи с получением объемных материалов из

нанодисперсных порошков. С другой стороны, проявление размерных эффектов в нанокристаллах может расширить спектр возможных применений для этих соединений. В первую очередь речь идет об использовании эффектов, связанных с квантовым ограничением электронной системы кристалла и развитой удельной поверхностью (каталитические и сорбционные свойства). Однако применение полупроводниковых наноматериалов сдерживается отсутствием эффективных технологий производства нанокристаллов и контролируемого выращивания упорядоченных наноструктур.

В данной работе рассматривается новый аспект получения и исследования наноматериалов II-VI, а именно, получение нанопорошков методом прямого осаждения из пара и изготовление объемных материалов (керамик) из них.

Использование порошков с размером частиц 10-15 нм имеет перспективы, по сравнению с микропорошками, для производства объемных материалов, плотных однородных прессованных образцов.

В ряде случаев нанопорошковая технология изготовления объемных материалов оказывается проще и дешевле, чем выращивание кристаллов, без потери качеств необходимых для практического использования.

**Основной целью работы является разработка основ технологии получения объемных материалов на основе нанокристаллов  $A^{II}B^{VI}$ .**

**Конкретные задачи исследования заключались в следующем:**

- разработать режимы получения нанопорошка  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $x=0\div 0,2$ )
- изготовить объемные (керамические) материалы прессованием нанокристаллических порошков  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $x=0\div 0,2$ );
- исследовать влияние термообработки на микроструктуру, фазовый состав, оптические и механические свойства керамик  $CdTe$  и  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $x=0\div 0,2$ ) и проанализировать режимы изготовления керамических материалов  $CdTe$  и  $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$  с целью изготовления объемных материалов с заданными свойствами путем прессования нанокристаллических порошков ( $CdTe$ ,  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $x=0\div 0,2$ ));

- разработать основы технологии получения объемных материалов с необходимыми свойствами и структурой путем прессования нанокристаллических порошков ( $\text{CdTe}$ ,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ )) на основе результатов анализа исследования свойств полученных керамик);
- изучить особенности получения нанотрубок  $\text{ZnS}$ , армированных углеродом, и наностержней  $\text{CdSe}$ ;
- изготовить из объемных материалов  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ ) опытные образцы детекторов ионизирующих излучений, фильтров, источников испарения для получения тонких пленок.

### **Научная новизна работы**

1. Разработаны режимы получения нанопорошка  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ ). Показано влияние температур в зонах испарения и осаждения, потока гелия на состав и размер образующихся частиц. Были проведены исследования микроструктуры и фазового состава полученных нанопорошков.
2. Изучены режимы получения керамических материалов с разным содержанием цинка. Исследован ряд свойств этих материалов.
3. Выявлена последовательность изменений фазового состава, происходящих в ходе прессования и изотермического отжига объемных материалов, полученных из нанопорошков  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .

### **Практическая значимость работы.**

1. Впервые прямым осаждением из газовой фазы были получены наночастицы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ ).
2. Прессованием нанокристаллических порошков  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ ) изготовлены новые объемные материалы  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ ).
3. Разработаны основы технологии получения объемных материалов  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ ).
4. Изготовлены опытные образцы детекторов ионизирующих излучений, оптических фильтров, источников испарения для изготовления тонких пленок из таких керамических материалов.

5. Разработан принципиально новый композитный материал – нанотрубки сульфида цинка диаметром 50-500 нм, армированные углеродными нановолокнами (УНВ) диаметром 20-50 нм.
6. Предложен новый способ получения наностержней селенида кадмия сублимацией под высоким давлением.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- Результаты исследования режимов получения нанопорошка  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ )
- Изготовление объемных (керамических) материалов прессованием нанокристаллических порошков  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ ) и результаты исследования их свойств (микроструктуры, фазового состава, микротвердости, светопропускания, удельного сопротивления);
- Результаты исследования влияния термообработки на микроструктуру, фазовый состав, оптические и механические свойства керамик  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ );
- Основы технологии получения объемных материалов с необходимыми свойствами и структурой путем прессования нанокристаллических порошков ( $\text{CdTe}$ ,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ ));
- Результаты изучения особенностей получения нанотрубок  $\text{ZnS}$ , армированных углеродом, и наностержней  $\text{CdSe}$ ;
- Результаты исследования опытных образцов детекторов ионизирующих излучений, фильтров, источников испарения для получения тонких пленок, изготовленных из объемных материалов  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ ).

**Личный вклад автора:**

А.В. Тимонина принимала участие в постановке задач, разработке методик, проведении экспериментов, обработке и интерпретации результатов. При ее активном участии получены и обработаны результаты исследований свойств полученных нанопорошков и объемных материалов из них. Тимониной А.В. дана интерпретация выявленных особенностей и закономерностей протекания физико-химических процессов при осаждении из газовой фазы наночастиц  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ ). Результаты исследования

влияния термообработки на микроструктуру, фазовый состав, оптические и механические свойства керамик CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ ) получены при непосредственном участии автора. Тимониной А.В. предложены основы технологии изготовления объемных материалов с необходимыми свойствами и структурой путем прессования нанокристаллических порошков (CdTe,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0\div 0,2$ )). Автор принимала активное участие при обработке результатов для представления научных публикаций в печать. Отдельные результаты работы получены и опубликованы в печати в соавторстве с сотрудниками ИФТТ РАН.

### **Апробация результатов исследования**

Результаты проведенных исследований докладывались и обсуждались на 11 международных и национальных научных конференциях: Школа молодых ученых «Нанопизика и нанозлектроника - 2008»; Международный форум «Инновационные технологии и системы», 26-30 сентября 2006 г., Минск; 9-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов (Order, disorder and properties of oxides)», 19-23 сентября, п. Лоо; DFM2006, Москва, 2006; XVII Петербургские чтения по проблемам прочности, 2007; DFMN2007, Москва, 2007; Конференция НАНСИС-2007, Киев, 2007; VII Международная Российско-Казахстанско-Японская Научная Конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов, Волгоград, 2009; Второй международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Москва 2009; Международная научная конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Волгоград, 2009; VI Российская ежегодная конференция молодых ученых и аспирантов, 17-19 ноября, Москва, 2009.

Материалы представленные в данной работе были отмечены:

- медалью на VII международном форуме ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ XXI ВЕКА (Москва, "Экспоцентр", 24-27 апреля 2006 г.) за творческий вклад в разработку нанопорошковой технологии получения объемных материалов на основе II-VI соединений;

- дипломом на IX Московском международном салоне инноваций и инвестиций (Москва, ВВЦ, 2009) за разработку "нанотрубки сульфида цинка, армированные углеродными нановолокнами";
- дипломом в номинации "100 лучших изобретений России" (Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам, 2009) за способ получения наностержней селенида кадмия (патент РФ №2334836) и способ получения наночастиц галлия (патент РФ №2336371);
- дипломом участника второго международного конкурса молодых ученых в области нанотехнологий (в рамках "Роснанотех 2009") за работу "Новые керамические материалы на основе нанопорошков соединений  $A^{II}B^{VI}$  для оптики, оптоэлектроники и детекторов ионизирующих излучений";
- почетным знаком серебряная статуэтка «Святой Георгий» (в рамках 11-го международного форума «Высокие технологии XXI века») конкурса «Высокие технологии – основа модернизации экономики и развития промышленности» за проект «Нanomатериалы на основе халькогенидов металлов для инфракрасной техники, оптоэлектроники и детекторов ионизирующих излучений».

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 1 монография, 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 11 статей в сборниках материалов и докладов международных и всероссийских конференций. По теме диссертации получено 4 патента РФ на изобретения.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, четырех глав, выводов и списка используемой литературы. Работа изложена на 115 страницах, содержит 45 рисунков и 7 таблиц. Список цитируемой литературы включает 111 наименований.

### **Основное содержание диссертации**

Во **введении** обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы их основная цель и конкретные задачи, научная новизна и практическая ценность, а также основные положения, выносимые на защиту.

В **литературном обзоре** обобщены и проанализированы данные по синтезу, анализу состава и свойствам нанокристаллов полупроводниковых



соединений и керамик, полученных к настоящему времени. Изложены результаты исследований нанокристаллов соединений  $A^{II}B^{VI}$  методами оптической спектроскопии, рентгеновской дифракции. Рассмотрены электрические и оптические свойства этих соединений.

**Вторая глава** посвящена получению нанопорошка  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  заданного стехиометрического состава и разработке технологии получения объемных материалов из него. Также здесь показаны особенности получения нанотрубок  $ZnS$ , армированных углеродом, и наностержней  $CdSe$ .

Исследовано получение нанопорошка  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  заданного стехиометрического состава прямым осаждением из газовой фазы в потоке гелия с использованием реактора с источником испарения. Установлено, что между составом источника испарения и получаемого нанопорошка  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  существует непропорциональная зависимость, и выбор состава источника обеспечивает требуемый состав пара в зоне осаждения. Проведенные эксперименты подтверждают, что для получения нанопорошка заданного состава в составе источника должен присутствовать избыток цинка по отношению к конечному составу нанопорошка. Были найдены условия получения нанокристаллов  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  и получен нанопорошок с размером частиц 10-12 нм.

Изложены методики получения керамических материалов из нанопорошков и показаны образцы керамики  $CdTe$  и  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  плотностью от 92 до 98 % рентгеновской плотности.

Найдены условия получения керамик  $CdTe$  и  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  из нанопорошков  $CdTe$  и  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ , состоящих из частиц со средним размером 10 нм. Опытные образцы получали прессованием при нагрузках от 200 до 600 МПа, температура варьировалась от 300 до 500 К, время выдержки от нескольких секунд до 30 мин. Такая схема прессования является не только простой и экономичной, но и предотвращает вероятность загрязнения полученной керамики инородными примесями, так как не требуется пластификаторов и смазки.

Установлено, что для получения керамики из нанопорошка  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  требуются более низкие давления прессования, на уровне 400 МПа, чем для

получения керамики из CdTe, где необходимое давление составляет 600-650 МПа. Помимо этого, для получения керамики  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  с плотностью 97% плотности монокристалла необходимы более короткие времена выдержки под нагрузкой: от 1 до 10 мин, в отличие от керамики CdTe – 10-30 мин.

Проведены эксперименты по изотермическому отжигу полученных керамик CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ . Изучены структурные превращения, вызванные деформацией и последующим отжигом. Показано, что при прессовании нанопорошка CdTe происходит переход в стабильную кубическую фазу, а отжиг керамики позволяет влиять на размер зерна и однородность распределения зерен по размерам. Установлено, что в результате отжига образцов керамики  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  происходят полиморфные превращения, что влияет на механические и оптические свойства этого материала.

На основе анализа свойств керамик CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , полученных прессованием нанопорошков, были исследованы ключевые процессы, необходимые для формирования качественного керамического материала и разработаны технологические схемы, следуя которым можно получать керамики CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  как в лабораторных условиях, так и в производственных масштабах.

Показано, что в ряде случаев нанопорошковая технология получения объемных материалов оказывается проще и дешевле методов выращивания кристаллов.

Установлено, что получение керамики на основе нанокристаллического порошка CdTe состоит из двух основных этапов: получения исходного порошка и его прессования при комнатной температуре.

Технологическая схема получения данного керамического материала включает в себя следующие процессы: синтез бинарного соединения CdTe из исходных компонентов Cd и Te; выращивание нанокристаллического порошка CdTe методом осаждения из паровой фазы; прессование нанопорошка при нагрузке от 20 до 600 МПа, при комнатной температуре в течение 10-30 мин; изотермический отжиг материала, полученного прессованием нанопорошка.

Синтез CdTe осуществляется реакцией паров Cd и Te. Процесс проводят в вакуумированной до  $10^{-3}$  мм рт. ст. и герметизированной кварцевой ампуле, которую помещают в безградиентную зону трубчатой печи при  $T=773$  К и затем плавно повышают температуру со скоростью  $\sim 30$  град. $\cdot$ ч $^{-1}$  до температуры плавления CdTe (1365 К). При этой температуре расплав выдерживают в течение 3 часов. Затем температуру снижают до 293 К со скоростью 50 град. $\cdot$ ч $^{-1}$ .

После вскрытия ампулы полученный материал дробят в агатовой ступке или шаровой мельнице и полученную крошку, состоящую из частиц миллиметровых размеров, и загружают в кварцевую лодочку.

Навеску CdTe, рассыпанную по открытой поверхности кварцевой лодочки, помещают в середину кварцевой трубы. Исходная крошка CdTe испаряется в ампуле, в печи, нагретой до температуры  $T_1 = 1023 \pm 10$  К или  $T_2 = 1263 \pm 10$  К, в потоке гелия, скорость которого составляет  $V_1 = 1600$  мл $\cdot$ мин $^{-1}$  и  $V_2 = 2250$  мл $\cdot$ мин $^{-1}$ . Благодаря хорошей теплопроводности гелия и высоким скоростям потока газа происходит быстрое образование теллурида кадмия из пара в виде нанокристаллов близкой к сферической формы, которые оседают на холодных ( $\sim 400$  К) стенках кварцевого коллектора.

Нанокристаллы CdTe, полученные таким образом, собирают со стенок кварцевого коллектора и загружают в пресс-форму с одним активным пуансоном для дальнейшей обработки давлением. Прессование производят при комнатной температуре под давлением 600-650 МПа в течение 10-30 мин.

Керамический материал, полученный прессованием из нанокристаллического порошка CdTe, состоит из зерен, средний размер которых 8-10 мкм.

Технология производства керамики  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  разработана на основе метода получения и прессования нанокристаллического порошка.

Технологическая схема получения данного керамического материала включает в себя следующие процессы: синтез тройного соединения  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  необходимого состава из исходных компонентов Cd, Zn и Te; выращивание нанокристаллического порошка  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  методом осаждения из паровой

фазы; прессование при нагрузке 350-500 МПа, при комнатной температуре в течение 1-10 мин; последующий изотермический отжиг.

Синтез исходного материала  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  для нанопорошковой технологии осуществляли через реакцию паров Cd, Zn и Te. Процесс проводили в вакуумированной до  $10^{-3}$  мм рт. ст. и герметизированной кварцевой ампуле, которую помещали в безградиентную зону холодной трубчатой печи и плавно повышали температуру со скоростью  $\sim 20 \text{ K}\cdot\text{ч}^{-1}$  до температуры плавления. При этой температуре расплав выдерживали в течение 3 часов. Затем температуру снижали до 293 К со скоростью  $20 \text{ град}\cdot\text{ч}^{-1}$ .

После вскрытия ампулы, полученное соединение  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  дробили в шаровой мельнице и загружали в кварцевую лодочку.

Навеску  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  состава, рассыпанную по открытой поверхности кварцевой лодочки, помещали в середину кварцевой трубы и при температуре 1073-1123 К в потоке гелия, скорость которого 1000-1500 мл/мин, исходный материал испарялся. Нанокристаллический порошок  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  оседает на стенках коллектора, находящихся при температуре 813-883 К.

Полученные таким образом нанокристаллы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  собирали со стенок кварцевого коллектора и загружали в пресс-форму с одним активным пуансоном для дальнейшей обработки давлением.

Прессование производили под нагрузкой 350-500 МПа, при комнатной температуре в течение 1-10 мин.

Отжиг керамики, полученной холодным прессованием нанопорошка  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , проводили в горизонтальных лабораторных печах в вакуумированных и герметизированных кварцевых ампулах при  $T=573-623 \text{ K}$ . При этой температуре выдерживали в течение 10-60 минут. Затем ампулу вынимали из печи на воздух.

Таким образом были получены качественные образцы керамических материалов  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  и  $\text{Cd}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Te}$ .

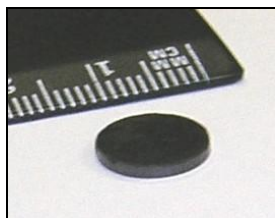
Зёрненная структура керамики после прессования неоднородна, преобладают зерна размерами 5 и 40 мкм, занимающие соответственно 20 и 35 % по площади.

Отжиг образцов  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  приводит к завершению полиморфного превращения вюрцит-сфалерит. При этом зеренная структура становится более однородной и максимальное количество зерен, около 50 % площади исследуемой поверхности, имеет размер 40 мкм.

По разработанной технологической схеме были изготовлены



**Рис.1**  
Керамическая  
заготовка,  
полученная из  
нанопорошка  
 $\text{CdTe}$



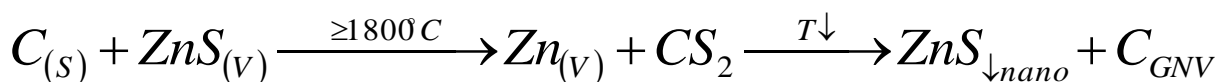
**Рис.2. Керамический**  
диск, спрессованный из  
нанопрошка  
 $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$

керамические заготовки  $\text{CdTe}$  диаметром от 5 до 15 мм и толщиной 1÷3 мм и плотностью 92-98% от расчетной плотности (рис.1). Получены качественные плотные заготовки  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  тех же размеров (~97% расчетной плотности материала данного состава) (рис.2) по предложенной технологии.

При сравнении технологии получения объемного материала из нанопорошка и монокристалла, следует подчеркнуть безотходность производства керамики из нанопорошка и меньшее количество операций, необходимых для изготовления готовой продукции.

Разработан способ получения принципиально нового композитного материала – нанотрубок сульфида цинка (диаметром 50-500 нм), армированных углеродными нановолокнами (УНВ) диаметром 20-50 нм проходящими через стенки трубок сульфида цинка. Нанотрубки  $\text{ZnS}$ , синтезировали химическим осаждением из паровой фазы под давлением аргона [3].

Синтез осуществлялся при температуре 2073-2123 К под давлением аргона в 58 атм в течение 1,5 часов. В процессе синтеза протекают реакции:



*зона испарения*

*реакционная зона*

*зона осаждения*

Разработанная методика дает возможность масштабирования процесса и получения больших количеств нанокристаллов, которые могут применяться, например, для изготовления световодов нанооптических систем, в которых на данный момент уже используются оптические элементы, имеющие диаметр  $\leq$

250 нм. Кроме того, в ИФТТ РАН на базе этого метода также создан способ получения углеродных нанотрубок, допированных ZnS, с увеличенной аккумулирующей способностью по отношению к водороду.

Разработанный метод получения наностержней селенида кадмия сублимацией под высоким давлением инертного газа ранее не был известен. Процесс представляет собой сублимацию CdSe и осаждение паров на холодной подложке, под давлением аргона 7-9 МПа в течение 5-20 минут. Экспериментально доказано, что он имеет ряд преимуществ. Во-первых, существует возможность масштабирования процесса и получения больших количеств нанокристаллов. Во-вторых, наличие температурного градиента позволяет получать наноструктуры заданных размеров благодаря расположению подложки на заданной высоте тепловой зоны. Предполагаемой областью применения является нанооптика.

**Третья глава** посвящена вопросам влияния условий прессования и термообработки на основные характеристики керамик из нанопорошков CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ . Приведены анализы структуры, фазового состава, свойств исследуемых материалов. Изложены методики эксперимента и представлены результаты исследований свойств нанопорошков и керамических материалов из них методами рентгеновской дифракции, оптической спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Исходные нанопорошки CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  состоят из смеси кубической и гексагональной фаз, в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  возможно присутствие небольшого количества избыточного теллура.

При прессовании керамики из нанопорошка CdTe под действием нагрузки происходит уменьшение количества гексагональной фазы, присутствующей в исходном порошке, за счет перехода в стабильную кубическую фазу. Однако для завершения этого перехода необходимы значительные нагрузки. При холодном прессовании нанокристаллического порошка CdTe полиморфное превращение вюрцит-сфалерит завершается при нагрузках 600 - 650 МПа.

В отличие от керамики CdTe, керамика  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  сразу после прессования содержит 5–10 % гексагональной фазы. После отжига керамики  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  в запаянной кварцевой ампуле в течение 10–40 мин при 573 К и давлении не выше 1 Па происходят структурные превращения и изменения фазового состава [1]. Следует отметить, что сам факт получения  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  со структурой вюрцита необычен, т.к. при комнатной температуре это соединение существует в стабильной фазе с решеткой сфалерита.

В результате отжига количество гексагональной фазы, оставшейся после прессования, уменьшается, и дальнейший отжиг в течение 40 мин приводит к её полному исчезновению. Таким образом, термическая обработка керамики, полученной из нанопорошка  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ , вызывает полиморфное превращение вюрцит-сфалерит.

Показано, что керамики, полученные из нанокристаллических порошков CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , состоят из зерен размерами от нескольких микрон до нескольких десятков микрон, в зависимости от состава, условий прессования и термообработки.

Исследовано влияние условий получения и термообработки на некоторые свойства получаемых керамических материалов. Микротвердость образцов зависит от условий их получения. Установлено, что микротвердость керамических материалов, полученных прессованием из нанокристаллических порошков CdTe и  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ , достигает 1450 МПа, это в 3 раза превышает микротвердость монокристаллов CdTe и в 2 раза выше микротвердости монокристаллов  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ , выращенных традиционным методом из расплава.

Оптические свойства изучали, сравнивая образцы, полученные прессованием из нанокристаллических порошков и монокристаллические образцы. Показано, что светопропускание CdTe, изготовленного прессованием нанопорошка, в среднем ИК-диапазоне достаточно высоко, хотя и ниже, чем у монокристаллического образца. Рассеяние, наблюдаемое в области длин волн 5-6 мкм, обусловлено границами зерен и порами в этом керамическом материале. В случае керамики из нанопорошков  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  светопропускание также находится на достаточно высоком уровне, около 60 % в ИК диапазоне.

Были исследованы электрические свойства керамики CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ . Вольт-амперные характеристики образцов керамики из нанопорошков линейны. По полученным данным было рассчитано удельное сопротивление керамики CdTe, значение которого составляет  $10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и превышает соответствующее значение для монокристаллического образца на два порядка. В ходе аналогичных исследований керамики  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  было получено значение удельного сопротивления порядка  $10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

В четвертой главе рассмотрены перспективы практического применения объемных материалов, полученных прессованием нанопорошков CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .

Разработанная технологическая методика производства изготовления керамик позволяет производить менее дорогие материалы, свойства которых сопоставимы с характеристиками монокристаллов, что определяет их высокий прикладной потенциал (Таблица).

Таблица. Характеристики монокристаллических и новых объемных материалов		
Характеристика	CdTe	
	Монокристалл	ОМ
Плотность	5,85 г/см <sup>3</sup>	≥ 5,40 г/см <sup>3</sup>
Микротвердость	430 МПа	до 1460 МПа
Светопропускание в диапазоне длин волн 7-25 мкм	до 66 %/см	≥ 60 %/см
Удельное сопротивление	до $5 \times 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$	до $5 \times 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$
Характеристика	$\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$	
	Монокристалл	ОМ
Плотность	5,83 г/см <sup>3</sup>	≥ 5,65 г/см <sup>3</sup>
Микротвердость	450 МПа	до 1500 МПа
Удельное сопротивление	до $5 \times 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$	до $5 \times 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$

Наночастицы CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , полученные в этой работе, имеют диаметр 7-10 нм, однородны по размеру и практически сферические по форме. Эти качества нанопорошков дают преимущества при прессовании по сравнению с микропорошками этих же соединений, за счет чего удастся получать более плотную керамику при комнатной температуре (без применения повышенных температур, смазок или связующих компонентов). Подтверждено, что переход к нанометровым размерам частиц порошка приводит к улучшению прочностных характеристик керамики и увеличению плотности прессованных CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .



Установлено, что благодаря высокой плотности, однородной мелкозеренной структуре керамик, изготовленных из нанопорошков, их свойства, в первую очередь, механические и оптические, выше, чем у керамик из микропорошков CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .

Исследования полученных керамик показывают, что эти материалы обладают высоким удельным электросопротивлением, имеют плотность и светопропускание, близкие по своим значениям к параметрам монокристаллов. Были изготовлены и протестированы опытные образцы, и результаты испытаний показали, что полученные материалы способны, в ряде применений, заменить кристаллы, и могут быть использованы в лазерной оптике; в детекторах ионизирующих излучений; в качестве источников испарения (мишеней) при изготовлении тонких пленок.

В процессах получения тонких пленок мишенями обычно являются кристаллы, кристаллическая крошка или микропорошок, однако это достаточно дорогостоящие источники испарения, содержащие некоторое количество примесей, влияющих на качество пленки. Разработанные нами схемы получения керамик CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  позволяют удешевить технологию изготовления и получать более чистый материал для источников испарения.

Разработанная технология получения керамических материалов из нанопорошков CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  позволяет упростить процессы производства и снизить себестоимость элементов для фильтрующей, проходной, световыводящей и фокусирующей оптики ИК-диапазона.

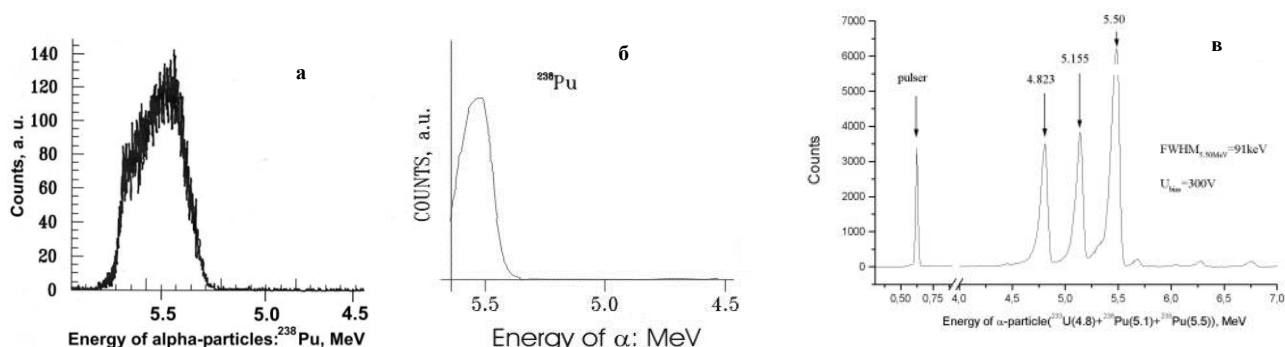
Исследование светопропускания полученных керамик CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  в ИК диапазоне подтверждает возможность применения этих материалов для создания фильтров и других элементов оптики. В частности, образцы керамики CdTe имеют светопропускание в диапазоне длин волн 7-25 мкм не менее 60 %/см, что несколько ниже, чем у качественных монокристаллов того же состава, но, тем не менее, достаточно высоко для использования в элементах ИК-оптики.

Результаты измерения электросопротивления, ВАХ и энергетических спектров полученных керамик CdTe и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  подтверждают

перспективность их применения при создании детекторов ионизирующих излучений, применяемых при таможенном контроле грузов, проверке отработанного ядерного топлива и хранилищ ядерных отходов, в рентгеновской томографии, физике космических исследований и экспериментальной ядерной физике.

Керамические материалы, полученные нами, имеют энергетическое разрешение по отношению к  $\alpha$ -излучению с энергией 5,5 МэВ в 10-12% (у монокристаллов -  $\sim 8\%$ ); при этом керамика из  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x=0,1$ ) может работать без охлаждения. Это открывает возможность применения полученных объемных материалов  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  при изготовлении счетчиков  $\gamma$ -излучения, детекторов  $\alpha$ -частиц, себестоимость которых будет снижаться за счет более простого и экономически более выгодного способа их получения.

Проведено исследование опытных образцов керамики в качестве поверхностно-барьерных детекторов  $\alpha$ -излучения. Перспективность  $\text{CdTe}$  для изготовления детекторов ионизирующих излучений обусловлена большой шириной запрещенной зоны ( $E_g = 1,47$  эВ), достаточно высокой подвижностью электронов ( $m_e=1100 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ) и дырок ( $m_h=100 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ) при комнатной температуре, большим эффективным атомным номером ( $Z_{\text{эф}}=48,52$ ). Особый интерес представляет тройное соединение теллурид цинка-кадмия, который стал первым широкозонным материалом, для изготовления неохлаждаемых детекторов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -излучения.



**Рис.3 Энергетические спектры (зависимость числа импульсов от энергии  $\alpha$ -излучения, падающего на образец) поверхностно-барьерных детекторов из: а – керамического материала  $\text{CdTe}$ , изготовленного по нанопорошковой технологии; б- керамического материала  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$  изготовленного по нанопорошковой технологии; в – кристаллического  $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$**

По сравнению с детекторами, изготовленными из монокристаллов  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , изделия из керамики обладают не менее высоким электросопротивлением, что обеспечивает низкий ток утечки, они обладают приемлемым разрешением и не уступают монокристаллическим элементам по чувствительности. Из приведенных рисунков (Рис.3 а, б) видно, что керамики могут использоваться в детекторах  $\alpha$ -излучения. При этом себестоимость изготовления керамики (в лабораторных условиях) в 7-8 раз ниже, чем стоимость монокристаллов.

Еще одним полезным применением новых керамических материалов в оптике являются светофильтры. Важными критериями для выбора материала фильтра являются требования к его физико-механическим свойствам,

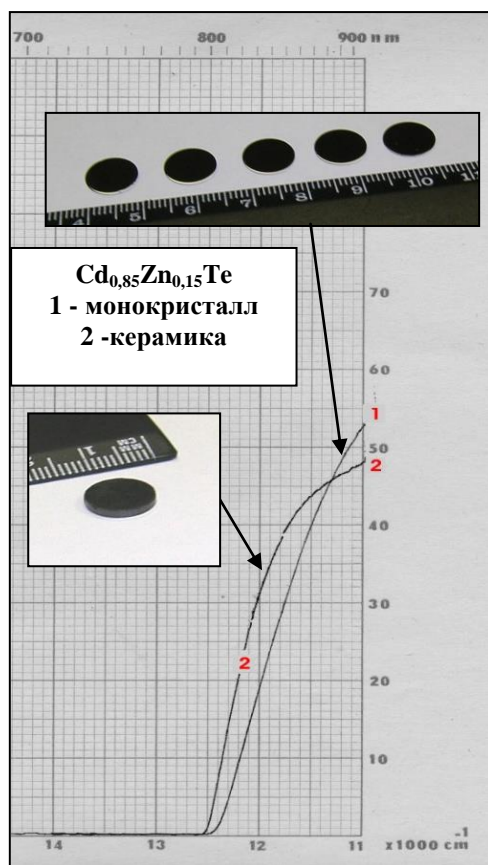


Рис.4 Спектры пропускания широкополосных аттенюаторов из керамики (2) и монокристалла  $\text{Cd}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$  (1)

стабильности его характеристик в различных условиях работы. К числу немаловажных факторов определяющих эффективность материала для фильтра следует отнести технологичность и стоимость. В рамках исследования были разработаны несколько видов фильтров [5], работающих в ИК, ближнем ИК и видимом диапазоне: оптические фильтры из керамик  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , изготовленные на основе нанопорошков. На Рис. 4 показан вид широкополосного аттенюатора из керамики и спектр пропускания для одного из составов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ . Видно, что край поглощения более резкий, чем у монокристаллического фильтра, а светопропускание в видимом диапазоне сравнимо с уровнем для монокристалла.

Таким образом, фильтры-аттенюаторы из керамики по оптическим свойствам не хуже аналогичных фильтров из монокристаллов при существенно более низкой себестоимости изготовления.

Таким образом, полученная нами керамика  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  способна частично заменить монокристаллические материалы, традиционно используемые в ИК-оптике и для изготовления детекторов ионизирующих излучений.

На базе разработок и исследований, описанных в диссертации, спланировано комплексное производство халькогенидов металлов, которое должно включать следующие стадии: синтез соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  из компонентов, выращивание монокристаллов, получение наноматериалов, изготовление керамик по нанопорошковой технологии, производство изделий из монокристаллов и керамик.

Технологическую основу такого производства должны составить как разработанные ранее в ИФТТ РАН методы синтеза и выращивания монокристаллов, так и представленные в данной диссертации методы получения нанопорошков и изготовления керамик по нанопорошковой технологии.

В **заключении** сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

## **Основные результаты и выводы**

- Разработан метод получения из паровой фазы нанокристаллических порошков  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  и получены нанопорошки с содержанием Zn от  $x = 0$  до  $x = 0,2$  с размером частиц 7-10 нм.
- Найдены условия получения холодным прессованием керамик из нанопорошков  $\text{CdTe}$ ,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  с плотностью 5,4 г/см<sup>3</sup> для  $\text{CdTe}$ , что составляет 98% расчетной плотности, и 5,65 г/см<sup>3</sup> для  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , что составляет 97% расчетной плотности. Показано, что средний размер зерен керамики  $\text{CdTe}$  составляет 8 мкм, распределение зерен по размерам однородное; а керамика  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  состоит преимущественно из зерен размерами 5 и 20 мкм. Установлено, что керамики обладают кристаллографической текстурой. Керамика  $\text{CdTe}$  имеет ярко выраженную двухкомпонентную текстуру – аксиальную  $\langle 100 \rangle$  и

кубическую  $\{100\} \langle 110 \rangle$ . Обнаружено, что в керамике  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  текстура выражена гораздо слабее, чем в  $\text{CdTe}$ .

- Изучен фазовый состав исходного порошка, который содержит стабильную кубическую и метастабильную гексагональную фазы, и полученных керамик. Показано, что в керамике  $\text{CdTe}$  происходит полиморфное превращение вюрцит-сфалерит, которое заканчивается при давлениях 650 МПа. Обнаружено, что прессованная керамика  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  содержит до 5 % метастабильной гексагональной фазы. Показано, что при прессовании и термической обработке керамических материалов, полученных из нанокристаллических порошков  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , происходит полиморфное превращение вюрцит-сфалерит.
- Изучены процессы рекристаллизации при отжиге прессованных керамик. Показано, что отжиг приводит к рассеянию текстур и росту зерен. Установлено, что отжиг положительно влияет на пластичность керамики  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  вследствие повышения однородности распределения зерен по размерам. Обнаружено, что рост зерен при рекристаллизации  $\text{CdTe}$  такого влияния не оказывает. Выявлено, что механическими свойствами и размером зерен полученных керамик можно управлять, меняя условия прессования, подвергая их термообработке.
- Показано, что полученные образцы керамики обладают высоким удельным электрическим сопротивлением до  $10^{10}$  Ом×см и высоким светопропусканием 55 %/см в диапазоне длин волн от 5 до 25 мкм, что делает эти материалы перспективными для применения в ИК-технике и детекторах ионизирующих излучений.
- Экспериментально показана перспективность применения керамик на основе нанопорошка  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  в детекторах  $\alpha$ -излучения и изготовлены опытные образцы оптических фильтров из  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Kolesnikov N. N., E. B. Borisenko, V. V. Kveder, D.N. Borisenko, A.V. Timonina, B.A. Gnesin. Semiconductor Ceramic Materials Produced from AIBVI Nanopowders. In: Nanomaterials: New Research Developments. Ed. by E. I. Pertsov. ISBN: 978-1-60456-300-9. Nova Publishers, NY, USA, 2008, pp.49-65.
2. Колесников Н.Н., Борисенко Е.Б., Кведер В.В., Борисенко Д.Н., Тимонина А.В., Лысиков А.С. "Влияние отжига на структуру и эксплуатационные свойства  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  из нанопорошка" // Деформация и разрушение материалов, № 12, 2007, с.38-42.
3. Баженов А.В., Фурсова Т.Н., Колесников Н.Н., Борисенко Д.Н., Тимонина А.В., Туранов А.Н., Баулин В.Е., Долганов П.В., Осипьян Ю.А. Электронные и колебательные спектры геля из одностенных углеродных нанотрубок в ионной жидкости // Известия РАН, сер. Физическая, т.71, №5, 2007, стр.684-688.
4. Kolesnikov N.N., Borisenko D.N., Borisenko E.B., Timonina A.V., Kveder V.V., Zinc Sulfide Tubes Reinforced with Carbon Nanofibers, J. of Nanomaterials, vol. 2009, Article ID 126354, 3 pages, 2009. doi:10.1155/2009/126354.
5. Н. Н. Колесников, А.В. Тимонина. Универсальная технология выращивания кристаллов широкозонных II-VI соединений // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. № 2, 2010, с.24-28.
6. Тимонина А.В., Борисенко Д.Н., Кведер В.В., Колесников Н.Н., Брантов С.К. "Сорбция водорода углеродными наноматериалами" // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. № 4, 2010, с.38-43
7. Колесников Н.Н., Гартман В.К., Кведер В.В., Борисенко Д.Н., Борисенко Е.Б., Тимонина А.В. Способ получения нанопорошка теллурида цинка-кадмия с составом  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ . Патент РФ № 2307785, 2007.
8. Колесников Н.Н., Борисенко Е.Б., Тимонина А.В., Кведер В.В., Борисенко Д.Н., Гартман В.К. Способ изготовления оптического фильтра. Патент РФ № 2308061, 2007.

9. Колесников Н.Н., Кведер В.В., Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н., Гартман В.К., Тимонина А.В. Способ получения объемного теллурида цинка-кадмия холодным прессованием. Патент РФ № 2318928, 2008
10. Колесников Н.Н., Кведер В.В., Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н., Тимонина А.В. Способ получения наностержней селенида кадмия Патент РФ № 2334836, 2008.
11. Тимонина А.В. Объемные материалы из  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , полученные по нанопорошковой технологии, предназначенные для применения в оптике ИК диапазона. Школа молодых ученых «Нанопфизика и нанопэлектроника - 2008», приглашенный стендовый доклад
12. Колесников Н. Н., Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н., Гартман В.К., Тимонина А.В.. Перспективные керамические материалы из нанопорошков широкозонных полупроводников для создания детекторов ионизирующих излучений // Материалы международного форума «Инновационные технологии и системы», 26-30 сентября 2006 г., Минск, с. 147-149.
13. Баженов А.В., Фурсова Т.Н., Колесников Н.Н., Борисенко Д.Н., Тимонина А.В., Туранов А.Н., Баулин В.Е., Долганов П.В., Аронин А.С., Осипьян Ю.А. Электронные и колебательные спектры геля из одностенных углеродных нанотрубок в ионной жидкости // Труды 9-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов (Order, disorder and properties of oxides)», 19-23 сентября, п. Лоо, с. 176-179.
14. Колесников Н.Н., Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н., Кведер В.В., Гартман В.К., Тимонина А.В. Керамические материалы из нанокристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ . // Deformation and fracture of materials – DFM2006, Moscow, 2006, v. 1, с. 394-397.
15. Колесников Н. Н., Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н., Кведер В.В., Тимонина А.В., Гнесин Б.А.. Влияние условий деформации и отжига на микроструктуру керамики  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , изготовленной из нанопорошка. // Сборник материалов XVII Петербургских чтений по проблемам прочности, часть 2, 2007, с. 84-86.

16. Kolesnikov N.N., Borisenko E.B., Kveder V.V., Borisenko D.N., Timonina A.V., Lysikov A.S. The effect of annealing on microstructure and phase composition of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ceramic material made of nanopowder. Abstracts of the Second // Int. Conf. "Deformation and fracture of materials and nanomaterials – DFMN2007", p. 233.
17. Фоменко Л.С., Лубенец С.В., Борисенко Е.Б., Тимонина А.В., Колесников Н.Н.. Микромеханические свойства керамики  $\text{CdTe}$  // Труды конференции НАНСИС-2007, Киев 2007, с. 4.
18. Колесников Н.Н., Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н., Тимонина А.В., Кведер В.В., "Выращивание трубок сульфида цинка, армированных углеродными волокнами" // Труды VII Международной Российско-Казахстанско-Японской Научной Конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Волгоград 2009, с. 241-243.
19. Тимонина А.В., Колесников Н.Н., Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н. «Новые керамические материалы на основе нанопорошков соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  для оптики, оптоэлектроники и детекторов ионизирующих излучений» // Сборник тезисов докладов участников Второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Москва 2009, с.463.
20. Тимонина А.В. Нанопорошковая технология  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ; применение керамик  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  // Сборник статей VI Российской ежегодной конференции молодых ученых и аспирантов, 17-19 ноября 2009, Москва: Интерконтакт Наука, 2009, с.256-259
21. Колесников Н. Н., Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, А. В. Тимонина, "Керамические материалы на основе соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  для оптических применений" // Труды VIII Международной Конференции "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов" Алматы, 9-10 июня 2011 г., с. 413-420.